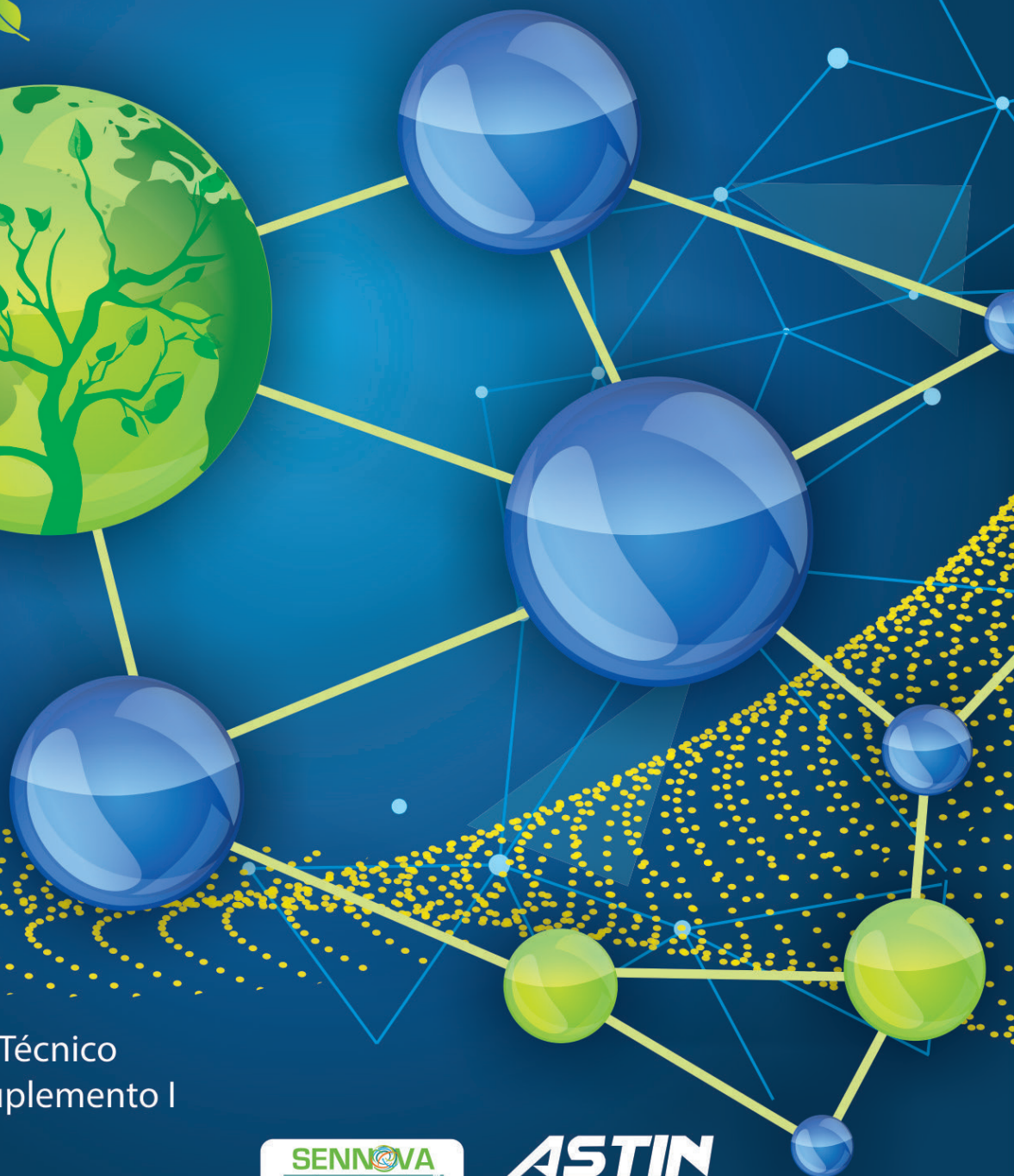


II Simposio DE MATERIALES POLIMÉRICOS



Revista Informador Técnico
Volumen 80 n2- Suplemento I
Diciembre 2016
e- ISSN 2256 - 5035



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.



II Simposio DE MATERIALES POLIMÉRICOS

20 y 21 de Octubre de 2016



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

Carolina Caicedo
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 Evaluador

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

Alfredo Maciel Cerca, Ph.D.
Universidad Nacional Autónoma de México, Mx.

Edwin Flórez López, Ph.D.
Universidad Santiago de Cali, Cali, Col.

Luis Felipe del Castillo, Ph.D.
Universidad Nacional Autónoma de México, Mx.

Yenny Patricia Ávila Torres, Ph.D.
Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Col.

Octavio Manero Brito, Ph.D.
Universidad Nacional Autónoma de México, Mx.

Julia Emma Zúñiga Rivera, Ing.
Centro ASTIN - SENA, Cali, Col.

Edwin Alberto Murillo, Ph.D.
Universidad Francisco de Paula Santander, San José de Cúcuta, Col.

Comité Organizador

Carolina Caicedo Cano

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

Fernando Luna Vera

Líder Grupo de Investigación en Desarrollo
de Materiales y Productos "GIDEMP" - SENA

Aldo Rafael Vázquez

Líder Sennova - ASTIN - SENA

Comité Logístico

Lucia Montes de Oca Uribe

Norman Andrés Alvarez

Italo Charry Galvis

Lesly Johana Briceño

Elizabeth Wagner Andrade

Comité de Gestión

Aura Elvira Narváez

Bairo Vera

Diseño Gráfico y Diagramación

Elizabeth Enriquez Quintero

Patrocinadores

EVACOL LTDA

DISTRIBUIDORA INDUSTRIAL GODOY S.A.S

PLASMAR S.A



Ponentes Magistrales

Dr. Luis Felipe del Castillo

Universidad Nacional Autónoma de México, Mx.

Dr. Edwin A. Murillo

Universidad Francisco de Paula Santander, San José de Cúcuta, Col.

Dra. Carolina Caicedo

Centro ASTIN - SENA, Cali, Col.

Dr. Fernando Luna

Centro ASTIN - SENA, Cali, Col.

Dr. Alfredo Maciel Cerda

Universidad Nacional Autónoma de México, Mx.

Dr. Octavio Manero Brito

Universidad Nacional Autónoma de México, Mx.

Ing. Adam Rumjahn

Innovo, Cali, Col.

Ing. Isabel Cristina Arango

Centro ASTIN - SENA, Cali, Col.

Dr. Ezequiel Pérez

Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Buenos Aires, Arg.

Dr. Giovanni Rojas

Universidad Icesi, Cali, Col.

Dr. León Dario Pérez

Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Col.

Dr. Héctor Samuel Villada

Universidad del Cauca, Popayán, Col.

Dra. María del Pilar Noriega

Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho, Medellín, Col.

MSc. Aura Elvira Narváez

Centro ASTIN - SENA, Cali, Col.

II Simposio de Materiales Compuestos

CONTENIDO

Presentación.....	7
Ponencias Magistrales.....	8
Resúmenes sesión Posters (trabajos libres).....	34



Presentación

El SENA construye tejido social de valores entorno a la paz formando ciudadanos con habilidades y competencias específicas en las diferentes áreas productivas del país, asimismo, busca continuamente fortalecer la formación integral y de forma óptima la interacción con la industria a través de diversas estrategias, una de ellas es el sistema de investigación, desarrollo tecnológico e innovación – SENNOVA. Este 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 II Simposio de Materiales Poliméricos, el cual tuvo como objetivo generar y construir un espacio de divulgación y discusión de las tendencias y perspectivas futuras de desarrollo en el campo de los materiales poliméricos, el cual permitió acercar a diversos actores como empresas y academia a una discusión significativa sobre temas de interés de orden nacional. En esta segunda versión, contó con la participación de más de 200 estudiantes y académicos, 45 empresarios y 14 ponentes magistrales. Para este año el Simposio tuvo tres momentos importantes, que inicio con una sesión de seminarios divididos en las siguientes sesiones: *síntesis de polímeros funcionales, aprovechamiento de residuos plásticos post-industriales, biopolímeros como recurso sostenible y humano, y aproximación futurista a nuevos tipos de manufactura de materiales plásticos*. Posteriormente, se abrió la discusión en un Conversatorio con industria y academia bajo el tema “Hacia un programa nacional del uso racional de materiales plásticos”. Y finalmente, el concurso de poster, vídeos e infografías como medio de difusión de resultados de investigación.

Ponencias Magistrales



II Simposio
DE MATERIALES
POLIMÉRICOS



Revista Informador Técnico, Volumen 80 n2 - Suplemento I- 2016

II Simposio de Materiales Poliméricos - 20 y 21 de Octubre de 2016 Cali - Colombia



II SIMPOSIO DE MATERIALES POLIMÉRICOS

Suplemento I • e-ISSN 2256-5035

CONTENIDO PONENCIAS MAGISTRALES

Membranas compuestas de Matriz Polimérica con partículas PCP's	10
Luis Felipe del Castillo, Yenny Ávila-Torres, Carolina Caicedo	
Poliésteres altamente ramificados y algunas aplicaciones	14
Edwin A. Murillo	
Innovaciones en el procesamiento de Materiales Reciclados para la industria Colombiana	16
<i>Parte 1: Innovaciones necesarias en el proceso de reciclaje de materiales poliméricos</i> - Fernando Luna Vera	
<i>Parte 2: Métodos de caracterización para el control de residuos plásticos</i> - Carolina Caicedo	
Aplicaciones de Polímeros Semi-sintéticos, Biodegradables a partir de subproductos industriales del Tamarindo	18
Alfredo Maciel Cerda, Daniela Wallander Romero, Abel Humberto Cortés Arce, Ricardo Vera Grazlano	
Flujo de fluidos complejos a través de contracciones y expansiones: su importancia en el procesamiento de polímeros	19
Octavio Manero	
Uso de la Impresión 3D en la Industria	20
Adam Rumjahn	
Metalizado de Acrilonitrilo- Butadieno - Estireno con Cr/CrN mediante la técnica de Magnetron-Sputtering	23
Isabel Cristina Arango Gutiérrez	
Polímeros y Materiales Compuestos Biodegradables con Aplicaciones Biomédicas, Nuevas Tendencias	24
Ezequiel Pérez	
Transforming Phytochemical waste from Colombian sugarcane mills into polymers	25
Lina M. Delgado, Guillermo L. Montoya, Giovanni Rojas	
Síntesis de Copolímeros en bloque y su aplicación en la liberación controlada de fármacos	28
Yeimy J. Rodríguez, León Dario Pérez	

Membranas compuestas de Matriz Polimérica con partículas PCP's

Luis Felipe del Castillo¹
Yenny Ávila-Torres²
Carolina Caicedo³

¹ Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ap. Postal 70360, Coyoacán, México D.F., México. e-mail: lfelipe@unam.mx

² Grupo de investigación QCOAMMSB, Escuela de Química, Universidad Tecnológica de Pereira, La julita, Pereira, Risaralda.

³ Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle – Colombia.

Resumen

Se presenta una revisión de los avances recientes, en el campo de la utilización de membranas poliméricas con refuerzos tipo PCPs para separación de gases. Se destaca los efectos importantes que se presentan en la interacción matriz polimérica y fase dispersa. Particularmente se hará mención de los avances en la investigación en el uso de partículas micro-porosas de Cu-MOF-74 incorporado a una matriz polimérica para la obtención de membranas mixtas por el método de casting con el polímero comercial Matrimid. Las membranas mixtas obtenidas fueron sometidas a pruebas de permeabilidad y difusión para los gases He, O₂, CO₂, N₂, CH₄ a 1 bar y 298K por el método del tiempo de retardo. Así mismo, se reportan las estructuras de dos polímeros de coordinación helicoidales {K₂[Cu₂(S,S(+))cpse)₂(SCN)₂]}_n y {[Mn₂(S,S(+))Hcpse)₄(NaClO₄)₂(NaOH)(CH₃OH)]_n·[(C₂H₆O)₂]_n·[(CH₄O)₂]_n como potenciales sistemas porosos aplicables al almacenamiento de gases modulados por la orientación espacial.

Palabras claves: Membranas, permeabilidad, polímeros, selectividad de gases.

Introducción

Actualmente se presenta la necesidad de encontrar métodos eficientes de separación de mezclas de gases para la retención de gases de efecto invernadero, purificación del gases combustibles y obtención de gases de bajo peso molecular con valor comercial. Frecuentemente se ha reportado la utilización de membranas de matriz mixta basadas en polímeros mejorados con la incorporación de pequeñas partículas tipo zeolitas de estructuras metal-orgánicas (MOFs o ZIFs) comúnmente conocidas como Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs). Dicha propuesta surge por el problema que se ha encontrado en la operación de de las membranas poliméricas de fase pura, es que están restringidas por un límite superior conocido en inglés "tradeoff" descubierto por primera vez por Robeson (1991) y modificado luego por el mismo (Robeson, M. L. J., 2008). Las estructuras de éste tipo pueden extenderse en la



red cristalina en 1D, 2D o 3D; a través de enlaces covalentes e interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno o interacciones tipo p. La estabilización está asociada al carácter del ligante orgánico que actúa como puentes entre centros metálicos. Para ligantes con átomos donadores como oxígeno y nitrógeno, se han reportado estructuras versátiles en diseño y topología. En este contexto, en los polímeros de coordinación como sistemas porosos, la selectividad de las membranas poliméricas varía inversamente a la permeabilidad, ya que el volumen libre afecta de manera opuesta a cada una de estas propiedades. Es decir aumenta el volumen libre, aumenta la permeabilidad y disminuye la selectividad. Los resultados del "trade-off" de Robeson se muestran en la línea punteada que cruza la gráfica de la selectividad entre un par de gases respecto a la permeabilidad del gas de mayor permeabilidad, **figura 1**.

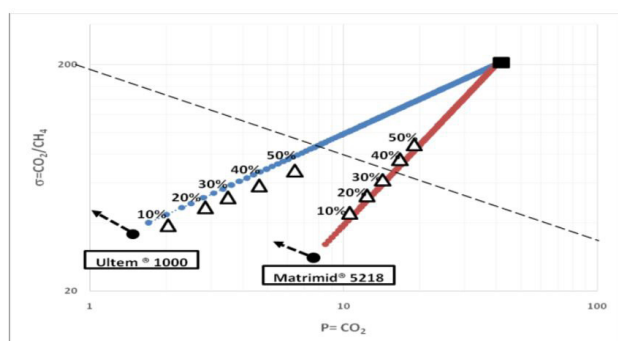


Figura 1. Se grafica la selectividad versus la permeabilidad en una escala logarítmica. La línea punteada representa el "upper-bound" para $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$. Los círculos y el cuadro negro son las fases puras y los triángulos representan las membranas compuestas de polímero con incrustaciones de zeolita 4A desde 10 al 50% en volumen (Janiak, 2003).

Por lo anterior, todos los resultados de las medidas con membranas poliméricas quedan invariablemente debajo de esta línea. Los casos que han superado el límite de Robeson son dados cuando se han introducido en las matrices poliméricas nano partículas inorgánicas con microporos (ventanas menores a 10 Å) para difusión intra cristalina.

Por una parte, si se realiza la estimación de la permeabilidad cuando se mezclan dos fases polímero y partículas inorgánicas (de diámetros entre 10–100 nm) con diferentes propiedades de permeabilidad y selectividad el resultado de la operación de las membranas compuestas a diferentes

porcentajes de concentración usando el modelo teórico de Maxwellly Bruggeman, de acuerdo a los datos reportados por Vinh-Tang y Kaliaguines (2013); en la

figura 1, se observa que a medida que aumentamos la concentración de partículas nanoporosas en un polímero (Ultem o Matrimid) aumenta tanto la selectividad como la permeabilidad. De manera que su relación en el diagrama de Robeson muestra una pendiente positiva. En ambos casos los resultados cruzan la línea límite y avanzan al caso de la selectividad y permeabilidad de la fase nanocrystalina pura. Por otra parte, de acuerdo a los datos experimentales reportados en la literatura, se encuentra que las predicciones no concuerdan con los resultados teóricos encontrados, y se sabe hay alteraciones importantes en la interacción entre el polímero y fase dispersa. Particularmente, se ha encontrado que en muchos casos la introducción de cargas inorgánicas en matrices poliméricas han dado buenos resultados con pendiente positiva en la relación entre la selectividad y la permeabilidad (Adams, R. 2010), y el objetivo actual de la investigación en el campo (Bae T. H. 2010) es encontrar una metodología para superar el límite de Robeson.

Parte Experimental

En el presente trabajo se presenta una revisión de los avances recientes en el campo de la separación de gases con la utilización de membranas poliméricas con refuerzos tipo PCPs. Se destaca los efectos importantes que se presentan en la interacción matriz polimérica y fase dispersa. En este sentido se incluye la descripción de la selectividad entálpica y entrópica producida por una membrana compuesta orgánica con incrustaciones inorgánicas. Particularmente, se hará mención de los avances en la investigación obtenidos en el uso de partículas micro porosas de Cu MOF-74 para ser incorporadas a una matriz polimérica para la obtención de membranas mixtas por el método de casting con el polímero comercial Matrimid. Se ha utilizado Cu-dobdc (dobdc = 1,4-dioxido-2,5-bencenodicarboxilato), comúnmente conocido como Cu-MOF-74 (Janiak, C. 2003), como un material poroso que eleva la permeabilidad del gas, cuando se dispersa en la polieter imida conocida comercialmente como Matrimid®. Se obtiene una serie de MMMs dispersando el Cu-MOF-74 en el polímero al 10%, 20% y 30% del contenido en peso usando la técnica de mezclado en el punto de disolución del material polimérico en un solvente adecuado, y luego sometido a un proceso de curado a 180 °C por 12 h. La caracterización de cada membrana se realiza con las técnicas espectroscópicas de: difracción de rayos-X, espectroscopia ATR-infrarrojo, análisis de termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y SEM. Posteriormente, se realiza una descripción estructural de dos sistemas poliméricos helicoidales

sintetizados a partir de ligantes quirales, lo cual promueve sistemas metal-orgánicos con potenciales aplicaciones en sistemas porosos cuyas cavidades dependen estrictamente de la orientación espacial de los precursores.

Resultados y discusiones

En los compuestos micro porosos de Cu MOF-74 como resultado previo se observa que la permeabilidad aumenta entre un 50 y 70 % para gases de He, CO₂ y CH₄, mientras que la selectividad se incrementa en casi un 100%. Se ha conseguido obtener una pendiente positiva en la gráfica de Robeson; pero no se ha logrado sobrepasar el límite del “tade off”.

Los compuestos poliméricos helicoidales sintetizados fueron los siguientes: $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2]\}_n$ y $\{[Mn_2(S,S(+))Hcpse)_4 (NaClO_4)_2(NaOH)(CH_3OH)]_n \cdot [(C_2H_6O)_2]_n \cdot [(CH_4O)_2]_n\}$. La unidad monomérica está conformada por; donde cpse= (N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-feniletil]-n-metil acetil glicina) con grupo espacial P-1, **figura 2**. Dos unidades de ligante S,S(+))H2cpse están coordinados a cada centro metálico, y la molécula de agua que se encontraba en la posición apical en el sistema trinuclear fue reemplazada por una molécula de tiocianato, coordinada por el átomo de nitrógeno. Los oxígenos de los grupos alcohol permanecen como puente entre los centros metálicos, con las siguientes parámetros Cu1-O7 1.945(4)Å y O7- Cu2 1.965(5) Å, Cu1- O7- Cu2 94.5(2)°. Cabe mencionar, que la geometría que se estabiliza para los centros de cobre(II) es pirámide de base cuadrada.

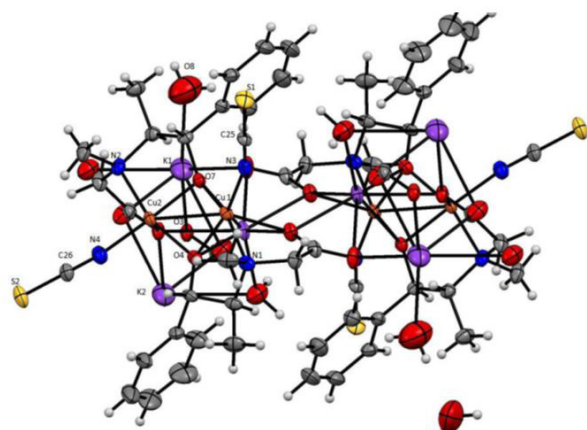


Figura 2. Estructura de rayos-X de $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2]\}_n$ Representación ORTEP, con elipsoides al 30%.

Compensando la carga negativa en la molécula dinuclear debida a los grupos tiocianato, se encuentran dos cationes de potasio enlazados a los oxígenos de los grupos carboxilatos, que también están actuando como puentes entre centros metálicos a través de cada catión potasio. El arreglo de estos cationes estabiliza el sistema polimérico formando en la red cristalina, arreglos helicoidales conformados por unidades de tiocianato y los entornos octaédricos de los iones de potasio sobre el eje c.

En la **figura 3**, se muestra el compuesto helicoidal $\{[Mn_2(S,S(+))Hcpse)_4 (NaClO_4)_2(NaOH)(CH_3OH)]_n \cdot [(C_2H_6O)_2]_n \cdot [(CH_4O)_2]_n\}$ la unidad asimétrica está representada por un dímero conformado por dos compuestos de coordinación de manganeso(II). Cada manganeso(II) estabiliza una geometría octaédrica distorsionada, con dos moléculas de ligante. La isomería para cada ambiente octaédrico de manganeso(II) es *fac-mer*. Los átomos de nitrógeno se encuentra en posición trans uno con respecto al otro, de igual forma que los oxígenos de los grupos carboxilato y alcohol.

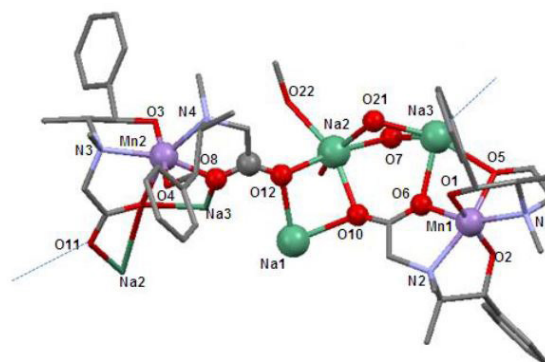


Figura 3. Diagrama ORTEP de la estructura de rayos-X de $\{[Mn_2(S,S(+))Hcpse)_4 (NaClO_4)_2(NaOH)(CH_3OH)]_n \cdot [(C_2H_6O)_2]_n \cdot [(CH_4O)_2]_n\}$

En la estructura cristalina son observados cuatro átomos de sodio. Estos son hexacoordinados con una geometría octaédrica distorsionada, estructura preferida del Na⁺. La esfera de coordinación la conforman los átomos donadores de oxígenos, en todos los casos. Para Na1, Na3 y Na4, se encuentran enlazados dos grupos perclorato. Estos grupos son voluminosos y generan distorsión en la geometría octaédrica regular. La actividad de los polímeros de coordinación $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2]\}_n$ y $\{[Mn_2(S,S(+))Hcpse)_4 (NaClO_4)_2(NaOH)(CH_3OH)]_n \cdot [(C_2H_6O)_2]_n \cdot [(CH_4O)_2]_n\}$; como sistemas porosos se encuentran en estudio.



Agradecimientos:

DGAPA-PAPIIT, proyecto IG-100315.

Referencias

- Adams, R., Carson, C., Ward, J., Tannenbaum, R., & Koros, W. (2010). Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131(1), 13-20.
- Bae, T. H., Lee, J. S., Qiu, W., Koros, W. J., Jones, C. W., & Nair, S. (2010). A High-Performance Gas-Separation Membrane Containing Submicrometer-Sized Metal-Organic Framework Crystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(51), 9863-9866.
- Janiak, C. (2003). Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Transactions*, (14), 2781-2804.
- Robeson, L. M. (1991). Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *Journal of membrane science*, 62(2), 165-185.
- Robeson, L. M. (2008). The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320(1), 390-400.
- Vinh-Thang, H., & Kaliaguine, S. (2013). Predictive models for mixed-matrix membrane performance: a review. *Chemical reviews*, 113(7), 4980-5028.

Poliésteres altamente ramificados y algunas aplicaciones

Edwin A. Murillo¹

¹ Grupo de Investigación en Materiales Poliméricos "GIMAPOL" Universidad Francisco de Paula Santander, Avenida Gran Colombia No. 12E-96, San José de Cúcuta, Colombia. e-mail: edwinalbertomurillo@gmail.com

En los últimos años, los polímeros dendríticos han recibido una gran atención, ya que ellos presentan buena solubilidad, baja viscosidad en solución y en estado fundido (exhiben alto empaquetamiento estructural), buena reactividad, buena compatibilidad con otros materiales y alta funcionalidad. Los polímeros altamente ramificados (HBPs) son preparados empleando un núcleo (By), donde $y \geq 3$ y un extensor (ABx), donde $x \geq 2$. El núcleo es una molécula polifuncional, donde la funcionalidad gobierna el número de ramificaciones que se van a extender desde él. Los HBPs presentan unidades lineales, las cuales hacen que su estructura no sea perfecta como aquella de los dendrímeros (Figura 1). La unidad terminal, es aquella que se encuentra en la periferia de la molécula y la unidad dendrítica es aquella donde los dos grupos del extensor (B) han reaccionado. Estos materiales son sintetizados por un procedimiento en un solo paso, por pasos, y una combinación de los métodos anteriores. Estos materiales han sido usados en recubrimientos, mezclas, como agentes de curado, agentes compatibilizantes, etc.

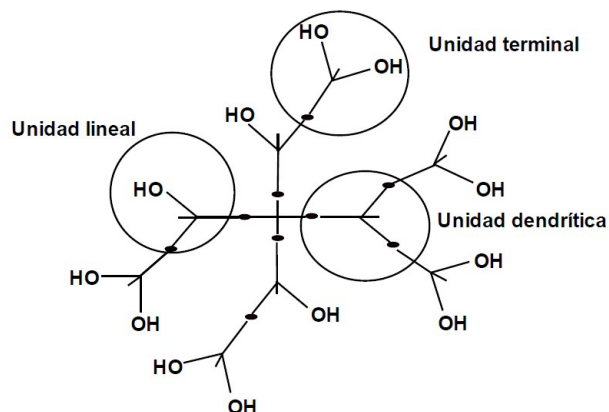


Figura 1. Representación esquemática de un HBPs.

La proporción de ABx, dependerá de la generación que se quiera obtener. Si el extensor se mezcla en relación estequiométrica con el núcleo, el polímero obtenido será de primera generación, si el polímero obtenido de primera generación se mezcla con la cantidad estequiométrica de extensor, el polímero obtenido será de segunda gen-



eración. En este trabajo se presentarán los métodos de síntesis de poliésteres polioles altamente ramificados, algunas técnicas de caracterización empleadas para la evaluación de sus propiedades (valor ácido, valor hidroxilo, FTIR, RMN, HPLC-Masas, reología, osmometría de presión de vapor, dispersión de luz dinámica, DSC) y algunas aplicaciones de los HBPs, entre las cuales se incluyen, las resinas alquídicas altamente ramificadas, agentes compatibilizantes y agentes funcionalizantes.

Innovaciones en el procesamiento de Materiales Reciclados para la industria Colombiana

Parte 1: Innovaciones necesarias en el proceso de reciclaje de materiales poliméricos

Fernando Luna Vera

¹ Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle - Colombia. e-mail: fluna29@misena.edu.co

Desde hace más de 30 años ha existido el reconocimiento de la creciente problemática de la acumulación de materiales poliméricos en los ecosistemas, producto de la nuevas y mejores aplicaciones de plásticos y la ausencia de sistemas efectivos de reducción de desechos post-consumo y post-industriales. A pesar del compromiso de las naciones hacia lograr un equilibrio en las políticas económicas y medioambientales que produzcan una considerable reducción de dichos desechos, como los logrados en los acuerdos de Tokio y Río de 1987 y 1992, la realidad muestra que hoy en día ha habido pocos logros reales, especialmente en el campo de materiales poliméricos. Prueba de ello es que tan solo 8% de los polímeros producidos en el mundo son recuperados e incluidos en nuevos ciclos de consumo. El reciclaje es una opción muy eficiente para mitigar el efecto contaminante de plásticos y se basa en el concepto de establecer mecanismos que en vez de sepultar los desechos poliméricos, estos sean convertidos en “nutrientes técnicos” para nuevos procesos. La cadena del reciclaje se compone principalmente de tres actividades: Recolección, Clasificación y Reproceso. En los últimos 5 años se han presentado algunos avances en estas tres actividades, los cuales prometen lograr sustanciales mejoras en la adopción del reciclaje como una actividad central para la industria y los usuarios de productos plásticos. En el caso de la recolección se ha encontrado que es necesario la adopción de nuevos códigos de reciclaje de resinas plásticas (RIC, Resine Identification Code) que permitan una mejor y efectiva separación. Para ello se ha adoptado la nueva norma ASTM D7611/D7611M de 2013. En cuanto a la clasificación de materiales poliméricos y su separación adecuada en plantas de recuperación de materiales se han desarrollado una serie de tecnologías basadas en reconocimiento óptico de polímeros que usan espectroscopía de infrarojo cercano, rayos X y raman, las cuales son capaces de detectar y separar polímeros cuya apariencia podría ser muy similar como PET y PVC y por tanto difícil de lograr manualmente. En cuanto al reproceso, varios procesos innovadores han sido introducidos actualmente. Por ejemplo, la producción de poliésteres a partir de PET y la producción de combustibles sólidos



a partir de la pirólisis de polímeros que son descartados de la cadena de reciclaje. Finalmente, el desarrollo de compatibilizantes de tipo bipolar ha dado lugar a la producción de mezclas de polímeros incompatibles, de forma que se reducen los costos asociados con la separación. Estas innovaciones son un ejemplo para quienes quieren también innovar en el creciente mercado del reciclaje de polímeros.

Adicionalmente, una consideración que es de vital importancia para lograr sistemas efectivos de recuperación de materiales poliméricos y su uso como nuevos materiales que vuelven al mercado es la caracterización adecuada de sus propiedades físicas, químicas y mecánicas. Este tópico es el centro de la segunda parte de esta charla

Parte 2: Métodos de caracterización para el control de residuos plásticos

Carolina Caicedo¹

¹ Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle - Colombia. e-mail: ccaicedo60@misena.edu.co

La recuperación y reciclaje de un material plástico puede ser complejo sino se implementan técnicas de caracterización que logren dar cuenta del índice de desempeño térmico, mecánico y reológico después de su transformación por acción de la temperatura, esfuerzos de cizalla, presión, radiación y otros factores que generen cambios en la estructura molecular y microestructura del polímero. Lo anterior, sugiere un diagnóstico sobre el material que atraviesa diferentes ciclos de procesamiento, de tal forma que se logre inducir la degradación mediante un historial térmico. Algunos trabajos relacionados con el reciclaje de polipropileno justifican la disminución en el peso molecular del polímero por escisiones de la cadena a

causa de los múltiples procesos termo-mecánicos. A pesar de que el PP es ampliamente comercializado, se continúa estudiando con el fin de optimizar y potencializar su amplio rango de aplicaciones. En la actualidad, la mediana y pequeña industria del plástico presenta desconocimiento frente a las propiedades fisicoquímicas de este material al ser reprocesado, lo anterior, limita el aprovechamiento del material y ocasiona continuos reajustes en los parámetros durante el proceso. En este trabajo, se llevó a cabo la transformación del PP por medio de la técnica de inyección. Se establecieron las variables que corresponden a temperatura, presión, velocidad y tiempo de residencia para el proceso del material virgen. Posteriormente, se obtuvieron cinco generaciones bajo las mismas condiciones de proceso. Los resultados de los análisis correspondientes a la caracterización mecánica mostraron pérdidas alrededor del 10% para flexión y tracción. Por otro lado, los resultados térmicos mostraron disminución del 15% en la quinta generación. Posteriormente, se realizó una simulación de calentamiento simple donde se consideraron los siguientes parámetros: temperatura máxima, tiempo de residencia y número de ciclos de proceso. Este análisis permitió cuantificar los efectos asociados a la fricción como resultante de los esfuerzos mecánicos de corte y compresión aplicados en el proceso de transformación por inyección. Y finalmente, se corroboró que la pérdida de propiedades mecánicas y térmicas correspondía a la disminución de peso molecular calculado indirectamente al conocer el cambio en la viscosidad intrínseca de cada generación por reología.

Aplicaciones de Polímeros Semi-sintéticos, Biodegradables a partir de subproductos industriales del Tamarindo

Alfredo Maciel Cerda¹
Daniela Wallander Romero
Abel Humberto Cortés Arce
Ricardo Vera Graziano

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales.
Universidad Nacional Autónoma de México.
Avenida Universidad # 3000. Col Universidad
Nacional Autónoma de México. Delegación
Coyoacán. C.P. 04510. Ciudad de México.

La urgente necesidad de más y mejores polímeros a partir de fuentes naturales originan investigaciones cada vez más especializadas; por un lado, esta necesidad es originada por la disminución de las reservas naturales de materias primas para obtener polímeros sintéticos. Por el otro, los polímeros tradicionales presentan tiempos de degradación muy largos que actualmente son un reto ambiental, por lo que la importancia de polímeros que se degraden al medio ambiente es cada vez más apreciada. La semilla de tamarindo es un subproducto del proceso de industrialización del tamarindo que es usada marginalmente en muchos países en que se consume, aunque en otros se han usado intensamente; inicialmente como forraje ganadero y, posteriormente, para aplicaciones en la industria alimenticia, en la liberación de fármacos y para diferentes usos industriales. Entre sus primeras aplicaciones industriales se encuentran el acabado de fibras en la industria textil, del yute y del papel. Para esta aplicaciones, el polvo de la semilla de tamarindo se ha modificado químicamente mediante varios procedimientos para obtenerlo carboximetilado. Se presentan avances en la síntesis de copolímeros derivados del polvo de la semilla de tamarindo para aplicaciones farmacéuticas, médicas, así como en otra clase de productos de uso diario. También se presentan los avances recientes en el grupo de investigación en biopolímeros, los cuales comprenden desde la extracción del polisacárido de la semilla de tamarindo, así como su copolimerización por injerto con acrilato de etilo para obtener nuevos polímeros semi-sintéticos, además, su biodegradación y la formación de espumados de este copolímero. Otro aspecto importante es el uso de diferentes catalizadores para llevar a cabo la reacción. En particular, se presentará los resultados por infrarrojo y resonancia magnética nuclear confirman la reacción de injerto. Los avances muestran mejoras en las propiedades mecánicas de tensión, y en sus propiedades térmicas. El estudio de biodegradación muestra que el biopolímero puede ser degradado mediante los mecanismos de hidrólisis enzimática por bacterias del suelo, lo cual sugiere que puede degradarse fácilmente en condiciones ambientales. En la reacción con diferentes catalizadores, se obtuvieron espumas estables del copolímero por injerto y se estimó la constante de la cinética de descomposición del catalizador, así como su tiempo de vida media. También se obtuvieron las condiciones óptimas para la reacción. El nuevo copolímero es moldeable en agua a temperatura ambiente, lo que permite reducir el uso de solventes o el ahorro de energía durante el proceso, por lo que se puede considerar un polímero amigable con el ambiente.

Flujo de fluidos complejos a través de contracciones y expansiones: su importancia en el procesamiento de polímeros

Octavio Manero¹

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. A.P. 70-360, México, D.F. 04510 e-mail: manero@unam.mx

El flujo de fluidos poliméricos a través de contracciones y expansiones axisimétricas constituye un problema importante en la Reología de fluidos complejos. En esta plática se analizará la cinemática y la caída de presión en estas geometrías considerando tres tipos de fluidos: Newtonianos, elásticos (fluidos de Boger) y viscoelásticos (de viscosidad variable). Se presentarán resultados experimentales en un aparato especialmente diseñado para medir las caídas de presión y los patrones de flujo en geometrías en donde se varían las relaciones de contracción (2:1:2, 4:1:4, 6:1:6, 8:1:8, 10:1:10). Como referencia, los tres fluidos tienen una viscosidad similar a flujos pequeños. El fluido de Boger (poliacrilamida en una solución acuosa de alta viscosidad) posee viscosidad constante en un amplio intervalo de velocidad de corte. El fluido viscoelástico es una solución acuosa de polímeros asociativos, que posee una región Newtoniana y es adelgazante a valores moderados de la velocidad de corte.

Se determinaron los cambios en los patrones de flujo debido a la transición de corte dominante a extensión dominante, la relación de la primera diferencia de esfuerzos normales en corte y el tamaño de los vórtices que se forman en las esquinas de la contracción, el balance entre las propiedades en flujo cortante y las de flujo extensional y sus contribuciones en las caídas de presión. Esto se realiza a medida que la relación de contracción aumenta.

Predicciones de la caída de presión por medio de dinámica molecular fuera de equilibrio y a través de modelos reológicos continuos demuestran la capacidad predictiva de estos modelos, en donde en varios casos es posible obtener una descripción cuantitativa de los experimentos.

Uso de la Impresión 3D en la Industria

Aunque la impresión 3D ha existido desde hace 30 años, solo hasta ahora ha sido adoptada extensamente. Gracias al movimiento Open Source (código abierto), los costos de las impresoras 3D actualmente son más asequibles y eso nos ha llevado a descubrir sus usos prácticos en la industria. El mundo se encuentra en un punto crucial donde debe aprender de los usos actuales de la impresión 3D, las tendencias en el futuro cercano, y cómo ayudar a cerrar los ciclos de los polímeros en la industria por medio de esta tecnología.

Uso en la Industria

La impresión 3D puede ser útil para varias aplicaciones. En la actualidad, sirve principalmente para prototipar, pero también para construcción de herramientas y producción de bajo volumen.

Prototipado

La aplicación actual más común de la impresión 3D es el prototipado y el apoyo en desarrollo de productos el cual se conocía anteriormente como "prototipado rápido" (rapid prototyping). En comparación con métodos tradicionales, la impresión 3D puede sacar prototipos de forma más rápida y económica. Por ejemplo, Lamborghini ha ahorrado el 92% en costos y 80% en tiempo de espera cambiando métodos tradicionales de prototipado por impresión 3D (Lamborghini 2016). Además, la variedad de materiales para la impresión 3D (entre polímeros, metales, cerámicas, entre otros) y sus propiedades aumenta cada día más lo que permite fabricar prototipos resistentes y funcionales para hacer pruebas reales.

Normalmente, el ciclo de diseño requiere varias iteraciones y pruebas para llegar a un diseño final. En el caso de la producción con inyección de plástico, el costo del molde del prototipo puede alcanzar hasta \$20.000USD con un plazo de entrega de hasta 8 semanas, siendo este un costo muy alto a pagar por un prototipo que podría no ser el diseño definitivo. Para evitar moldes de prototipado costosos, ahora es posible imprimir los prototipos en 3D para validar el diseño antes de invertir en los moldes para

Adam Rumjahn¹

¹ Innovo impresoras 3D. e-mail: adam@innovo3d.co



producción masiva invirtiendo unos cientos de dólares y algunas horas de impresión.

Herramientas y Plantillas de Montaje

Una nueva aplicación de esta tecnología se encuentra en los procesos de fabricación de accesorios, herramientas y plantillas de montaje. Como alternativa a la fabricación de herramientas costosas en metal con una CNC, es posible imprimir en 3D herramientas de plástico más livianas y baratas. Todo esto ayuda a reducir tiempo y costos de fabricación. La empresa Xerox, por ejemplo, ha ahorrado el 98% en costos y 97% en tiempo de producción usando la impresión 3D para construir herramientas (Xerox 2016) de fabricación de sus productos.

Producción de Bajo Volumen

Hay un enorme potencial creado por la impresión 3D para la producción de bajo volumen. Anteriormente, las opciones se reducían a producir en pequeñas cantidades con métodos lentos y costosos como fresadoras y tornos o producir en millares con moldes y herramientas complejas como inyección de plástico. La impresión 3D, en cambio, permite producir en pequeñas cantidades con un costo

mínimo fijo de electricidad, tiempo y material que no requiere de herramientas adicionales, revolucionando así el mercado de productos de bajo volumen y haciéndolo más atractivo. Como muestra de ello, la empresa arquitectónica KMCA ahorró el 50% en tiempo de entrega y 60% en costos imprimiendo sus maquetas en 3D (KMCA 2016).

Estos casos han hecho muy populares los makerspaces y espacios de fabricación que ponen a disposición de la industria y la comunidad en general espacios dotados de maquinaria, herramienta e impresoras 3D en los que el “Do it yourself” (Hazlo tú mismo) o “Do it together” (hagámoslo juntos) cobran más significado para acceder a producción de bajo volumen, a bajo costo sin hacer inversiones en impresoras 3D propias cuando no se cuenta con el capital.

Con la practicidad que ofrece la impresión 3D, hay aún muchas oportunidades por ser exploradas en la industria. Algunos ejemplos incluyen productos personalizados y cotidianos como gafas, joyería, accesorios. Sin embargo, antes de considerar la adopción de impresión 3D en procesos de fabricación hay que considerar las ventajas y los puntos que esta tecnología necesita mejorar.

Ventajas	Por mejorar
- Mayor oportunidad de personalización	- No apta para producción masiva
- bajo costo	- Los resultados pueden ser menos homogéneos que con métodos tradicionales
- producción veloz	- Puede tener acabados inferiores
- Variedad de materiales resistentes	- Algunos son menos resistentes
- poco o nulo desperdicio	
- producción bajo demanda	

El Futuro de la Impresión 3D

Velocidad y Fiabilidad

Una de las características que frena la adopción de la impresión 3D es la velocidad de impresión (que puede ser de minutos, horas o días por impresión) ya que las expectativas puestas en esta tecnología por parte de la industria se basan en la producción.

Hay un interés importante en reducir los tiempos de impresiones sin afectar la calidad de impresión. El nivel de adopción de la impresión 3D en el futuro va a depender

mucho en la velocidad y fiabilidad que las impresoras alcancen. La empresa Innovo, por ejemplo, ha logrado aumentar la velocidad de impresión de 50 mm/s hasta 400 mm/s en sus máquinas, 8 veces más rápida que otras impresoras en el mercado.

Con los mejoramientos que se esperan en las máquinas y sistemas inteligentes, se predice que la impresión 3D será una tecnología cada vez más automatizada y menos especializada.

Materiales

Además, la oferta de materiales para imprimir en 3D ha evolucionado hasta materiales flexibles, compuestos y mucho más. Estos nuevos materiales permiten productos *innovadores al punto de* imprimir comida, calzado, casas y hasta órganos. Las impresoras de filamento antes sólo manejaban ABS. Las propiedades del PLA lo han hecho más común, pero también hay material flexible, poliuretano, nylon, policarbonato, PEEK y compuestos como filamento de madera y fibra de carbono.

El PEEK, además de ser un material más fuerte que otros polímeros, tiene el potencial de ser usado para implantes biocompatibles.

En Innovo, estamos realizando pruebas para imprimir con arcilla de metal y hemos logrado hacer impresiones en plata.

Producción de Medio Volumen

Los talleres de fabricación de hoy pueden tener una fresadora CNC o torno CNC, pero en el futuro vamos a ver más talleres de impresoras 3D que nos permitan a hacer producción de medio volumen. Por ejemplo, Voodoo Manufacturing en EEUU es un fabricante que tiene 127 impresoras 3D para producir en medio volumen.

La impresión 3D se puede utilizar también para imprimir moldes para sacar piezas en yeso, resina o silicona. Además, se puede imprimir moldes para inyección de plástico.

En Innovo, está investigando el uso de impresoras 3D con varios materiales de alta resistencia para moldeo por soplado de inyección. El fin del proyecto no es sólo reducir los costos y tiempo de fabricación de los moldes, sino lograr fabricación de medio volumen (hasta 500 unidades) con los moldes impresos.

Cerrando Ciclos con La Impresión 3D

La mayoría de los polímeros usados en la industria fueron creados sin pensar en sus ciclos de vida, incluidos

los materiales para la impresión 3D. Pero hay movimientos de personas y empresas trabajando en cerrar los ciclos de vida de los polímeros usando la impresión 3D.

Innovo está investigando cómo reciclar residuos plásticos ya sea generados por impresión 3D, el post-consumo o la industria para reutilizarlo en una nueva impresión. El reto del proyecto es lograr reciclar y “upcycle” los residuos para producir filamento que se puede usar en cualquier impresora 3D para crear algo nuevo.

Así la impresión 3D puede ser una solución para cerrar los ciclos de vida de la mayoría de los polímeros y contribuir a contrarrestar el problema de contaminación de plásticos en el mundo. De esa manera, esperemos que nunca más botemos plástico en un basurero.

Referencias

Lamborghini (2016) Lightweight Components Are Key to Fast Supercar - See more at: recuperado de: <http://www.stratasys.com/resources/casestudies/automotive/lamborghini#sthash.JY63bLBQ.dpuf>.

Xerox (2016) 3D Printed Punch Speeds Production of Specialty Xerox Printer - See more at: recuperado de: <http://www.stratasys.com/resources/case-studies/commercial-products/xerox-tooling#sthash.EOUoFqJG.dpuf>

KMCA (2016) 3D Printing Architectural Models Halves the Time and Cost of Stick Construction - See more at: recuperado de: <http://www.stratasys.com/resources/case-studies/architecture/kmca#sthash.R2gbWjqY.dpuf>

Metalizado de Acrilonitrilo- Butadieno - Estireno con Cr/CrN mediante la técnica de Magnetron-Sputtering

Isabel Cristina Arango Gutiérrez¹

¹ Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle - Colombia. e-mail: iarango@sena.edu.co

El uso de los recubrimientos surgió con el propósito de proteger y mejorar las propiedades superficiales de un objeto; desarrollándose así diferentes procesos de manufactura como la galvanoplastia, inmersión en caliente, electrolisis, entre otros, que son usados en metalizado de plásticos y metales; métodos que en general son económicos, pero cuyo coste ambiental es alto debido a la materia prima que usan para este proceso y los residuos que generan los cuales son altamente contaminantes de las fuentes hídricas, y en algunos casos perjudiciales para la salud humana. Los métodos tradicionales de metalizado en plásticos generan un gran impacto ambiental, ya que los procesos utilizados para llevar a cabo el metalizado requiere una serie de etapas para obtener finalmente la deposición química, dos de estas es el mordentado (mejora de anclaje mecánico con H_2SO_4 , H_2CrO_4) y la deposición catalítica (solución acuosa de Sn, Cu, Cr ó Pb) las cuales arrojan productos tóxicos, que involucra el cromo hexavalente (Cr VI), el cual se ha demostrado como una sustancia generadora de varios tipos de cáncer e inducir mutaciones. Nuestra investigación propone dar una solución a este problema mediante recubrimientos por PVD (deposición física en fase vapor) específicamente con la técnica de magnetron sputtering asistida con radiofrecuencia, técnica que ha sido muy llamativa y estudiada últimamente. Haciendo uso de sustratos de material polimérico como el Acrilonitrilo-Butieno-Estireno (ABS), al cual se le realizó una caracterización térmica mediante calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría, resaltando así su estabilidad térmica y además, que de todos los plásticos metalizables, el ABS es el que acapara probablemente alrededor del 90% de la producción mundial, gracias a sus propiedades de adherencia al metal que lo recubre, que en este caso será el Cr/CrN por sus propiedades anticorrosivas, mecánicas y sobre todo por su acabado metálico.

Polímeros y Materiales Compuestos Biodegradables con Aplicaciones Biomédicas, Nuevas Tendencias

El uso de polímeros y materiales compuestos biodegradables en aplicaciones biomédicas representa un área de gran interés tanto científico como tecnológico. Estos materiales son utilizados desde hace algunas décadas y actualmente existen una gran cantidad de interrogantes, oportunidades de mejora de los productos, posibilidad de ampliar el rango de usos, desarrollar métodos y equipamiento de fabricación, etc.

Ezequiel Pérez¹

Algunas aplicaciones de estos materiales vinculadas a la salud, son la ingeniería de tejidos, los implantes para usos temporarios, la reconstrucción ósea, liberación controlada de drogas, etc. Por otro lado, la obtención de estos productos se vincula con una constante innovación en los métodos de fabricación y procesamiento (impresión 3D, mini-extrusoras, etc.).

¹ Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI-Plásticos), Av. Gral. Paz 5445 e/ Constituyentes y Albarellos, (B1650KNA), San Martín, Buenos Aires, Argentina. e-mail: eperez@inti.gob.ar

Estos avances e innovaciones que generalmente se originan en países con industrias altamente desarrollados permite plantearnos el interrogante sobre cuáles de estas tecnologías son necesarias y factibles de alcanzar en forma local.

Transforming Phytochemical waste from Colombian sugarcane mills into polymers

Lina M. Delgado¹
Guillermo L. Montoya²
Giovanni Rojas^{1*}

¹ Departamento de Ciencias Químicas –
Universidad Icesi, Cali, grojas@icesi.edu.co

² Departamento de Ciencias Farmacéuticas-
Universidad Icesi, Cali

Abstract

Aconitic acid is a trifunctionalized phytochemical present in our local sugar mills in the range from 3 to 6 g/mL. Such molecule shows a high potential for the development of new plastic materials. Herein it is presented how to add value to aconitic acid by copolymerization with alcohols, which are commercially available or even byproducts from other local industries. It was employed different routes for the synthesis of polymeric materials from aconitic acid, yielding a variety of materials with tunable physical and chemical properties. Additionally, we will present a set of more environmental friendly materials obtained from “green chemistry techniques” that avoid the use of organic solvents and employ clean-power-sources.

Key words: Plastics, aconitic acid, added-value, sugarcane, sugar mills

Introduction

Sugarcane is the major source of jobs and wealth in the southwest of Colombia, producing more than two million tons of high quality sugar per year. (Montoya, G., et al, 2014). Although the business is prospering, investigating new products and materials arisen from the sugar industry is just natural. Our interdisciplinary work led to the discovery of new organic products (phytochemicals) such as aconitic acid along the industrial sugar extraction process, which is comparable with other sugarcane industries around the world, for example South Africa and Australia. (Rhein, P., 2007).

In this work we employed different routes for the synthesis of polymeric materials from aconitic acid, yielding a variety of materials with tunable physical and chemical properties. Traditional wet chemistry, using solvents produced a set of tailor-made linear, branched and cross-linked polymers. Additionally, we present a set of more environmental friendly materials obtained from “green chemistry techniques” that avoid the use of organic solvents and employ clean-power-sources.

Experimental

Polyesters from aconitic acid and ethylene glycol were obtained via microwave polymerization at various reaction

times 5, 15, 30 and 60 minutes. In comparison, traditional wet chemistry was also used for the controlled polymerization employing a reported methodology.

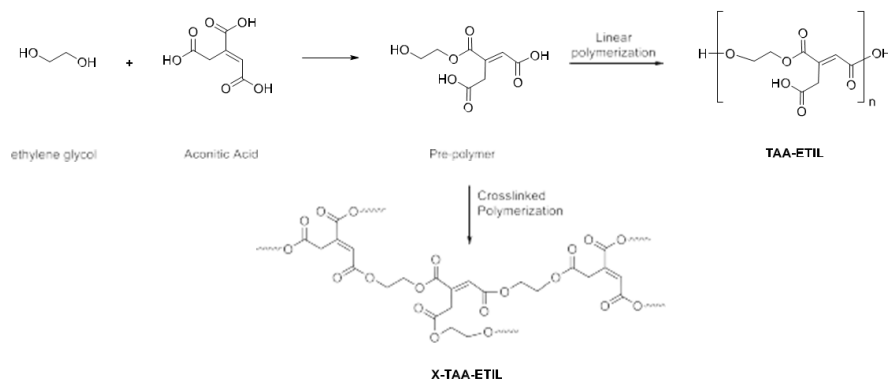


Figure 1. Synthesis of materials from TAA

Analysis of Data

The use of microwave irradiation has a number of advantages over conventional heating methods, usually polymerization is achieved at significantly shorten reaction times, preventing side reactions and homogeneous heating is obtained (Zuluaga, F. et al, 1999).

The obtained materials using microwave irradiation were insoluble or poorly soluble, this being a characteristic of polymers with a medium or high level of cross-linking, such materials show low mobility, limited ability to absorb liquids and therefore will not be swollen or dissolve (Sinnwell, S., & Ritter, H. 2007).

On the other hand, the obtained products by wet chemistry were soluble in various polar solvents, suggesting that they are not crosslinked but linear instead.

Thermal analysis of polymers obtained via microwave irradiation showed the presence of a glass transition, suggesting that all materials are cross-linked and amorphous. Although polymers obtained via wet chemistry are expected to be linear structures also showed glass transition. Regardless the absence of a melting transition, solubility of polymers in organic polar solvents suggested that they are linear structures. We currently are performing more analysis to verify their primary structure.

All materials were analyzed by IR to follow the reaction progress. The following spectra belong to TAA

and ethylene glycol as starting materials, it is clear from the spectra that all products are quite different from their precursors, suggesting that polymerization was successfully achieved.

Table 1. Reaction conditions, name of products and Solubility of the obtained polymers

Monomers	Time	Cross-linked	Lineal	Name	Solubility
	5 min	X		X-TAA-ETIL5	Partially soluble ^{*1,2}
	15 min	X		X-TAA-ETIL15	Partially soluble ^{*1,2}
	30 min	X		X-TAA-ETIL30	Insoluble
	60 min	X		X-TAA-ETIL60	Insoluble
	1h		X	TAA-ETIL1H	Soluble ^{*3}
	24h		X	TAA-ETIL24H	Soluble ^{*3}
	48h		X	TAA-ETIL48H	Soluble ^{*3}

*1 Soluble or partially soluble in acetonitrile

*2 Soluble or partially soluble in tetrahydrofuran

*3 Soluble in DMSO, THF and methanol

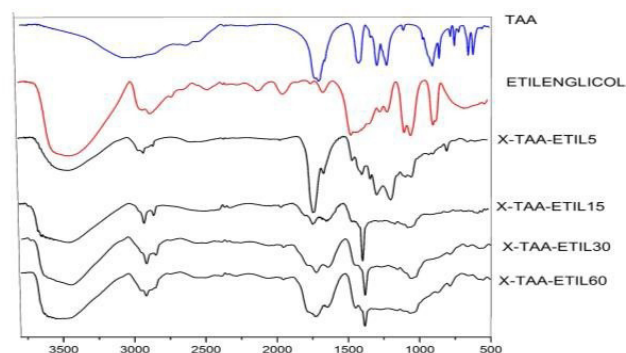


Figure 2. IR spectra from some selected polymers



Conclusions

Synthesis of polyesters from trans-aconitic acid and ethylene glycol was performed using two synthetic routes, the first mediated microwave irradiation and the second best known as wet or traditional chemistry, yielding crosslinking and linear polyesters respectively. From the spectroscopic IR results of the polymers obtained using both routes we found that they all showed similar characteristics, which is consistent because they are formed from the same starting materials. We are currently working on the primary structure characterization of the linear polymer which in essence are linear models of the microwave obtained crosslinked polymers.

References

- Montoya, G., Londono, J., Cortes, P., & Izquierdo, O. (2014). Quantitation of trans-Aconitic Acid in Different Stages of the Sugar-Manufacturing Process. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(33), 8314-8318.
- Rhein, P., Cane Sugar Engineering, 2007, Verlag, Berlin, 465.
- Zuluaga, F., Valderruten, N. E., & Wagener, K. B. (1999). The ambient temperature synthesis and characterization of bile acid polymers. *Polymer Bulletin*, 42(1), 41-46.
- Sinnwell, S., & Ritter, H. (2007). Recent advances in microwave-assisted polymer synthesis. *Australian Journal of Chemistry*, 60(10), 729-743.
- Sharma, C. P., & Szycher, M. (1990). Solvent Resistance . En *Blood Compatible Materials and Devices* (págs. 53-55). Estados Unidos : Technomic Publications.

Síntesis de Copolímeros en bloque y su aplicación en la liberación controlada de fármacos

Yeimy J. Rodríguez¹
León Dario Pérez^{1*}

¹ Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia, Carrera 45 N° 26-85, edificio 451 of. 449. Bogotá D.C. Colombia. Tel: 0571-3165000. *e-mail: ldperzp@unal.edu.co

Resumen

Durante los últimos años los materiales poliméricos han jugado un papel protagónico en el desarrollo de las ciencias biomédicas, ello se debe en gran parte a su versatilidad y al hecho que sus propiedades físicas y químicas pueden ser controladas a través de su composición, peso y arquitectura molecular. La copolimerización en bloque, por ejemplo, permite unir en una misma macromolécula dos o más segmentos con características químicas diferentes. En estado sólido, los copolímeros pueden segregarse formando dominios nanométricos ordenados, los cuales actúan sinérgicamente; en el caso de los copolímeros anfifílicos los dominios hidrofóbicos e hidrófilos que se establecen facilitan la difusión de agua y moléculas polares y la confieren al dispositivo formado estabilidad y dimensional en medios fisiológicos, por lo cual estos materiales son promisorios en el campo de ingeniería de tejidos. Por otros, los copolímeros en bloque en solución pueden segregarse debido a interacciones solvofóbicas dando lugar a diferentes agregados nanométricos tales como micelas, nanocápsulas y polimersomas que son de gran interés en aplicaciones tales como la liberación controlada de sustancias bioactivas.

Introducción

Los copolímeros en bloque son sistemas macromoleculares que presentan segmentos poliméricos de distinta composición química enlazados covalentemente. En estado sólido, este tipo de materiales puede presentarse en dos estados diferentes, desordenado en donde se presenta miscibilidad de los segmentos y otro ordenado que se caracteriza por la formación de dominios nanométricos a partir de cada uno de los componentes (Lynd, N. A. et al., 2008). Para la mayoría de las aplicaciones el estado segregado es el más conveniente puesto que la presencia dominios con características químicas diferentes les confiere propiedades deseables en diversas aplicaciones. En campos tales como la ingeniería de tejidos y el diseño



de formas farmacéuticas, materiales obtenidos a partir del autoensamble de copolímeros en bloque anfífilos, permite que los dominios formados por los bloques hidrófilos almacenen y transporten sustancias polares y agua, en tanto los dominios generados por el bloque hidrófobo almacenen sustancias no-polares y le confieran estabilidad dimensional al dispositivo (He, C., et al., 2008; Nishiyama, N., & Kataoka, K. 2006; Van Domeselaar, G. H. et al., 2003; Wang, H. et al., 1998; Yao, Jia, et al., 2011).

Comportamiento de los polímeros anfífilos en soluciones acuosas

El comportamiento en solución de los copolímeros en bloque está limitado por la afinidad que cada uno de los bloques presenta con el solvente. Pese a que la solubilidad de una cadena de polímero o un segmento de ella se ve favorecida desde el punto de vista entrópico, los valores de peso molecular relativamente altos que usualmente se encuentran en los polímeros hacen que esta propiedad dependa fundamentalmente de la afinidad solvente – polímero (Blanks, R. F. 1977; PATTERSON, D. D. 1969).

En el caso de los polímeros en bloque anfífilos (CBA) los cuales se componen de segmentos con diferente hidrofiliidad, al disolverse en agua, se organizan de tal forma que se minimice la energía de interacción, los segmentos hidrófilos quedan expuestos al agua y los hidrófobos se agregan, lo cual genera una estructura tipo “corteza - corazón”. Se ha reportado que el autoensamble de este tipo de materiales en medio acuoso puede generar básicamente cuatro tipos de estructura diferente micelas, nanopartículas, nanocápsula y polímerosomas (Letchford, K., & Burt, H. 2007).

Aunque los CBA presentan estructura análoga a los surfactantes o tensoactivos, dada su naturaleza polimérica, sus propiedades químicas y físicas dependen de parámetros tales como el grado de polimerización y la relación molar hidrófilo/hidrófobo y por ende gobierna su auto-ensamble en medio acuoso. La formación de agregados micelares, se favorece en CBA de relativamente bajo peso molecular y cuando el segmento hidrófilo es el de mayor longitud.

Los agregados micelares presentan tamaños en el rango entre 10 – 100 nm, lo cual es muy conveniente para su aplicación como nanotransportadores presentando además las siguientes características (Li, W. et al., 2012; Gong, J. et al., 2012):

- Se pueden emplear para liberar agentes terapéuticos con diferentes características químicas, tales como sustancias hidrófobas, complejos metálicos y sustancias iónicas como péptidos y nucleótidos.
- No requieren ser modificadas para captar la sustancia que se desea liberar.
- Su preparación es simple, puesto que la formación de micelas es un proceso espontáneo, en donde la fuerza que conduce al ensamble de los copolímeros es la diferencia de solubilidad entre los dos segmentos que lo componen.
- A través de la estructura del polímero se pueden controlar la velocidad de liberación de la sustancia bioactiva.

De manera análoga a los surfactantes de bajo peso molecular, las dispersiones de micelas poliméricas (MP) se presentan como un equilibrio entre las moléculas del CBA formando agregados y moléculas en solución. La concentración crítica micelar (CMC) caracteriza desde el punto de vista termodinámico la favorabilidad de la formación de micelas a partir de CBA en solución. Aunque en términos generales, la formación de MP se favorece desde el punto de vista termodinámico, al presentar valores de energía libre de Gibbs (ΔG) negativos, los cuales pueden estimarse de acuerdo con la ecuación (1).

$$\Delta G = -RT \ln(CMC) \quad (1)$$

El valor de la CMC está relacionado con su estabilidad frente a la dilución, por tanto, valores bajos garantizan una mayor estabilidad y por ende que su estructura se mantenga hasta alcanzar su objetivo en el organismo. Como alternativa para incrementar el valor de CMC se recurre a modificaciones de las MP tales como emplear agentes de entrecruzamiento que promuevan la formación de enlaces covalentes entre los segmentos hidrófilos que forman la corteza micelar. Sin embargo, este tipo de modificaciones afecta la captación de las nanopartículas y en general dificulta la liberación del medicamento especialmente a bajas concentraciones (Kim, Y. et al., 2012; Lu, J., Owen, S. C., & Shoichet, M. S. 2011).

El valor de la CMC es un parámetro que depende de la composición y peso molecular del CBA y también de características del medio tales como fuerza iónica, pH y temperatura. En general, cuando la longitud del segmento hidrófobo incrementa, la solubilidad del CBA en agua disminuye, lo cual conlleva a valores menores de CMC. Aunque cuando incrementa la longitud del segmento hidrófilo el CBA se hace más afín por el medio acuoso, ello

no implica un incremento significativo en su solubilidad ya que la componente entrópica disminuye cuando incrementa el peso molecular del polímero y por ende se observa un menor impacto sobre la CMC (Diaz, I. L., & Perez, L. D. 2015).

A diferencia de los sistemas anfífilos de bajo peso molecular, las MP son también estabilizadas cinéticamente y por tanto aun a concentraciones inferiores a la CMC, el proceso de disolución puede tardar algunos minutos, horas e incluso días dependiendo de la estructura del CBA y el grado de enmarañamiento que puedan presentar los segmentos que los componen (Gohy, J. F. 2005).

Cuando el peso molecular del copolímero es alto y el segmento hidrófobo es de mayor longitud, las cadenas del polímero son insolubles en agua y se forman “micelas congeladas” o nanopartículas, estas se diferencian de las micelas en que no presentan intercambio de unímeros (moléculas de CBA) entre el medio acuoso y los agregados (Nicolai, T., et al., 2010). En ambos casos, micelas y nanopartículas su capacidad de solubilizar sustancias hidrófobas depende de las características químicas de ambos el CBA y el soluto. En términos generales, la afinidad soluto – micela o nanopartícula puede describirse en términos del parámetro de interacción de Flory – Huggins, como se muestra en la ecuación 2 (Lavasani, A., et al., 2002):

$$\chi_{sp} = \frac{(\delta_s - \delta_p)^2 V_s}{RT} \quad (2)$$

Donde δ_s y δ_p son los parámetros de solubilidad de Scatchard–Hildebrand del soluto y del segmento polimérico que forma el corazón de la micela, respectivamente, V_s es el volumen molar del soluto, R la constante universal de los gases y T la temperatura. La solubilidad se favorece cuando las fuerzas cohesivas que forman el corazón micelar y las del soluto son de la misma magnitud y se desea disolver solutos pequeños. La incorporación del soluto en este tipo de nanoestructuras puede también llevarse a cabo a través de la formación de enlaces covalentes lábiles (Gref, R., et al., 2012; Soppimath, K. S., et al., 2001).

Síntesis de copolímeros en bloque

La síntesis de copolímeros en bloque es uno de los tópicos de mayor vigencia en el campo de los polímeros, dado que por sus características fisicoquímicas presentan gran aplicabilidad en diferentes campos. Entre las

estrategias que pueden ser empleadas para la síntesis de copolímeros en bloque, las polimerizaciones radicalarias vivientes son las más promisorias, puesto que presentan un mayor potencial de ser escalables.

Dependiendo del mecanismo que conlleve a generar estabilidad de los radicales propagantes, este tipo de polimerización puede clasificarse como polimerizaciones mediadas por nitróxido (NMP), radicalarias por transferencia de átomos (ATRP) y transferencia de cadena reversible por adición – fragmentación (RAFT).

ATRP presenta múltiples ventajas con respecto a RAFT y NMP, entre ellas la posibilidad de escalarse, los iniciadores y catalizadores empleados son de bajo costo y fácil consecución, en la obtención de copolímeros en bloque se ha encontrado que permite altos rendimientos. En este tipo de polimerización, la generación de radicales libres envuelve un haluro orgánico que sufre un proceso de óxido reducción catalizado por un metal de transición, normalmente se emplean haluros de cobre (I). El mecanismo general a través del cual transcurre la polimerización por ATRP se muestra en la Figura 1. Un catalizador eficiente en ATRP se compone de un metal de transición que es capaz de expandir su esfera de coordinación e incrementar su número de oxidación, un ligando complejante y un contraión que forma enlace iónico con el centro metálico.

El complejo Mt^nX/L es responsable por la ruptura homolítica del enlace C-X en el haluro de alquilo, lo cual genera un cambio en el estado de oxidación de la especie metálica. El radical libre generado puede propagarse con monómeros vinílicos, terminar por los mecanismos convencionales de reacciones radicalarias tales como combinación o desproporción, o puede desactivarse reversiblemente para formar una cadena polimérica terminada en un enlace C-X que posteriormente puede activarse y reaccionar con otras moléculas de monómero. La reacción presenta un carácter viviente cuando la constante cinética del proceso de activación (k_a) es menor que el correspondiente valor del proceso de desactivación (k_d).

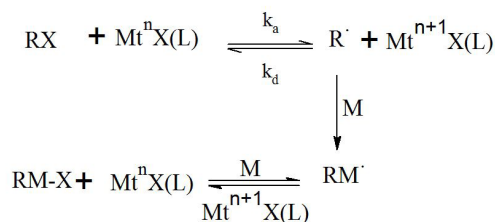


Figura 1. Esquema general de la polimerización radicalaria por transferencia de átomo.



Este tipo de polimerización ha sido llevado a cabo de manera exitosa empleando metales tales como Ti, Mo, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Co, Ni, Pd y Cu. Se ha encontrado que los complejos que contienen Cu son los más eficientes en la polimerización de un rango amplio de monómeros en diversos medios, sumado a su menor costo y fácil adquisición (Akeroyd, N., & Klumperman, B. 2011; Ayres, N. 2011; Matyjaszewski, K., & Xia, J. 2001).

El contra-ión es por lo general un haluro o aniones con características similares, aunque los primeros son los más usuales. Los ligandos empleados son compuestos nitrogenados tipo amina e imina, pueden ser bidentados como la bipyridina; tridentados como la dietilentriamina o tetradentados como tris[2-aminoetil]amina Tang y Matyjaszewski estudiaron el efecto que tiene la estructura de los ligandos sobre la constante cinética del proceso de activación, de acuerdo con sus resultados los catalizadores que contienen un ligando con grupos amino son más activos que cuando contienen un grupo imina. De igual manera la reactividad del catalizador está limitada por factores estéricos de los ligandos, por ejemplo los ligandos con mayores restricciones a cambios conformacionales presentan mayores constantes de activación, al igual que los ligandos tetradentados (Tang, W., & Matyjaszewski, K. 2006).

Pese a que las constantes de activación son un indicativo de la reactividad del catalizador y que de este parámetro depende la velocidad de reacción, es importante considerar que el carácter viviente de este tipo de polimerizaciones está determinado por la relación entre la constante de activación y la constante del proceso de desactivación, como se mencionó antes; si un proceso tiene una constante de activación más alta que la de desactivación es posible que en un intervalo de tiempo la concentración de radicales alcance un valor crítico y se favorezcan su terminación.

Los iniciadores empleados en ATRP son haluros de alquilo, su efectividad está estrechamente ligada con su estructura. Los haluros de alquilo terciarios son más reactivos que los secundarios y los primarios, lo cual es atribuible a que en este tipo de estructura el radical formado es más fácilmente estabilizado. Se ha demostrado adicionalmente, que la presencia de grupos atrayentes de electrones como fenilo, carbonilo o nitrilo le confieren mayor reactividad al iniciador. El halógeno saliente también cumple un papel importante, en general se considera que la reactividad de los iniciadores cumple el siguiente orden dependiendo del tipo de haluro que contenga $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$

(Braunecker, W. A., & Matyjaszewski, K. 2007).

Dado que la ATRP es una técnica que permite controlar la estructura y obtener bajas polidispersidades, es ampliamente utilizada en la obtención de copolímeros en bloque y otras arquitecturas exóticas tales como copolímeros tipo estrella y cepillo entre otras (Matyjaszewski, K. 2003). En la literatura existen numerosos reportes de investigaciones en las cuales se ha aplicado esta técnica para el control estructural y la arquitectura de sistemas macromoleculares, así como la síntesis de polímeros funcionales a través del control de los grupos terminales de las macromoléculas (Coessens, V. et al., 2001).

Una de las aplicaciones que ha encontrado ATRP es la obtención de materiales poliméricos híbridos en los cuales una de las fases puede ser una nanoestructuras inorgánica tal como nanotubos o superficies con diferentes características (Wang, H. et al., 1998). ATRP ha permitido obtener estructuras muy diversas, imposibles de lograr empleando las técnicas de polimerización convencionales, la unión covalente de segmentos con diferentes características químicas permite la obtención de materiales funcionales que pueden ser aplicados al diseño de una amplia variedad de dispositivos incluyendo membranas, superficies y nanopartículas funcionales. Pese a que ATRP es una técnica robusta para la síntesis de diversos materiales poliméricos, dada la sensibilidad de especies de Cu(I) frente al oxígeno, se requieren procesos de desgasificación exhaustivos, los cuales incrementan el costo de los materiales poliméricos, adicionalmente si estos procesos no se llevan a cabo apropiadamente pueden afectar la reproducibilidad de las síntesis. Con la implementación de la técnica de regeneración del activador por transferencia de electrones mejor conocida como ARGET-ATRP, se pueden emplear sales de Cu(II) y un agente reductor tal como el ácido ascórbico que permiten la regeneración de las especies activas de Cu. Cuando se emplea ARGET-ATRP, la desgasificación es menos exhaustiva e incluso puede obviarse y manteniendo las características de la técnica ATRP clásica (Pintauer, T., & Matyjaszewski, K. 2008).

Aplicaciones de los copolímeros en bloque

Una de las aplicaciones más importantes de los nanocontenedores micelares es la liberación de fármacos ya que actúan como reserva liberándolo lentamente (Sáez, V. et al., 2004). La liberación se produce predominantemente

por difusión y por degradación del copolímero, o bien por la combinación de los dos mecanismos (Gómez-Gaete, C. 2013). Los factores fisicoquímicos que intervienen en la

liberación de principios activos están descritos en la tabla 1 (Rösler, A. et al., 2012).

Tabla 1. Factores fisicoquímicos que intervienen en la liberación de principios activos

Factor	Descripción
Área superficial/porosidad	Aumenta o disminuye la modulación de la liberación del fármaco.
Contenido del fármaco	Incide en la dosis que se trate de alcanzar y la velocidad de dosificación del medicamento.
Tiempos de degradación	El tiempo de degradación requerido está presidido por la ruta de administración y la frecuencia de las dosis.
Tamaño de partícula	Está directamente relacionado con la velocidad de liberación, por el aumento o disminución del área superficial.

CONCLUSIONES

Los copolímeros en bloque combinan en una misma molécula polimérica segmentos con características químicas diferentes, por lo cual generalmente son inmiscibles y generan estados segregados. Este hecho es aprovechado en la fabricación de dispositivos biomédicos tales como micelas poliméricas empleadas en la liberación controlada de fármacos. Los copolímeros en bloque pueden prepararse dependiendo de la estructura del polímero, por métodos tales como ATRP o RAFT en el caso de monómeros vinílicos.

REFERENCIAS

- Akeroyd, N., & Klumperman, B. (2011). The combination of living radical polymerization and click chemistry for the synthesis of advanced macromolecular architectures. *European Polymer Journal*, 47(6), 1207-1231.
- Ayres, N. (2011). Atom transfer radical polymerization: a robust and versatile route for polymer synthesis. *Polymer Reviews*, 51(2), 138-162.
- Blanks, R. F. (1977). Thermodynamics of polymer solutions. (8)13-33.
- Braunecker, W. A., & Matyjaszewski, K. (2007). Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science*, 32(1), 93-146.
- Coessens, V., Pintauer, T., & Matyjaszewski, K. (2001). Functional polymers by atom transfer radical polymerization. *Progress in Polymer Science*, 26(3), 337-377.
- Lynd, N. A., Meuler, A. J., & Hillmyer, M. A. (2008). Polydispersity and block copolymer self-assembly. *Progress in Polymer Science*, 33(9), 875-893.
- Díaz, I. L., & Pérez, L. D. (2015). Synthesis and micellization properties of triblock copolymers PDMAEMA-b-PCL-b-PDMAEMA and their applications in the fabrication of amphotericin B-loaded nanocontainers. *Colloid and Polymer Science*, 293(3), 913-923.
- He, C., Kim, S. W., & Lee, D. S. (2008). In situ gelling stimuli-sensitive block copolymer hydrogels for drug delivery. *Journal of controlled release*, 127(3), 189-207.
- Gohy, J. F. (2005). Block copolymer micelles. In *Block copolymers II* (pp. 65-136). Springer Berlin Heidelberg..
- Gómez-Gaete, C. (2013). NANOPARTÍCULAS POLIMÉRICAS: TECNOLOGÍA Y APLICACIONES FARMACÉUTICAS.
- Gong, J., Chen, M., Zheng, Y., Wang, S., & Wang, Y. (2012). Polymeric micelles drug delivery system in oncology. *Journal of Controlled Release*, 159(3), 312-323.
- Nishiyama, N., & Kataoka, K. (2006). Nanostructured devices based on block copolymer assemblies for drug delivery: designing structures for enhanced drug function. In *Polymer Therapeutics II* (pp. 67-101). Springer Berlin Heidelberg.



- Gref, R., Domb, A., Quellec, P., Blunk, T., Müller, R. H., Verbavatz, J. M., & Langer, R. (2012). The controlled intravenous delivery of drugs using PEG-coated sterically stabilized nanospheres. *Advanced drug delivery reviews*, 64, 316-326.
- Kim, Y., Pourgholami, M. H., Morris, D. L., & Stenzel, M. H. (2012). Effect of cross-linking on the performance of micelles as drug delivery carriers: a cell uptake study. *Biomacromolecules*, 13(3), 814-825.
- Lavasanifar, A., Samuel, J., & Kwon, G. S. (2002). Poly (ethylene oxide)-block-poly (L-amino acid) micelles for drug delivery. *Advanced drug delivery reviews*, 54(2), 169-190.
- Letchford, K., & Burt, H. (2007). A review of the formation and classification of amphiphilic block copolymer nanoparticulate structures: micelles, nanospheres, nanocapsules and polymersomes. *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics*, 65(3), 259-269.
- Li, W., Feng, S. S., & Guo, Y. (2012). Block copolymer micelles for nanomedicine. *Nanomedicine*, 7(2), 169-172.
- Lu, J., Owen, S. C., & Shoichet, M. S. (2011). Stability of self-assembled polymeric micelles in serum. *Macromolecules*, 44(15), 6002-6008.
- Matyjaszewski, K., & Xia, J. (2001). Atom transfer radical polymerization. *Chemical reviews*, 101(9), 2921-2990.
- Matyjaszewski, K. (2003). The synthesis of functional star copolymers as an illustration of the importance of controlling polymer structures in the design of new materials. *Polymer international*, 52(10), 1559-1565.
- Nicolai, T., Colombani, O., & Chassenieux, C. (2010). Dynamic polymeric micelles versus frozen nanoparticles formed by block copolymers. *Soft Matter*, 6(14), 3111-3118.
- PATTERSO. DD. (1969). Introduction to thermodynamics of polymer solubility. *Journal of Paint Technology*, 41(536), 489.
- Pintauer, T., & Matyjaszewski, K. (2008). Atom transfer radical addition and polymerization reactions catalyzed by ppm amounts of copper complexes. *Chemical Society Reviews*, 37(6), 1087-1097.
- Rösler, A., Vandermeulen, G. W., & Klok, H. A. (2012). Advanced drug delivery devices via self-assembly of amphiphilic block copolymers. *Advanced drug delivery reviews*, 64, 270-279.
- Sáez, V., Hernández, E., Angulo, L. S., & Katime, I. (2004). Liberación controlada de fármacos. Micropartículas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5(2), 87-101.
- Soppimath, K. S., Aminabhavi, T. M., Kulkarni, A. R., & Rudzinski, W. E. (2001). Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices. *Journal of controlled release*, 70(1), 1-20.
- Tang, W., & Matyjaszewski, K. (2006). Effect of ligand structure on activation rate constants in ATRP. *Macromolecules*, 39(15), 4953-4959.
- Van Domeselaar, G. H., Kwon, G. S., Andrew, L. C., & Wishart, D. S. (2003). Application of solid phase peptide synthesis to engineering PEO-peptide block copolymers for drug delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 30(4), 323-334.
- Wang, H., Dong, J. H., QIU*, A. Y., & Gu, Z. W. (1998). Studies on properties and drug delivery systems of PTMC-b-PEG-b-PTMC block copolymers. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 35(5), 811-820.
- Yao, J., Ruan, Y., Zhai, T., Guan, J., Tang, G., Li, H., & Dai, S. (2011). ABC block copolymer as "smart" pH-responsive carrier for intracellular delivery of hydrophobic drugs. *Polymer*, 52(15), 3396-3404.

Resúmenes

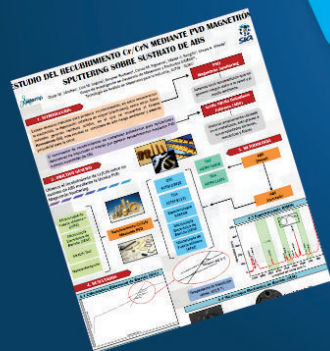
Sesión Posters (Trabajos libres)



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



Creatividad



Investigación



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

Suplemento I - 2016

Revista Informador Técnico, Volumen 80 n2 - Suplemento I- 2016

II Simposio de Materiales Poliméricos
20 y 21 de Octubre de 2016 Cali - Colombia

II SIMPOSIO DE MATERIALES POLIMÉRICOS

Suplemento I • e-ISSN 2256-5035

CONTENIDO RESUMENES

Transformación y caracterización de un Bioplástico por los procesos de Extrusión e Inyección.....	37
Pedro Rodríguez Sandoval, Sandra Milena Carmargo Silva, Ingrid Tatiana Cruz Villagrán	
Evaluación del uso de cascarilla de arroz, polietileno y polipropileno en la producción de postes para uso agropecuario.....	40
Justein Melissa Baller, Alejandro Ríos Castiblanco	
Efecto del H_3PO_2 sobre las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas en polímeros basados en alcohol polivinílico (PVA) y quitosano (CS).....	44
Marisela Benitez Barahona, Jesús Evelio Diosa Astaiza, Rubén Antonio Vargas	
Perlas de quitosano magnetizadas para la remoción del colorante rojo 40 en aguas residuales de la industria textil y alimentaria.....	47
Fátima Amanda Santillán Espinoza, Ily Marilú Mejía	
Desarrollo de micropartículas de quitosano cuaternizado y entrecruzado para la adsorción de ADN.....	49
José Cconislla, Christian Jacinto Ily Maza, Holger Mayta Helena Jahuirra, Alejandra Pando, Ana Valderrama	
Planta piloto para producción de ácido poliláctico.....	53
Fernando González, Lesly Johana Briceño Barona	
Reutilización eficaz del material de desperdicio en el proceso de fabricación de amarres.....	56
Paola Plazas, Carlos Polo, Enrique Olmedo	
Estudio de las propiedades termo-mecánica de compuestos PP con cargas minerales.....	59
Carolina Caicedo, Carlos M. Gómez, Kelly T. Valencia, Angie Domínguez, Daren Arteaga	
Efecto del compatibilizante sobre las propiedades mecánicas de compuestos PP/fibra de cedro.....	62
Carolina Caicedo, Aldo Vázquez Arce, Lina M. Crespo, Hever de la Cruz, Omar Hernán Ossa	
Evaluación de las propiedades físicas de un compuesto vulcanizado de caucho natural en cauchos industriales especiales s.a.s. para su empleo como soporte en la industria automotriz.....	65
Jorge Iván Chávez Mejía, Edward Ramírez Caicedo, Edwin Flórez López, Carlos David Grande T	
Desarrollo de un Almidon Termoplastico (ATP) mediante Extrusión Reactiva para Fabricación de Empaques.....	68
Omar Hernan Ossa, Carolina Caicedo, Italo Charry, Hevert de la Cruz, Lina M. Crespo, Fernando Luna	
Evaluación de las propiedades Fisicoquímicas de la uchuva (PHYSALIS PERUVIANA) con recubrimiento aplicado por el método de aspersión.....	71
Jaqueline García Celis, Yesenia Vásquez Guevara, Angie Dayana Córdoba, Daniela Bustos Pizarro, Ana Cristina Muñoz Rodas, Yenifer Ramírez Millán	

Películas de Quitosano con Cu(II), Co(II), Mn(II) y Ag(I) como potenciales Agentes Antimicrobianos.....	74
Esteban García, Yeraldin Serna, Didier Gómez, Melisa Suárez, Carolina Caicedo, Yenny Avila	
Estudio a Tracción de un Material Compuesto Encolado Laminado elaborado a partir de Corteza de Palma de Lata (BACTRIS GUINEENSIS).....	77
Daniel G. Chávez P., Fausto A. García P., Alberto D. Pertuz C., German A. Díaz R.	
Aplicación de residuos de cáscara de huevo como alternativa de Biorelleno en compuestos de Polipropileno.....	80
Daniela Castillo, Alejandro Tovar, Ingrid Marín, Maikol Vargas, Marcelo Guancha, Carolina Caicedo	
Desarrollo de Agentes Coagulantes/Floculantes Naturales a partir de almidones modificados.....	84
Diana Isabel León Castiblanco, Sandra María Piedrahita Aristizabal, Merly Alexandra Rivera Pillimue, Natalia González Mosquera	
Evaluación del uso de PET reciclado como componente de mezclas poliméricas para producción de perfiles plásticos.....	87
Nadja Marcela Gómez, Gildardo Gutiérrez, Fernando Luna Vera	
Obtención de Materiales Compuestos a partir de fibras de Bagazo y Quitosano.....	90
Lizeth Borrero, Sebastian García, Paola Acosta, Jaime Gálvez	
Evaluación de dos Sustratos Agroindustriales para Fermentación sumergida en la producción de PHA'S.....	93
Ana Carolina Lemos Delgado, Lazmy Alexandra Arboleda Correa, Amber Yuliana Guerra	
Obtención de un compuesto polimérico a partir de polipropileno reforzado con fibras del bagazo de la caña de azúcar.....	96
Edward Martínez Culchac, Juan Sebastián Mosquera, Karen Sofía Ospina, Angee Catalina Castro, Édgar Rivera Tafurt, Juan Manuel González	
Síntesis y Caracterización de Biopolímeros Inhibidores de Hongos mediante Microscopia SEM y AFM.....	99
Samuel Plazas, Caterin Olaya, Tania Y. Perez, Santiago Rodriguez, Rosa Mazonas, Hanner Ortiz, July A. Rincón	
Modificación Química del Alginato con Cisteína para la remoción de PB (II) en soluciones acuosas.....	102
Ronny Genaro Huamani Palomino, Ana Valderrama Negrón, Christian Jacinto Hernández, Hugo Alarcón Caveno, Ily Maza Mejía, Rosario López Cisneros, Denise de Oliveira Silva, Eder Cavalheiro, Juan Dávalos	
Modificación química del Alginato de Sodio con Tiosemicarbazida para la remoción de Plomo (II) y Cadmio (II).....	105
Bryan Manuel Córdova Vélez, Christian Jacinto Hernández, Ana Valderrama Negrón, Hugo Alarcón Caveno, Ily Maza Mejía, Rosario López Cisneros, Denise de Oliveira Silva, Eder Cavalheiro, Juan Dávalos P	
Desarrollo de Hidrogeles con Fibras Naturales para Aplicaciones Agrícolas.....	108
Marcelo Alexander Guancha, Cerón Gomez, Evelin Katherin Bastidas Mosquera, German Andrés Duran Villamil, Juan David Fiscue, Karen May, Nathalia Riascos Zuluaga, Nicolás Santiago González Obonaga, Olivio Ordoñez	
Cementos Óseos Acrílicos Bioactivos con Aplicación en Ortopedia.....	112
Jose Mina, Carlos Valencia, Isabel Arango, Angélica Castaño, Mayra Valencia,	

Transformación y caracterización de un Bioplástico por los procesos de Extrusión e Inyección

Pedro Rodríguez Sandoval¹
Sandra Milena Camargo Silva²
Ingrid Tatiana Cruz Villagrán³

Grupo de investigación del Centro de Materiales
y Ensayos GIMES, Centro de Materiales y
Ensayos Sena Complejo Sur, Cra 30 #17 B-25
Sur, Bogotá D.C., Colombia.

¹ prodirguezsa@misena.edu.co

² sandramilena1906@yahoo.es

³ itcruz5@misena.edu.co

Resumen

Los materiales poliméricos sintéticos termoplásticos son derivados del petróleo, su degradabilidad es muy lenta y a su vez la descomposición tarda años afectando todo el ambiente que lo rodea. Estos polímeros tienen una cadena ramificada que necesita romperse para que se degrade, por esto se busca introducir el almidón de papa que está compuesto por la amilosa y la amilopectina. En principio se elaboró una mezcla física de polímero del almidón de papa modificado con polietileno de baja densidad en porcentajes del 5, 20 y 30% de almidón, como plastificante se usó polietilenglicol para observar el comportamiento de las propiedades mecánicas. Se determinaron experimentalmente los parámetros de extrusión y de inyección del proceso. La caracterización del material se realizó mediante la prueba de resistencia a la tensión para observar los factores de interacción.

Palabras claves: biopolímero, degradabilidad, extrusión, inyección.

Introducción

El éxito de los productos plásticos en los últimos 50 años es atribuido a la versatilidad de aplicaciones y a sus características termoplásticas de procesamiento (VIEYRA R. 2011). 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 (Sandoval, P. R., et. al. 2015). Una posibilidad de obtener productos sustentables es la utilización de diferentes porcentajes de mezclas de polímeros, provenientes de fuentes naturales y polímeros sintéticos con el fin de combinar las propiedades de cada macromolécula y así obtener las propiedades deseadas (Saiah, R., et. al. 2009). Las propuestas que aún se siguen desarrollando, están relacionadas con la incorporación de almidón en forma gelatinizada fabricada en procesos de extrusión de doble tornillo. Los diferentes tipos de almidones, naturales y modificados químicamente, se

procesaron en los sistemas de mezcla con plastificantes naturales comerciales mediante técnicas de extrusión, donde los almidones nativos son modificados para mejorar sus propiedades funcionales y así abarcar un amplio rango de aplicaciones industriales. Los gránulos de almidón son tratados química, física y bioquímicamente para causar la ruptura de algunas o todas las moléculas (Aristizábal, J., et. al. 2007).

Parte Experimental

FASE 1: Preparación y alistamiento de materia prima

Para este trabajo de investigación, se utilizó como materia prima el polietileno de baja densidad marca: EXCELLENE 2001 para el proceso de extrusión y para el proceso de inyección Marca DOW referencia 9931, almidón de papa modificado referencia:

ALMI 4 procesado por ALMICOR Ltda, aditivos: polietilenglicol 400 y agua destilada.

FASE 2: Alistamiento y programación de máquina

Para el proceso de extrusión de filamento se utilizó la máquina extrusora de doble husillo marca: Thermo Scientific – Haake Rheomex referencia: 05 PTW16, se definieron los parámetros de transformación así: temperatura entre 100 °C a 195 °C con un perfil ascendente en las diez zonas del cañón, temperatura de cabezal de 192 °C; una presión de masa 5.3 bares, revoluciones del tornillo de 90 revoluciones por minuto, torque de 19 N. Se realizaron 3 tratamientos diferentes porcentajes de almidón para luego ser peletizados obteniendo muestras de 3mm de diámetro por 4 de longitud. La figura 1 muestra la máquina de extrusión.

FASE 3: Proceso de inyección

Para el proceso de inyección, se utilizó el molde de acero de inyección de dos cavidades de la probeta corbatín,



Figura 1. Máquina extrusora

la máquina inyectora marca Battenfield, referencia: 250 de 27,5 toneladas métricas de fuerza de cierre, capacidad de inyección 50 gramos con sus respectivos equipos periféricos. Se inyectaron tres tratamientos con diferentes porcentajes de almidón y como producto final se obtuvieron probetas tipo corbatín las cuales fueron seleccionadas aleatoriamente para las pruebas de caracterización. La figura 2 muestra la máquina inyectora

Fase 4: Prueba de resistencia a la tensión



Figura 2. Máquina Inyectora

Esta prueba se realizó en la máquina universal de ensayos Tinius Oisen, referencia H5KT, equipada del software Horion. Se tomaron 9 probetas al azar, tres por cada tratamiento, 5, 20 y 30%.

Resultados y discusiones

En el proceso de extrusión del filamento se adiciono el PEBD en la tolva de alimentación número 1 y la mezcla de almidón de papa con PEG en la tolva de alimentación número 2. Se observó que en la boquilla de la tolva número 2 el material se gelatinizo por lo que se decidió disminuir la resiliencia del material alimentando en su totalidad la mezcla (PEBD, almidón de papa y PEG) por la tolva número 1.

El proceso de inyección de un biodegradable de almidón papa industrial y polietileno se realizó sin ninguna dificultad hasta el tratamiento 2, con el tratamiento 3 se presentaron problemas en la dosificación siendo verificado con las pruebas de calidad que se realizaron en este trabajo de investigación. Del lote de probetas tipo corbatín por tratamiento se tomaron aleatoriamente el diez por ciento 10%, al cual se aplicó una lista de chequeo por atributos dando como resultado que el principal problema son



piezas incompletas que corresponden a los tratamientos con mayor porcentaje de almidón, figura 3.



Figura 3. Control de calidad de las probetas inyectadas.

El ensayo de resistencia a la tensión mostró que a medida que aumenta el porcentaje de almidón se pierde esfuerzo, deformación a la rotura así como su porcentaje, figura 4.

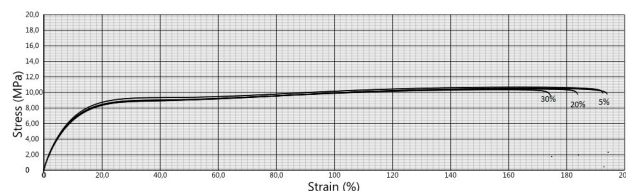


Figura 4. Diagrama esfuerzo deformación.

Conclusiones

Se logró estandarizar las variables del proceso de extrusión e inyección que permitió transformar los tratamientos con los diferentes porcentajes de almidón. De los resultados obtenidos se observó que a mayor concentración de almidón la velocidad de flujo disminuye al momento de la extrusión y en el proceso de inyección se tiene problemas en la dosificación del material.

Agradecimientos

Se agradece a la Subdirección del Centro de Materiales y Ensayos, Distrito Capital por su apoyo en la ejecución de este proyecto investigativo, a SENNOVA por promover la investigación del trabajo; al Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria Astin de Cali y al Centro Metalmecánico Regional Distrito Capital por su apoyo y colaboración con la investigación.

Referencias

- Aristizábal, J., Sánchez, T., & Mejía-Lorío, D. J. (2007). Guía técnica para producción y análisis de almidón de yuca. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación.
- Sandoval, P. R., Prieto, E. M., & Pachón, Y. E. G. (2015). Obtención y caracterización de un biodegradable a partir de almidón de papa y polietileno de baja densidad por inyección. *Informador Técnico*, 79(2), 61.
- Saiah, R., Sreekumar, P. A., Gopalakrishnan, P., Leblanc, N., Gattin, R., & Saiter, J. M. (2009). Fabrication and characterization of 100% green composite: Thermoplastic based on wheat flour reinforced by flax fibers. *Polymer Composites*, 30(11), 1595-1600.
- Sánchez, S. (2001). Moldeo por inyección de termoplásticos (No. Sirsi) i9789681855819).
- Vieyra Ruiz, Horacio. (2009). Elaboracion de polimeros biodegradables polietileno-almidon y estudio de biodegradabilidad (Doctoral dissertation). Instituto Politécnico Nacional-México.

Evaluación del uso de cascarilla de arroz, polietileno y polipropileno en la producción de postes para uso agropecuario

Justein Melissa Baller¹
Alejandro Ríos Castiblanco¹

Universidad de América, avda circunvalar
No.20-53, Bogotá, Colombia melissa-1630@
hotmail.com . alejandro01ing@gmail.com

Resumen

El objetivo de este proyecto fue desarrollar un biomaterial compuesto a partir de plásticos reciclados como polietileno y polipropileno, también haciendo uso de una fibra vegetal (cascarilla de arroz), para la elaboración de un poste de uso agropecuario. Para determinar las propiedades del material se caracterizaron las materias primas utilizadas, para el caso del polipropileno y polietileno se realizaron pruebas de combustión, presencia de halógeno, solubilidad, densidad y espectrofotometría infrarroja. Con respecto a la cascarilla de arroz se realizaron pruebas de humedad, cenizas, densidad y análisis bromatológico. Las propiedades mecánicas fueron evaluadas a través de ensayos de tracción y compresión por medio de las normas ASTM D-638 y D-695 respectivamente, determinando cuál de las proporciones entre los plásticos y la fibra vegetal (10%,30%,40%) presentó las mejores propiedades mecánicas para la elaboración del producto. Se obtuvo un material con buena propiedad mecánica y viable para la fabricación de postes de uso agropecuario utilizando materiales reciclados y desechos orgánicos.

Palabras claves: *extrusión, fibra vegetal, polímeros, termoplásticos.*

Introducción

Colombia se destaca por la producción de cultivo de arroz, según el DANE el área sembrada de arroz mecanizado para el segundo semestre de 2015 fue de 295.971 hectáreas, con una producción de 1.558.000 toneladas de arroz, dicha producción genera grandes cantidades de cascarilla de arroz (DANE, 2015).

La cascarilla de arroz presenta diferentes propiedades y características que lo hacen un material llamativo para



reutilizar. Es un material ignífugo, con alta estabilidad bioquímica, debido a su gran contenido de minerales, así como su alta concentración de silicio el cual está entre el 90 al 97%. La transformación de las propiedades fisicoquímica de la cascarilla de arroz comienza por encima de los 750°C, lo cual le garantiza un amplio rango de estabilidad térmica (Sierra, J. 2009).

Córdoba, Mera, Martínez y Rodríguez en 2010, exponen como la mezcla en proporciones adecuadas entre los plásticos reciclados de polietileno y polipropileno, con cantidades óptimas de fibra natural tetera, permiten obtener materiales a bajos costos y que pueden reemplazar a los usados actualmente, como los productos de la madera.

Debido a las propiedades que presenta la cascarilla de arroz y a las problemáticas ambientales que genera la producción de polímeros, la empresa ECOMADERAS PLÁSTICAS busca aprovechar la cascarilla de arroz como fuente de materia prima para realizar un aglomerado con los plásticos Polietileno y Polipropileno reciclados, generando así un nuevo producto que tenga buenas propiedades para el uso de cercado en el sector agropecuario con el uso de materiales más amigable con el medio ambiente y de menor costo de producción.

Parte Experimental

Clasificación de Plásticos

Prueba de combustión

Se realizó colocando cada muestra de plástico a la llama de un mechero de 5 a 20 segundos. Se observó y se determinó el color de llama, combustibilidad, color del humo generado, olor y el tipo de fusión.

Prueba de Beilstein

Con un alambre de cobre delgado de 5 cm de largo llevado a la llama hasta rojo vivo se tomó un trozo de cada muestra de plástico, para colocarlo nuevamente a la llama entre 5 a 10 segundos determinando la presencia de halógenos al observar si la llama tomó un color verde (Sharpless, T. W. 1980; Shriner, R. L., et. al. 1956; Vogel, A. I. 1966).

Prueba de densidad

La densidad de las muestras de los plásticos y las cascarilla de arroz se determinó por medio del método

de inmersión que consiste en sumergir la muestra en una probeta con un volumen de 6 mL de agua y se tomó la lectura del volumen desplazado.

Solubilidad

La solubilidad se determinó sumergiendo en su totalidad cada muestra de plástico en un tubo de ensayo con diferentes solventes como: acetona, xileno, diclorometano y ciclohexanona, Las muestra se dejaron en contacto con el solvente durante 2 horas agitando el tubo en periodos de 10-15 min (Mercedes, R. P. 2008).

Caracterización de la cascarilla de arroz

Prueba de porcentaje de humedad

Se pesó la muestra húmeda en una balanza analítica Nimbus ADAM y luego se llevó a una mufla marca Nabertherm a una temperatura constante de $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 24 hora, pasado este tiempo se pesó de nuevo la muestra y se determinó el porcentaje de humedad.

Prueba de ceniza

Para la realización de esta prueba se pesó 3 gramos de muestra de cascarilla de arroz que fue calcinado durante media hora en la mufla a 200°C hasta que no se desprendieron humos, luego se incineró durante dos horas a 500°C hasta obtener una ceniza de color grisáceo que fue pesada (Sawyer, K. I. R. K., et. al. 1999).

Análisis bromatológico

Por medio del método Van Soest se determinó la fracción de FDN (fibra detergente neutro), FDA (fibra detergente ácido), celulosa, hemicelulosa y lignina. Para la FDN y FDA se utilizó 1 gramo de la muestra molida de cascarilla de arroz y se realizó una digestión con cada respectivo detergente por una hora, terminado el tiempo se filtró la muestra y se llevó a una mufla a 100°C por 24 horas.

Para la determinación del porcentaje de lignina se pesaron 0.5 gramos de la muestra FDA llevándola a un beaker con 25 mL de ácido sulfúrico al 72% por 1 hora en reposo.

Para la determinación de estos métodos se utilizaron las ecuaciones planteadas por el método Van Soest (Santacoloma-Varón, L. E. 2014).

Elaboración de postes

El desarrollo del poste se llevó a cabo en la empresa Ecomaderas plásticas, se realizaron postes con diferentes composiciones de las materias primas, estas se presentan en la tabla 1. Los postes se generaron mediante un proceso de extrusión y moldeo a través del husillo.

Tabla 1. Composiciones del poste

% CASCARILLA DE ARROZ	% PE	% PP
10	45	45
30	35	35
40	30	30

Ensayo de tracción y compresión

Se realizaron según las normas ASTM D-638 y D-695

Resultados y discusiones

Clasificación de Plásticos

En la tabla 2 se evidencia el resultado con los análisis realizados para la clasificación de los plásticos, según los resultados obtenidos se corroboró que la muestra M2 es polietileno de alta densidad (PDAD) y la muestra M3 es polipropileno (PP).

Tabla 2. Propiedades obtenidas de los plásticos

Plásticos	Hal	D (g/ml)	Solubilidad				Hinchamiento
			Acetona	Xileno	Diclorometano	Ciclohexano	
RF*	NO	0,967	NO	SI	NO	NO	SI
PDAD*	NO	0,903	NO	SI	SI	SI	NO
PP*	NO	0,888	NO	SI	SI	NO	NO
PVC*	SI	0,987	SI(lento)	NO	NO	SI	SI

* Combustión: Continúa ardiendo después de retirar el mechero, Hal: Halógeno.

Los resultados de humedad y ceniza corresponden a los encontrados por Echeverría Cruz, M. A., Mena, L., & Antonio, O. (2010). donde se evidencia un bajo porcentaje de humedad que hace al residuo llamativo para su uso en la elaboración de aglomerados. En la tabla 3 se presentan los valores obtenidos.

Tabla 3. Propiedades cascarilla de arroz

D(g/mL)	%H	%cenizas	%FDN	%FDA	%HEMICE-LULOSA	%LIG-NINA	%CE-LULOSA
1,0835	10,15	16,67	70,74	64,39	20,27	6,35	44,11

Elaboración del poste

La combinación de PP, PEAD y cascarilla de arroz redujo en el poste plástico la porosidad, presentando mayor adherencia de los materiales y haciéndolo más rígido.

Los resultados obtenidos para el ensayo de compresión del poste fue de 6,24 N/mm², para el módulo de elasticidad el valor fue de 176,55 Mpa y para la resistencia a la tracción fue de 48 Mpa, estos resultados tuvieron valores de esfuerzo a la compresión en un rango de 943,40- 1326,53 KN/m², valores de resistencia a la tracción en un rango de 2,6-3,8 N/mm² y módulo de elasticidad en un rango entre 34,08 y 63,34 Mpa, cabe resaltar que Por medio de las pruebas de compresión y tracción, se muestra que la fibra aumenta la ductilidad del material.

Conclusiones

El material reforzado con la cascarilla de arroz fue más liviano con respecto al material que actualmente utiliza la empresa Ecomaderas plásticas, haciendo que este sea más fácil de manipular en la instalación, el poste plástico elaborado para el cercamiento en el sector agropecuario cumplió con los requerimientos para su puesta en el mercado.

Este biomaterial genera nuevas alternativas para la producción de materiales de alta resistencia en diversos sectores de la industria.

Agradecimientos

Los autores agradecen Tecnoparque SENA nodo Bogotá y a la universidad de América por el apoyo en asesorías e infraestructura para el desarrollo del proyecto.



Referencias

- DANE, (2015). Encuesta Ambiental Industrial Resultados consolidados. BOGOTÁ D.C.
- Echeverría Cruz, M. A., Mena, L., & Antonio, O. (2010). Caracterización energética de la cascarilla de arroz para su aplicación en la generación de energía termoeléctrica.
- Mercedes, R. P. (2008). Los materiales plásticos en tecnología industrial I: prácticas de identificación. Revista digital sociedad de la información, 9.
- Santacoloma-Varón, L. E. (2014). ANÁLISIS DE FORRAJES DE VAN SOEST.
- Sawyer, K. I. R. K., Egan, H., & Kirk, R. S. (1999). Composición y Análisis de Alimentos de Pearson. Primera Reimpresión, Editorial Continental SA, México.
- Sharpless, T. W. (1980). Corrosion: The problem of storage. The numismatist, 93(10), 2450-2454.
- Shriner, R. L., Fuson, R. C., & Curtin, D. Y. (1956). Thesystematic identification of organic compounds. John Wiley and Sons, New York, 202-207.
- Sierra, J. (2009). Alternativas de aprovechamiento de la cascarilla de arroz en Colombia. Departamento de Ingeniería Agrícola, 94.
- Vogel, A. I. (1966). Elementary practical organic chemistry: Small scale preparations. Pearson Education India.

Efecto del H_3PO_2 sobre las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas en polímeros basados en alcohol polivinílico (PVA) y quitosano (CS)

Marisela Benítez Barahona^{1*}
Jesús Evelio Diosa Astaiza^{2*}
Rubén Antonio Vargas^{3*}

* Universidad del Valle, calle 13 N.100-00, Cali,
Colombia marisela.benitez@correounivalle.
edu.co, jesus.diosa@correounivalle.edu.co,
ruben.vargas@correounivalle.edu.co

Resumen

En este proyecto se estudia las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de membranas poliméricas preparadas con la técnica de sol-gel, basadas en alcohol polivinílico (PVA) y quitosano (CS) con una relación en peso de (80/20) y a diferentes concentraciones de ácido hipofosforoso (H_3PO_2). Se realizan estudios de espectroscopia de impedancia para medir la conductividad DC de las membranas, medidas de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimétrica diferencial de barrido (DSC) para estudiar el comportamiento térmico y medidas de análisis mecánico para el estudio de las propiedades mecánicas de las membranas. Se caracterizan por difracción de rayos X para observar como el ácido afecta la cristalinidad de las membranas. Este tipo de estudios se realizan con el objetivo de mejorar la conductividad iónica y proporcionar membranas poliméricas que resultaran ser promisorias para el desarrollo de electrolitos sólidos intercambiadores de protones.

Palabras claves: Alcohol polivinílico (PVA), Quitosano (CS), Ácido hipofosforoso (H_3PO_2), membranas poliméricas, conductividad iónica.

Introducción

El uso de baterías, ventanas electrónicas, sensores químicos, celdas de combustibles y supercondensadores es cada día mayor, y por ende se han desarrollado polímeros conductores iónicos en estado sólido. Estas aplicaciones requieren electrolitos poliméricos con altas conductividades iónicas. Por lo tanto, se utiliza el método de casting para obtener membranas dopadas con un ácido proveedor de protones con el objeto de obtener electrolitos sólidos con aplicaciones en celdas de combustible (PEM). En esta investigación se utilizó el alcohol polivinílico (PVA) que representa vital importancia por su característica



hidrofílica, alta adhesión a materiales porosos, no toxicidad y excelentes propiedades mecánicas (Fred, W., & Billmeyer, J. R. 2004); el quitosano que proviene de la quitina es un elemento básico de la D-glucosamina y puede ser extraída de crustáceos tales como camarones, langostas y cangrejos. El quitosano posee diversas propiedades como ser biodegradables, biocompatibles, hemostáticas y de floculación que permite su uso en aplicaciones médicas e industriales (Li, L., & Hsieh, Y. L. 2006). En estos polímeros se debe resaltar su solubilidad en ácidos que permiten mejorar la conductividad en las membranas, por lo tanto se planteó como objetivo obtener membranas poliméricas de quitosano y alcohol polivinílico (CS/PVA) bajo concentraciones de 20/80 y doparlas con ácido hipofosforoso (H_3PO_2) a diferentes concentraciones.

Parte Experimental

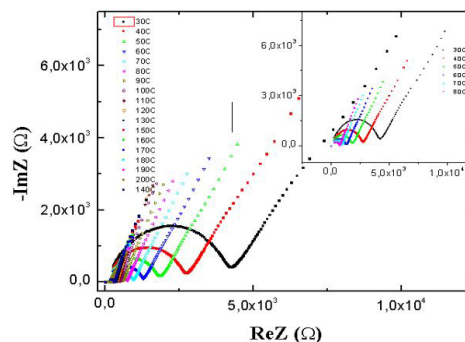
Se realizan membranas poliméricas con el método de sol-gel formadas por el alcohol polivinílico (PVA), quitosano (CS) y ácido hipofosforoso (H_3PO_2) en solución, donde el PVA y CS están en una concentración de PVA/CS (80/20) en peso, a esta relación se le adiciona diferentes concentraciones de ácido hipofosforoso de manera creciente, donde PVA/CS (80/20) será fija y H_3PO_2 es el dopaje variable para obtener una nueva mezcla total (porcentaje en peso).

Se caracterizan las membranas poliméricas para estudiar las propiedades físicas, químicas y estructurales con las siguientes técnicas: **Análisis termogravimétrico TGA:** Esta técnica permite monitorear la masa de estudio en función de la temperatura y el tiempo en una atmósfera específica. **Calorimetría diferencial de barrido (DSC):** Es una técnica que permite medir el flujo de calor diferencial entre una muestra de estudio y otra de referencia como función de la temperatura y el tiempo cuando ambas se encuentran en una atmósfera específica. **Espectroscopia de impedancia compleja:** Esta técnica permite estudiar las propiedades eléctricas de sistemas sólidos y líquidos. **Difracción de rayos X:** Es una técnica que permite estudiar de forma cualitativa la composición de las fases cristalinas.

Resultados y discusiones

El diagrama de Nyquist (Impedancia imaginaria en función de la impedancia real) que se observa en la gráfica 1 corresponde a la muestra de PVA:CS (80:20) +0.5 H_3PO_2 donde se presenta a altas frecuencias un semicírculo achatado asociado con la respuesta eléctrica en el volumen

de la muestra y en el régimen de bajas frecuencias se presenta una tendencia lineal asociada con los efectos de la interface con los electrodos.



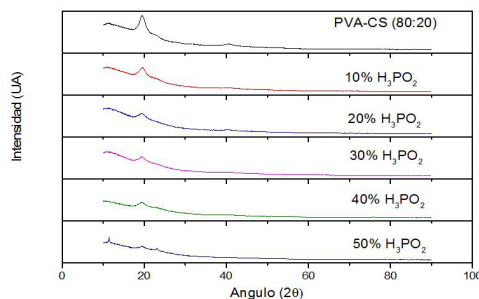
Gráfica 1. Diagrama de Nyquist de la muestra de PVA:CS (80:20) +0.5 H_3PO_2

A partir de la gráfica 1 se puede obtener la resistencia y la conductividad iónica de cada concentración. En la tabla 1 se observan los datos de conductividad iónica y energía de ionización para cada concentración encontrándose la conductividad más alta de 10^{-2} (ohm cm^{-1}) para la concentración de 0.5 H_3PO_2

Tabla 1. Conductividad y energía de ionización para las diferentes concentraciones.

Porcentaje de Solución	Conductividad	Energía de Activación
CS/PVA	σ (cm^{-1})	E_a (eV)
0,1	6,25E-05	0,85
0,2	2,19E-04	0,44
0,4	5,03E-04	0,31
0,5	1,43E-02	0,24

En la gráfica 2 correspondiente a la difracción de rayos X de cada muestra se observa que las membranas se vuelven más amorfas a medida que se aumenta la concentración de ácido.



Gráfica 2. Difracción de rayos X de la membrana de PVA-CS (80:20), y membranas las cuales se mantienen a esta relación fija con la adición de ácido hipofosforoso de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 (w/w).

Conclusiones

En el proceso de casting se obtuvieron membranas poliméricas de PVA, Quitosano y ácido hiposforoso, con el objeto de desarrollar separadores electrolíticos para celdas de combustibles. Obteniéndose una conductividad del orden de $10^{-2}(\text{ohm cm})^{-1}$ para la concentración de $0.5 \text{ H}_3\text{PO}_2$ mediante la técnica de impedancia.

De acuerdo con los resultados de análisis térmico TGA todas las membranas pierden durante el barrido de calentamiento, al principio debido al agua superficial, luego agua estructural y finalmente debido a la descomposición de la membrana.

Las medidas de DSC del PVA y el CS dopadas con el H_3PO_2 muestran la formación de nuevas membranas debido a que las propiedades térmicas de estas son diferentes a la de los precursores.

Las medidas de rayos X muestran que la amorficidad de las muestras aumenta con el incremento del contenido del ácido.

Agradecimientos

Los autores están agradecidos con el grupo de Transiciones de Fases de la Universidad del Valle.

Referencias

- Fred, W., & Billmeyer, J. R. (2004). Ciencia de los polímeros. Editorial Reverté SA, 2. 240-245.
- Li, L., & Hsieh, Y. L. (2006). Chitosan bicomponent nanofibers and nanoporous fibers. Carbohydrate research, 341(3), 374-381.

Perlas de quitosano magnetizadas para la remoción del colorante rojo 40 en aguas residuales de la industria textil y alimentaria

Fátima Amanda Santillán Espinoza¹
Ily Marilú Mejía²

¹ Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Av. Túpac Amaru 210- Rímac, Lima, Perú. fatisant.fs@gmail.com

² Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Av. Túpac Amaru 210- Rímac. Lima, Perú. ilyuni2002@yahoo.com

Resumen

Las industrias textil y alimentaria producen aguas residuales con gran carga de contaminantes, entre ellos los colorantes, altamente resistentes a la degradación microbiana. Últimamente el uso de materiales magnéticos ha representado una alternativa para la remoción de metales pesados y por ello se ha optado para este trabajo la aplicación de perlas de quitosano magnetizadas, que son elaboradas utilizando el glutaraldehído como agente entrecruzante para aumentar su capacidad de adsorción, en la remoción de colorantes como el Rojo 40, además de su caracterización mediante espectroscopías infrarroja, Raman, Microscopía electrónica de barrido. Con estas perlas se han obtenido altos porcentajes de remoción (>90%) utilizando mínimas cantidades (>10 mg) para concentraciones de colorante a partir de los 50 mg/L, a pHs ácidos.

Palabras Claves: Aguas residuales, contaminantes, remoción.

Introducción

En los últimos tiempos, uno de los problemas ambientales que viene siendo una gran preocupación para el ser humano está relacionado al agua, utilización y consumo debido a que es un recurso vital en todo lo que realiza el ser humano. La presencia de colorantes en ella altera su calidad y produce grandes daños tanto a las especies que habitan en los cuerpos de agua como a los seres humanos y es por ello que se busca la máxima remoción de estos componentes para la recuperación de estas corrientes de agua que se están perdiendo y ayudar al medio ambiente (Barrios-Ziolo, L. F., et. al. 2015). El trabajo consiste en la síntesis y caracterización de perlas de quitosano magnetizadas para aplicarlas en la remoción de colorantes presentes en aguas residuales de la industria textil y alimentaria, entre ellos, el Rojo 40. Se realizaron pruebas de sorción y evaluaron los parámetros de sorción efectiva.

Parte Experimental

Obtención y caracterización de perlas de quitosano magnetizadas (PQM) de acuerdo a Podzus, P. E. y colaboradores (2009).

Se utilizó 0,65 g de magnetita para dispersarla en una solución de quitosano 2% y ácido acético 1% utilizando un ultrasonido durante 30 min. la solución obtenida se hizo gotear en NaOH 2 M obteniéndose así las perlas de quitosano magnetizadas, las cuales fueron filtradas y lavadas, se dispersaron en una solución de acetona-agua 2:1 y se añadió glutaraldehído al 25% para finalmente obtener las perlas de quitosano magnetizadas entrecruzadas, que se lavaron con acetona según Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (1991). Estas perlas fueron caracterizadas por espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Aplicación de perlas de quitosano magnetizadas al colorante Rojo 40

Se trabajó con soluciones de colorante 50 mg/L a distintos valores de pH en un rango de 2-10 donde a cada solución se le agregó 0.03 g de perlas de quitosano magnetizadas y se dejó agitando por 24 h, para luego medir las absorbancias inicial y final de cada solución mediante un espectrofotómetro UV-Visible.

Resultados y Discusiones

Con respecto al pH óptimo se encontró un mayor porcentaje de remoción a pHs ácidos que a pHs básicos debido a que bajo esas condiciones los grupos aminos del quitosano se protonan y ocurre una interacción electrostática con los grupos de SO_3^- del colorante permitiéndose así la remoción. Además mediante una gráfica de %Remoción vs pH se obtuvo que el pH óptimo correspondía a 2, ya que presentó el porcentaje más alto de remoción.



Figura 1. Gráfica de % de remoción vs pH (izquierda), soluciones de Rojo 40 50 mg/L a pHs 2 (A0) y 3 (A1) antes y después de añadirles las PQM.

pH	%Remoción
2	103.68
3	96.96
4	85.35
5	87.30
6	77.53
7	52.52
8	52.54
10	58.92

Tabla 1. Porcentajes de remoción de soluciones de colorante Rojo 40 50 mg/L a distintos pHs (2-10)

Conclusiones

Mediante el uso de las perlas de quitosano magnetizadas en la remoción del colorante textil y alimentario Rojo 40 se logró obtener porcentajes altos y favorables a condiciones ácidas, demostrándose así su efectividad.

Agradecimientos

Al laboratorio de Análisis instrumental y Medio ambiente de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería por brindarme sus instalaciones para realizar los experimentos y los reactivos necesario para llevarlos a cabo.

Referencias

- Barrios-Ziolo, L. F., Gaviria-Restrepo, L. F., Agudelo, E. A., & Cardona-Gallo, S. A. (2015). Technologies for the removal of dyes and pigments present in wastewater. A review. *Dyna*, 82(191), 118-126.
- Podzus, P. E., Daraio, M. E., & Jacobo, S. E. (2009). Chitosan magnetic microspheres for technological applications: Preparation and characterization. *Physica B: Condensed Matter*, 404(18), 2710-2712.
- Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (1991). Iron oxides in the laboratory. VCH Publ.

Desarrollo de micropartículas de quitosano cuaternizado y entrecruzado para la adsorción de ADN

José Cconislla¹
 Christian Jacinto²
 Ily Maza³
 Holger Mayta⁴
 Helena Jahuirá⁵
 Alejandra Pando⁶
 Ana Valderrama⁷

¹ Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210 Rimac, Lima, Perú
 jcconisllab@uni.pe

² Universidad Peruana Cayetano Heredia, Av. Honorio Delgado 430, Urb. Ingeniería, S.M.P, Lima, Perú

Resumen

Las micropartículas de quitosano entrecruzado (QE1%, QE5%) se prepararon mediante reticulación con glutaraldehído (GL). Las micropartículas de quitosano cuaternizado (QC) se prepararon mediante cuaternización del grupo amino del quitosano con cloruro de glicediltrimetilamonio (CTAG). Las micropartículas preparadas se caracterizaron y fueron sometidas a pruebas de adsorción. Para la caracterización de las micropartículas se utilizaron distintas técnicas como, FTIR, DRX, y TGA. La cantidad de ADN adsorbida en las micropartículas se determinó por espectroscopia UV en un equipo NanoDrop2000 obteniéndose resultados muy alentadores en la captación de ADN.

Palabras claves: Cuaternización, entrecruzamiento y quitosano.

Introducción

Los polímeros naturales, tales como celulosa, agarosa, dextrano y quitosano se han utilizado con frecuencia como material absorbente (García Cruz, D. M. 2009). El quitosano es un polímero orgánico que existe ampliamente en la naturaleza, es un polisacárido hidrófilo y biocompatible (Kumar, M. N. R. 2000). Sus grupos amino e hidroxilo proporcionan sitios activos de reacción. Por otra parte, sobre la base de la relación estructura-actividad de los materiales, diversos grupos funcionales podrían ser injertados en quitosano no solo para la adsorción eficaz de contaminantes o colorantes, también en la biomedicina, donde están siendo objeto de estudio por su uso potencial en la terapia génica centrado en la formación de policomplejos QUITOSANO-ADN (Opanasopit, P., et al. 2009). Los que son empleados en administración de fármacos, administración de genes, células de imágenes, sensores y también en el tratamiento contra el cáncer.

Parte Experimental

Los tipos de quitosano modificado fueron preparados a partir de quitosano comercial (G.D=72.49% y P.M=497.93 KD). Para la preparación de QE1% y QE5% con GL se

disolvió 2 g de quitosano en 150 mL de ácido acético al 2%, luego se agregaron distintas proporciones GL, agitando por varias horas hasta obtener un gel, dejando reposar por aproximadamente 4 horas, ha este gel se le hace varios lavados con agua ultrapura para neutralizar y eliminar las impurezas, se liofiliza, muele y tamiza (malla N°100). Para preparar micropartículas QC se disolvió 2 g de quitosano en 20 mL de agua ultrapura, a esta mezcla se agregó 3 mL de cloruro de CTAG bajo agitación a 60 °C por 24 h. El producto de la reacción fue precipitado en 150 mL de acetona, seguidamente filtrado y secado a 60 °C. Por último para la preparación de quitosano cuaternizado entrecruzado con glutaraldehído (QCE) se añadió 4 g de QC en 100 mL de etanol y 1, 5 o 10 mL de GL, se mantuvo en agitación constante por 24 h a temperatura ambiente, el material obtenido se filtró y se secó a una temperatura de 60 °C.

Estudio Isoterma de la adsorción de ADN

Todos los ensayos de adsorción se llevaron a cabo a temperatura ambiente, las lecturas de concentración de ADN se determinaron en un equipo NanoDrop 2000; en cada caso se utilizó un determinado peso del adsorbente (3, 6 y 25 mg) y se puso en contacto con 200, 300 y 500 mL de solución de ADN a diferentes concentraciones. La adsorción de ADN se estudió en el rango de 5 a 400 ng/μL a un pH ≈ 7. Después de mantener en agitación a 350rpm por 30min, se centrifugo para después separar las dos fases. Se midió la concentración de ADN presente en la solución remanente.

Resultados y discusiones

Caracterización de los materiales

Análisis por DRX

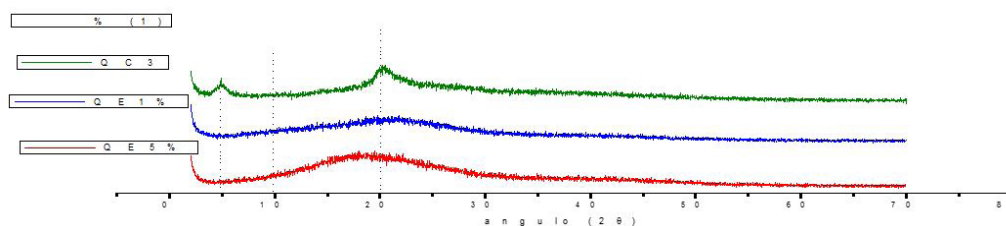


Fig.1. Patrones DRX de quitosano, QE1%, QE5% y QC

Los picos de difracción en el entorno de 9 a 10 y 19 a 20 (2θ) observadas en el Fig.1 son característicos del quitosano y corresponden a resultados publicados (Zhang, W., et al. 2011; Souza, B. W. S., et al. 2010). Al comparar los patrones de difracción entre QE1%, QE5% y quitosano se observa la desaparición de los picos característicos de quitosano mientras que aparece un nuevo pico ancho y muy intenso a 2θ=21. Esta diferencia corrobora la reacción de entrecruzamiento entre el quitosano y el GL (Tripathi, S., et al. 2009). Por otro lado al comparar el patrón de

difracción de QC y quitosano se observan dos picos 2θ = 5° y 20° donde el pico 2θ = 20°, presenta un ensanchamiento y ya no se observa el pico en 2θ = 9,5° pero si uno nuevo a 2θ = 5°. La interacción del grupo CTAG con el grupo amino del quitosano originaria una posible disminución del índice de cristalinidad genera una estructura más amorfa, y la presencia del nuevo pico 2θ = 5° en el QC puede ser una evidencia de la formación del grupo amino cuaternario (Tang, R., et al. 2016).

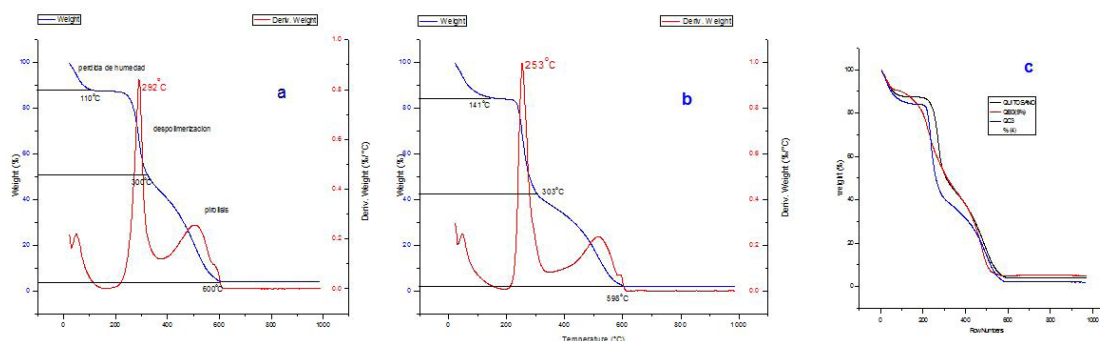


Fig.2 a) TGA y DTG de quitosano b) TGA y DTG QC c) TGA de comparación Quitosano, QC, QE.



Análisis TGA y DTG

La curva calorimétrica del quitosano (Fig. 2a) nos manifiesta tres eventos térmicos. El primer evento ocurre debido a la pérdida de humedad entre 60 y 110 °C, el segundo evento corresponde a la despolimerización en la que ocurre una máxima pérdida de masa la entre 220 y 300 °C, probablemente debido a la degradación de las cadenas principal del quitosano (ruptura de los enlaces C-O-C), además de la separación de grupos acetilo. El tercer evento llamado pirolisis, el cual se da por la descomposición del material orgánico final. También los termogramas TGA y DTG de quitosano y QC (Fig.2 a y b) nos muestran una diferencias en temperaturas a la máxima velocidad de

descomposición (T_{max}), esta temperatura es mayor para el quitosano en comparación con el QC, probablemente debido a que el quitosano presenta mayor índice de cristalinidad evidenciados en los difractogramas DRX y en el análisis calorimétricos diferencial de barrido (DTG). También podemos evidenciar que las curvas calorimétricas del quitosano, QE, y QC tienen en común la manifestación de tres eventos térmicos, sin embargo es el segundo el que muestra una diferencia en el valor de la T_{max} ; que se debe considerar en estos tres polímeros. La T_{max} para el quitosano es mayor en comparación con la del QC, este comportamiento lo atribuimos al grado de cristalinidad del quitosano mayor que del QC.

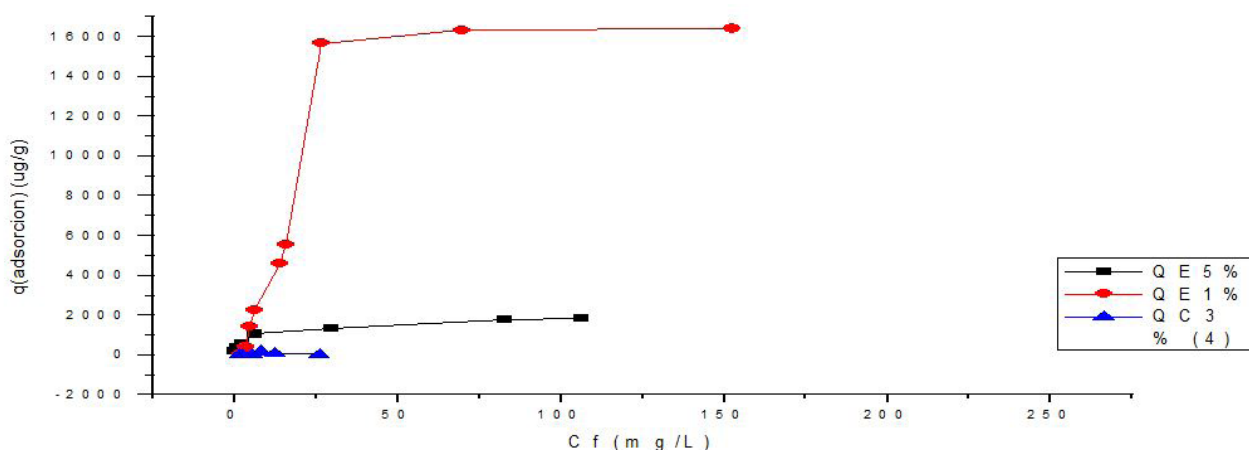


Fig. 3 Isotermas de adsorción Quitosano, QE1%, QE5% y QC

Isotermas de adsorción de ADN

La Fig.3 muestra las isotermas a temperatura ambiente y un pH ≈ 7 . Estos resultados muestran que fue el QE1% es el que presenta mayor capacidad de adsorción de ADN de toda la serie, con un valor máximo de $q = 15755.3 \mu\text{gADN/g}$ de micropartícula.

Conclusiones

Se prepararon diferentes tipos de quitosano modificados (QE1%, QE5%, QC y QCE) partiendo de quitosano comercial los cuales se caracterizaron dando resultados consistentes con la literatura. Las pruebas de adsorción nos demostraron que las micropartículas de QE1% adsorben el ADN en mayor cantidad.

Agradecimientos

INNOVATE PERU-118-PNICP-PIAP-2015.

Referencias

- García Cruz, D. M. (2009). Materiales macroporosos biodegradables basados en quitosano para la ingeniería tisular (Doctoral dissertation).
- Kumar, M. N. R. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and functional polymers*, 46(1), 1-27.
- Opanasopit, P., Petchsangsa, M., Rojanarata, T., Ngawhirunpat, T., Sajomsang, W., & Ruktanonchai, U. (2009). Methylated N-(4-N, N-dimethylaminobenzyl) chitosan as effective gene carriers: Effect of degree of substitution. *Carbohydrate Polymers*, 75(1), 143-149.
- Zhang, W., Sun, C., Zhao, Y., & Lu, X. (2011). One-pot synthesis and characterization of cross-linked quaternized chitosan microspheres as

protein adsorbent. *International journal of biological macromolecules*, 49(4), 688-692.

Souza, B. W. S., Cerqueira, M. A., Martins, J. T., Casariego, A., Teixeira, J. A., & Vicente, A. A. (2010). Influence of electric fields on the structure of chitosan edible coatings. *Food Hydrocolloids*, 24(4), 330-335.

Tripathi, S., Mehrotra, G. K., & Dutta, P. K. (2009). Physicochemical and bioactivity of cross-

linked chitosan-PVA film for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 45(4), 372-376.

Tang, R., Zhang, Y., Zhang, Y., & Yu, Z. (2016). Synthesis and characterization of chitosan based dye containing quaternary ammonium group. *Carbohydrate polymers*, 139, 191-196.

Planta piloto para producción de ácido poliláctico

Resumen

El Centro Nacional de Desarrollo Tecnológico y Asistencia Técnica a la Industria SENA ASTIN desarrolló una planta piloto para que los aprendices de programas relacionados estudien la producción de ácido poliláctico de alto peso molecular, mediante la polimerización por apertura de anillo y por policondensación por fusión, partiendo de ácido láctico. La planta piloto cuenta con sistemas de control de presión y temperatura operados desde un controlador lógico programable (PLC) o desde un computador para tener un adecuado control del proceso y para facilitar la función didáctica de la planta.

Palabras Claves: Polimerización por apertura de anillo, Policondensación por fusión, Oligomerización.

Fernando González¹
Lesly Johana Briceño Barona²

Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle - Colombia. e-mail: fergonsa22@gmail.com

Introducción

El ácido poliláctico (PLA) es un poliéster alifático termoplástico derivado de recursos renovables, biodegradable (Cai, Y., et al., 2013), cuya demanda ha aumentado ya que por sus propiedades lo hace muy apetecido para la elaboración de empaques que tengan un bajo impacto ambiental (Groot, W. J., & Borén, T. 2010). Otro uso importante ha sido el de hilos de sutura quirúrgicos, reconstrucción de tejidos y medicamentos de liberación controlada (Pinzón, J., et al., 2006), ya que es un compuesto biocompatible.

Ante la necesidad de que los aprendices del Centro conozcan los materiales que marcan tendencia en el sector de los plásticos, el Centro SENA ASTIN ha venido realizando un proyecto titulado “Desarrollo de Productos extruidos a partir de Biopolímero de Ácido Láctico” dentro del cual se diseñó y se construyó una planta piloto didáctica para la síntesis de Ácido Poliláctico, con la que se pretende no sólo que los aprendices se familiaricen con la tecnología de producción del polímero sino también, avanzar en la investigación alrededor del tema. El proyecto partió del diseño conceptual, siguió con el diseño básico y el diseño de detalle y por último se hizo la construcción y puesta a punto de la planta piloto, la cual cuenta con sistemas de control de presión y temperatura operados desde un PLC o desde un PC para tener un adecuado control del proceso y para facilitar la función didáctica de la planta.

El compuesto usado como materia prima principal es el ácido láctico, el cual se obtiene principalmente por producción biotecnológica. Del ácido láctico existen los isómeros D, L, el meso y el racémico (Groot, W. J., & Borén, T. 2010), se pretende trabajar con el isómero L ya que es el que genera un polímero (PLLA) de mejores propiedades mecánicas y térmicas.

Dentro del proceso denominado polimerización por apertura de anillo, los pasos para obtener Ácido Poliláctico a partir de Ácido Láctico son: Policondensación en el que se obtiene un polímero de bajo peso molecular (PM entre 500-1000 g/mol), polimerización por apertura de anillo en el que se obtiene un producto de mayor peso molecular, de 2×10^4 a 6.8×10^5 g/mol (Hyon, S. H., et al., 1997), por lo anterior, el ácido poliláctico de alto peso molecular es producido comercialmente por este proceso (Ristić, I. S., et al., 2011). El procedimiento descrito usa catalizadores de estaño ya que son los que mejores resultados han mostrado en cuanto a rendimiento y a baja toxicidad ((Correa, J.P., & Betancourt, J., 2010).

El proceso llamado policondensación por fusión usa catalizador de estaño con ácido p-toluensulfónico, el proceso se lleva a cabo en dos etapas: Oligomerización, en el que se obtiene ácido poliláctico de bajo peso molecular (Oligómero); Polimerización, en el que se obtiene ácido poliláctico de alto peso molecular usando $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y ácido p-Toluensulfónico, este sistema catalítico favorece la producción de ácido poliláctico de alto peso molecular a diferencia del uso de catalizadores de estaño solamente que favorecerían la producción de lacturo. (Moon, S. I., et al., 2000).

Parte Experimental

Materiales

Ácido láctico 86%, cloruro de estaño dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), acetato de etilo, ácido p-toluensulfónico ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$).

Métodos

Polimerización por apertura de anillo

La primera etapa del proceso consiste en la separación del agua que trae el ácido láctico usado como materia prima, para lo cual se hace una destilación azeotrópica usando Tolueno. Se deshidrató la materia prima mediante mantas

de calentamiento con agitación a las que se les acopló un sistema de control dirigido desde un PLC, usando sensores RTD; para el control del vacío se usaron válvulas de control proporcional marca Burocco tipo globo motorizada acopladas a sensores Pirani controladas igualmente desde el PLC.

Para el vacío requerido se usó una bomba marca ALCATEL 2005 C1 que puede generar una presión de vacío final de 7.5×10^{-3} torr, que se acopló a un tanque acumulador de vacío de acero inoxidable y cuyo funcionamiento se controló desde el PLC.

La segunda etapa es la reacción conocida como policondensación en la que se obtiene ácido poliláctico de bajo peso molecular mediante el calentamiento del ácido láctico a baja presión.

En la tercera etapa se produce el lacturo mediante la reacción del ácido poliláctico de bajo peso molecular obtenido en la etapa anterior usando cloruro de estaño di-hidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) al 1%. El lacturo se recogió en un sublimador de vidrio pyrex que se mantiene a 50°C mediante una resistencia eléctrica con su respectivo control de temperatura. El lacturo recogido se recrystalizó para purificarlo, disolviéndolo en acetato de etilo en una relación 1:1 (p/v), a una temperatura aproximada de 70°C , posteriormente se filtró la disolución de los cristales obtenidos en una manta de calentamiento tipo embudo para mantener el calor, luego se filtró al vacío y se eliminó la humedad en un horno.

La última etapa consiste en la producción de ácido poli-láctico de alto peso molecular mediante la reacción de apertura de anillo del lacturo producido en la etapa anterior usando octoato de estaño como catalizador en atmósfera de Nitrógeno.

Policondensación por fusión

Este proceso consta de dos etapas, la primera es llamada oligomerización en la que se formó ácido poliláctico de bajo peso molecular (oligómero) con una longitud de cadena de 8 a 10 unidades de monómero mediante aumento de temperatura y disminución de presión hasta valores del orden de 150°C y 30 torr. La segunda etapa es la polimerización en la que se obtuvo el PLA de alto peso molecular (10000 g/mol aproximadamente) a partir del oligómero obtenido en la etapa anterior y la adición de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y ácido p-Toluensulfónico en relación equimolar, en esta etapa la temperatura y la presión



alcanzaron valores del orden de 180 °C y 10 torr. Una vez obtenido el polímero final, se purificó con acetona y agua destilada para luego secar las muestras en un horno a 90°C por 24 horas para su posterior caracterización.

Caracterización

El peso molecular se determinó por titulación usando la norma ASTM 1630-90. La espectroscopia Raman se hizo con un equipo Thermo Scientific, Model: DXR smart raman, Láser: 633 nm, Rejilla: 600 líneas/mm, Tamaño del spot: aprox 2,5 micrómetros, Potencia del láser: 5 mW.

Resultados y discusión

El ácido poliláctico obtenido se caracterizó por espectroscopia Raman y el espectro obtenido fue el siguiente:

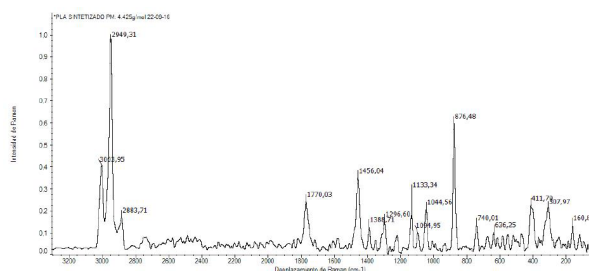


Figura 1. Espectro Raman de ácido poliláctico obtenido en proceso de policondensación por fusión.

En la Fig 1. Se puede observar los picos más significativos del PLA, de acuerdo a la literatura de alta intensidad en 2955 cm⁻¹ (νCH), 1760 cm⁻¹ (νC = O), 1452 cm⁻¹ (δCH₃), 1292 cm⁻¹ (δCH), y 873 cm⁻¹ (νC -Ca). Para este caso todos se encuentran en el rango de los picos significativos del polímero óptimo para este proyecto. Sin embargo puede que los picos se corrieran de longitud de onda por contener compuestos amorfos. El estiramiento del grupo C=O aparece en la banda 1760 cm⁻¹, es una banda amplia.

El mayor valor de peso molecular obtenido hasta el momento por el método de titulación referenciado (Norma ASTM 1630-90) es de 5.853 gr/mol y se obtuvo por el método de policondensación por fusión.

Conclusiones

Hasta el momento el método con el que se ha obtenido mayor valor de peso molecular ha sido el de policondensación por fusión sin embargo es necesario

profundizar en la síntesis ya que todavía no se ha llegado a la meta planteada de 10000 gr/mol.

Referencias

- Correa, J.P., & Betancourt, J., (2010). Trabajo de Grado, Escuela de Ingeniería. Universidad del Valle.
- Hyon, S. H., Jamshidi, K., & Ikada, Y. (1997). Synthesis of polylactides with different molecular weights. *Biomaterials*, 18(22), 1503-1508.
- Pinzón, J., Martínez, J., Espinosa, A., Pérez, A., & Narváez, P. (2006). Polimerización de ácido (DL) láctico mediante policondensación por fusión directa. Estudio cinético De la etapa de oligomerización. *Revista colombiana de química*, 35(2), 125-134.
- Groot, W. J., & Borén, T. (2010). Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 15(9), 970-984.
- Cai, Y., Lv, J., & Feng, J. (2013). Spectral characterization of four kinds of biodegradable plastics: poly (lactic acid), poly (butylenes adipate-co-terephthalate), poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly (butylenes succinate) with FTIR and raman spectroscopy. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(1), 108-114.
- Moon, S. I., Lee, C. W., Miyamoto, M., & Kimura, Y. (2000). Melt polycondensation of L-lactic acid with Sn (II) catalysts activated by various proton acids: A direct manufacturing route to high molecular weight Poly (L-lactic acid). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38(9), 1673-1679.
- Ristić, I. S., Tanasić, L., Nikolić, L. B., Cakić, S. M., Ilić, O. Z., Radičević, R. Ž., & Budinski-Simendić, J. K. (2011). The properties of poly (L-lactide) prepared by different synthesis procedure. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(2), 419-430.

Reutilización eficaz del material de desperdicio en el proceso de fabricación de amarres

Paola Plazas^{1*}
Carlos Polo^{2*}
Enrique Olmedo^{3*}

* Dexson Electric S.A.S, Calle 19 No. 70 -
41 Zona Industrial Montevideo, Bogotá,
Colombia. dexson@schneider-electric.
com

Resumen

En el presente trabajo se realizó una revisión de los aspectos que influyen en el aprovechamiento de residuos plásticos y teniendo en cuenta la ideología de la compañía, se da lugar al proyecto de reutilización de la colada de nylon en el proceso de fabricación de los amarres.

Utilizando como base científica el modelo inductivo, se pone en marcha el experimento en la planta Dexson con el fin de mitigar ocho tipos de desperdicios considerados por la compañía, como un factor crucial para brindar un producto que satisfaga las necesidades del cliente.

Desarrollado teniendo en cuenta las normas nacionales e internacionales para la comercialización del producto, brindando una alternativa para reducir costos y conservando la calidad total.

Palabras claves: Colada, residuos plásticos, inductivo, calidad.

Introducción

Lo que comúnmente se denomina como colada se le llama al material de desperdicio que sale del proceso de inyección para la fabricación de las diferentes referencias de amarres.

Es a partir de la necesidad de encontrar una alternativa sostenible para aprovechar este material que se inicia con la observación exhaustiva del proceso.

Analizando y registrando la resistencia de los amarres con la toma de muestras aleatorias y generando la hipótesis que soluciona el problema.

Impactando positivamente a la compañía Dexson en la reducción de ocho procesos generadores de desperdicios principales identificados (espera, sobreproducción, re trabajo, movimientos, Procesamiento, inventario, intelecto, transporte). Impactando los costos de manera positiva,



eliminando los excesos de stock innecesarios y mejorando los márgenes por la reutilización del material en lugar de comercializarlo.

Parte Experimental

Se incorpora la colada en conjunto con el material virgen al proceso de producción de amarres, tomando parcialmente 200 muestras de cada referencia de forma aleatoria durante 1 mes.

Posteriormente, se detecta el número de muestras defectuosas por millón de eventos, utilizando la metodología seis Sigma, para determinar el nivel de calidad de los amarres, haciendo uso de la colada.

Ec1. Niveles Six Sigma de acuerdo a los defectos obtenidos (Dominick, V. R. et al., 2000; Michael, G. L. 2005).

Z.bench	Sigma Capability	PPM Defective
1	2.5 σ	158,655
2	3.5 σ	22,750
3	4.5 σ	1,350
4	5.5 σ	32
4.5	6.0 σ	3.4

Resultados y discusiones

El resultado de la observación demuestra que los amarres mantienen los niveles de resistencia y que el nivel sigma alcanzado fue de 5, esto quiere decir que son aceptados máximo 233 defectos por 1.000.000 de piezas fabricadas, en otras palabras, significa que el porcentaje de eficiencia de calidad es 99,977%. Por lo tanto, la calidad del amarre con el uso de la colada permite su utilización en el proceso de producción de esta línea de producto.

Tabla 1. Resultados comparativos de fabricación de amarres con o sin scrap(colada)

Referencia	Defectos esperados (PPM)	Promedio	Desviación estándar	Nivel sigma
T8 sin scrap	2.70	78.4	6.3	6.0
T8 con scrap	148.1	66.0	4.4	5.1
T10 sin scrap	0	82.4	5.5	6.0
T10 con scrap	47.2	66.3	4.2	5.4

T12 con scrap	14.85	78.8	6.9	5.7
T12 con scrap	232.6	65.1	4.3	5.0
T14 sin scrap	0	84.1	4.9	6.0
T14con scrap	81.0	67.3	4.6	5.3

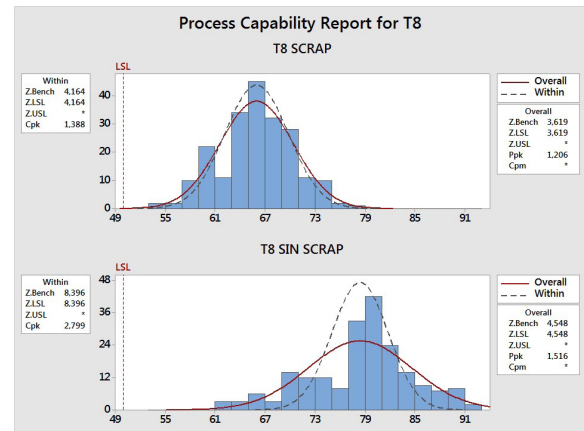


Figura 1. Capacidad del proceso para T8

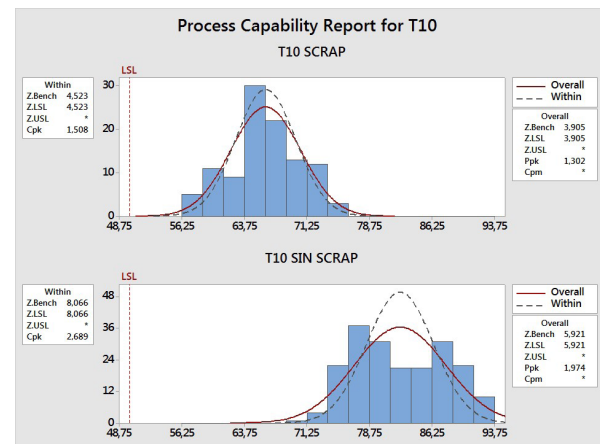


Figura 2. Capacidad del proceso para T10

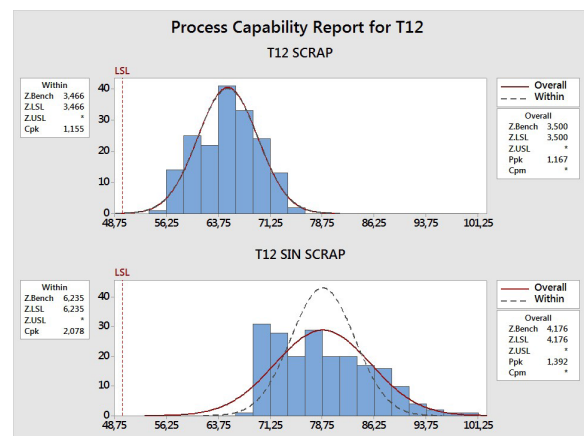


Figura 3. Capacidad del proceso para T12

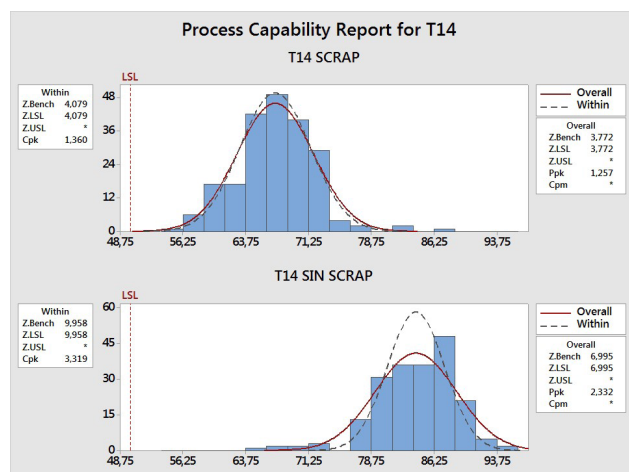


Figura 4. Capacidad del proceso para T14

Este cambio contribuye a la disminución de los diferentes desperdicios que afectan los procesos de la empresa, eliminando operaciones que no agregan valor al producto, reduciendo el inventario, eliminando tiempos de preparación, evitando movimientos innecesarios y haciendo el proceso más fácil.

Se genera adicionalmente un ahorro en materia prima significativo para la empresa y un mayor margen de esta familia de productos.

Tabla 2. Resultados de ahorro generado por referencia, según el costo unitario anterior y el nuevo costo unitario con uso de colada.

Referencia	% Colada	% Variación ahorro
3AMBLT6	12.7	-8.1
3AMNET6	13.1	-8.4
3AMBLT8	7.7	-5.7
3AMNET8	7.7	-5.7
3AMBLT10	7.2	-5.2
3AMNET10	7.2	-5.2
3AMBLT12	5.0	-3.6
3AMNET12	5.0	-3.6
3AMBLT14	7.3	-5.1
3AMNET14	7.4	-5.2
3AMBLT14HD	5.2	-3.6
3AMNET14HD	5.2	-3.7

Conclusiones

Se producen amarres con niveles de calidad óptimos luego de la utilización de la colada.

El uso de la colada genera un mayor margen para la compañía.

La empresa es más competitiva en el mercado Colombiano, gracias a este proyecto.

Se contribuye al reciclaje de desperdicios provenientes de materias primas contaminantes, como lo es el nylon.

Agradecimientos

Edgar Aroca Lider del área de inyección y Diana Miranda Downstream Planning Manager.

Referencias

Dominick, V. R., Donald, V. R., & Marlene, G. R. (2000). Injection molding handbook. Kluwer Academic Publishers, Boston, 110, 697.2. George, Michael, Lean Six Sigma Pocket 2005,137, 282.

Michael, G. L. (2005). The Lean Six Sigma Pocket Toolbook: A Quick Reference Guide to Nearly 100 Tools for Improving Process Quality, Speed, and Complexity.

Estudio de las propiedades termomecánica de compuestos PP con cargas minerales

Carolina Caicedo¹
 Carlos M. Gómez²
 Kelly T. Valencia²
 Angie Domínguez²
 Daren Arteaga²

¹ Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle – Colombia. Correo: ccaicedo60@misena.edu.co

Resumen

En este estudio se evaluó el efecto de cargas minerales como el CaCO_3 y talco en una matriz plástica (polipropileno) reprocesada mediante la técnica de inyección, y el uso del proceso de extrusión co-rotante para garantizar la óptima interacción entre los componentes. De esta forma, se logró determinar el índice de desempeño fisicomecánico de la serie de compuestos. Las generaciones mostraron aumento en el índice de desempeño en resistencia a la flexión del 18,18%, y tensión del PP1T 34,18%. Así mismo, se evaluaron las propiedades térmicas las cuales variaron entre 300-330 °C para compuestos y matriz de PP reprocesada.

Palabras claves: *cargas inorgánicas, reprocesamiento, inyección, propiedades fisicomecánicas, termoplástico.*

Introducción

El polipropileno (PP) tiene una buena capacidad de procesamiento que permite aceptar numerosos tipos de cargas naturales y sintéticas (Hoffman, J. 2002). La incorporación de cargas tales como arcilla, talco, carbonato de calcio, caolín y/o mica, en los termoplásticos es una práctica común para reducir costos de producción y para mejorar características intrínsecas del material tales como resistencia, estabilidad dimensional, cristalinidad, conductividad eléctrica y térmica, entre otras (Zhou, T. H. *et al.*, 2008). La adherencia interfacial entre la matriz y la carga es un factor crítico para lograr potenciar algunas de sus propiedades (Thio, Y. S. *et al.*, 2002). Aunque el PP se ha utilizado ampliamente en una variedad de aplicaciones por su excelente relación costo beneficio, se presenta limitado como un termoplástico de ingeniería debido a su baja resistencia al impacto aún más cuando se requiere utilizar como material post-industrial, es decir, que ha pasado por diferentes ciclos de proceso (Demjem, Z. *et al.*, 1998). Estudios previos, muestran que el polipropileno presenta ciertas ventajas como material reprocesado debido a que no disminuyen significativamente sus propiedades mecánicas, sin embargo, las propiedades térmicas son afectadas drásticamente de una generación a otra (Guerrica-Echavarría, G. *et al.*, 1998).

De tal forma, se requiere utilizar cargas inorgánicas como es el caso del talco y CaCO_3 que mejoren las propiedades de deflexión térmica (Xu, T. *et al.*, 2002).

Parte Experimental

Polipropileno Copolímero Random QR6701K de la marca Sabic en forma de gránulos, presenta un índice de fluidez de 10g/10min, CaCO_3 comercial, PPMA licocene de Clariant., CaCO_3 Impacar-24, CaCO_3 Aldrich, Talco impatal-45.

Ciclos de inyección, molienda y extrusión. El PP fue moldeado por inyección seis veces con una máquina inyectora DEMAG. Se utilizó un molino de cuchillas Retrogram Mould-tek a 1745 rpm para la obtención de gránulos, posteriormente, se utilizó la extrusora co-rotante de doble husillo con 20% de la carga mineral y 1.5% de PPMA como agente de acople y dispersión.

Termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Las propiedades térmicas se determinaron en un analizador termogravimétrico TGA/DSC 2 STAR System, Mettler Toledo. Las muestras (10 ± 0.5 mg). Temperatura entre 25 °C a 600 °C bajo atmósfera de nitrógeno ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$).

Propiedades Mecánicas. Las mediciones de las propiedades mecánicas de tracción se realizaron en una máquina universal GOODBRAND de acuerdo con la norma ASTM D638 utilizando una velocidad de ensayo de 100 mm/min empleando una celda de 5000 kgf. Los ensayos de flexión se realizaron en una máquina universal INSTRON 5500R de acuerdo con la norma ASTM D790-10 utilizando una velocidad de ensayo de 5 mm/min y celda de 50 kgf.

Fluidez. El índice de fluidez se determina para el material particulado de cada generación de PP usando el Plastómetro de extrusión ATLAS MFI a 230 °C, 2.16 kg.

Resultados y discusiones

Se observan cambios apreciables en el índice de fluidez entre compuestos de matriz PP y CaCO_3 (CC) con diferentes generaciones de PP como se muestra en la figura 1, asimismo, se observa la incidencia del tipo de carga sobre la primera generación. El talco representa mayor fluidez en el compuesto. Lo anterior, sugiere mantener condiciones de proceso.

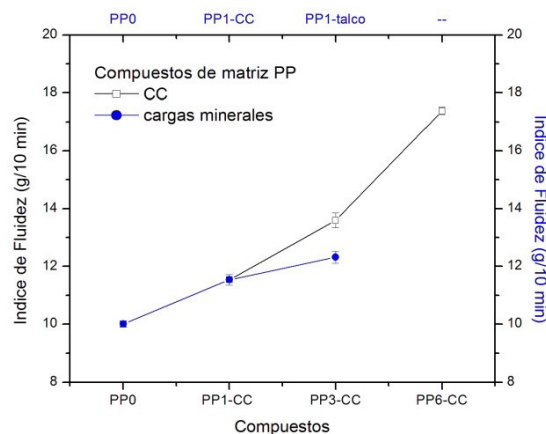


Figura 1. Índice de fluidez: X1) PPCC, X2) PPT.

Por otro lado, la temperatura de degradación disminuye a medida que aumentan las generaciones hasta en un 5,21%, pero con el uso de la carga mineral talco se observa un aumento del 2,37% y CaCO_3 2,02% (Tabla 1).

Tabla 1. Resultados térmicos de los compuestos

GENERACIONES	T ₁₀ [°C]	T _m [°C]
PP0	324,10	150,88
PP3	312,13	148,69
PP6	307,20	148,36
PP1T	331,78	150,16
PP6T	304,72	149,67
PP1CC	308,93	149,17
PP3CC	307,10	148,02
PP6CC	323,38	148,81
PP1CC-A	332,08	151,0

Las propiedades mecánicas la resistencia a la flexión del compuesto de PP1CC en la primera generación aumentan en un 18,18%, y el PP1T 34,18%. La resistencia a la tensión disminuye en 6,79% para PP1T y 4,43% en para PP1CC.

Conclusiones

El estudio realizado por reometría de torque proporcionó información relevante sobre las condiciones de procesabilidad y proporciones que requieren las diferentes mezclas de PP con carbonato de calcio y PP con talco. Adicionalmente, genera un criterio para las proporciones a utilizar de agente de acople debido a que disminuye en un 20% el torque. Por otro lado, los resultados térmicos encontrados oscilan entre 330-300 °C, mientras el



comportamiento mecánico muestra un mejor desempeño en los materiales que contienen la carga.

Agradecimientos: Este trabajo fue desarrollado gracias al apoyo del Centro Astin, SENA y GIDEMP, así como al departamento de Biotecnología del Tecnoparque Nodo Cali. C. C. agradece el soporte económico del contrato de financiamiento de recuperación contingente No. FP44842-259-2015, COLCIENCIAS-SENA.

Referencias

- Demjen, Z.; Pukanszky, B.; Nagy, J. (1998). Evaluation of Interfacial Interaction in Polypropylene/Surface Treated CaCO₃ Composites. *Composites A: Applied science and manufacturing*. 29, 3, 323-329.
- Guerrica-Echevarria, G.; Eguiazabal J. I.; Nazabal, J. (1998). Influence of Moulding Conditions and Talc Content on the Properties of Polypropylene Composites. *European Polymer Journal*. 34, 8, 1213-1219.
- Hoffman, J. Polyprpylene beginning to show signs of strength. (2002). *Chemical market Reporter*. 8.
- Thio, Y. S.; Argon, A. S.; Cohen, R. E.; Weinberg, M. (2002). Toughening of Isoactic Polypropylene with CaCO₃ Particles. *Polymer*. 43, 13, 3661-3674.
- Xu, T.; Lei, H.; Xie, C. S. (2002). Investigation of Impact Fracture Process with Particle-Filled Polymer Materials by Acoustic Emission. *Polymer Testing*. 21, 3, 319-324.
- Zhou, T. H.; Ruan, W. H.; Mai, Y. L.; Rong M. Z.; Zhang, M. Q. (2008). Performance Improvement of Nano-Silica/ Polypropylene Composites through In-Situ Cross-Linking Approach. *Composite Science and Technology*. 68, 14, 2858-2863.

Efecto del compatibilizante sobre las propiedades mecánicas de compuestos PP/fibra de cedro

Carolina Caicedo*
Aldo Vázquez Arce
Lina M. Crespo
Hever de la Cruz
Omar Hernán Ossa

* Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle – Colombia. *Correo: ccaicedo60@misena.edu.co

Resumen

Se evaluaron las propiedades térmicas y mecánicas de una nueva serie de Compuestos de Madera y Plástico (CMP) con 20% de fibra mediante la técnica inyección. La mezcla se realizó en una extrusora co-rotante en la cual se disminuyó en un 50% el tiempo de residencia de la fibra con respecto al polímero. Los productos finales presentaron una pérdida de ~3.4% asociada al segundo proceso térmico que sufrió el material. El análisis mecánico presentó un aumento en la resistencia a la tensión del 20.3% en el nuevo CMP, mientras que la resistencia a la flexión alcanzó un 46.2%. En el análisis micro-estructural de los productos finales se observó la incorporación de la fibra en la matriz mediante microscopía electrónica de barrido.

Palabras claves: Compuesto de madera y plástico, PPMA, inyección, propiedades mecánicas; análisis térmico.

Introducción

La obtención de materiales compuestos sugiere un desafío en el control de los parámetros asociados a los componentes como tamaño, contenido de fibra y agente de acople que mejore la adhesión superficial en la interface fibra-matriz (Kang, H. *et al.*, 2015; Kissel, W. J. *et al.*, 2003; Kuo, P. Y. *et al.*, 2009). La función de la interface fibra-matriz es un factor determinante porque a través de esta se transfiere la carga aplicada de la matriz a las fibras; esto constituye una relación directa entre el nivel de disipación de energía y la resistencia al impacto como resultado del refuerzo (Moritomi, S. *et al.*, 2010). No obstante, el proceso de homogeneización en los compuestos es de gran importancia debido a que los puntos de falla ocurren por los concentradores de esfuerzos, es decir, en regiones de aglomerados de fibra (Caicedo, C. *et al.*, 2015; Zhang, J. P. *et al.*, 2009). En este estudio, se presentan cinco nuevas mezclas de material compuesto de matriz termoplástica (PP) con material particulado de fibra de cedro al 20% y diferentes proporciones del agente compatibilizante PP-g-MA mediante inyección. El material fue mezclado inicialmente en una extrusora de doble husillo co-rotante



utilizando dos tolvas de alimentación en diferentes puntos del cilindro con el fin de disminuir el tiempo de residencia de la fibra durante el proceso. Se determinaron las propiedades térmicas del material extruido e inyectado. Finalmente, se lograron estudiar las propiedades mecánicas y micro-estructurales de la nueva serie de CMP.

Parte Experimental

Se utilizó polipropileno copolímero random (PP-R) 02R01CA-1 producido por Propilco con un índice de fluidez de 1.6 g/10 min, licocene PP-g-MA 7452 de Clariant, con un nivel de injerto de 7%, punto de fusión de 156 °C, densidad de 0.91 g/cm³ y alta cristalinidad. La fibra de madera de cedro utilizada es proveniente de Mokufun Co. Ltd., Japón, con un tamaño de partículas entre 70 – 120 µm acorde a la norma ASTM C136-05.

Los materiales se mezclaron en una extrusora doble-husillo Modelo Haake Rheomex OS ptw en configuración paralelos co-rotantes. El perfil de temperaturas con aumento gradual de 5 °C desde 155 °C hasta 200 °C en el final de los tornillos, dividido en 10 zonas del cilindro, cada zona cubriendo una longitud de 4D. Los sistemas de alimentación fueron ubicados sobre el cilindro en la posición 4D para el polímero y posición 24D para la fibra. A continuación se presenta una imagen (Figura 1) fidedigna del proceso de extrusión:

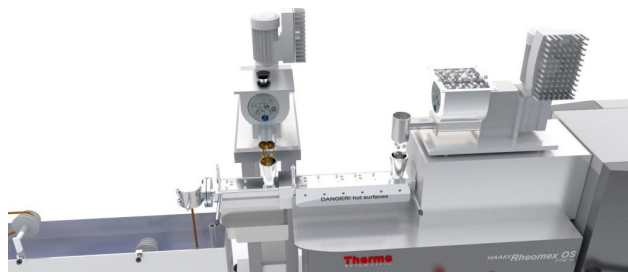


Figura 1. Foto del proceso de extrusión utilizado.

El CMP fue moldeado por inyección en una máquina inyectora DEMAG de 150 ton. El perfil de temperatura fue de 190 °C - 195 °C - 195 °C y 200 °C para la boquilla.

Resultados y discusiones

Caracterización

Las propiedades térmicas se determinaron en un analizador termogravimétrico TGA/DSC 2 STAR System,

Mettler Toledo. Rango de temperatura entre 25 °C a ~300 °C bajo atmosfera de nitrógeno (50 cm³/min).

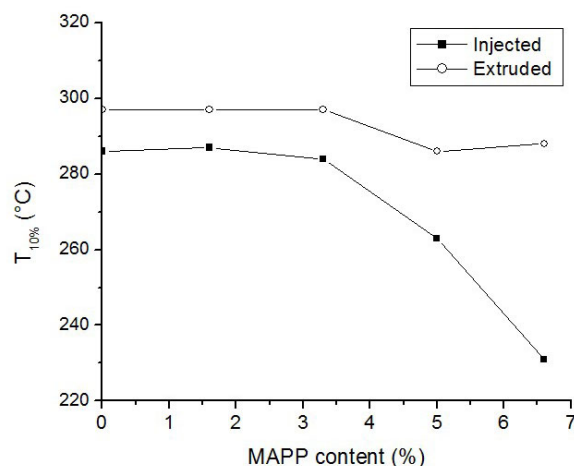


Figura 2. Índice de desempeño térmico de los CMP.

Los resultados de los análisis termogravimétricos obtenidos de los productos extruidos de CMP presentaron una temperatura de degradación con valores intermedios de T₁₀ ~295 °C respecto a los componentes de partida (Fibra, PP). Los productos finales presentaron una pérdida de ~3.4% asociada al segundo proceso térmico que sufrió el material.

Las mediciones de las propiedades mecánicas de tensión se realizaron en una máquina universal Goodbrand con una velocidad de ensayo de 500 mm/min y una celda de carga de 500 kgf. Se determinaron los valores de alargamiento (por extensión de las mordazas) a la rotura y resistencia a la tensión. Los ensayos de flexión se realizaron 10 con una velocidad de ensayo de 5 mm/min y una celda de 50 kgf.

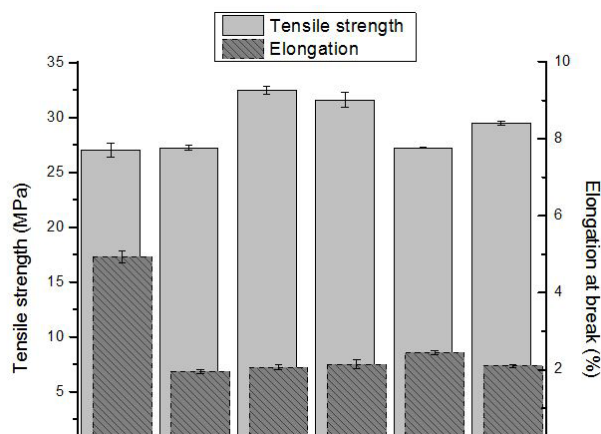


Figura 3. Comportamiento mecánico de tensión del CMP.

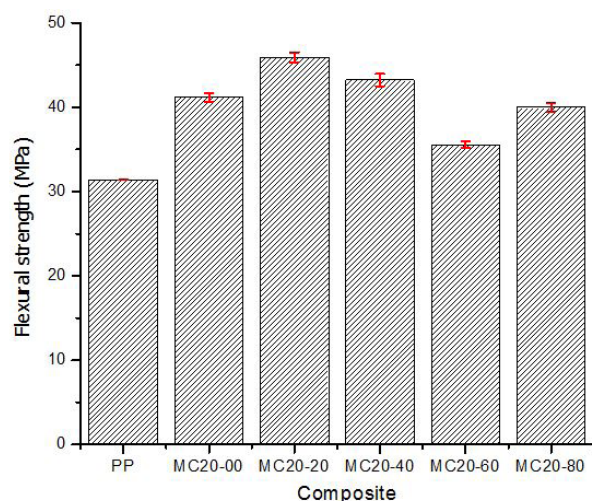


Figura 4. Comportamiento mecánico de flexión del CMP.

El análisis mecánico presentó un aumento en la resistencia a la tensión del 20.3% en el nuevo CMP.

Mientras que la resistencia a la flexión alcanzó un 46.2%.

Conclusiones

El MC20-00 no representa desventaja termomecánica frente al PP-R. De acuerdo con lo anterior, se puede considerar como relleno la adición de material particulado de fibra de cedro. Los CMP desarrollados con valores superiores a 5% p/p de PPMA tienen una mayor afinidad por el agua (hidrófilos) debido a que el remanente de PP-g-MA en la matriz puede inundar la superficie de la madera generando compuestos con características térmicas y mecánicas inferiores.

Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado gracias al apoyo del Centro Astin, SENA y GIDEMP, así como al departamento de Biotecnología del Tecnoparque Nodo Cali. C. C. agradece el soporte económico del contrato de financiamiento de recuperación contingente No. FP44842-259-2015, COLCIENCIAS-SENA.

Referencias

- Caicedo, C.; Vázquez-Arce A.; Crespo L. M.; De la Cruz, H.; Ossa, O. H. (2015). Material compuesto de matriz polipropileno y fibra de cedro: influencia del compatibilizante PP-g-MA. *Informador técnico*. 79(2): 118-126.
- Kang, H.; Lu, X.; Xu, Y. (2015). *Polymer Testing* 43: 173-181
- Kissel, W. J.; Han, J. H.; Meyer, J. A. (2003). *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, second ed., Taylor and Francis, N. Y,
- Kuo, P. Y.; Wang, S. Y.; Chen, J. H.; Hsueh, H. C.; Tsai, M. J. (2009). *Materials and Design*. 30: 3489-3496
- Moritomi, S.; Watanabe, T.; Kanzaki, S. (2010). Polypropylene compounds for automotive applications. *Sumitomo Kagaku* 1: 1.
- Zhang, J.; Park, C. B.; Rizvi, G. M.; Huang, H.; Guo, Q. (2009). Investigation on the uniformity of high-density polyethylene/wood fiber composites in a twin-screw extruder. *J. Appl. Polym. Sci.* 113(4): 2081-2089.

Evaluación de las propiedades físicas de un compuesto vulcanizado de caucho natural en cauchos industriales especiales s.a.s. para su empleo como soporte en la industria automotriz

Jorge Iván Chávez Mejía¹
Edward Ramírez Caicedo¹
Edwin Flórez López¹
Carlos David Grande T²

¹ Universidad Santiago de Cali, calle 5 # 62-00, Cali, Colombia. jorge.chavez00@usc.edu.co

² Universidad de San Buenaventura, Avenida 10 de mayo, la umbria, Vía a Pance. Cali, Colombia.

Resumen

Este trabajo de investigación llevó a cabo la evaluación de las propiedades físicas de un compuesto vulcanizado de caucho natural con aplicación en un soporte automotor. Se diseñaron cuatro compuestos de caucho natural empleando como principal ingrediente reforzante, el negro de humo y la sílica en calidad de mejoradores de las propiedades físicas en los cauchos. Se realizaron ensayos de resistencia al desgarro, deformación permanente por compresión y dureza. Los valores obtenidos fueron justificados de acuerdo al tipo y concentración de carga reforzante dentro de la matriz de caucho y se confrontaron de acuerdo a la norma ASTM D 2000.

Palabras claves: *Caucho natural, elastómeros, propiedades físicas.*

Introducción

Los productos vulcanizados a base de caucho natural (CN) poseen buena resistencia mecánica y se caracterizan por una excelente elasticidad o capacidad para regresar a su forma original. El CN es el material con más frecuencia utilizado en el diseño de soportes elastoméricos debido a una alta resistencia a la fatiga, resistencia al corrimiento o fluencia lenta y resistencia al desgarro, convirtiéndose en un material ideal para muelles de goma y soportes antivibratorios (De silva, C. W. 2005).

El CN tiene una importante aplicación en la industria automotriz, en lo que respecta a suprimir las vibraciones en un automóvil. Los soportes amortiguadores que se encuentran sujetos a cargas cíclicas durante su servicio, están relacionados con la fractura y la compresión de la pieza de caucho (Schaefer, R. J. 2002).

Un delicado diseño para la formulación de un compuesto de CN es necesario para la obtención de las

mejores propiedades finales de un artículo de caucho. El empleo de cargas reforzantes dentro de la formulación como el negro de humo (NH), mejoran la resistencia al desgarrar, la deformación permanente por compresión (DPC) y aumentan la dureza del compuesto de caucho (Billmeyer, F. W. 2004; Muter, M. A. y Mugar, Q. K. 2014). Por lo tanto, este estudio se basa en la evaluación de la dureza, la resistencia al desgarrar y la DPC de un compuesto de caucho vulcanizado para su empleo en un soporte automotor.

Parte Experimental

Se diseñaron cuatro compuestos de CN (Tabla 1). Los ensayos de las propiedades físicas evaluadas fueron con base a las normas ASTM. Para el análisis de dureza se empleó un durómetro Tipo I según ASTM D-2240. El ensayo de DPC fue realizado en un dispositivo de compresión de acuerdo a la ASTM D-395. El ensayo de resistencia al desgarrar fue efectuado en un tensiómetro Testometric M350-5kN con método de acuerdo a ASTM D-624.

Tabla 1. Formulaciones de los compuestos de CN.

Ingredientes	Mezclas en partes por cien de caucho (ppcc)			
	M09	M12	M13	M15
Caucho Natural	100.0	100.0	100.0	100.0
Negro de humo HAF	75.0	50.0	75.0	50.0
Sílica precipitada	–	30.0	–	30.0
Aceite Nafténico	–	5.0	–	5.0
Oxido de Zinc	5.0	5.0	5.0	5.0
Ácido Esteárico	1.0	1.0	1.0	1.0
Coagente	–	2.0	–	2.0
Neutralizante	–	2.0	–	2.0
Antidegradantes	3.5	3.5	3.5	3.5
Ayuda de proceso	2.0	2.0	3.5	3.5
Acelerantes	1-4	1-4	1-4	1-4
Azufre	2.0	2.0	2.0	2.0

Resultados y discusiones

Los resultados de las propiedades evaluadas se ilustran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados obtenidos de las propiedades físicas evaluadas.

Ensayo de Dureza - ASTM D 2240			
Compuesto	Valor Obte- nido, Shore A	Desviación Estándar	*Valor Requeri- do, Shore A
M09	70	0	75 ± 5
M12	80	0	
M13	75	0	
M15	77	0	
Ensayo de Deformación Permanente por Compresión, Método de Ensayo D 395, Método B, 22 h a 70 °C – ASTM D 395			
Compuesto	Valor Obte- nido, %	Desviación Estándar	Valor Requerido, máx. % (ASTM D 2000)
M09	20,78	± 0,36	25
M12	29,46	± 0,17	
M13	24,11	± 0,50	
M15	26,87	± 0,45	
Ensayo de Resistencia al Desgarro, Método A, Dado C - ASTM D 624			
Compuesto	Valor Obte- nido, kN/m	Desviación Estándar	Valor Requerido, kN/m (ASTM D 2000)
M09	122,85	± 6,22	22 - 26
M12	109,47	± 6,80	
M13	143,05	± 6,09	
M15	95,55	± 1,54	

* Valor solicitado por la industria automotriz.

Los resultados obtenidos fueron confrontados con la designación ASTM D 2000 titulada como Sistema de Clasificación Estándar para Productos de Caucho en Aplicaciones Automotrices.

El valor de ensayo de dureza obtenido se encontró en el rango solicitado por la industria automotriz.

En los valores de DPC obtenidos, los compuestos M09 y M13 cumplieron con lo solicitado por la ASTM D 2000 generando un valor de 20,78 % y 24,11 % respectivamente. Estos resultados se encuentran relacionados con el tipo y cantidad de carga empleada en la formulación. También las características de las partículas deben ser tenidas en cuenta al momento del diseño de un compuesto de caucho. En los compuestos que contenían sólo NH mostraron valores de DPC cumpliendo con la normatividad, mientras que los que estaban formulados con NH y sílica arrojaron porcentajes de DPC superiores, lo cual no es recomendable para esta propiedad.



Los ensayos de desgarro evaluados para todos los compuestos superaron lo establecido por la norma ASTM D 2000.

Conclusiones

Las cargas empleadas como el NH y la sílica para el desarrollo de los compuestos de CN, proporcionan importantes características de procesamiento y propiedades físicas al producto final. Aunque los valores de dureza y resistencia al desgarro cumplieron de acuerdo a la ASTM D 2000 para todos los compuestos, el valor de DPC fue la propiedad limitante la cual le dio aprobación a los compuestos M09 y M13 para la aplicación en soportes automotrices.

Los estudios obtenidos de los compuestos M09 y M13 proporcionan información importante para la optimización de las propiedades de los compuestos de CN con aplicación en soportes de caucho para la industria automotriz.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Santiago de Cali, y a la empresa Cauchos Industriales Especiales S.A.S. por el apoyo económico, técnico y tecnológico en el desarrollo de las formulaciones y ensayos.

Referencias

- Billmeyer, F. W. (2004). *Ciencia de los polímeros*. España: Editorial Reverté.
- De silva, C. W. (Ed.). (2005). *Vibration and shock handbook*. USA: Taylor & Francis Group.
- Muter, M. A. y Mugar, Q. K. (2014). The study of the development of Natural Rubber blends using different types of polymers and fillers on the mechanical and chemical properties of the vulcanizates. *Journal of Natural Sciences Research, volumen* (4), 60-73.
- Schaefer, R. J. (2002). Mechanical Properties of Rubber. En C. M. Harris & A. G. Piersol. (Eds.), *Harris' Shock and Vibration Handbook* (pp. 33.1-33.18). U.S.A.: McGRAW-HILL.

Desarrollo de un Almidón Termoplástico (ATP) mediante Extrusión Reactiva para Fabricación de Empaques

Omar Hernan Ossa*
Carolina Caicedo
Italo Charry
Hevert de la Cruz
Lina M. Crespo
Fernando Luna

* Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle – Colombia. *Correo: omar.ossa@sena.edu.co

Resumen

En el siguiente estudio se evaluaron las propiedades térmicas y reológicas del almidón de papa y glicerol como agente plastificante, en diferentes concentraciones mediante el proceso de extrusión reactiva. Para determinar las condiciones ideales del material termoplástico para la elaboración de empaques se utilizaron técnicas de caracterización como: calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico, determinación de humedad y análisis por reometría de torque. Los resultados mostraron una óptima interacción entre los componentes para las mezclas 70:30 y 65:35. Asimismo, se proponen condiciones para el proceso de extrusión (perfil de temperaturas de 95 °C hasta 140 °C, velocidad de trabajo 50 rpm hasta 150 rpm en husillos).

Palabras claves: Plastificante, Reometría, Análisis térmico, Almidón de papa.

Introducción

En los últimos años, los polímeros biodegradables han surgido como una gran alternativa al uso de materiales derivados del petróleo (Akrami, M. *et al.*, 2016). Buscando otras alternativas para disminuir la contaminación, por ejemplo, la que se presenta debido a la utilización de los empaques y bolsas plásticas. Para este asunto el gobierno colombiano creó una ley y se ha ideado una campaña para fomentar la cultura de no utilizar este tipo de recipientes, y cambiarlos por empaques de corta duración. Una alternativa para esto sería sustituir estos empaques por materiales de origen biodegradable, obtenido por diferentes fuentes. Actualmente existen materiales poliméricos mejorados con biopolímeros obtenidos a partir de almidones, el almidón es un polímero natural que ofrece varias ventajas para la sustitución de polímeros sintéticos debido a su bajo costo y disponibilidad (Mendes, J.F. *et al.*, 2016), pero estos productos aún presentan falencias en su proceso de producción en especial problemas debidos a la humedad. La extrusión reactiva utiliza extrusores de doble husillo



generalmente para hacer procesos de modificación de almidones y obtención de almidones termoplásticos como alternativa sostenible para la elaboración de empaques de corta duración, por otra parte, la extrusión reactiva presenta algunas ventajas como: Mayor eficiencia en su procesamiento y genera menor número de aguas residuales contaminantes (Qiao, D. *et al.*, 2012).

Parte Experimental

Materiales

Almidón de papa, proveniente de una industria alimenticia, de una fuente local. Glicerina CAS grado analítico MH laboratorios.

Caracterización y análisis: Análisis Termo gravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido

Este análisis se realizó en un equipo METTLER TOLEDO TGA/DSC 1, modelo STAR System. En presencia de una atmosfera de nitrógeno para un rango de temperatura desde la temperatura ambiente hasta 500 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Análisis por reometría de torque

Este proceso se realizó en un equipo HAAKE modelo Rheomix OS. Con los siguientes parámetros de trabajo: Volumen de llenado 70% de la cámara de 120 cm³. Temperatura de trabajo 140 °C, velocidad de rotación 40 rpm, tiempo de ensayo 6 min.

Resultados y discusiones

Análisis Térmico

El material, se dispuso en dos grupos para su análisis. El primer grupo tuvo un proceso de pre acondicionamiento en un horno de calentamiento durante 72 h, a una temperatura de 50 °C, y una humedad relativa de 60%. Mientras al segundo no le realizó se ningún tratamiento.

Cada grupo se dividió en cinco diferentes tipos de mezclas entre almidón y plastificante: 60/40, 65/35, 70/30, 75/25 y 80/20. Por último, ambos grupos pasaron al reómetro para su procesamiento. Todas las mezclas fueron elaboradas a partir de almidón de papa procedente de la industria alimenticia y glicerol grado analítico. El comportamiento térmico en el material tratado mostró una óptima interacción entre los componentes con proporción 65:35 y 70:30 como se observa en la figura 1.

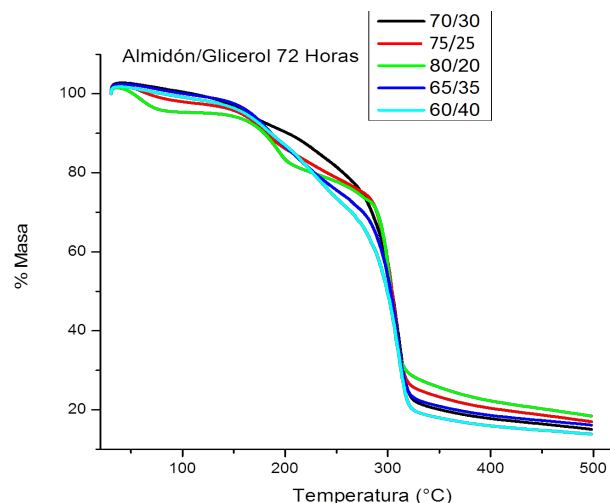


Figura 1. Termograma de las mezclas de almidón-glicerol con tratamiento de 72 h.

Mientras el material sin previo tratamiento (Figura 2) no presenta variación significativa en las temperaturas de degradación respecto al material que con 72 h de acondicionamiento.

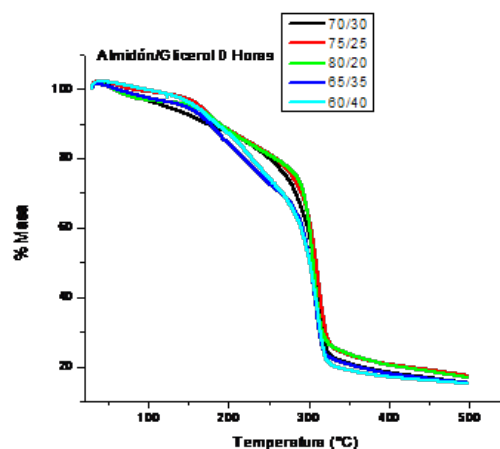


Figura 2. Termograma de las mezclas de almidón-glicerol sin tratamiento.

Análisis por reometría de torque

Este proporcionó las condiciones óptimas de mezcla que favorecen el proceso de extrusión. En este punto se observó que en las muestras sin tratamiento previo a medida que se reduce el nivel de glicerol se aumenta el torque medio, el torque máximo de procesamiento y el tiempo. Este valor máximo se alcanza cuando ocurre interacción entre el almidón y el plastificante. Es decir, que la velocidad de reacción es mayor, aumentando la cantidad de plastificante.

Tabla 1. Resultados de las reometrías en las pruebas de campo

Muestra	Preparación	Torque máx. (Nm)	Tiempo T _{máx.} (min)	Torque medio (Nm)
5 (40/60)	0 h	4,2	1,20	2,33
4 (35/65)	0 h	6,4	1,63	3,42
1 (30/70)	0 h	14,0	2,43	9,15
2 (25/75)	0 h	17,0	2,80	11,66
3 (20/80)	0 h	26,0	3,65	12,3
5 (40/60)	72 h	4,2	1,58	2,17
4 (35/65)	72 h	6,1	2,0	3,24
1 (30/70)	72 h	9,5	2,50	5,73
2 (25/75)	72 h	18	3,85	9,46
3 (20/80)	72 h	1,4	1,0	0,66

Conclusiones

La combinación de almidón y plastificante (glicerol) ocurre a una concentración de 70/30, como se observa en los análisis térmicos. Los cuales muestran con claridad una mejor interacción de la mezcla generando un solo compuesto (ATP) y no la mezcla de dos componentes.

Por otro lado, en los resultados reológicos se observó que a medida que se incrementa la velocidad de trabajo se reduce la variabilidad del torque, se recomienda operar el sistema doble husillo a la mayor velocidad posible, de tal manera que el torque se mantenga estable. Los valores propuestos son: perfil de temperaturas de 95 °C hasta 140 °C, velocidad de trabajo 50 rpm hasta 150 rpm en husillos, velocidad de alimentador doble tornillo hasta 12%, velocidad de alimentación glicerol hasta 10 ml/min (bomba de química).

Referencias

- Akrami, M., Ghasemi, I., Azizi, H., Karrabi, M., & Seyedabadi, M. (2016). *Carbohydrate Polymers*, 144, 254-262.
- Mendes, J. F., Paschoalin, R. T., Carmona, V. B., Neto, A. R. S., Marques, A. C. P., Marconcini, J. M., & Oliveira, J. E. (2016). *Carbohydrate Polymers*, 137, 452-458.
- Qiao, D., Zou, W., Liu, X., Yu, L., Chen, L., Liu, H., & Zhang, N. (2012). *Starch-Stärke*, 64(10), 821-825.

Evaluación de las propiedades Fisicoquímicas de la uchuva (PHYSALIS PERUVIANA) con recubrimiento aplicado por el método de aspersión

Jaqueline García Celis^{1*}
 Yesenia Vásquez Guevara²
 Angie Dayana Córdoba²
 Daniela Bustos Pizarro²
 Ana Cristina Muñoz Rodas²
 Yenifer Ramírez Millán²

^{1*} Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle – Colombia. Correo: jrgarcia75@misena.edu.co.

² Semilleros de Investigación, Centro de Asistencia Técnica a la Industria - ASTIN, SENA. Complejo Salomía, Calle 52 N° 2 Bis - 15, Cali, Colombia.

Resumen

Se estudia el efecto de la aplicación de quitosano y gel de aloe vera en proporciones 80:20 como recubrimiento comestible en el fruto de la uchuva (*Physalis peruviana*), para ello, se lleva a cabo la parte experimental donde se aplica el recubrimiento por aspersión y mediante un seguimiento durante 28 días, se identifican comportamientos como: caída del 12% en la acidez titulable para el fruto recubierto vs a la muestra control con una caída del 32 %; mientras que el pH reporto un incremento del 4% para los frutos recubiertos y del 5% para la muestra control; en la pérdida de peso la variación es del 27% para la muestra con recubrimiento y del 29% sin recubrimiento. El uso del método de aspersión para la aplicación permite que el secado del recubrimiento sobre la superficie se dé a condiciones ambientales y con los resultados obtenidos se observa que el recubrimiento aporta a la conservación de las propiedades del fruto.

Palabras claves: Conservación, respiración, acidez, carotenoides.

Introducción

El uso de recubrimientos comestibles es una de las alternativas dentro de las tecnologías actuales que permiten extender la vida útil de los alimentos frescos. La tendencia para la obtención de recubrimientos comestibles es la utilización de polisacáridos de origen natural como el Quitosano y el Aloe Vera que se caracterizan por su facilidad para formar películas, además de sus propiedades antimicrobianas y anti-fúngicas (Khoshgozaran-Abras, *et al.*, 2012). Adicionalmente, diversos estudios previos han demostrado que estos recubrimientos ayudan a prevenir la pérdida de humedad y firmeza, reducir a tasa respiratoria y tener control en el desarrollo de la maduración, retrasar

el pardeamiento oxidativo y reducir la proliferación de microorganismos en frutas y hortalizas (Kaviani, M. *et al.*, 2015).

Este tipo de materiales actúan como capa protectora en la superficie del alimento dado que reducen la pérdida de agua y permiten el control respiratorio, retrasan el envejecimiento y mejoran la calidad y valor comercial de los mismos, manteniendo sus atributos de calidad y valor nutritivo (Fernández-Valdés, *et al.*, 2015).

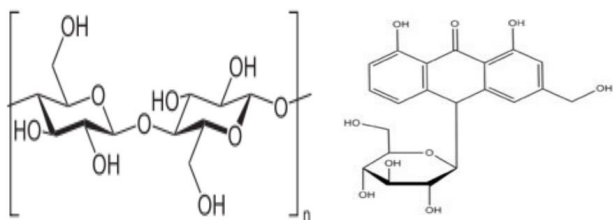


Fig. 1 Estructura quitosano (der.) y aloe vera (izq.)

Parte Experimental

Se utilizaron uchuvas (*physalis peruviana*) provenientes de cultivos de la zona de Silvia (Cauca, Colombia), entregadas con su capacho, directamente por indígenas de la zona. Se seleccionaron por tamaños de 1 cm aproximadamente. Las muestras seleccionadas fueron desinfectadas con hipoclorito de sodio al 1% y se procedió a hacer la aplicación del recubrimiento, por medio de aspersión usando un compresor industrial. El recubrimiento fue preparado con una mezcla de Aloe Vera previamente extraída y estabilizada y Quitosano disuelto en Vinagre al 1%, en una relación 20:80, respectivamente. Durante el proceso experimental, los frutos fueron evaluados en una primera corrida durante 28 días, realizando un control cada 7 días, es decir, en los tiempos 0, 7, 14, 21 y 28 en las propiedades mencionadas anteriormente.

La acidez total titulable se realiza mediante la metodología de titulación con NaOH al 0,1 M, para la determinación del pH se utiliza un pH-metro marca HANNA 5522 y la pérdida de peso se realiza mediante una balanza analítica marca Precisa XB220A.

Resultados y discusiones

Con los resultados hasta el día 28 de seguimiento, se han identificado los siguientes comportamientos: la

acidez titulable presenta una caída del 32% en los frutos sin recubrimiento, mientras que en los que tienen el recubrimiento solo es del 12%, lo que está de acuerdo con lo expuesto por Fischer & Martinez (1999), debido que la disminución de los ácidos indica que se están utilizando como sustrato de respiración, esto quiere decir que el recubrimiento ha ayudado a disminuir la tasa de respiración y por tanto ha retrasado el proceso de maduración. Así mismo el pH presenta un incremento del 5% en los frutos sin recubrimiento y 4% en los que tienen el recubrimiento, dado que la relación porcentual no se mantiene vs el resultado de la acidez es una variable que debe ser nuevamente evaluada. Respecto a la pérdida de peso, al día 28 no se detecta diferencia apreciable entre los frutos con recubrimiento y los sin recubrimiento, siendo del 27% con recubrimiento y del 29% sin recubrimiento.

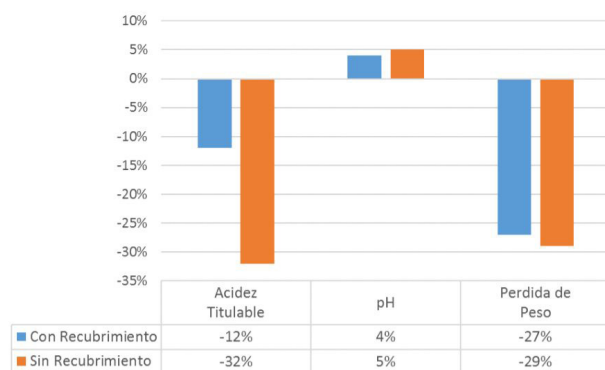


Gráfico 1. % Incremento o Disminución de Acidez, pH y Peso

Conclusiones

La aplicación de recubrimientos por el método de aspersión favorece a la uniformidad del recubrimiento, así como la disminución en el tiempo de secado.

El recubrimiento aporta propiedades de barrera, lo que se puede observar con el comportamiento obtenido en la evaluación de acidez, la cual presenta una menor caída en los frutos con recubrimiento vs los frutos sin recubrimiento, esto muestra claramente una reducción de la tasa de respiración.

Es necesario realizar una nueva evaluación de la variable de pH el cual debió haber mantenido la relación porcentual de aumento respecto a la acidez.

En posterior estudio se incluirán variables como contenido de sólidos solubles y contenido de carotenoides, variables que también permiten evaluar la madurez del fruto.



Agradecimientos

Se confiere un agradecimiento especial al Ing. Marcelo Alexander Guancha, a la Dra. Carolina Caicedo por las orientaciones y aportes que ha dado para el desarrollo de esta investigación, así como al Dr. Fernando Luna e Ing. Cesar Amaya por la gestión de recursos y espacios para su ejecución.

Referencias

Fernández Valdés, D., Bautista Baños, S., Fernández Valdés, D., Ocampo Ramírez, A., García Pereira, A., & Falcón Rodríguez, A. (2015). Películas y recubrimientos comestibles : una alternativa favorable en la conservación poscosecha de frutas y hortalizas. *Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias*, 24, 52-57.

Fischer, G., & Martinez, O. (1999). Calidad y madurez de la uchuva (*Physalis peruviana* L.) en relación con la coloración del fruto. *Agronomía Colombiana*, 16, 35 - 39.

Kaviani, M., Shariati, M. A., Joshevska, E., Tomovska, J., & Vanaei, M. (2015). Effects of Chitosan and Aloe Vera Gel Coating on Quality Characters of Pistachio. *Journal of Nutritional Health & Food Engineering*, 2, 1-4.

Khoshgozaran-Abras, S., Azizi, M. H., Hamidy, Z., & Bagheripoor-Fallah, N. (2012). Mechanical, physicochemical and color properties of chitosan based-films as a function of Aloe vera gel incorporation. *Carbohydrate Polymers*, 87, 2058-2062.

Películas de Quitosano con Cu(II), Co(II), Mn(II) y Ag(I) como potenciales Agentes Antimicrobianos

Esteban García¹
Yeraldín Serna¹
Didier Gómez¹
Melisa Suárez¹
Carolina Caicedo²
Yenny Avila^{1*}

¹ Universidad Tecnológica de Pereira,
Programa de Química Industrial. GI-
QCOAMMSB, Álamos, La Julita, Pereira,
Colombia. www.utp.edu.co.

² Centro Nacional de Asistencia Técnica a la
Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación
en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No.
2 Bis -15 Cali, Valle – Colombia.

* Correo: yennypatricia.avila@utp.edu.co

Resumen

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo el desarrollo de películas de quitosano de bajo y mediano peso molecular embebida en una matriz de alcohol polivinílico y enriquecida con metales de cobre(II), cobalto(II), manganeso(II) y plata(I). Las condiciones adecuadas de electrohilado que permitieron la estructuración de las membranas fueron las siguientes: DC 11 cm, VB 0,01 mL/hr, V 16 Kv, T 70 min y 16 % de PVA. Posteriormente, la evaluación de la actividad microbiológica utilizando la técnica de impregnación de discos, con sustrato de aluminio sobre agar Muller- Hilton y las bacterias *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*, con control hipoclorito de sodio; permitieron encontrar actividad bactericida asociada únicamente a la matriz de quitosano con PVA al 16%, no es significativo el aporte del metal a la actividad biológica a una concentración de 0.02 %.

Palabras claves: Actividad antimicrobiana, centros metálicos, polímeros, quitosano.

Introducción

El quitosano (Q) se ha utilizado como agente antimicrobiano de manera satisfactoria sobre: *Botritis cinerea*, *Fusarium oxysporum*, *Drechtera sorokiana*, *Micronectriella nivallis*, *Piricularia orizae*, *Rhizoctonia solanii*, *Trichophyton equinum*, algas y algunas bacterias Gram positivas y negativas como: *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus saprophyticus* (Feng, Q. L. et al., 2000). La acción antimicrobiana está influenciada por factores intrínsecos como: tipo de quitosano, peso molecular, pH del medio de cultivo, condiciones ambientales, el hospedero, la composición química y nutritiva del sustrato, grado de despolimerización y la presencia o ausencia de sustancias que interfieran como lípidos y proteínas. Se ha demostrado que la actividad inhibitoria del quitosano contra hongos fitopatógenos es más efectiva a pH 6 o menor que pH de 7.5, los grupos aminos se encuentran protonados y por lo



tanto con carga positiva. Se ha observado que existe una relación entre la capacidad antimicrobiana del quitosano y el grado de desacetilación que presenta, siendo a mayor grado, mayor actividad antibacteriana, tanto contra bacterias gram positivas como gram negativas (Varma, A.J. *et al.*, 2004). Por otro lado, el mecanismo de acción de la actividad antibacteriana del quitosano contra Gram negativas ha mostrado un incremento del ion potasio liberado al medio y una disminución de la cuenta bacteriana en presencia de quitosano (Sudarshan N. R. *et al.*, 1992). La interacción de los grupo amino libre protonado con la pared celular, interfiere con las propiedades de barrera de la pared celular, provocando pérdida de constituyentes intracelulares y la muerte de la bacteria.³ En el caso de los iones metálicos asociados a actividades antimicrobianas, se ha reportado que los iones de plata (Ag^+) son una fuente de inhibidores bacterianos. Sin embargo, su uso se ha visto seriamente limitado por la toxicidad de los iones en los seres humanos. No obstante la nanotecnología ha permitido la producción de pequeñas partículas de plata con una superficie cada vez mayor de área por volumen, lo que presenta una eficacia contra las bacterias, y lo más importante, una menor toxicidad (Sudarshan N. R. *et al.*, 1992). Teniendo en cuenta que el quitosano es un biopolímero así como la plata es un metal que se caracteriza por su coordinación con otros elementos o moléculas, este trabajo muestra la evaluación de películas de quitosano enriquecidas con alcohol polivinílico (PVA) y coordinadas con diferentes metales de transición, evaluando la sinergia entre la matriz orgánica e inorgánica en *Escherichia coli* (EC) y *Staphylococcus aureus* (SA).

Parte Experimental

Reactivos: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CoSCN , MnCO_3 , AgNO_3 . Quitosano BPM, Quitosano MPM, marca aldrich. Disolventes: metanol, agua destilada, agar Mueller-Hinton, Infusión-Cerebro-Corazón (BHI).

Inicialmente se llevó a cabo la síntesis de los óxidos metálicos, a partir de las diferentes sales metálicas. En una relación estequiométrica 1:1 de la sal con respecto a NaOH 0.1 M se preparó el hidróxido metálico intermedio. Posteriormente, se calentó a 120°C por 2 h cada disolución hasta obtener el óxido sólido característico. Finalmente, se calentó a 400°C por 24 h cada sólido eliminando la materia orgánica aún presente en cada compuesto. Cada óxido al 0.02% fue mezclado con las disoluciones de quitosano de bajo y mediano peso molecular (QBPM y QMPM) al 2% y con alcohol polivinílico al 16 % (PVA) a temperatura

ambiente, pH de 3.5, disolvente agua y agitación por 30 min. El diseño de experimentos que permitió encontrar las mejores condiciones de electrohilado se encuentran reportados en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de electrohilado en películas de Q-PVA-MO.

Condiciones	Variables
Quitosano	BPM, MPM
Distancia del colector	11 cm
Velocidad del bombeo	0.07 -0.01 mL/hr
Voltaje variable	10, 12, 14, 16, 18 Kv.
Tiempo	30, 45, 60, 70 min.
% PVA	16%
Metal	Cu(II) , Co(II) , Mn(II) , Ag(I)

En la evaluación microbiológica se llevó a cabo la técnica de discos sobre agar MH, inoculando los microorganismos EC y SA por 48 h. Posteriormente, se colocaron discos por triplicado de las siguientes películas: QBPM-PVA-MO y QMPM-PVA-MO. Finalmente se estimó la actividad a las 72 h de incubación, utilizando como control negativo hipoclorito de sodio al 10%.

Resultados y discusiones

Las mejores condiciones de electrohilado fueron las siguientes: DC 11 cm, VB 0,01 mL/hr, V 16 Kv, T 70 min y 16 % de PVA.

Como se observa en la **figura 1** es necesario utilizar PVA para obtener el hilado, el quitosano a estas condiciones no estabiliza las películas. El voltaje ideal al 16 % de PVA fue 14 KV.

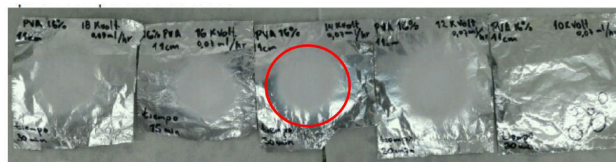


Figura 1. Películas de Q a 18 Kv, 16 Kv, 14 Kv, 12 Kv y 10 Kv.

En el proceso de electrohilado se preparó una emulsión con la matriz de quitosano y con el respectivo ion metálico, como se observa en la figura 2.



Figura 2. Películas de QBPM- PVA- MO.

En la determinación de los halos de inhibición o actividad bacteriostática o bactericida a las concentraciones de MO implementadas con EC y SA, no se encontraron

halos significativos para QMPM-PVA-MO, como se muestra en la figura 3.

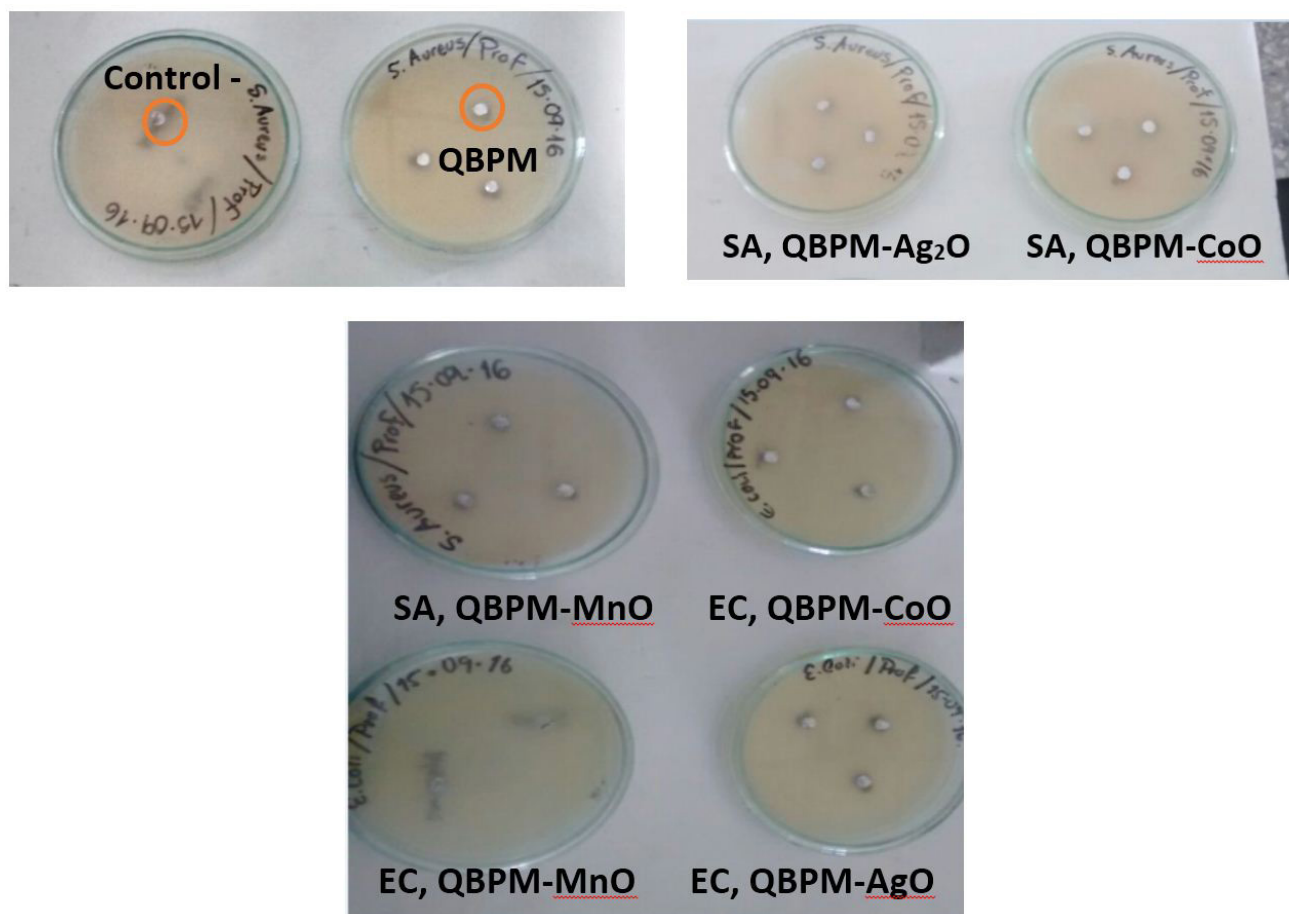


Figura 3. Pruebas microbiológicas para QBPM en EC y SA

Conclusiones

Es necesario encontrar una concentración adecuada de los óxidos metálicos sobre la matriz del quitosano, ya que a las condiciones optimizadas la actividad bactericida no existe.

Agradecimientos

A la Universidad Tecnológica de Pereira, Semillero QIAMMSB y al grupo GIDEMP del centro Astin, Sena por el apoyo con la utilización de la técnica de electrospinnig.

Referencias

- Feng, Q. L., Wu, J., Chen, G. Q., Cui, F. Z., Kim, T. N., & Kim, J. O. (2000). A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *Journal of biomedical materials research*, 52(4), 662-668.
- Sudarshan, N. R., Hoover, D. G., & Knorr, D. (1992). Antibacterial action of chitosan. *Food Biotechnology*, 6(3), 257-272.
- Varma, A. J., Deshpande, S. V., & Kennedy, J. F. (2004). Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers*, 55(1), 77-93.

Estudio a Tracción de un Material Compuesto Encolado Laminado elaborado a partir de Corteza de Palma de Lata (*BACTRIS GUINEENSIS*)

Daniel G. Chávez P.¹
 Fausto A. García P.²
 Alberto D. Pertuz C.³
 German A. Díaz R.⁴

¹ Universidad Industrial de Santander,
 Cra 27 # 9, Bucaramanga, Colombia.
 Correo: danichav89@hotmail.com

² Correo: fausto.andresgarcia@gmail.com

³ Correo: apertuzc@uis.edu.co

⁴ Correo: german.diaz1@correo.uis.edu.co

Resumen

El presente trabajo investiga sobre los materiales de origen orgánico que se utilizan para la creación de materiales compuestos con el fin de ser usados en ingeniería. El estudio se basa en el análisis de la corteza de la palma de lata (*Bactris Guineensis*), como constituyente esencial para la elaboración de un material compuesto laminado. Para ello es necesario que se conozcan las propiedades mecánicas de este, por lo cual se le realizan pruebas de tracción. En consecuencia, se busca caracterizar mecánicamente el compuesto de palma de lata y de este modo evaluar su potencial uso como constituyente de compuestos laminados, de tal manera que estos datos brinden una base para aplicaciones en el campo de las ingenierías.

Palabras claves: *Materiales compuestos, palma de lata, tracción.*

Introducción

La presente investigación se refiere al tema de los materiales compuestos hechos a partir de materiales de origen natural y tiene como objeto de estudio el análisis del comportamiento mecánico de la palma de lata (*Bactris guineensis*) para la fabricación de los mismos. Este tipo de palma se encuentra de manera silvestre en las regiones cálidas de Colombia y es reconocida por los nativos por su alto grado de dureza (Gil-González & Parada-Garzón R. G. 2008).

En este trabajo se busca analizar de manera científica, la posibilidad que puede tener la palma de lata como un material de uso para fines ingenieriles. Esto se llevará a cabo a partir de la realización de ensayos estáticos de tracción a probetas las cuales son catalogadas como un material compuesto encolado laminado fabricado con la corteza del tallo de la palma de lata como componente principal. Con base en los resultados obtenidos se pretende analizar el posible efecto que pueden tener variables como la densidad de fibras en la sección transversal del tallo.

Parte Experimental

A. Dimensionamiento de las probetas

En la Figura 1, se presentan las dimensiones en milímetros para la construcción de las probetas estáticas basadas en la norma ASTM D 3039/D 3039M – 07, 2008.

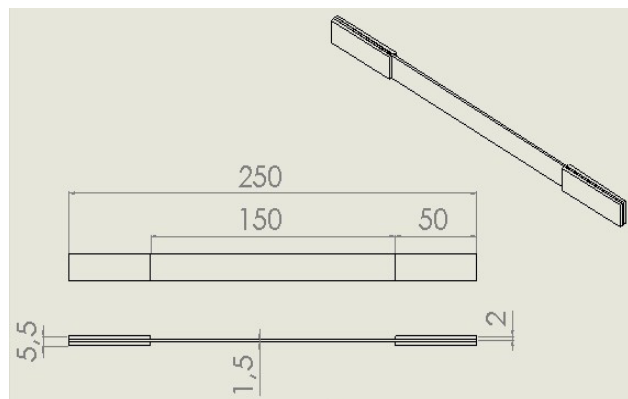


Figura 1. Dimensiones de las probetas, medidas en milímetros.

B. Caracterización del material compuesto

1) Ensayo de tracción por tipo de fibra

Se realizaron ensayos de tracción estática bajo la norma ASTM D 3039/D 3039M – 07, 2008. Se realizaron probetas teniendo en cuenta las diferentes concentraciones de fibras que componen el tallo de la palma de lata, como se muestra en la Figura 2. Dichos ensayos se realizaron en la máquina universal de ensayos MTS-bionix.

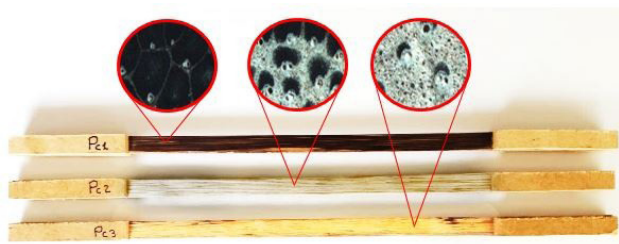


Figura 2. Probetas según tipo de fibra

2) Ensayo de tracción del material compuesto

De la misma manera se llevaron a cabo pruebas de tracción estática bajo la norma ASTM D 3039/D 3039M – 07, 2008, al material compuesto laminado (Figura 3). La ejecución del ensayo se realizó en la máquina universal de ensayos MTS-bionix.



Figura 3. Probetas ensayo de tracción

Resultados y discusiones

1) Ensayo de tracción según el tipo de fibra

Se observa en la Figura 4 que para la probeta que contenía fibras únicamente de la corteza se obtuvo un esfuerzo último de resistencia a la tracción promedio de 354 [MPa]. Para las fibras blancas, las cuales corresponden a la interfaz entre la corteza y el interior del tallo, el esfuerzo último promedio sólo fue de 177 [MPa] y finalmente las fibras de la parte interna del tallo presentaron un esfuerzo último promedio de resistencia a la tracción de 51 [MPa].

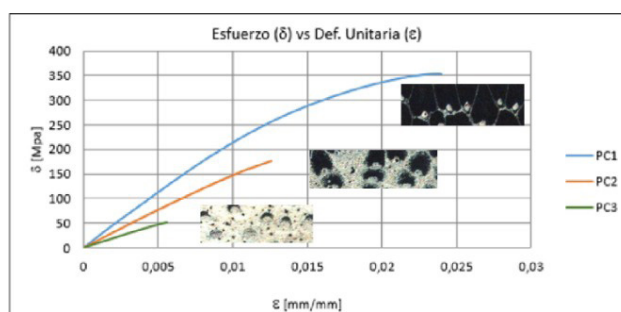


Figura 4. Resultado del ensayo de tracción según tipo de fibra

2) Ensayo de tracción del material compuesto.

Los resultados de las pruebas estáticas presentaron valores los cuales sólo tienen un rango de 22 [MPa] de diferencia entre los valores de esfuerzo último de resistencia a la tracción. El valor promedio obtenido de este fue de 247 [MPa]. Como se puede observar en la Figura 5.

Comparando con otros materiales fue posible observar que el esfuerzo último de resistencia a la tracción del material elaborado con palma de lata es mucho mayor al registrado en los estudios realizados a materiales compuestos hechos con fibras naturales, siendo un 466% más resistente que el cáñamo [2], el cual era el material que mejor comportamiento presentaba. En cuanto a otras



maderas laminadas, se puede observar que el material que más se acerca a la resistencia última a la tracción de la palma de lata es el bambú (Wambua, P. *et al.*, 2003), sin embargo este alcanza, en promedio, tan sólo 120 [MPa], el cual es un valor cercano al 50% de la resistencia de la primera.

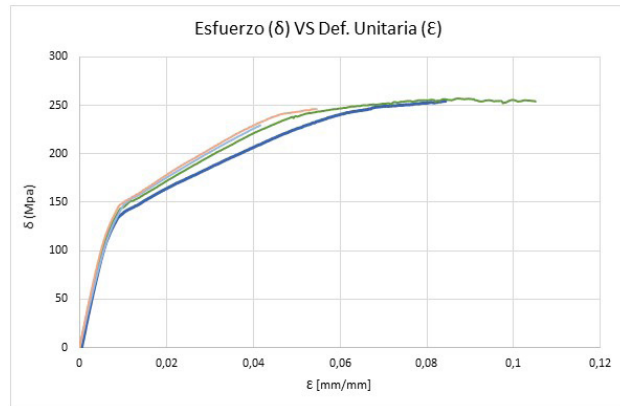


Figura 5. Resultados del ensayo de tracción estático

Conclusiones

Con base a los resultados se puede observar que existe una relación entre el tipo de fibra del tallo y las resistencia de estas a los esfuerzos de tracción; pues se evidenció que las fibras de la corteza del tallo presentan una mayor resistencia a la tracción; y mientras se alcanzan fibras de

una parte más interior del tallo estas propiedades se ven degradadas, obteniéndose valores menores resistencia.

A partir de los resultado obtenidos en los ensayos de tracción se puede aseverar que con una previa selección de materia prima y métodos de manufactura depurados se puede obtener un esfuerzo último de tracción de 247 [MPa] con una variabilidad de $\pm 7\%$ en las probetas. El módulo de elasticidad promedio calculado fue de 22,7 [GPa]

Referencias

- ASTM Committee D-30 on Composite Materials. (2008). Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials. ASTM International.
- Gil-González, I. J. & Prada-Garzón, R. G. (2008). Análisis y caracterización de las propiedades físicas y mecánicas de la palma de lata. Trabajo de grado(Ingenieros Civiles). Universidad Industrial de Santander. 203.
- Wambua, P., Ivens, J., & Verpoest, I. (2003). Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?. *composites science and technology*, 63(9), 1259-1264.

Aplicación de residuos de cáscara de huevo como alternativa de Biorelleno en compuestos de Polipropileno

Daniela Castillo¹
Alejandro Tovar¹
Ingrid Marín¹
Maikol Vargas¹
Marcelo Guancha²
Carolina Caicedo²

Resumen

En este trabajo se reporta la utilización de residuos de cáscara de huevo para obtener un material compuesto en polipropileno. La cáscara de huevo se trata utilizando calcinación y con hidróxido de sodio (NaOH), el material obtenido se caracteriza utilizando espectroscopia Raman y análisis FITR. Se realizaron ensayos preliminares de cáscara de huevo con polipropileno utilizando el proceso de extrusión e inyección. Se determinaron las propiedades mecánicas: resistencia a la tracción y flexión.

Palabras claves: Carbonato de calcio, cáscara de huevo, polipropileno, materiales compuestos.

¹ Semilleros de Investigación, Centro de Asistencia Técnica a la Industria - ASTIN, SENA. Complejo Salomia, Calle 52 N° 2 Bis - 15, Cali, Colombia.

² Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle - Colombia. Correo: marceloguancha@misena.edu.co.

Introducción

Los polímeros como el propileno se mezclan con aditivos como cargas minerales que son añadidas a la matriz de polímero para mejorar las propiedades mecánicas, estabilidad dimensional y dureza superficial. El efecto de las cargas minerales en las propiedades mecánicas depende en gran medida de la forma, distribución del tamaño de partícula, área superficial y el grado de dispersión (Lu, Lu, Li, Xu, & Li, 2015; Rungruang, Grady, & Supaphol, 2006). Dentro de las cargas minerales más utilizadas como refuerzo en termoplásticos se encuentra el carbonato de calcio (CaCO_3) el cual mejora la conductividad térmica del material facilitando el mezclado durante el proceso de extrusión obteniendo un producto con mayor homogeneidad. Además, la incorporación de CaCO_3 mejora las propiedades mecánicas y de barrera en materiales utilizados para producir película plástica (Pradittham, Charitngam, Puttajan, & Atong, 2014). Generalmente, el incremento de la resistencia mecánica del material se debe a las interacciones moleculares con las cadenas de polímero por el establecimiento de enlaces químicos y/o la oclusión de cadenas con la estructura macroporosa del



agregado mineral (Lu *et al.*, 2015). Sin embargo, el CaCO_3 utilizado proviene de fuentes no renovables. Por lo tanto, esta investigación pretende utilizar residuos de cascará de huevo y estudiar el efecto de su adición en polipropileno sobre las propiedades fisicomecánicas del producto final.

Metodología

1. Materiales: Polipropileno Copolímero Random (PP), cáscara de huevo (CH), CaCO_3 comercial, NaOH (grado técnico).

2. Modificación de la CH: Inicialmente las cáscaras de huevo se lavaron y secaron a 90 °C durante 24 horas hasta peso constante. Posteriormente, se trituraron utilizando un molino de alto impacto. A continuación se tamizaron y se seleccionó un tamaño de malla de 63µm. Se realizaron tratamientos con NaOH al 10% relación (1:20 CaCO_3 :NaOH) y por calcinación a 400 °C y 500 °C a 2 y 3 horas respectivamente.

La CH obtenido por los dos tratamientos se modificó con ácido isoftálico al 6% en etanol en relación 1:15, 1:20, 1:30. El producto obtenido se seca en un horno de convección forzada a 80 °C hasta peso constante. Se realizaron ensayos de espectroscopia infrarroja (FIR) para verificar el grado de modificación.

3. Obtención de material compuesto: Se estudiarán diferentes niveles de adición de CaCO_3 previamente obtenido en polipropileno. La mezcla de los materiales se realizará en la extrusora co-rotante de doble husillo; se analizarán las propiedades térmicas, mecánicas, morfológicas. Los compuestos de PP/CH₃ serán moldeados por inyección en una máquina inyectora DEMAG de 150 toneladas, modelo 1991, hidráulica y de válvulas insertables, donde se obtendrán las probetas tipo 1b "hueso" de acuerdo a la norma ISO 527-2. Se obtendrán 5 muestras considerando la incorporación del, 10%, 20% y 30% sobre PP virgen.

Resultados y discusión

1. Espectroscopia Raman: Para verificar la presencia de carbonato de la muestra tratada con NaOH y las muestras calcinadas se realizó utilizando la técnica de espectrometría

Raman utilizando como fuente de excitación un láser a una longitud de onda de 532nm. La gama espectral se obtuvo entre 100 y 3500 cm^{-1} (Ver figura 1). De acuerdo a lo reportado por (White, 2009) el carbonato de calcio tiene una estructura poliforme por la presencia de dos minerales aragonita y calcita los cuales se identifican en bandas de 286 y 1086 cm^{-1} para calcita y de 704 y 1085 cm^{-1} para aragonita. En este trabajo se observa la presencia de estos picos para las muestras obtenidas. Sin embargo se obtuvo una mayor intensidad (picos más pronunciados) para las muestras tratadas con NaOH y las muestras calcinadas a 500°C por 2 horas. Además las muestras se compararon con una muestra comercial de Carbonato de Calcio anhidro grado analítico.

Por lo tanto, para realizar los procesos de modificación con ácido isoftálico se realizaron con las muestras tratadas con NaOH y calcinadas a 500°C por 2 horas. Es importante resaltar que las muestras de Cáscara de huevo sin tratar presentan un espectro similar al carbonato de calcio comercial. Por lo tanto, para criterios de comparación es necesario realizar la modificación de los residuos de la cáscara de huevo sin haber realizado ningún tratamiento.

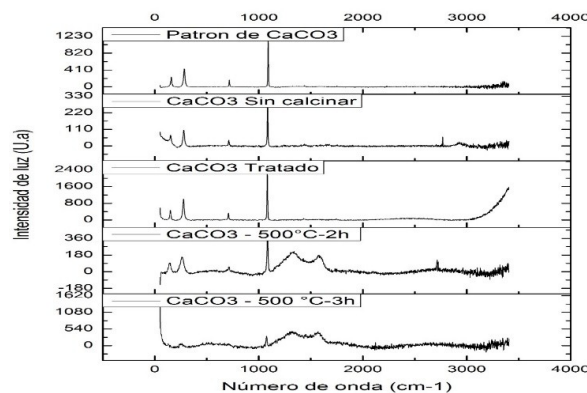


Figura 1. Resultados Espectros Raman

2. Análisis termo gravimétrico: En la figura 2 se muestran los resultados del análisis termogravimétrico de las muestra de CH, CH tratada con NaOH y CaCO_3 comercial. Los análisis muestran mayor pérdida de peso y una menor temperatura de descomposición para la muestra CH tratada con NaOH con Comparación con el CaCO_3 comercial debido a la pérdida de materia orgánica y los compuestos volátiles.

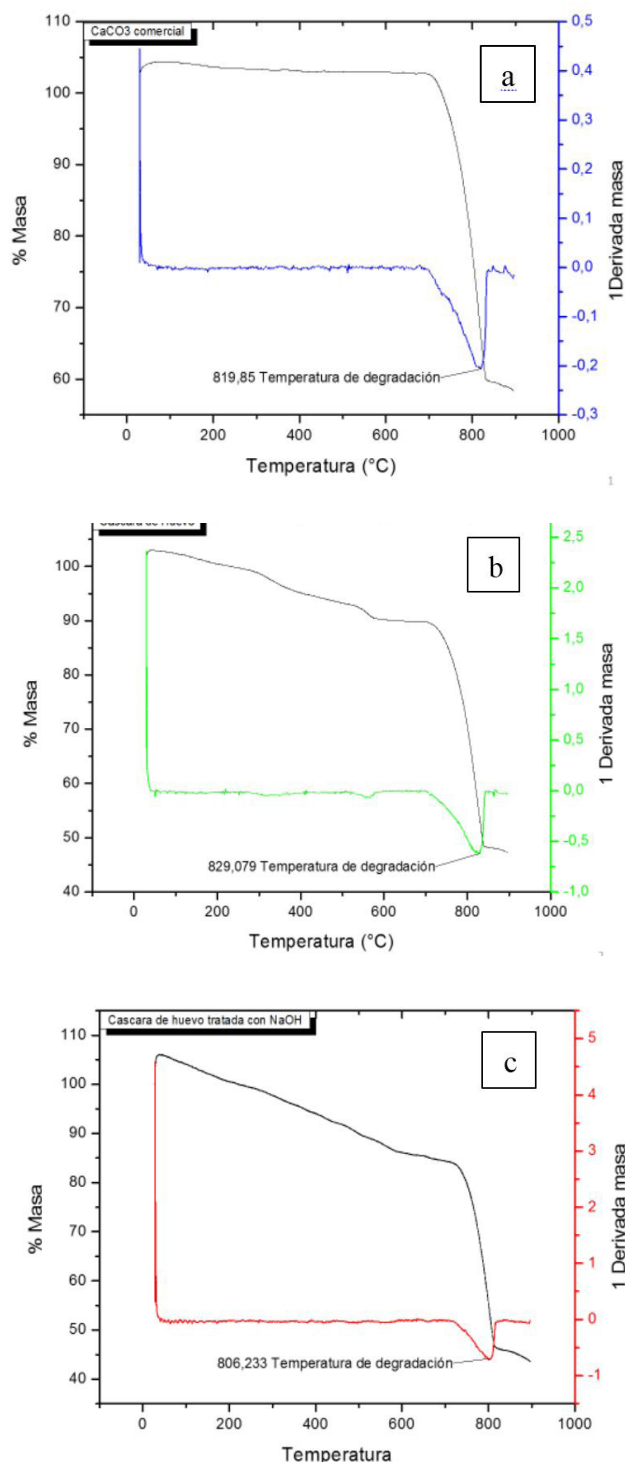


Figura 2. Análisis TGA (a) CaCO₃ – Comercial (b) CH (c) CH-NaOH

Conclusiones

Según los ensayos realizados se puede afirmar que las muestras tratadas con hidróxido de sodio y calcinadas a 500 °C por 2 horas son las más recomendables para obtener CaCO₃ a partir de los residuos de cascara de huevo.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los miembros del Grupo de Investigación en de Desarrollo de Materiales y Productos (GIDEMP) del Centro ASTIN – Sena, a los Laboratorios de Tecnoparque Nodo Cali y al Ingeniero Omar Ossa por facilitar los ensayos de extrusión

Referencias

- FENAVI. (2016). Producción público Huevo en Colombia. Retrieved from http://www.fenavi.org/index.php?option=com_content&view=article&id=2472&Itemid=1330
- Li, Q., Ma, Z., Yue, Q., Gao, B., Li, W., & Xu, X. (2012). Synthesis, characterization and swelling behavior of superabsorbent wheat straw graft copolymers. *Bioresource Technology*, 118, 204–209.
- Lu, J., Lu, Z., Li, X., Xu, H., & Li, X. (2015). Recycling of shell wastes into nanosized calcium carbonate powders with different phase compositions. *Journal of Cleaner Production*, 92, 223–229.
- Niju, S., Kader, M., & Anantharaman, N. (2009). Preparation of Biodiesel from Waste Frying Oil Using a Green and Renewable Solid Catalyst Derived from Egg Shell. *American Institute of Chemical Engineers*, 28(3), 404–409.
- Posada, J., Herrera, J., Trujillo, R., Lopez, M., & Perez, L. (2012). Evaluación del desempeño mecánico del mármol sintético basado en materiales compuestos de poliéster - Carbonato de Calcio. *Revista Colombiana de Materiales*, 2, 1–12.
- Pradittham, A., Charitngam, N., Puttajan, S., & Atong, D. (2014). Surface modified CaCO₃ by palmitic acid as nucleating agents for polypropylene film : mechanical , thermal and physical properties. *Energy Procedia*, 56, 264–273.
- Rungruang, P., Grady, B. P., & Supaphol, P. (2006). Surface-modified calcium carbonate particles by admicellar polymerization to be used as



filler for isotactic polypropylene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 275(1), 114-125.

White, S. N. (2009). Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chemical Geology*, 259(3-4), 240-252.

Desarrollo de Agentes Coagulantes/Floculantes Naturales a partir de almidones modificados

Diana Isabel León Castiblanco¹
Sandra María Piedrahita Aristizabal²
Merly Alexandra Rivera Pillimue²
Natalia González Mosquera²

¹ Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle - Colombia.

² Semilleros de Investigación, Centro de Asistencia Técnica a la Industria - ASTIN, SENA. Complejo Salomia, Calle 52 N° 2 Bis - 15, Cali, Colombia. e-mail: dianaleon@misena.edu.co

Resumen

Este proyecto investigativo está basado en los procedimientos necesarios para modificar catiónicamente almidones nativos de papa, yuca, plátano y maíz mediante la sal de amonio cuaternaria EPTAC, para su posible uso como coagulante/floculante de aguas crudas y residuales. Los almidones son grado comercial excepto el de plátano, que fue aislado por método húmedo. Asimismo, se realizaron determinaciones fisicoquímicas de los almidones nativos para evaluar sus propiedades y características y lograr su modificación, teniendo en cuenta variables como temperatura, tiempo y concentración.

Palabras claves: Almidones, Modificación, Cationización, Floculación, Coagulación.

Introducción

El almidón es el más abundante polisacárido de reserva vegetal. Está compuesto por moléculas de amilosa y amilopectina (Aristizábal, & Sánchez, 2007); éste contiene una determinada cantidad de grupos hidroxilo, los cuales interaccionan con el medio acuoso, y es por medio de estos grupos activos que es posible la cationización del almidón como se muestra en la fig.1. Esta cationización consiste en sustituir los grupos hidroxilo de las unidades glicosil por grupos funcionales de la sal de amonio cuaternaria EPTAC (Tara, Berzin, Tighzert, & Vergnes, 2004).

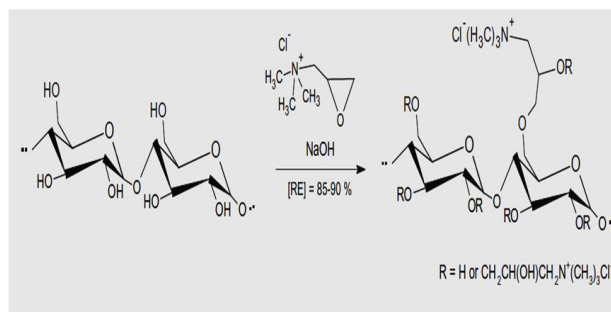


Figura 1. Esquema de reacción de cationización del almidón



Parte Experimental

Los almidones nativos de plátano obtenidos y los comerciales de papa, yuca y maíz, fueron caracterizados respecto al contenido de materia seca, ceniza, fibra bruta, azúcares reductores, proteína y humedad y sus propiedades funcionales como temperatura de gelatinización e índice de absorción (Aristizábal & Sánchez, 2007). Se realizó la modificación del almidón con la sal amino cuaternaria EPTAC, utilizando como catalizador NaOH y temperaturas por debajo del punto de gelatinización. Se realizaron pruebas RAMAN a los almidones obtenidos luego del proceso de modificación para revisar posibles cambios en la estructura de la molécula.

Resultados y discusiones

Inicialmente se realizó la extracción del almidón de plátano por vía seca y vía húmeda y se efectuó su caracterización fisicoquímica al igual que a los almidones de papa, yuca y maíz. Así, se evidenció que el almidón de plátano, obtenido por el método húmedo, presenta características apropiadas para su modificación como se ve en la tabla 1, donde en la determinación de azúcares reductores fue negativo. La presencia de azúcares reductores en almidones indica un proceso de extracción poco eficiente. Además, fue necesario utilizar la espectroscopia RAMAN para comprobar los anteriores análisis. Como se muestra en la fig. 2, las longitudes de ondas pertenecientes al almidón de plátano corresponden a las del almidón comercial de papa, tales como los enlaces: O-H: (2902,761 cm^{-1}), C-O-C: (1117,001 cm^{-1}), propios de la molécula de almidón. Es importante conocer los resultados de estas las caracterizaciones fisicoquímicas para poder realizar una posterior comparación con los almidones modificados con EPTAC (Larkin, 2011).

Tabla 1. Resultados de las determinaciones realizadas a los almidones nativos.

Tipo	Plátano	Papa	Yuca	Maíz
% Proteína	1,38	1,66	1,23	1,26
Azúcares reductores	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo
T° gelatinización	70	59	62	65
% Cenizas	0,02	0,2	0,06	0,0098
Índice de absorción de agua	1,98	1,91	1,72	1,66
% humedad	10,51	16,5	10,8	12,0

Fuente: Autores

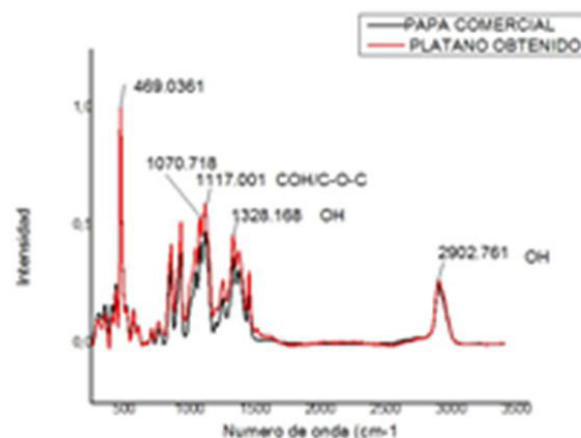


Figura 2. Comparación de espectros Raman de almidón de papa comercial y plátano extraído. **Fuente:** Autores

La modificación de los almidones nativos tratados con el agente modificador EPTAC se logró, esto se ve evidenciado con la espectroscopia Raman aplicada a los almidones modificados con EPTAC al 3%, como se presenta en la fig. 3. Los almidones exhibieron cambios en las longitudes de onda correspondientes a los enlaces del grupo amino cuaternario $\text{N}(\text{CH}_3)_4$: (991 cm^{-1}), característico de agente modificador EPTAC (Larkin, 2011).

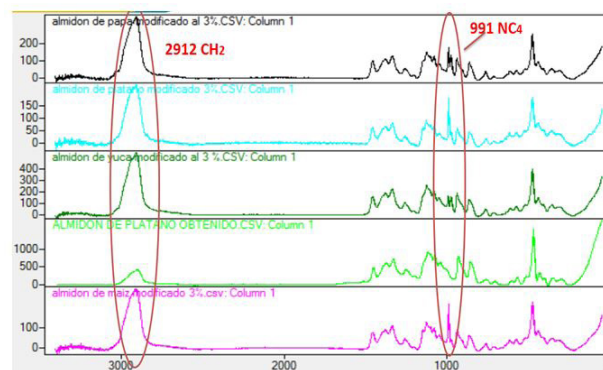


Figura 3 Espectros Almidones nativos tratados con EPTAC y espectro de EPTAC. **Fuente:** Autores

Conclusiones

De acuerdo a lo anteriormente planteado, se determinó que el método húmedo a partir del fruto, es un proceso de extracción de almidón eficiente comparado con el método seco mediante los análisis de azúcares reductores, espectroscopia Raman, y demás análisis fisicoquímicos. Respecto a la modificación en los almidones evidenciada en la espectroscopia Raman, se continuará con la caracterización de los almidones modificados, y se harán modificaciones en el proceso hasta lograr un alto grado de sustitución.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los aprendices de la ficha 923635 del programa de Química Aplicada a la Industria del centro ASTIN, a Tecnoparque Nodo Valle, Ingredion Colombia S.A, Grupo GIDEMP y al Sena – Centro Astin.

Referencias

Aristizábal, J., Sánchez, T., & Mejía-Lorío, D. J. (2007). *Guía técnica para producción y análisis de almidón de yuca*. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación.

Larkin, P. (2011). *Infrared and Raman spectroscopy; principles and spectral interpretation*. Elsevier. 135-177.

Sánchez, T., Marín, J. A., Dufour, D. L., Morante, N., & Ceballos, H. (2008). *Caracterización fisicoquímica del primer almidón natural de yuca ceroso (libre de amilosa) descubierto en CIAT*.

Tara, A., Berzin, F., Tighzert, L., & Vergnes, B. (2004). Preparation of cationic wheat starch by twin-screw reactive extrusion. *Journal of applied polymer science*, 93(1), 201-208.

Evaluación del uso de PET reciclado como componente de mezclas poliméricas para producción de perfiles plásticos

Nadja Marcela Gómez^{1,2}
Gildardo Gutiérrez^{1,2}
Fernando Luna Vera³

Resumen:

La mezcla de polímeros provenientes de empaques post-industriales mediante aglutinado-extrusión y su conformación en forma de perfiles es una alternativa eficiente para el reciclaje de materiales plásticos. En este trabajo se estudió la incorporación de Polietilentereftalato (PET) no-transparente post-consumo a mezclas de polietileno y polipropileno reciclado y su efecto en las propiedades mecánicas de flexión de perfiles extruidos. Se estudió el efecto de dos tamaños de partícula (Escamas irregulares de ~5-12 mm y polvo de ~ 0,2- 2 mm) y la concentración en peso (40 y 60%) en la mezcla. Los resultados muestran que la adición de PET particulado a 40 y 60 % no tiene una incidencia significativa ni el esfuerzo máximo ni el esfuerzo a la fluencia, en comparación con mezclas que no contenían PET. Por el contrario, el uso de PET en escamas mostró que esfuerzos máximos y a la fluencia disminuyen a concentración de 40% y resultan 10,7 % mayores en resistencia máxima en comparación con mezclas sin PET. Estos resultados implican que, aunque el PET no es compatible con polietilenos y polipropilenos, su inclusión en polvo a mezclas para perfiles no influye significativamente el comportamiento mecánico a la flexión, cuando es usado en concentraciones de 40% p/p.

Palabras claves: Madera plástica, PETr, residuos Post Industriales

¹ Layco S.A.S, Diagonal 21 No TV-30-91, Cali, Colombia. produccion@laycolimitada.com

² Grupo de Investigación en Desarrollo Tecnológico e Innovación Industrial, Balabs S.A.S, Cr 66B No 9-97, Cali, Colombia, director@balabs.co

³ Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle -Colombia. e-mail: fluna29@misena.edu.co

Introducción

La industria del reciclaje de materiales plásticos posee diversas formas y procesos para dar valor a excedentes y desechos industriales y de consumo. La mayor generación de valor proviene de la efectiva separación y

acondicionamiento de materiales plásticos en sus diversas clases tales como polietilenos (PE), Polipropileno, (PP), Poliestireno, (PS) y Policloruro de vinilo, (PVC), con el objeto de producir resinas recicladas de alta pureza que pueden ser conformadas en productos semejantes a aquellos de los que originalmente provienen (Salleh, S. *et al.*, 2013). En otra aproximación la separación efectiva de materiales reciclados es obviada y se producen en cambio mezclas de polímeros en forma de aglutinados, los cuales pueden usarse para conformar por medio de extrusión e inyección productos cuyos usos no son restrictivos a materiales puros. Uno de estos productos que ha tenido un gran auge en los últimos años es la llamada “madera plástica”, la cual consiste en perfiles plásticos a partir de los cuales se pueden ensamblar una gran variedad de productos clásicamente producidos con listones de madera, tales como mobiliario exterior, cercas y cerramientos, estibas para operaciones logísticas, entre otros. Debido a la variabilidad de los precios de los materiales reciclados, los cuales tienen a escasear debido a su actual alta demanda es necesario para la industria de extrusión de perfiles plásticos reciclados, explorar nuevos materiales que puedan ser incluidos en las mezclas clásicamente usadas para su fabricación, sin que se altere en gran medida las condiciones de proceso actualmente utilizadas. Una alternativa de material que potencialmente puede ser usado es el PETr no-transparente o coloreado (Dimitrova, T.L., 2000), el cual tiene baja demanda dentro de los procesos de reciclaje de materiales puros debido al difícil tratamiento para la eliminación de su color, hecho que lo hace competitivo en cuanto que costo por kg es bajo. En el presente trabajo se estudió el efecto de la inclusión de PETr no-transparente en la formulación de mezclas de polímeros usados para fabricar perfiles de madera plástica en la fabricación de estibas.

Parte Experimental

Para la obtención de mezclas de polímeros se usaron etiquetas y empaques post-industriales de productos de consumo masivo consistentes primordialmente de polietilenos y polipropilenos suministrados en forma de aglutinados por parte de un proveedor local. En el caso de PETr en escamas (tamaño 5-12 mm) dicho aglutinado fue mezclado manualmente en proporciones de 40 y 60% en peso con el PETr. Para el caso del PETr en polvo (tamaño 5-0,2 mm) fue mezclado en las mismas proporciones directamente en la aglutinadora junto con los demás materiales. En todos los casos el PETr fue dejado a temperatura ambiente (aproximadamente 27 °C) durante dos días para eliminar humedad superficial. Las mezclas de

polímeros fueron extruidas luego en extrusora monohusillo usando perfiles de temperatura entre 170 y 250 °C para producir perfiles mediante intrusión en moldes metálicos enfriados por inmersión en agua. Los perfiles obtenidos fueron luego cortados en su dirección axial para obtener al menos 6 probetas para flexión según norma ASTM D638 de cada tipo de mezcla. Las probetas fueron ensayadas a la flexión en una máquina para ensayos mecánicos (Instron). Los resultados reportados corresponden al promedio de 6 mediciones por perfil.

Resultados y discusiones

Se evaluó el efecto en las propiedades mecánicas de flexión de perfiles plásticos en cuya formulación fue incluido PETr no-transparente en dos tamaños de partícula y proporciones p/p diferentes.

La Figura 1 muestra los resultados del esfuerzo a la fluencia de las diferentes mezclas. Se puede observar que para el caso del PETr pulverizado al 40% no hay diferencias significativas en comparación con el caso de 0% PETr ($25,0 \pm 10,2$ MPa y $23,0 \pm 4,7$ MPa respectivamente). Sin embargo, al 60% se observa una ligera disminución en el esfuerzo a la fluencia ($18 \pm 3,79$ MPa). El caso de PETr en escamas presentó un comportamiento inverso en el que al 40% se dieron esfuerzos menores ($16,0 \pm 1,2$ MPa) a los del 60% ($28 \pm 1,8$ MPa). Estos resultados implican que la inclusión de PETr en escamas al 40% y de pulverizado al 60% disminuyen la capacidad del perfil para sufrir deformaciones elásticas de modo que a dichas condiciones los perfiles sufrirán deformaciones permanentes con menores cargas. Sin embargo, también se observa que la inclusión de PETr pulverizado al 40% y en escamas al 60% no produce cambios significativos en el comportamiento elástico de perfiles.

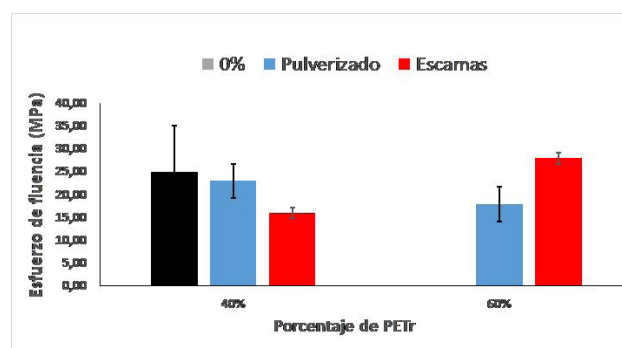


Figura 1. Esfuerzo a la fluencia para perfiles fabricados con diferentes mezclas de PETr.



En cuanto al esfuerzo máximo a la flexión, Figura 2, se observa que el PETr en escamas al 40 % disminuye el esfuerzo máximo que el perfil resiste antes de la rotura comparado con el caso donde no se usó PETr ($26,0 \pm 1$ MPa y $40,0 \pm 2,0$ MPa respectivamente), en cambio al 60% no hubo cambios significativos ($44,0 \pm 2,7$ MPa). Para el caso de PETr pulverizado, teniendo en cuenta las grandes variaciones obtenidas no hubo cambios significativos con respecto a 0% PETr, ni para 40 ni 60% ($46 \pm 10,6$ MPa y $39 \pm 11,39$ MPa). Esto implica que la adición de PETr en escamas no altera considerablemente el esfuerzo máximo a la flexión antes de rotura que el perfil puede soportar. Estos resultados en general pueden ser explicados al considerar que el material particulado sufre un mejor mezclado con el material aglutinado convencional que el caso donde se usa en escamas. A 60% de PETr en escamas pareciera existir una inversión de fase donde la capacidad elástica del perfil es determinada por el PET quien en general posee mayor rigidez que PP y PE, provenientes de las etiquetas y películas usadas.

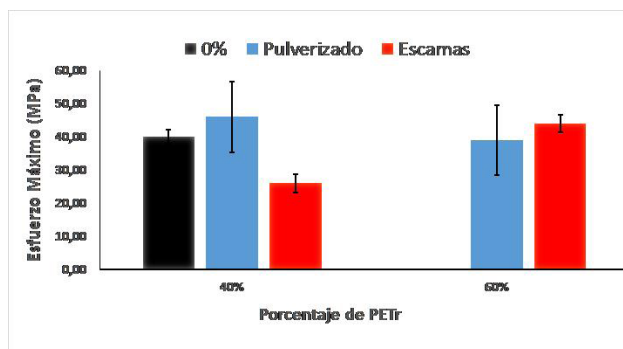


Figura 2. Esfuerzo máximo de flexión para perfiles fabricados con diferentes mezclas de PETr.

Conclusiones

La inclusión de PETr en mezclas de polímeros para fabricación de perfiles de madera plástica en el rango de 40 y 60% no representa una mejoría a las propiedades mecánicas de flexión del material. Sin embargo, en general la inclusión del PETr pulverizado al 40% tampoco representa pérdidas considerables del comportamiento mecánico. Esto implica que es posible incluir PETr hasta el 40% en formulaciones para extrusión de madera plástica.

Agradecimientos

Tecnoparque Nodo Cali, del SENA por brindar el uso de instrumentación para la realización de pruebas mecánicas.

Referencias

- Salleh, M. N., Ahmad, S., Ab Ghani, M. H., & Chen, R. S. (2013, November). *Effect of compatibilizer on impact and morphological analysis of recycled HDPE/PET blends*. In THE 2013 UKM FST POSTGRADUATE COLLOQUIUM: Proceedings of the Universiti Kebangsaan Malaysia, Faculty of Science and Technology 2013 Postgraduate Colloquium (Vol. 1571, No. 1, pp. 70-74). AIP Publishing.
- Dimitrova, T. L., La Mantia, F. P., Pilati, F., Toselli, M., Valenza, A., & Visco, A. (2000). On the compatibilization of PET/HDPE blends through a new class of copolyesters. *Polymer*, 41(13), 4817-4824.

Obtención de Materiales Compuestos a partir de fibras de Bagazo y Quitosano

Lizeth Borrero³
Sebastian García³
Paola Acosta²
Jaime Gálvez¹

¹ Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle – Colombia. Correo: jagalvez39@misena.edu.co

² Tecnoparque Nodo Cali, Calle 5 # 11-68, Cali, Colombia

³ Semilleros de Investigación, Centro de Asistencia Técnica a la Industria - ASTIN, SENA. Complejo Salomia, Calle 52 N° 2 Bis - 15, Cali, Colombia.

Resumen

Los materiales biocompuestos son una solución a la problemática generada por los plásticos derivados del petróleo, estos se pueden obtener mezclando quitosano con fibras naturales de bagazo de caña las cuales deben de ser sometidas a un proceso de funcionalización con anhídrido maléico, este proceso se realizó bajo irradiación de microondas y en condiciones libres de disolvente, lo cual es un aspecto positivo tanto económico como ecológico ya que se disminuye la cantidad de reactivos a utilizar y los residuos generados. A partir de una matriz polimérica como quitosano y fibra de bagazo funcionalizada y no funcionalizada se obtuvieron diferentes películas que mostraron una ganancia en hidrofobicidad respecto al quitosano debido a la presencia de la fibra; y por otro lado, se observó una disminución en la temperatura de degradación indicando la generación de un material con mayor potencial de degradación.

Palabras claves: *Funcionalización, Quitosano, Bagazo, Bagazo funcionalizado, Biocompuesto*

Introducción

Los biocompuestos corresponden a una clase de materiales biodegradables producidos a partir de una matriz polimérica compostable y reforzada con fibras naturales, que resultan ser ligeros, no tóxicos y de resistencia relativa.

Por su parte, las fibras naturales de tipo lignocelulósico han mostrado ser sustitutos eficientes de fibras sintéticas o artificiales debido a su fácil y económica manufactura, son un material liviano, ambientalmente amigable, inofensivo para la salud, con alta rigidez y resistencia específica; pero presentan problemas como material de refuerzo en una matriz polimérica debido a su relativa hidrofiliidad, poca adhesión fibra-matriz que genera fragilidad y pobre estabilidad térmica; por lo tanto se ha optado por la modificación o funcionalización superficial de las fibras para mejorar dichas propiedades (Hudson, R. *et al.*, 2015).



De éste modo, en el presente trabajo se planteó la obtención de materiales compuestos biodegradables a partir de quitosano y fibra de bagazo de caña funcionalizada, mediante la funcionalización de la fibra de bagazo de caña a través de un proceso mediado por radiación microondas. Finalmente se establecieron las condiciones más favorables para la generación de materiales compuestos entre el biopolímero quitosano y fibra de bagazo mediante la aplicación de procesos de mezclado en solución. Los materiales se caracterizaron a través de la determinación y análisis de sus propiedades térmicas y espectroscópicas.

Parte Experimental

Preparación solución de quitosano. Se preparó una solución de quitosano 3,5% en una solución de ácido acético (CH_3COOH) al 1%, la mezcla se debe de agitar 200 rpm y 50 °C hasta obtener una mezcla homogénea.

Funcionalización de fibra de bagazo de caña. La fibra pretratada se funcionalizó con anhídrido maléico (1:0.5; 1:1; 1:1.5; 1:2) en un reactor microondas a 80 °C durante 5 min, con una potencia de 300W. Posteriormente, la fibra se lavó con agua-etanol y se caracterizó mediante análisis de TGA, DSC e IR.

Preparación de películas a partir de quitosano y fibra. Inicialmente, se realizaron mezclas de quitosano-fibra natural al 20 y al 40%, las mezclas se agitaron a 70 °C durante un hora. Posteriormente, se adicionó glicerol al 1% de la mezcla y se agitó por 30 min. Finalmente, se adicionaron 12 mL de la mezcla de material compuesto en una caja Petri de 9 mm y se puso a secar durante 24 h a 30 °C. Las películas se caracterizaron por espectroscopía IR y análisis TGA.

Análisis de resultados

La fibra funcionalizada fue caracterizada usando espectroscopía de IR donde se pudo observar la aparición de una banda alrededor de los 1725 cm^{-1} que corresponde a la vibración de tensión del carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) Figura 1 (Vaidya, A. A. *et al.*, 2016).

Para las películas obtenidas, la espectroscopía IR mostró que alrededor de los 3400 cm^{-1} aparecen las bandas de vibración de tensión del enlace O-H y a 2900 cm^{-1} se encuentra la vibración de tensión del enlace C-H. Figura 2.

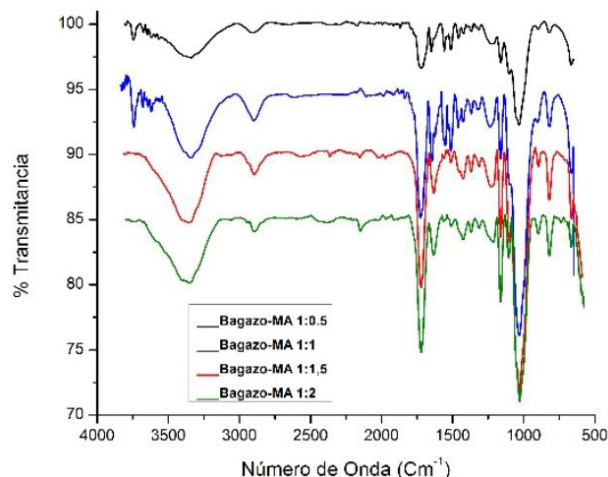


Figura 1. Espectros IR de los bagazos funcionalizados.

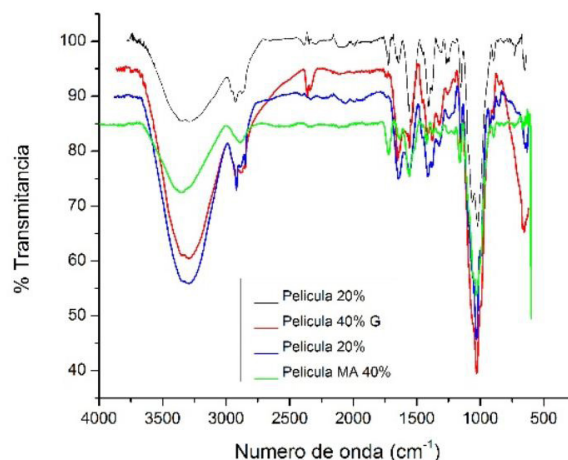


Figura 2. Espectros IR de películas obtenidas.

A 1598 cm^{-1} se observa la banda correspondiente al enlace C-N-H, a 1316 cm^{-1} aparece la banda correspondiente del enlace C-N del grupo amida y a 1154 cm^{-1} la vibración de tensión asimétrica del puente C-O-C.

Los estudios termogravimétricos (Figura 3) de las películas de material compuesto, indican que tienen un pequeño porcentaje de agua; dicho porcentaje va disminuyendo cuando se prepara ya sea con un plastificante como glicerol (7,49%) o con la fibra funcionalizada (9,23%) respecto a las películas de fibra no funcionalizada y quitosano (12,28%), por lo anterior se encuentra que utilizando el plastificante y la fibra funcionalizada disminuye la absorción de agua ya que hay una mejor interacción entre los componentes del material compuesto. Por otro lado, la temperatura de degradación de las películas de fibra sin funcionalizar y sin platificante (355,3 °C) es mayor que la encontrada para las películas con plastificante (278,8 °C) y con fibra funcionalizada (309,9 °C) figura 3 (Fernandez, J. G.; Ingber, D. E. (2014).

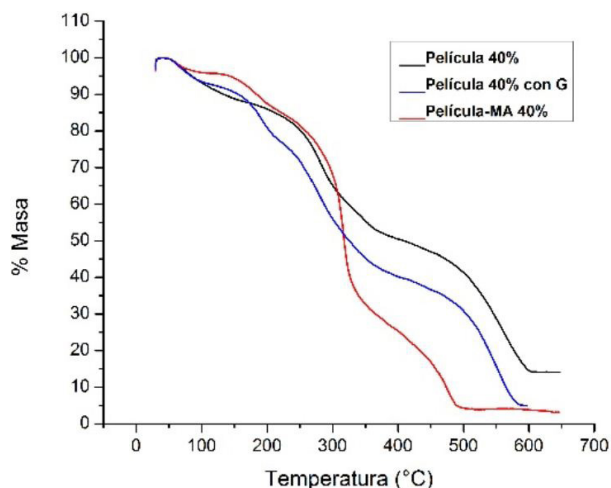


Figura 3. Comparación de los Análisis termogravimétrico (TGA) de las películas con fibra funcionalizada y sin funcionalizar.

Conclusiones

La fibra de bagazo funcionalizada aumenta su hidrofobicidad y disminuye la temperatura de degradación de las películas de material compuesto.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CDT ASTIN SENA, a Tecnoparque Nodo Cali y a la Universidad del Valle.

Referencias

- Hudson, R., Glaisher, S., Bishop, A., & Katz, J. L. (2015). From lobster shells to plastic objects: a bioplastics activity. *Journal of Chemical Education*, 92(11), 1882-1885.
- Fernandez, J. G., & Ingber, D. E. (2014). Manufacturing of Large-Scale Functional Objects Using Biodegradable Chitosan Bioplastic. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(8), 932-938.
- Muthuraj, R., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2015). Injection molded sustainable biocomposites from poly (butylene succinate) bioplastic and perennial grass. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(11), 2767-2776.
- Vaidya, A. A., Gaugler, M., & Smith, D. A. (2016). Green route to modification of wood waste, cellulose and hemicellulose using reactive extrusion. *Carbohydrate polymers*, 136, 1238-1250.

Evaluación de dos Sustratos Agroindustriales para Fermentación sumergida en la producción de PHA'S

Ana Carolina Lemos Delgado ^{1,2,3}
Lazmy Alexandra Arboleda Correa²
Amber Yuliana Guerra ³

¹ Tecnoacademia Cali, Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle - Colombia. aclemos3@misena.edu.co

² Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria ASTIN, Calle 52 # 2bis-15, Cali, Colombia.

Resumen

El uso de sustratos económicos y de fácil adquisición tales como los residuos agroindustriales podrían abrir una oportunidad para disminuir los costos de producción a nivel industrial de los biopolímeros de tipo Polihidroxialcanoatos (PHA's). El objetivo de este trabajo es contribuir a la búsqueda de sustratos alternativos que permitan la producción de PHA's a escala industrial bajo un menor costo, para ello se realizaron pruebas de crecimiento bacteriano con la bacteria *Ralstonia eutropha* sobre los hidrolizados de cascara de naranja y bagazo de caña. Los resultados obtenidos permitieron determinar que para ambos sustratos la bacteria presentó crecimiento y acumulación del biopolímero de tipo PHA.

Palabras claves: *Polihidroxialcanoatos, biopolímeros, residuos agroindustriales.*

Introducción

A nivel mundial, los plásticos de origen petroquímico son ampliamente utilizados debido a su fácil moldeamiento y alta resistencia química, sin embargo se han convertido en un grave problema ambiental debido a que por su alto peso y su conformación molecular, son materiales recalcitrantes dado que no se descomponen por acción del medio ambiente y presentan resistencia a la acción degradadora de los microorganismos en los ecosistemas, permaneciendo así durante largos periodos de tiempo (Castillo Franco, D. A. 2008).

Si bien, en la actualidad los Polihidroxialcanoatos (PHA's) ha sido reconocidos como candidatos para diezmar y reemplazar los plásticos petroquímicos, aún tienen como limitación para su producción a gran escala su alto precio en comparación con los plásticos convencionales por ello es necesario buscar una alternativa amigable con el medio ambiente y económicamente justificable para producirlos.

El uso de sustratos económicos y de fácil adquisición tales como los residuos agroindustriales podrían abrir una oportunidad para disminuir los costos de producción a nivel industrial de los biopolímeros de tipo Polihidroxialcanoatos (PHA's) teniendo en cuenta que Colombia es un país agrícola cuya estimación en producción de residuos agrícolas y derivados es de 71.943.813 toneladas por año (UPME, s.f.), el uso de estos desechos biodegradables procedentes de las actividades agrícolas y/o industriales se podría considerar como una posible solución para la obtención de PHA's que además de tener un bajo costo puesto que la principal materia prima se obtiene de residuos.

Parte Experimental

Etapas de Selección del sustrato

A partir de la búsqueda bibliográfica realizada sobre la producción de residuos agroindustriales en el departamento del Valle del Cauca, se seleccionaron los dos residuos a trabajar.

Etapas de pre-tratamiento al sustrato

A los residuos seleccionados se les realizó un pre-tratamiento para garantizar que la bacteria pueda acceder a los azúcares fermentables del sustrato; para ello se realizó esterilización, secado, molienda e hidrólisis ácida con H_2SO_4 al 2%.

Activación de la Cepa bacteriana

La bacteria *Ralstonia eutropha* ATCC17697 adquirida por el laboratorio de Biotecnología de la Tecnoacademia Cali, fue suspendida y activada en caldo nutritivo durante 24 horas a 30° C y agitación constante; seguidamente fue sembrada en Agar nutritivo.

Etapas de evaluación de crecimiento bacteriano

En esta etapa se evaluó el crecimiento bacteriano en placa, donde se determinó si los sustratos cascara de naranja y bagazo de caña permitían el crecimiento y adaptación de la *Ralstonia eutropha* para su posterior producción de PHA's.

Resultados y discusiones

El crecimiento bacteriano para la producción de

PHA's se ve altamente influenciado en el proceso de activación y crecimiento de la bacteria, así como las condiciones nutricionales a las que son sometidas, por ello para disminuir el impacto de crecimiento, se realizó curva de crecimiento tal como muestra la tabla 1, para garantizar que al inocular los sustratos a evaluar con la bacteria esta se encontraba en óptimas condiciones poblacionales entre las $9,5 \times 10^9$ - $1,02 \times 10^{10}$ UFC/mL.

Tabla 1. Datos de crecimiento bacteriano en medio cultivo Caldo nutritivo de *Ralstonia eutropha*

Tiempo	Horas	Dilución	UFC/mL
0	0	10^{-5}	$8,5 \times 10^7$
1	6	10^{-6}	$1,11 \times 10^8$
2	9	10^{-7}	$7,13 \times 10^8$
3	17	10^{-7}	$9,5 \times 10^9$
4	17	10^{-7}	$1,0 \times 10^{10}$
5	20	10^{-7}	$1,02 \times 10^{10}$

En la figura 2, se registra la curva de crecimiento de la bacteria *Ralstonia eutropha* como control de la experimentación. En esta curva, se observa claramente las tres fases: adaptación, exponencial y estacionaria.

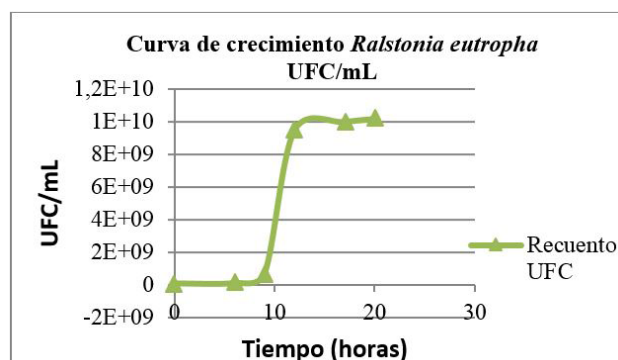


Figura 2. Curva de crecimiento *Ralstonia eutropha*

Conocer el tiempo de crecimiento de la bacteria, es importante para lograr la activación de la cepa y su máximo tiempo en la producción del biopolímero, ya que se han reportado tiempos de producción de hasta 72 horas; en el caso de *Ralstonia eutropha* la acumulación de PHA se lleva a cabo en fase exponencial de crecimiento.

En la evaluación del crecimiento bacteriano sobre los hidrolizados de los sustratos de cascara de naranja y bagazo de caña (Figura 3 y 4), se presentó crecimiento positivo bajo observación directa en presencia de turbidez y crecimiento en placa.



Figura 3. Evaluación de los hidrolizados de los sustratos cascara de naranja y bagazo de caña en la producción de PHA's



Figura 4. Evaluación del crecimiento en placa hidrolizado de cascara de naranja.

Conclusiones

Los resultados parciales obtenidos, permiten determinar que los sustratos de bagazo de caña y cascara de naranja son promisorios para el crecimiento bacteriano y su posible aplicación en la obtención de biopolímeros PHA's.

Agradecimientos

- Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria ASTIN
- Tecnoacademia Cali, Laboratorio de Biotecnología y Nanotecnología

Referencias

- Castillo Franco, D. A. (2008). *Efecto del gen fadH1 en la producción de pha contenido monómeros insaturados por pseudomonas putida* (Bachelor's thesis).
- UPME. (s.f.). *Unidad de Planeación Minero Energética*. Consultado el 08 de 11 de 2016, de [www.upme.gov.co: http://www.upme.gov.co/sites/default/files/article/1768/files/Atlas%20de%20Biomasa%20Residual%20Colombia_.pdf](http://www.upme.gov.co/sites/default/files/article/1768/files/Atlas%20de%20Biomasa%20Residual%20Colombia_.pdf) 14

Obtención de un compuesto polimérico a partir de polipropileno reforzado con fibras del bagazo de la caña de azúcar

Edward Martínez Culchac¹
Juan Sebastián Mosquera¹
Karen Sofía Ospina¹
Angee Catalina Castro¹
Édgar Rivera Tafurt¹
Juan Manuel González²

¹ IE Jorge Eliécer Gaitán, calle 41 # 40-46,
Palmira, Colombia, lagaitaninvestiga@
iejega.edu.co

² Tecnoparque Nodo Cali, Línea de
biotecnología y nanotecnología.

Resumen

Utilizando moldeo por inyección se elaboraron probetas de polipropileno (PP) y mezclas con 20% y 30% de bagazo de caña. Se determinó la granulometría del bagazo, la densidad de materias primas y materiales extruidos. Para determinar composición química se utilizó espectroscopía Raman, encontrando que las fibras hacen que incremente el ruido y se presente fluorescencia. Además se observaron bandas correspondientes al PP, lignina y celulosa. Para determinar las propiedades térmicas, se realizó termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial (DSC), encontrando una reducción en la etapa de absorción de calor y un incremento en la temperatura de transición de fase sólida a líquida. Las pruebas de tracción realizadas indicaron una reducción en la elasticidad con resistencias máximas similares para todos los porcentajes de bagazo.

Palabras claves: Polipropileno, Tracción, Bagazo

Introducción

Este proyecto se lleva a cabo con el propósito de dar una solución a la problemática generada por la contaminación de plásticos y obtener un material polimérico biodegradable, utilizando el bagazo de la caña de azúcar como refuerzo de un compuesto polimérico, con el fin de darle uso a este residuo de la elaboración de azúcar, el cual es utilizado como combustible para las calderas causando más contaminación.

Diferentes investigaciones han podido demostrar que se puede obtener un compuesto formado por polipropileno con la adición de hasta un 30% de material lignocelulósico proveniente de una actividad agroindustrial, de tal forma que permita obtener materiales con propiedades mecánicas de resistencia a la tensión y con una densidad aparente baja, lo que le permite ser utilizada en una amplia variedad de aplicaciones (Cevallos García, 2008; Brown, A., et al., 2006; Salvador, M.D., et al., 2008).



La utilización de desechos de la actividad agroindustrial de la caña de azúcar, permite elaborar materiales compuestos con propiedades adecuadas a las aplicaciones requeridas en la industria del embalaje. De igual forma, el material adquiere características de ser potencialmente biodegradable, y se da un uso más adecuado a los materiales considerados como residuos.

Detalles experimentales

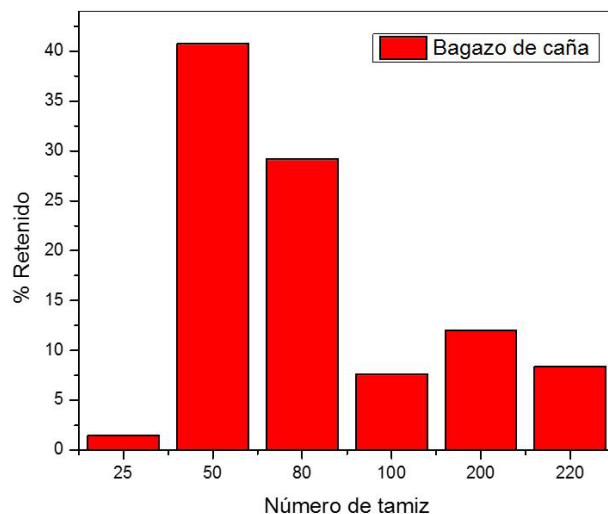
Se fabricaron probetas tipo hueso de polipropileno tipo random obteniendo muestras correspondientes a mezclas de 20% y 30% de bagazo, utilizando el método de moldeo por inyección, antes de realizar la inyección se procedió a determinar la distribución granulométrica del bagazo, utilizando una tamizadora de tres golpes y tamices número 25, 50, 80, 100, 200, 220. La densidad fue medida utilizando el método de desplazamiento de agua. Las probetas fueron caracterizadas por medio de espectroscopia Raman, utilizando las siguientes condiciones: Laser 633 nm de longitud de onda, Potencia 25 mW, Tiempo de exposición 20 s, Numero de exposiciones 50.

Para determinar las propiedades térmicas de los materiales se utilizó TGA/DSC, con las siguientes condiciones: Taza de calentamiento 10 °C/min, Rango temperatura: 25-700 °C, Gas N₂, 50 SCCM. La resistencia de la tracción se determinó a través de una prueba de tracción utilizando probetas según la norma ASTM-D638, con velocidad constante de 200 mm/min.

Resultados y discusiones

La figura 1 muestra la distribución granulométrica de la fibra utilizada como materia prima. La distribución es multimodal para tamices 50 y 80 (300 y 180 μm respectivamente). Los resultados obtenidos indican una granulometría adecuada para ser utilizada durante el proceso de extrusión (Cevallos García, 2008; Brown, A., et al., 2006; Salvador, M.D., et al., 2008).

La tabla 1 muestra los resultados obtenidos de densidad promedio utilizando el método de desplazamiento de agua. A pesar de la inclusión de la fibra, no se observa una tendencia a la reducción de la densidad, sin embargo todos los valores se encuentran dentro de lo reportado en la ficha técnica y la literatura (Salvador, M.D., et al, 2008).



La espectroscopia Raman se observa en la figura 2. El patrón del polipropileno muestra los picos característicos del material polimérico, previa comparación con la carta número 9967, base de datos HR-FT Raman Polymer library. De esta forma se confirma la presencia de un material óptimo para la extrusión de las mezclas.

Tabla1. Resultados obtenidos al utilizar la prueba de densidad.

Material	Densidad (g/ml)
PP	0,91 ±0,13
80% PP-20% bagazo	0,97±0,14
70% PP-30% bagazo	1,08±0,13
Bagazo	0,55±0,15

Las mezclas realizadas muestran un espectro similar al presentado por el patrón, sin embargo, se observa una banda atribuible a la fibra entre 1500 y 1750 cm⁻¹, la cual se atribuye a la presencia de lignina (grupos fenilo) (Chandel, A. K., et al, 2014).

El incremento en el ruido y en la pendiente de la línea base en los espectros, indica la aparición de photobleaching y fluorescencia, los cuales se atribuyen a la reducción de la calidad superficial de las probetas y la heterogeneidad del material mezclado.

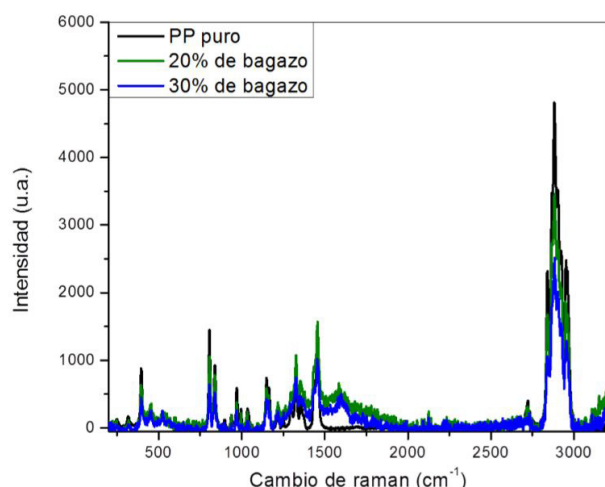


Figura 2. Espectroscopía Raman del PP y las mezclas realizadas.

Conclusiones

Entre el tamiz 50 y 80 se encuentra la mayor cantidad de la muestra y el 70% del material retenido, el resto de la distribución se ubica en tamices mayores indicando menor tamaño. La utilización del método de desplazamiento de agua no permitió observar diferencia considerable en la densidad, sin embargo todos los valores son similares a lo reportado por otros autores. La espectroscopía Raman confirmó la composición del PP y de las mezclas, permitiendo realizar un análisis de control de calidad al proceso de extrusión.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Tecnoparque Nodo Cali-Centro ASTIN, a través de la ejecución del proyecto ID:

7072, al programa ondas Valle de COLCIENCIAS y a la institución Educativa Jorge Eliecer Gaitán de Palmira por financiar parcialmente el proyecto.

Referencias

- Cevallos García, J. M. (2008). *“Estudio Comparativo De Las Propiedades Mecánicas y Reológicas De Compuestos De Polietileno De Alta Densidad Con Cascarella De Arroz y Bagazo De Caña”*
- Brown, A. Serantes, M.; Álvarez, A.; Matellanes, L.; Momeñe, E., Txarroalde, J. R.; Leal, J. A.; Renté, A. (2006). *“Desarrollo de nuevos composites termoplásticos a partir de fibra de bagazo ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar”*, Revista ICIDCA vol. XL, núm. 3, (pp 23-34.)
- Salvador, M.D., Nuez, A., Amigó, V, Sahuquillo, O, Llorens, R., Martí, F. (2008) *“Caracterización de Fibras Vegetales utilizadas como Refuerzo en Matrices Termoplásticas”*
- Chandel, A. K., Antunes, F., Anjos, V., Valenzuela, M. J., Rodrigues, L. N., Polikarpov, I., Deazevedo, E. R. (2014). *Biotechnology for Biofuels* 7(1):63,

Síntesis y Caracterización de Biopolímeros Inhibidores de Hongos mediante Microscopia SEM y AFM

Samuel Plazas^{1*}
Caterin Olaya^{2*}
Tania Y. Perez^{3*}
Santiago Rodríguez^{4*}
Rosa Mazonas^{5*}
Hanner Ortiz^{6*}
Judy A. Rincón^{7*}

* Tecnoacademia Nodo Cazuca Autp Sur
Transversal 7 # 8 – 40, Entrada 3, Soacha,
Colombia.

¹ samuelcamilo99@gmail.com

² olayahernandezd@gmail.com

³ yulaidy2000@gmail.com

⁴ santirodriguez0325@gmail.com

⁵ rosva4j@hotmail.com

⁶ hannersebastian@gmail.com

⁷ alexandra.rch@misena.edu.co

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis y caracterización de biopolímeros inhibidores de hongos. Para la síntesis se empleó cáscaras de papa, separada de desechos producidos en el Centro Industrial y de Desarrollo Empresarial CIDE-Soacha del SENA. Se adicionaron dos inhibidores naturales de hongos, ajo (*Allium sativum*) y semillas de sandía (*Citrullus lanatus*) durante la fabricación de los biopolímeros en distintas cantidades para evaluar su actividad en tres hongos, *Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani* y *Ramularia cyclaminicola*. Los biopolímeros fueron caracterizados morfológicamente empleando microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia de fuerza atómica (AFM).

Palabras claves: *Biopolímero, Inhibición, Microscopia electrónica de barrido, Microscopio electrónico de barrido, Empaques.*

Introducción

En los últimos años se ha incrementado el interés en producir empaques biodegradables y con actividad biológica, como una alternativa favorable para el medio ambiente. Estos empaques constituidos por biopolímeros, no requieren el uso de fuentes no renovables y derivados del petróleo para su fabricación, y su potencial actividad biológica intrínseca o generada a través de aditivos de origen natural, podría disminuir significativamente el uso de agentes químicos en la preservación de alimentos.

Una de las estrategias para obtener biopolímeros consiste en emplear materia orgánica rica en polisacáridos, lípidos y o proteínas. Específicamente el almidón se puede modificar química, física y estructuralmente para producir empaques biodegradables. Por ejemplo la esterificación del almidón con ácido acético lo vuelve menos hidrofílico, y la adición de glicerina durante la obtención del biopolímero, otorga características plásticas al material.

Adicionalmente, la resistencia del material termoplástico puede mejorarse considerablemente si se adiciona biomasa celulósica, cuyas regiones cristalinas cuentan con propiedades mecánicas incluso mejores que las de la fibra de vidrio. Los empaques basados en biopolímeros también son susceptibles de modificarse, para obtener actividad biológica y/o antimicrobiana. Por ejemplo, son compatibles con sustancias de origen natural como aceites esenciales, muchos de ellos con actividad antimicrobiana y/o antioxidante (Fabra, M. J. et al., 2016; Zhong, Q. P., & Xia, W. S. 2008; Joshi, S. V. et al., 2004).

En este trabajo se fabrica un biopolímero a base de almidón y celulosa, usando cáscaras de papa separada de desechos orgánicos, producidos en el Centro Industrial y de Desarrollo Empresarial CIDE-Soacha del SENA. El almidón se esterifica usando vinagre como fuente de ácido carboxílico y se implementan dos inhibidores naturales de hongos, ajo (*Allium sativum*) y semillas de sandía (*Citrullus lanatus*). El biopolímero se caracterizó morfológicamente, usando las técnicas SEM (microscopia electrónica de barrido) y AFM (microscopia de fuerza atómica). La actividad inhibidora se estudia empleando tres hongos, *Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani* y *Ramularia cyclaminicola*.

Parte Experimental

Obtención del biopolímero

La cáscara de papa (100,0 g), inicialmente lavada, se licua en agua (350 mL) y se adiciona a un recipiente que contenga 300 mL de una mezcla al 10% en almidón, 8% en glicerina y 15% en vinagre calentada previamente a 140 °C durante 10 min con agitación constante. A la nueva mezcla se le adiciona el inhibidor (ajo o semilla de sandía) triturado en las cantidades especificadas más abajo, se licúa y se envasa en recipientes de almacenaje a temperatura ambiente durante 24 h.

Caracterización morfológica

La morfología y propiedades superficiales del polímero se evalúan mediante dos técnicas, microscopia electrónica de barrido (SEM) que muestra textura, topografía, tamaño de grano y defectos superficiales, y microscopia de fuerza atómica (AFM, NanoSurf 2 FlexScan AFM) para establecer una relación entre las propiedades morfológicas y mecánicas (dureza del material y fuerza de fricción).

Evaluación de la actividad inhibidora de hongos

Los hongos estudiados (*Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani* y *Ramularia cyclaminicola*) se inoculan en APD (agar de potata y Dextrosa), los cultivos se cubren con los biopolímeros que contienen los inhibidores en distintas cantidades y se aíslan durante ocho días para permitir el crecimiento de los hongos. La biodiversidad de hongos en los cultivos se establece a través de microscopia óptica. Además se cuantifica de forma aproximada la actividad inhibidora, usando una cuadrícula en las cajas de Petri que contienen los cultivos para estimar el porcentaje de área de crecimiento de los distintos hongos.

Resultados y discusiones

Ensayos de Inhibición

En la Fig. 1 se observa que la actividad de inhibición incrementa con la cantidad de ajo empleada, sin embargo después de 3,0g el hongo *Fusarium Oxysporum* alcanza un crecimiento considerable. El área de crecimiento del hongo *Rhizoctonia Fragarie* disminuye del 60% al 10% entre 0,0 y 3,0 g de ajo.

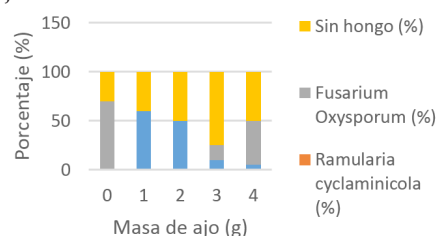


Figura 1. Porcentaje de área de distribución de los hongos en los cultivos, en función de la cantidad de ajo adicionado como inhibidor durante la fabricación del biopolímero.

En la Fig. 2 se observa que el hongo *Fusarium Oxysporum*, no se ve afectado por la presencia del inhibidor. Además se puede concluir de las dos figuras que el hongo *Rhizoctonia Fragarie* se ve fuertemente inhibido por la presencia del hongo *Fusarium Oxysporum*.

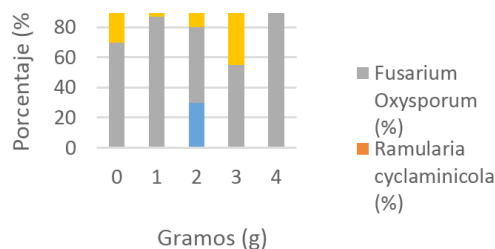


Figura 2. Porcentaje de área de distribución de los hongos en los cultivos, en función de la cantidad de semilla triturada de sandía adicionada como inhibidor durante la fabricación del biopolímero.



Caracterización morfológica de los polímeros.

La Fig. 3 expone una imagen AFM-modo contacto del biopolímero obtenido con cáscara de papa. Se observa una muestra con baja rugosidad, característica de muestras poliméricas.

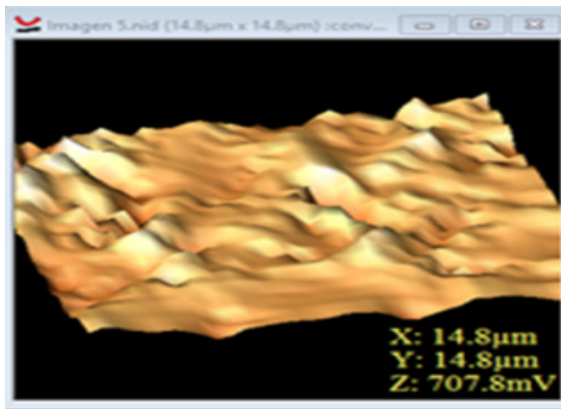


Figura 3. Imagen de AFM del biopolímero obtenido con cáscara de papa modo contacto.

En la Fig. 4 se observa la curva de esfuerzo del biopolímero obtenido con cáscara de papa. La pendiente que se observa al final de la curva permite concluir que se trata de un material con propiedades elásticas, donde el esfuerzo es proporcional a la deformación

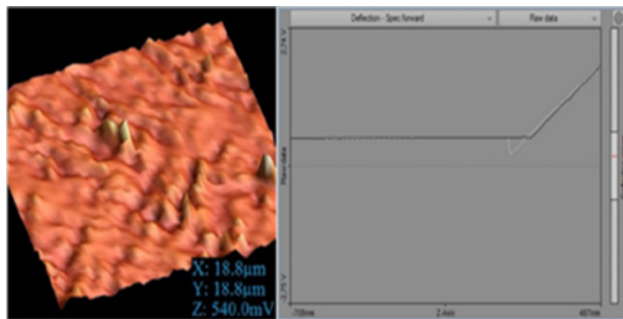


Figura 4. Imagen de AFM del biopolímero obtenido con cáscara de papa modo no contacto con curva de fuerza

Conclusiones

Se fabricó un polímero con propiedades elásticas a partir de cáscara de papa, almidón comercial y glicerina como plastificante.

Se logró inhibir el crecimiento de dos hongos *Rhizoctonia Fragariae* y *Fusarium Oxysporum* usando ajo como aditivo.

Los experimentos realizados no permiten concluir nada acerca de la actividad inhibidora de las semillas de sandía.

Referencias

- Atarés, L., & Chiralt, A. (2016). Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 48, 51-62.
- González, A., & Igarzabal, C. I. A. (2013). Soy protein-Poly (lactic acid) bilayer films as biodegradable material for active food packaging. *Food Hydrocolloids*, 33(2), 289-296.
- Fabra, M. J., López-Rubio, A., & Lagaron, J. M. (2016). Use of the electrohydrodynamic process to develop active/bioactive bilayer films for food packaging applications. *Food Hydrocolloids*, 55, 11-18.
- Zhong, Q. P., & Xia, W. S. (2008). Physicochemical properties of edible and preservative films from chitosan/cassava starch/gelatin blend plasticized with glycerol. *Food Technology and Biotechnology*, 46(3), 262-269.
- Joshi, S. V., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., & Arora, S. (2004). Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?. *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 35(3), 371-376.

Modificación Química del Alginato con Cisteína para la remoción de Pb (II) en soluciones acuosas

Ronny Genaro Huamani Palomino ¹
Ana Valderrama Negrón ¹
Christian Jacinto Hernández ¹
Hugo Alarcón Cavello ¹
Ily Maza Mejía ¹
Rosario López Cisneros ¹
Denise de Oliveira Silva ²
Eder Cavalheiro ³
Juan Dávalos ⁴

¹ Grupo de Investigación de Análisis Instrumental y Medio Ambiente, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru s/n, Rímac, Lima 25, Perú, rohuamanip@uni.pe.

² Instituto de química de la Universidad de Sao Paulo, Universidad de Sao Paulo, Brasil

³ Instituto de química de San Carlos, Universidad de Sao Paulo, Brasil

⁴ Instituto de química física Roca Solano, CSIC, España

Resumen

En el presente trabajo se realizó la modificación química del alginato con cisteína para la remoción de Pb⁺² en solución acuosa. Se caracterizó el biopolímero de partida así como el modificado mediante técnicas de análisis y espectroscópicas, FTIR, TGA/DSC, DRX, ¹³C RMN Solid State. El análisis espectroscópico FTIR muestra para el alginato modificado la presencia de picos característicos a (3335 cm⁻¹ ν(N-H₂); 1659 cm⁻¹ ν(C=N) y 1571 cm⁻¹ ν(N-H)). En el análisis por ¹³C RMN Solid State del modificado, tenemos los picos a 174.8 ppm δ(COO⁻) de la cisteína y 181.2 ppm δ(COO⁻) del alginato que indicarían la modificación química del alginato. El material modificado presentó un Q max de 770 mg/g para la sorción de Pb⁺².

Palabras clave: Alginato, Modificación Química, sorción.

Introducción

En la actualidad cada día es de mayor interés la remediación ambiental y en particular la purificación de aguas provenientes de efluentes de la industria minero/metalúrgica. En los últimos años el trabajo con biomasa, matrices biopoliméricas han mostrado importantes resultados, a ello la modificación química de este último, el cual se busca que presente una alta selectividad en la sorción de metales tóxicos (Jeon, C., & Höll, W. H. 2004; Ruiz, M., et al., 2001). En este trabajo se propone como alternativa de remoción de metales tóxicos, la modificación química de biopolímeros insertando moléculas tioladas (SH) que generan mayor estabilidad entre la cadena polimérica y el metal. La modificación química con moléculas azufradas permite el aumento de la interacción del alginato, esto gracias al carácter de interacción blando-blando entre el grupo tiol y los metales.

Parte Experimental

Disolver 2-3% de alginato de sodio en 100 ml de agua y agregar metaperyodato de sodio (NaIO₄) 0.1M y mantener en agitación por un periodo de 24 horas a oscuras.



Agregar etilenglicol 2-5% v/v y dejar agitar por 1 hora. Precipitar la solución en etanol y secar por 12 horas obteniendo el alginato oxidado. El grado de oxidación se determina mediante una titulación potenciométrica, tomando 0.1 g del alginato oxidado en una solución de hidroxilamina hidrociorhídrica 0.25 M en naranja de metilo y valorar en NaOH 0.1 M. Tomar 1g del alginato oxidado y disolver en la mínima cantidad de buffer a pH= 4.5 (PBS). Agregar de cisteína 0.35 M y mantener en agitación por 5 horas. Finalmente, adicionar borohidruro de sodio (NaBH_4) a 0.45 M y dejar reaccionar por 24 h. Precipitar con etanol/isopropanol y secar por 12 horas.

Resultados y Discusiones

El alginato oxidado presentó un grado de oxidación del 90%, además en el espectro de ^{13}C -CP-MAS NMR se observa un pico a 92 ppm lo que indica la presencia de grupos hemiacetales, producto de la interacción de los grupos aldehídos con los grupos alcohólicos presentes en el alginato (Painter, T. E. R. E. N. C. E., & Larsen, B. 1970), y además en el espectro FTIR tenemos el pico 1732 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$), Fig.1.

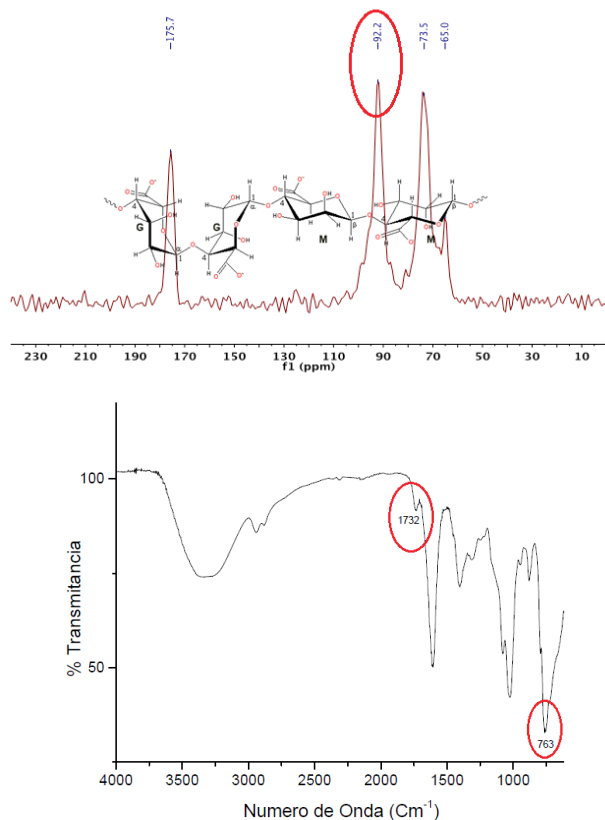


Fig.1. Espectros de alginato oxidado. ^{13}C -CP-MAS NMR (izquierda) y FTIR (derecha).

El NaBH_4 se usa para reducir de imina a amina, además esta se usa para evitar la oxidación de los grupos tioles de la cisteína. El espectro FTIR presenta la modificación química del alginato debido a la presencia de picos atribuidos a la cisteína (3335 cm^{-1} $\nu(\text{N}-\text{H}_2)$; 1659 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{N})$ y 1571 cm^{-1} $\nu(\text{N}-\text{H})$). En el análisis por ^{13}C CP-MAS NMR del modificado, tenemos los picos a 174.8 ppm $\delta(\text{COO}^-)$ de la cisteína y 181.2 ppm $\delta(\text{COO}^-)$ del alginato que indicarían la modificación química del alginato. La mejor elucidación de los picos son observados en el modificado cargado con plomo observando aquí el desplazamiento del pico $\delta(\text{COO})$ y además se logra visualizar el ambiente químico de la piranosa ($50 - 80\text{ ppm}$) no afectado, Fig.2.

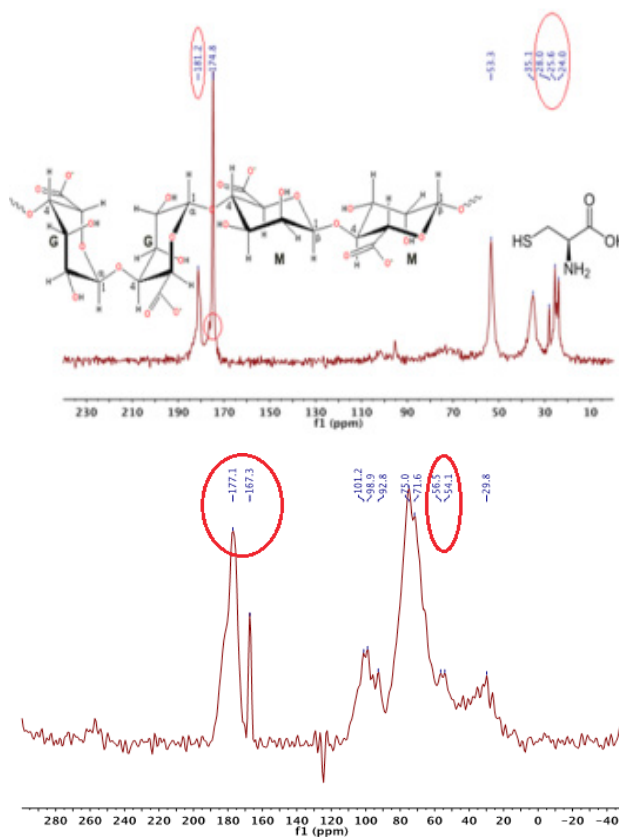


Fig.2. Espectros ^{13}C CP-MAS NMR del alginato modificado (izquierda) y cargado con Pb^{2+} (derecha).

En el estudio de la sorción de Pb^{2+} tenemos que la adsorción se trataría de una quimisorción el cual se ajusta un modelo de Langmuir con un Q_{max} de 770 mg/g ,

Conclusión

Se logró modificar el alginato de sodio con cisteína, el cual mostró una alta capacidad de adsorción ($Q_{\text{max}} = 770\text{ mg/g}$).

Agradecimientos: A Innóvate Perú por financiar el proyecto FINCyT 187-IB-2013 y a los doctores Luis Demetrio Miranda y Braulio R. Molina del instituto de Química de la UNAM por los espectros de ^{13}C CP-MAS NMR.

Referencias

- Jeon, C., & Höll, W. H. (2004). Application of the surface complexation model to heavy metal sorption equilibria onto aminated chitosan. *Hydrometallurgy*, 71(3), 421-428.
- Painter, T. E. R. E. N. C. E., & Larsen, B. (1970). Formation of hemiacetals between neighbouring hexuronic acid residues during the periodate oxidation of alginate. *Acta Chem. Scand*, 24(3), 813-833.
- Ruiz, M., Sastre, A. M., Zikan, M. C., & Guibal, E. (2001). Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan in fixed-bed systems. *Journal of applied polymer science*, 81(1), 153-165.

Modificación química del Alginato de Sodio con Tiosemicarbazida para la remoción de Plomo (II) y Cadmio (II)

Bryan Manuel Córdova Vélez¹
 Christian Jacinto Hernández¹
 Ana Valderrama Negrón¹
 Hugo Alarcón Caveró¹
 Ily Maza Mejía¹
 Rosario López Cisneros¹
 Denise de Oliveira Silva⁴
 Eder Cavalheiro⁵
 Juan Dávalos P⁶

¹ Grupo de Investigación de Análisis Instrumental y Medio Ambiente, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima 25, Perú. E-mail: bcordovav@uni.pe

⁴ Instituto de Química de la Universidad de Sao Paulo, Brasil.

⁵ Instituto de Química de San Carlos, Universidad de Sao Paulo, Brasil.

⁶ Instituto de Química Física Roca Solano, CSIC, España.

Resumen

La presencia de metales pesados en los sistemas acuosos naturales, se ha convertido en un grave problema medio ambiental debido a que industrias como las de manufactura de baterías, pinturas, petroquímica y minería no le dan un adecuado tratamiento a sus efluentes acuosos. El uso de biopolímeros es una alternativa de solución a este problema teniendo en cuenta que el plomo y el cadmio son ácidos blandos afines a bases blandas que pueden ser soportadas sobre éstos. Se realizaron pruebas de sorción tanto para el plomo y cadmio con el objetivo de evaluar el pH adecuado para realizar una máxima sorción de éstos metales, siendo el para el plomo un pH = 3 el óptimo y para el caso del cadmio un valor de pH = 7 así como la caracterización del polímero de partida y modificado mediante espectroscopía FTIR, RMN en estado sólido y DSC/TGA.

Introducción

La presencia de metales pesados en los sistemas acuosos naturales, se ha convertido en un grave problema medio ambiental debido a que industrias como las de manufactura de baterías, pinturas, petroquímica y minería no le dan un adecuado tratamiento a sus efluentes acuosos. El Plomo (II), un agente contaminante muy nocivo, es una amenaza para el medioambiente por su impacto negativo en los seres vivos (Örneke, A., et al., 2007). Hoy en día, la adsorción se ha convertido en una técnica ampliamente usada debido a su simplicidad, bajo costo y efectividad para remover iones plomo (Pb^{2+}) en diferentes concentraciones. El uso de biopolímeros es una alternativa de solución a este problema teniendo en cuenta que el plomo es un ácido blando y es afín a bases blandas que pueden ser soportadas sobre éstos. La modificación química del alginato de

sodio con tiosemicarbazida es una propuesta basada en el principio de Pearson y que podría ser una alternativa de solución a este problema.

Parte Experimental

Disolver 4 g de alginato de sodio en 100 mL de agua y agregar cantidades adecuadas de NaIO_4 0,01 M y agitar por un lapso de 6 horas en total oscuridad. La solución obtenida se precipita en etanol; el alginato oxidado (OSA) se filtra al vacío y el precipitado se disuelve en una mínima cantidad de agua para precipitarlo nuevamente en etanol. Después de liofilizar por 12 horas, se prepara una solución

de OSA al 3% (w/v) (buffer pH = 7) a la que se agrega tiosemicarbazida (TSC) 0.1 M manteniendo en agitación por 2 horas. Finalmente, se adiciona NaBH_4 0.01 M, se precipita en etanol, obteniéndose un precipitado de color amarillo pálido.

Resultados y Discusiones

El espectro de ^{13}C CP-MAS NMR muestra un pico a 92 ppm correspondiente al hemiacetal producto de la oxidación con peryodato. Este pico disminuye en intensidad luego de la modificación con TSC debido a que ésta reacciona con los hemiacetales del polímero formando

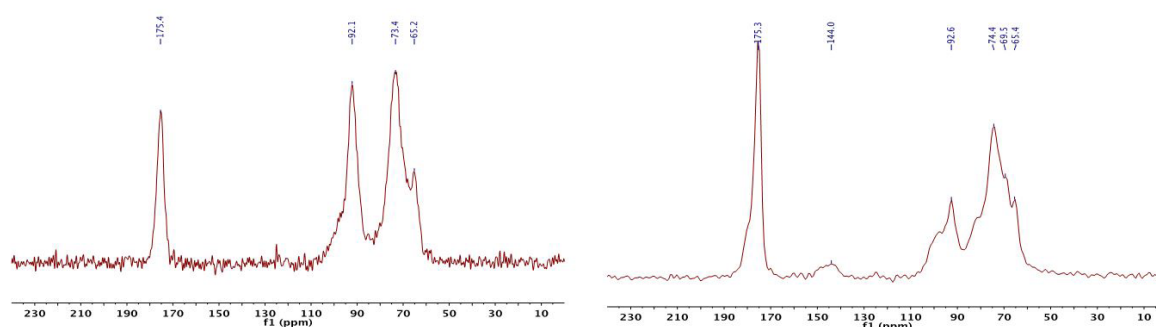


Fig.1 Espectros del OSA (izq) y del alginato modificado con TSC (der)

probablemente una imina (Fig.1).

El espectro FTIR sustenta la modificación química

del alginato debido a la presencia de picos atribuidos a la tiosemicarbazida (3465 cm^{-1} $\nu(\text{N-H}_2)$; 1350 cm^{-1} $\nu(\text{C=S})$ y 853 cm^{-1} $\delta(\text{C=S})$). La ausencia del pico correspondiente a la amina y el desplazamiento del $\delta(\text{C=S})$ indican la probable

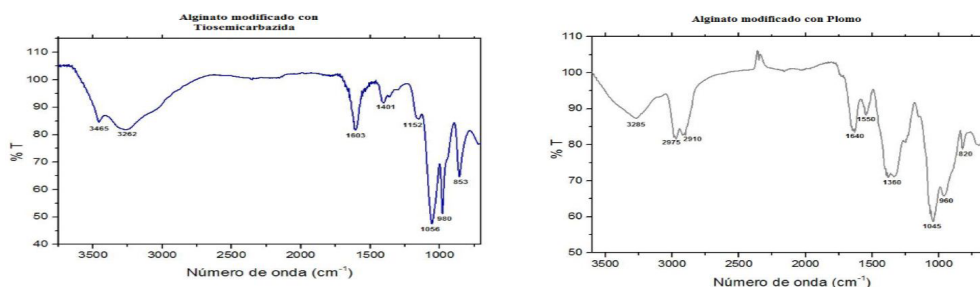


Fig.2 Espectros FTIR: (izq) alginato modificado con TSC, (der) alginato modificado con plomo coordinado.

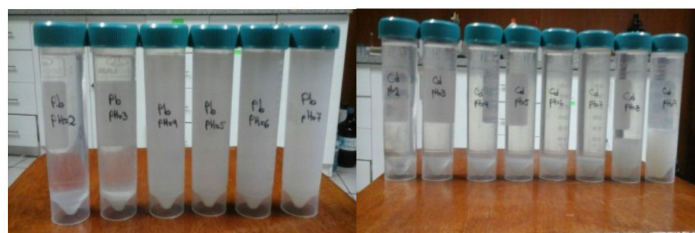


Fig.3 Fotografía de las soluciones de Plomo (500 ppm) y de Cadmio (500 ppm) a diferentes pH luego de la sorción con el polímero modificado.



coordinación del polímero modificado a los iones Pb^{2+} (Fig.2).

El estudio de la sorción de Pb^{2+} muestra que la isoterma de tipo I obtenida se ajusta al modelo de Langmuir con un Q_{max} de 638 mg de Pb/g de polímero, valor coherente al obtenido de la ecuación linealizada ($q_m = 714$ mg/g). Para el Cadmio, existe un buen ajuste de los datos, evidenciando una posible interacción entre el biopolímero y el metal. El valor de la constante $q_m = 588$ mg/g, es un valor coherente con el valor máximo de 550 mg de Cd/ g de polímero funcionalizado. La buena correlación existente es una propuesta para la posible formación de enlaces químicos entre el metal y el alginato funcionalizado.

Conclusión

Se modificó exitosamente el alginato de sodio con

tiosemicarbazida, el cual muestra buena capacidad de sorción del ión Pb^{2+} .

Agradecimientos

A Innóvate Perú por financiar el proyecto FINCyT 187-IB-2013 y a los doctores Luis Demetrio Miranda y Braulio R. Molina del instituto de Química de la UNAM por los espectros de ^{13}C CP-MAS NMR.

Referencias

1. Örnek, A., Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2007). Adsorption of lead onto formaldehyde or sulphuric acid treated acorn waste: equilibrium and kinetic studies. *Biochemical Engineering Journal*, 37(2), 192-200.

Desarrollo de Hidrogeles con Fibras Naturales para Aplicaciones Agrícolas

Marcelo Alexander Guancha¹
Cerón Gomez¹
Evelin Katherin Bastidas Mosquera¹
German Andrés Duran Villamil¹
Juan David Fiscue¹
Karen May¹
Nathalia Riascos Zuluaga¹
Nicolás Santiago González Obonaga¹
Olivio Ordoñez¹

¹ Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle – Colombia. Correo: marceloguancha@misena.edu.co

Resumen

En el presente estudio se propone obtener nanofibras de fique para aplicarlas como refuerzo en hidrogeles base acrílica para mejorar sus propiedades mecánicas (resistencia a la compresión y módulo elástico). Inicialmente se han realizado ensayos de deslignificación y blanqueamiento de la fibra para su posterior hidrólisis utilizando diferentes ácidos. De acuerdo a los ensayos de caracterización termo gravimétrica (TGA) de las fibras hidrolizadas; las muestras tratadas con ácido sulfúrico a una concentración al 55% muestran mejores resultados. Actualmente se está desarrollando la etapa de caracterización de las nanofibras obtenidas para la posterior síntesis del hidrogel.

Palabras claves: Hidrogeles, nanofibras, fique, resistencia mecánica.

Introducción

Los hidrogeles o superabsorbentes son polímeros que presentan una estructura tridimensional entrecruzada que permite absorber, almacenar y liberar de agua (Mohan, Murthy, & Raju, 2006; Pourjavadi & Mahdavinia, 2006). Su aplicación se ha enfocado a la fabricación de productos de higiene personal, y aplicaciones, médicas, ambientales (remoción de metales pesados) y en la agricultura. Las áreas de aplicación agrícola más importantes de los hidrogeles son jardinería, horticultura, silvicultura (Journal the Business, 2015; Vundavalli, Vundavalli, Nakka, & Rao, 2015). Los hidrogeles para aplicación en la agricultura se sintetizan a base de acrilatos, estos permiten incrementar el agua disponible en el suelo, inducen al crecimiento rápido, prolongan la supervivencia de las plantas bajo estrés hídrico y permiten la liberación controlada de fertilizantes (Liu et al., 2013). Una de las principales limitaciones en el uso de hidrogeles para aplicaciones agrícolas es su baja resistencia mecánica (Guilherme et al., 2015; Sannino, Demitri, & Madaghiele, 2009). La presión que ejerce la planta y la capa de suelo sobre el hidrogel influyen en la pérdida de la capacidad de hinchamiento, elasticidad y rigidez. Para mantener la elasticidad del polímero, se



necesitan moléculas de cadena larga y un entrecruzamiento adecuado para disipar la energía mecánica; causada por la presión ejercida sobre el hidrogel (Sannino et al., 2009). Una de las alternativas para mejorar las propiedades mecánicas es la utilización de fibras vegetales (Rodrigues et al., 2013). Por lo anterior, se plantea esta propuesta investigativa obtener hidrogeles reforzados con nanofibras de fique que permita mejorar su resistencia mecánica.

Parte Experimental

Pretratamiento y deslignificación de las fibras

Inicialmente las fibras de fique se lavan con agua potable para la remoción de impurezas y posteriormente se hará un lavado con agua destilada. Las fibras se secarán a 60 °C en horno de convección forzada hasta alcanzar peso constante. Posteriormente, las muestras secas se cortarán en trozos entre 2 y 5 mm de longitud y se sometieron a deslignificación, el cual se realizó de acuerdo a la metodología propuesta por (Zhang et al., 2014) para lo cual las muestras de fique se colocan en reflujo en solución de hidróxido de sodio 2% p/v por 4 horas a una temperatura 90°C relación 1:25, por duplicado. Posteriormente se procedió a un blanqueamiento utilizando clorito de sodio al 1,7% p/v y buffer acetato (27 g NaOH y 75 ml de ácido acético por litro). La solución de clorito y buffer se mezclaron en relación 1:1 y en proporción 1:20 (fibra solución). A continuación se lleva a un reflujo a 80 °C durante 6 horas, por duplicado. Posteriormente las fibras se filtraron y lavaron hasta pH neutro. Por último, las muestras se secaron en horno de convección forzada a 50 °C hasta peso constante.

Obtención de las nanofibras

El método de aislamiento de las nanofibras a partir de las fibras de fique deslignificadas se realizaron de acuerdo a la metodología propuesta por (Zhang et al., 2014). Las muestras se trataron con H_2SO_4 al 55% (p/V) y se dejaron en agitación durante 2 horas a 60°C a una relación 1:25 (fibra – solución). Seguidamente, las muestras se centrifugaron a 8000rpm por 15 minutos y se lavaron con agua destilada hasta obtener una suspensión con pH entre 5 y 6. Para reducir el tamaño de las nanofibras las muestras se sometieron a tratamiento en ultra turrax a 10000 rpm por 15 minutos, posteriormente se llevaron a ultrasonido a una frecuencia 40kHz durante 20 minutos. La suspensión de nanofibras obtenidas se secaron en un liofilizador y se

almacenaron en recipientes herméticos a 5°C.

Resultados y discusiones

En la figura 1 Se muestra la fibra de fique sin tratar y la muestra obtenida luego del tratamiento con hidróxido de sodio y el blanqueamiento, se puede afirmar que hubo remoción de lignina y hemicelulosa confirmado por el cambio de color de la fibra. Para confirmarlo se realizó un análisis TGA (termogravimétrico) para la muestra de fique sin tratar y la muestra tratada. Como se observa en la figura 2 el pico de degradación de celulosa (el cual se encuentra alrededor de 340 °C) es más pronunciado para la muestra deslignificada en comparación con la muestra sin tratar (Rebouillat & Pla, 2013).

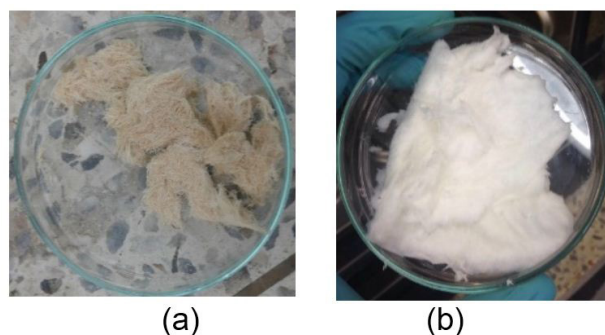


Figura 1. Muestras de fibra de fique.
(a) Fibra de fique sin tratar (b) Muestra deslignificada

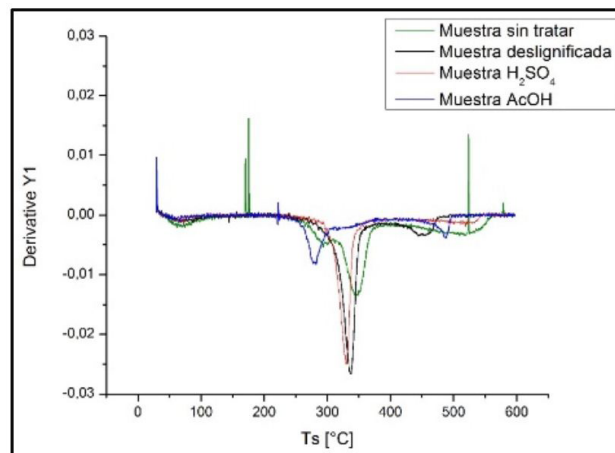


Figura 2. Análisis TGA muestras tratadas con $CH_3COOH-HNO_3$, H_2SO_4 , deslignificada y sin tratar

Obtención de las nanofibras

Para el proceso de hidrólisis ácida se realizó ensayos con soluciones al 15% de: $CH_3COOH-HNO_3$ (1:1 v/v), H_2SO_4 , H_3PO_4 y HCl. El proceso de hidrólisis ácida se

realiza para individualizar las fibras cuyo mecanismo consiste en romper los puentes de hidrógeno existentes en las fibras de celulosa que las mantienen unidas. En las curvas del análisis TGA para las muestras tratadas con H_2SO_4 y $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{HNO}_3$. El ácido sulfúrico para el proceso de hidrólisis es el más utilizado porque conduce a la formación de una superficie cargada con el grupo sulfato en las cadenas de celulosa promoviendo dispersión de las nanofibras, por lo tanto, una mayor cristalinidad (Zhang et al., 2014) esto se confirma en el análisis TGA dado que el pico es más pronunciado y cercano a la temperatura de degradación de celulosa en comparación con la curva obtenida para el tratamiento con $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{HNO}_3$. En la figura 3 se muestra una micrografía de las muestras tratadas con H_2SO_4 donde pueden observarse fibrillas de diversos tamaños.

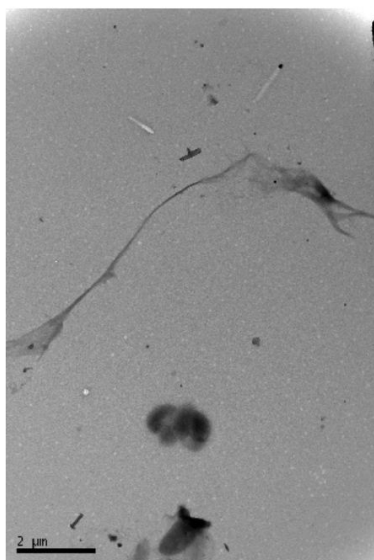


Figura 3. Micrografías del material lignocelulósico tratado con H_2SO_4

Actualmente se está trabajando en el proceso de caracterización las nanofibras obtenidas (tamaño) y análisis FTIR (infrarojo) por lo que no se reportan en el trabajo para proseguir con el proceso de síntesis de hidrogeles.

Conclusiones

Por medio del análisis del TGA se pudo comprobar la remoción de la hemicelulosa y lignina en el proceso de deslignificación.

Se observó que para la obtención de la nanofibra, en el proceso de hidrólisis ácida, el ácido sulfúrico es el más adecuado para individualizar las fibras.

Agradecimientos

Se agradece al Ing. Químico Marcelo Guancha.

Referencias

- Arias, F. J., Gómez, L. M., Suarez, E., & Rendón, S. (2015). Inteligencia de mercados para la cadena de uchuva colombiana (*Physalis Peruviana*). Revista OÍDLES, 18.
- Guilherme, M. R., Aouada, F. A., Fajardo, A. R., Martins, A. F., Paulino, A. T., Davi, M. F., ... & Muniz, E. C. (2015). Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. *European Polymer Journal*, 72, 365-385.
- Journals The Business. (2015). Super Absorbent Polymer Market by Type, by Application, by Region - Trends & Forecasts to 2020. Retrieved from <http://www.rnrmarketresearch.com/super-absorbent-polymers-market-by-type-sodium-polyacrylate-polyacrylate-polyacrylamide-copolymer-others-by-application-baby-diapers-adult-diapers-women-sanitary-napkins-agriculture-oth-market-report.html>
- Liu, T., Qian, L., Li, B., Li, J., Zhu, K., Deng, H., & Wang, X. (2013). Homogeneous synthesis of chitin-based acrylate superabsorbents in NaOH/urea solution. *Carbohydrate polymers*, 94(1), 261-271.
- Mohan, Y. M., Murthy, P. S. K., & Raju, K. M. (2006). Preparation and Swelling Behavior of Macroporous Poly (acrylamide-co-sodium methacrylate) Superabsorbent Hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 3202-3214.
- Pourjavadi, A., & Mahdavinia, G. R. (2006). Superabsorbency, pH-Sensitivity and Swelling Kinetics of Partially Hydrolyzed Chitosan-g-poly (Acrylamide) Hydrogels, 30, 595-608.
- Rebouillat, S., & Pla, F. (2013). State of the Art Manufacturing and Engineering of



- Nanocellulose : A Review of Available Data and Industrial Applications, 2013(April), 165–188.
- Rodrigues, F. H. A., Spagnol, C., Pereira, A. G. B., Fajardo, R., Rubira, A. F., Muniz, E. C., & Martins, A. F. (2013). Superabsorbent Hydrogel Composites with a Focus on Hydrogels Containing Nanofibers or Nanowhiskers of Cellulose and Chitin. *Journal of Applied Polymer Science*, 1–13.
- Sannino, A., Demitri, C., & Madaghiele, M. (2009). Biodegradable cellulose-based hydrogels: Design and applications. *Materials*, 2(2), 353–373.
- Spagnol, C., Rodrigues, F. H. a, Neto, A. G. V. C., Pereira, A. G. B., Fajardo, A. R., Radovanovic, E., & Muniz, E. C. (2012). Nanocomposites based on poly(acrylamide-co-acrylate) and cellulose nanowhiskers. *European Polymer Journal*, 48(3), 454–463.
- Vundavalli, R., Vundavalli, S., Nakka, M., & Rao, D. S. (2015). Biodegradable Nano-Hydrogels in Agricultural Farming - Alternative Source For Water Resources. *Procedia Materials Science*, 10(Cnt 2014), 548–554.
- Zhang, P. P., Tong, D. S., Lin, C. X., Yang, H. M., Zhong, Z. K., Yu, W. H., & Wang, H. (2014). Effects of acid treatments on bamboo cellulose nanocrystals.
- Zhong, K., Zheng, X. L., Mao, X. Y., Lin, Z. T., & Jiang, G. B. (2012). Sugarcane bagasse derivative-based superabsorbent containing phosphate rock with water-fertilizer integration. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 820–826.

Cementos Óseos Acrílicos Bioactivos con Aplicación en Ortopedia

Jose Mina¹
Carlos Valencia²
Isabel Arango¹
Angélica Castaño¹
Mayra Valencia¹
Natalia Hurtado¹
Karen Lozano¹
Juan Rodríguez¹

¹ Grupo de Materiales Compuestos, Escuela de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle, Cali (Colombia). jose.mina@correounivalle.edu.co, isabel_arangog@hotmail.com, ankasgo@gmail.com, maelvaza@hotmail.com, natahu@hotmail.com, kajeloni@hotmail.com, sebastian.rodriguez@correounivalle.edu.co.

² Grupo de Biomateriales en Odontología, Departamento de Odontología, Facultad de Salud, Universidad del Valle, Cali (Colombia). carvalenc@gmail.com.

Resumen

Se formularon cementos óseos modificados, empleando un co-monómero alcalino y Quitosano como carga bioactiva. Se efectuaron ensayos de caracterización físico-química, térmica y mecánica siguiendo la norma ISO 5833. Mediante el empleo de un diseño de experimentos de superficie de respuesta, se optimizó la composición del cemento y se complementó el estudio con pruebas en condiciones *in vitro* por inmersión del material en un fluido biológico simulado e *in vivo* utilizando el cemento para fijar vástagos de titanio en el canal medular del fémur izquierdo de bio-modelos (conejos).

Palabras claves: Cemento óseo, Regeneración ósea, Co-monómeros Alcalinos, Hidroxiapatita, pruebas *in vitro*, pruebas *in vivo*.

Introducción

Los cementos óseos son materiales poliméricos tolerados por el organismo con el fin de fijar prótesis metálicas, sin embargo, no solo sirven como material de relleno, sino que también deben tener la capacidad de transferir cargas mecánicas de la prótesis al hueso y funcionar como amortiguador entre estos (Cardoso, J. 2005). Debido a que los cementos óseos convencionales exhiben alto calor de reacción, alta contracción y elevado contenido de monómero residual; generando un comportamiento mecánico inadecuado que contribuye al aflojamiento de las prótesis fijadas con los mismos; (Islas-Blancas, M. et al., 2001) se adicionan fosfatos de calcio, que son capaces de fraguar en contacto con los fluidos orgánicos sin experimentar fenómenos de descohesión ni contracción, tiempos de fraguado y endurecimiento reducidos, reacciones isotérmicas o exotérmicas limitadas, carecen de toxicidad local o general y presentan propiedades bioactivas (Hench II. 1998). También se implementa el Quitosano para mejorar la respuesta biológica de los cementos, debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad de productos inocuos, no toxicidad, inercia fisiológica, carácter antibacteriano, fungistático y antitumoral (Singla, AK. & Chawla, M. 2001). Adicionalmente, la incorporación de co-monómeros con grupos amino conducen a una mejora en la biocompatibilidad del material ya que las



células generadoras de hueso (osteoblastos) se depositan y proliferan mejor en superficies parcialmente hidrófilas cargadas positivamente (Islas-Blancas, M. et al., 2001). Debido a la necesidad de mejorar la zona interfacial entre el hueso-cemento-vástago y buscando incrementar el tiempo de fijación entre estos, en el presente trabajo se estudió la influencia del quitosano como carga bioactiva y un co-monómero polar con el fin de incrementar la hidrofiliidad del material, mediante el empleo de un diseño de experimentos de superficie de respuesta, dejando constante los reactivos convencionales que se utilizan para la fabricación de cementos óseos.

Metodología Experimental

Materiales Empleados

Fase sólida (S): Polimetacrilato de Metilo adquirido en Veracril®, (New Stetic). Peróxido de Benzoilo adquirido en Merck Schuchardt OHG. Sulfato de Bario, adquirido en Alfa Aesar®, (Johnson Matthey Company). Quitosano adquirido en Aldrich®.

Fase líquida (L): Metacrilato de metilo adquirido en Merck Schuchardt OHG. N, N-dimetil p-toluidina adquirido en Merck Schuchardt OHG. Metacrilato del 2 (dimetilamino etilo) (DMAEM) adquirido en Merck Schuchardt OHG.

Preparación de los Cementos Óseos

Se preparó el cemento incorporando el componente líquido (L) a la fase sólida (S), llevando a cabo un mezclado manual; en todos los casos se manejó una relación S/L constante de 2 y una temperatura de 23 ± 2 °C aproximadamente. De igual manera, se utilizó como análisis estadístico un diseño de experimentos de superficie de respuesta, tomando como factores: el contenido del co-monómero alcalino (DEAEM) y la cantidad de Quitosano.

Caracterización Térmica

La temperatura y el tiempo de curado se calcularon siguiendo la norma ISO 5833, en una muestra de 25 g de cemento.

Caracterización Mecánica

Las muestras de cemento óseo destinadas a ensayos de compresión fueron conformadas de acuerdo con la norma ISO 5833 y se evaluaron en un equipo de marca Tinius Olsen modelo H50KS, a una rapidez de desplazamiento del cabezal de 20 ± 1 mm/min.

Pruebas in Vitro

Se sumergieron 3 réplicas de cemento óseo en un Fluido Biológico Simulado (FBS), durante 7 y 30 días. El FBS fue preparado según la formulación planteada por Kim et.al., Kim, S. B., y colaboradores (2004). El análisis de la superficie del material se llevó a cabo mediante SEM y EDS.

Pruebas in Vivo

Se *implantaron vástagos* de titanio fijados con cementos óseos, en el canal medular del fémur izquierdo de bio-modelos animales (Fig. 1). El análisis e identificación de la posible formación de calcio y fósforo en las interfaces, se llevó a cabo mediante SEM y EDS.

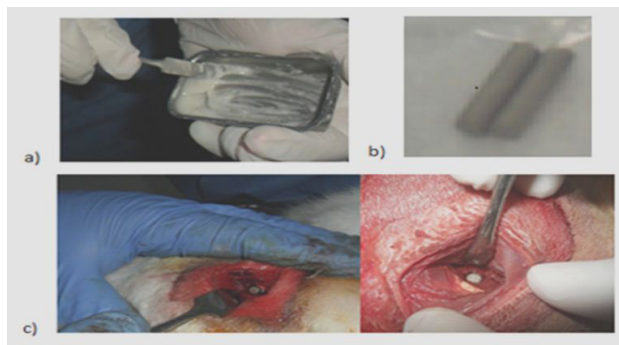


Figura 1. (a) Preparación in situ del cemento óseo, (b) vástagos de titanio, (c) Implantación del mismo.

Resultados y discusiones

El tiempo de curado del cemento óseo se encuentra influenciado tanto por el contenido de Quitosano como del DMAEM, tal como se puede observar en la Figura 2; aquí se infiere que una mayor proporción de Quitosano (aproximadamente 10%) y un bajo contenido de DMAEM (2%) generan incrementos en el tiempo de curado, a valores cercanos a 12,5 min, lo cual lo hace más útil en la manipulación del cemento durante los procedimientos quirúrgicos; cumpliéndose con la norma ISO 5833 (tiempo de curado 6-5 minutos). Por otro lado, el que el Quitosano posea un mayor tamaño de partícula que el PMMA, lo hace responsable de un tiempo de curado mayor y una menor temperatura máxima. La temperatura máxima alcanzada puede ser de 90 ± 5 °C, cumpliendo con esta condición todos los tratamientos del diseño experimental.

La cantidad de co-monómero incorporada influyó considerablemente en la resistencia a la compresión del material (Figura 2), encontrándose que para contenidos menores al 2%, se alcanza a cumplir con la resistencia

establecida por la norma ISO 5833 (70 MPa); así mismo, se pudo observar que el Quitosano incluido en la formulación del cemento tuvo poca influencia en este intervalo de trabajo.

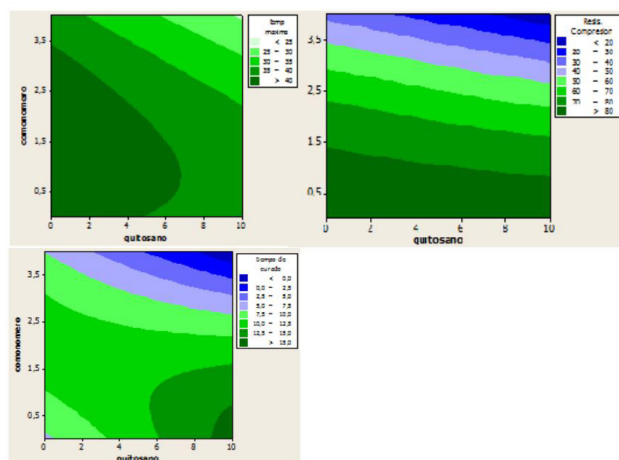


Figura 2. Graficas de contorno de la temperatura máxima de curado, tiempo de curado y la resistencia a la compresión, correspondientes a los cementos óseos modificados con DMAEM y Quitosano.

De las radiografías se puede inferir que no hubo lisis ósea, ni daño tisular ocasionado por exotermia, patología conocida como necrosis térmica, debido a que no se observa la desintegración del hueso que se encuentra en contacto con el cemento óseo, ni aflojamiento de la prótesis o pérdida del implante.

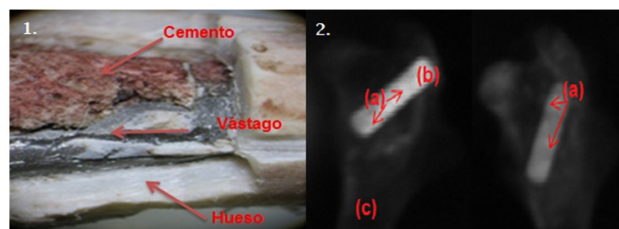


Figura 3. Interface hueso-cemento-vástago de una muestra implantada: (1). Estereoscopio, (2). Radiografía ((a) cemento óseo, (b) vástago de titanio, (c) hueso)

Conclusiones

Con la incorporación de DMAEM y Quitosano, se alcanzó una disminución en la temperatura máxima de curado de los cementos óseos modificados, además de alcanzar la resistencia a compresión especificada en la norma ISO 5833 para bajos porcentajes de comonomero.

Finalmente, algunas de las formulaciones desarrolladas en esta investigación se caracterizaron por su buen comportamiento bio-activo, según los resultados del estudio *in vitro* e *in vivo*; por lo que se puede inferir que algunas formulaciones son susceptibles de ser empleadas para la fijación de prótesis.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad del Valle y al Fondo de Ciencia Tecnología e Innovación del Sistema General de Regalías, por el apoyo otorgado.

Referencias

- Cardoso, J. (2005) Foro académico de investigación en CBI, Materiales avanzados énfasis en biomateriales.
- Islas-Blancas, M., Cervates, J. & Cauch-Rodriguez, V. (2001). Characterization of bone cements prepared with functionalized methacrylates and hydroxyapatite. *J. biomater sci: polym*, 12, 893–9107.
- Hench II. (1998). A biomechanical analysis of fixation of intra-articular distal radial fractures with calciumphosphate bone cement, Bioceramics. *J Am Ceram Soc* 81, 1705-1728.
- Singla, A. K. & Chawla, M. (2001). Chitosan: some pharmaceutical and biological aspects—an update. *Pharm Pharmacol*, 53:1047–67.
- Iso 5833. (1992). International Organization for Standardization. *Implants for surgery - Acrylic resin cements*.
- Kim, S. B., Kim, Y. J., Yoon, T. L., Park, S. A., Cho, I. H., Kim, E. J., ... & Shin, J. W. (2004). The characteristics of a hydroxyapatite–chitosan–PMMA bone cement. *Biomaterials*, 25(26), 5715-5723.



II Simposio DE MATERIALES POLIMÉRICOS

20 y 21 de Octubre de 2016



II Simposio
DE MATERIALES
POLIMÉRICOS

