



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

***Polimerización por injerto de poliácido láctico en
celulosa y su aplicación en mezclas***

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

Q. CRISTÓBAL GARCÍA GARCÍA

Tutor: Dr. Alfredo Maciel Cerda



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos.

En primer lugar, a Emma, quien ha sido mi principal apoyo a lo largo de mis estudios de maestría. A ti, que siempre estás conmigo, dispuesta a ayudar y que me has dado todo tu cariño y comprensión. Gracias por formar parte de mi vida.

A mis padres y hermana que me han seguido apoyando para que termine mis estudios.

Al jurado: Dr. Ricardo Vera, Dr. Humberto Vázquez, Dr. Eduardo Vivaldo, Dr. Alfredo Maciel y M. en C. Omar Novelo, por disponer de su tiempo para la revisión de este trabajo.

A Alfredo Maciel por su apoyo y enseñanzas durante todos estos años.

Al Dr. Ricardo Vera, por aceptarme en su grupo de trabajo y por proporcionarme el apoyo necesario para desarrollar mi trabajo de tesis.

Al ICyTDF y al CONACYT por el apoyo económico concedido.

Al grupo de trabajo en general. Dr. Raúl Montiel, Edwin, Vanessa, Alida, Evelyn y Rodolfo, por ayudarme en los detalles de éste trabajo.

A Ernesto Rivera y Carlos Guzmán por formar parte de mi comité tutor.

A Esteban Fregoso por su ayuda incondicional en análisis térmico, Omar Novelo por su ayuda en microscopía, Salvador Morales por su ayuda en cromatografía, Humberto Vázquez y Miguel Canseco por su ayuda en espectroscopia de infrarrojo, Ernesto Sánchez por su ayuda en pruebas mecánicas, Gerardo Cedillo por su ayuda en RMN y Erika Contreras por su ayuda en ángulo de contacto.

A Alfredo Martínez y José Utrilla del IBT por proporcionarme la celulosa de bagazo y por sus ideas.

A Lilia, Esther e Isabel, del posgrado, por el apoyo que me han dado durante la maestría y por ayudarme a los trámites necesarios para terminar.

*Dedicado a Emma
con todo mi amor.*

Índice de contenido

Índice de contenido	I
Índice de figuras	III
Índice de tablas	VII
Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
Objetivos	4
Antecedentes	5
Poli(ácido láctico)	7
<i>Polimerización por ruptura de anillo</i>	8
<i>Copolimerización por injerto</i>	10
<i>Propiedades mecánicas</i>	10
Celulosa	11
<i>Ésteres de celulosa</i>	12
<i>Propiedades</i>	12
Lignina	12
Mezclas de polímeros	13
<i>Compatibilizantes</i>	13
<i>Copolímeros injertados como compatibilizantes</i>	14
Caracterización	15
<i>Espectroscopia de infrarrojo</i>	15
<i>Resonancia magnética nuclear</i>	16
<i>Pesos moleculares</i>	17
<i>Cromatografía de permeación en gel</i>	18
<i>Ángulo de contacto</i>	19
<i>Microscopía de barrido electrónico</i>	20
<i>Propiedades mecánicas</i>	21
<i>Análisis termogravimétrico</i>	22
<i>Calorimetría de barrido diferencial</i>	23
Desarrollo experimental	24
Descripción de materiales	24
Síntesis de lactida	24
Síntesis de los injertos por ruptura de anillo	26
Síntesis de los injertos por transesterificación	27
Hidrólisis enzimática de los injertos	27

Cromatografía de permeación en gel	28
Medición del ángulo de contacto	28
Mezclas de PLA y celulosa	29
Preparación de las películas	29
Pruebas mecánicas	30
Calorimetría de barrido diferencial y análisis termogravimétrico	30
Espectroscopia de infrarrojo	30
Resonancia magnética nuclear	30
Microscopía de barrido electrónico	31
Resultados y análisis	32
Síntesis de lactida	32
Síntesis de injertos	35
Ángulo de contacto	39
Hidrólisis de los injertos	40
Cromatografía de permeación en gel	41
Pruebas mecánicas	42
Pruebas térmicas	51
Microscopía de barrido electrónico	57
Conclusiones	63
Recomendaciones	64
Bibliografía	65
Apéndice	68

Índice de figuras

Figura 1. Estructura química del PLA.	7
Figura 2. Estereoisómeros del ácido láctico. (a) D-ácido láctico, (b) L-ácido láctico.	7
Figura 3. Distintos métodos de síntesis del poli(ácido láctico).	8
Figura 4. Mecanismo de reacción de la formación de lactida a partir de PLA de bajo peso molecular.	9
Figura 5. Mecanismo de reacción de la polimerización por ruptura de anillo del PLA.	9
Figura 6. Mecanismo de síntesis de un copolímero injertado de PLA y celulosa.	10
Figura 7. Estructura química de la celulosa.	11
Figura 8. Formación de puentes de hidrógeno entre las cadenas de celulosa.	11
Figura 9. Estructura de la lignina.	12
Figura 10. Distintos métodos de espectroscopía de infrarrojo.	15
Figura 11. Esquema de una gota sobre una superficie sólida y las fuerzas que intervienen en su formación.	19
Figura 12. Esquema de un microscopio de barrido electrónico.	20
Figura 13. Tipos de curvas de esfuerzo contra deformación.	21
Figura 14. Notación de las pruebas de esfuerzo contra deformación.	21
Figura 15. Diagrama de un sistema de análisis termogravimétrico.	22
Figura 16. Curva típica de DSC con la convención de picos endotérmicos hacia abajo.	23
Figura 17. Esquema de un aparato de DSC.	23
Figura 18. Montaje para la policondensación del ácido láctico.	24
Figura 19. Trampa para lactida (a) y montaje para su obtención (b).	25
Figura 20. Goniómetro para medir ángulos de contacto.	28
Figura 21. Moldes de teflón desmontables para la formación de películas.	29
Figura 22. Reacción estequiométrica de la obtención de lactida a partir de ácido láctico.	32
Figura 23. Espectro de infrarrojo del ácido láctico y de la lactida sintetizada.	33
Figura 24. Espectro de RMN ^1H del ácido láctico.	34
Figura 25. Espectro de RMN ^1H de la lactida sintetizada.	34
Figura 26. Espectros de infrarrojo de la celulosa, PLA y el injerto G-6:1.	36

Figura 27. Espectro de RMN ¹³ C del poli(ácido láctico).	36
Figura 28. Espectros de RMN ¹³ C de la celulosa y algunos de sus injertos.	37
Figura 29. Gráfica de los ángulos de contacto de la celulosa y sus injertos.	39
Figura 30. Espectros de infrarrojo del PLA, el residuo del injerto G-6:1 y la celulosa.	40
Figura 31. Resistencia a la tensión de las películas con 5% de injerto.	42
Figura 32. Resistencia a la tensión de las películas con 10% de injerto.	43
Figura 33. Resistencia a la tensión de las películas con 15% de injerto.	43
Figura 34. Porcentaje de deformación de las películas con 5% de injerto.	44
Figura 35. Probetas de PLA y PG-6:1-5%.	44
Figura 36. Módulo elástico de las películas con 5% de injerto.	45
Figura 37. Módulo elástico de las películas con 10% de injerto.	46
Figura 38. Módulo elástico de las películas con 15% de injerto.	46
Figura 39. Resistencia a la tensión en función de la proporción de injerto y concentración de celulosa en la mezcla.	47
Figura 40. Porcentaje de deformación en función de la proporción de injerto y concentración de celulosa en la mezcla.	48
Figura 41. Módulo elástico en función de la proporción de injerto y concentración de celulosa en la mezcla.	48
Figura 42. Análisis de varianza de la resistencia a la tensión para las mezclas PG-12:1 y PG-12:1-T.	49
Figura 43. Análisis de varianza de la deformación para las mezclas PG-12:1 y PG-12:1-T.	50
Figura 44. Análisis de varianza del módulo elástico para las mezclas PG-12:1 y PG-12:1-T.	50
Figura 45. Termograma de TGA de la celulosa.	51
Figura 46. Termograma de TGA y DSC de la película de PLA comercial.	52
Figura 47. Termograma de TGA del injerto G-18:1.	53
Figura 48. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PCel-15%.	54
Figura 49. Termograma de TGA y DSC de la mezcla de PG-4:1-15%.	54
Figura 50. Termograma de TGA y DSC de la mezcla de PG-12:1-T-15%.	55
Figura 51. Termograma de TGA y DSC de la mezcla de PG-18:1-15%.	55

Figura 52. Micrografías a 10 000x de: (A) celulosa sin tratamiento (superficie), (B) injerto G-6:1 (superficie), (C) celulosa sin tratamiento (vista transversal), (D) injerto G-18:1 (vista transversal).	57
Figura 53. Micrografías a 500x de las fracturas de las probetas. PLA (A), PCel-5%(B), PG-6:1-5%(C), PG-18:1-5%(D).	58
Figura 54. Micrografías a 500x de las fracturas de las probetas. PCel-10% (A), PG-2:1-10% (B), PG-18:1-10% (C).	59
Figura 55. Micrografías a 500x de las fracturas de las probetas. PCel-15% (A), PG-6:1-15% (B), PG-18:1-15% (C).	60
Figura 56. Fracturas criogénicas y por pruebas mecánicas del PLA y algunas mezclas.	61
Figura 57. Micrografías de ambas superficies de una probeta de la mezcla PCel-5%.	62
Figura 58. Espectros de infrarrojo de la celulosa y los injertos sintetizados.	68
Figura 59. Espectros de infrarrojo del PLA y los residuos de la hidrólisis de los injertos.	68
Figura 60. Porcentaje de deformación de las películas con 10% de injerto.	69
Figura 61. Porcentaje de deformación de las películas con 15% de injerto.	69
Figura 62. Termograma de TGA del injerto G-2:1.	70
Figura 63. Termograma de TGA del injerto G-2:1-R.	70
Figura 64. Termograma de TGA del injerto G-4:1.	71
Figura 65. Termograma de TGA del injerto G-6:1.	71
Figura 66. Termograma de TGA del injerto G-12:1.	72
Figura 67. Termograma de TGA del injerto G-12:1-T.	72
Figura 68. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PCel-5%.	73
Figura 69. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-2:1-5%.	73
Figura 70. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-2:1-R-5%.	74
Figura 71. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-4:1-5%.	74
Figura 72. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-6:1-5%.	75
Figura 73. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-12:1-5%.	75
Figura 74. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-18:1-5%.	76
Figura 75. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-12:1-T-5%.	76
Figura 76. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PCel-10%.	77
Figura 77. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-2:1-10%.	77

Figura 78. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-2:1-R-10%.	78
Figura 79. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-4:1-10%.	78
Figura 80. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-6:1-10%.	79
Figura 81. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-12:1-10%.	79
Figura 82. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-18:1-10%.	80
Figura 83. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-12:1-T-10%.	80
Figura 84. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-2:1-15%.	81
Figura 85. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-2:1-R-15%.	81
Figura 86. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-6:1-15%.	82
Figura 87. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-12:1-15%.	82

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades generales de la celulosa y el PLA	13
Tabla 2. Principales métodos para determinar peso molecular	18
Tabla 3. Proporciones utilizadas en la síntesis de copolímeros de celulosa y PLA	26
Tabla 4. Porcentajes de injerto obtenidos en la síntesis de los copolímeros	35
Tabla 5. Señales de RMN ¹³ C características de la celulosa	38
Tabla 6. Pesos moleculares del polímero obtenido de la hidrólisis de los injertos	41
Tabla 7. Temperaturas de descomposición de las mezclas de PLA y celulosa	56

Resumen.

La celulosa de bagazo de caña es un residuo de la industria alimenticia que puede reutilizarse en mezclas con otros polímeros biodegradables. Desafortunadamente, su superficie hidrofílica evita un buen mezclado con los polímeros, en su mayoría hidrofóbicos. En este trabajo se llevó a cabo el injerto de poli(ácido láctico) sobre la superficie de la celulosa, con el fin de mejorar la compatibilidad de las mezclas de celulosa con PLA.

Para sintetizar los injertos se utilizó polimerización por ruptura de anillo a partir de lactida (la cual se sintetizó a partir de ácido láctico) y celulosa de bagazo de caña, con octoato de estaño como catalizador. La síntesis se llevó a cabo en condiciones anhidras y atmósfera de nitrógeno a 160°C por ocho horas. Se varió la cantidad de lactida utilizada para obtener distintos injertos. También se llevó a cabo la síntesis de un injerto por transesterificación de poli(ácido láctico) comercial con la celulosa de bagazo de caña. Los compuestos obtenidos se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y análisis termogravimétrico. Además, se llevó a cabo la hidrólisis enzimática de los injertos para separar las cadenas de PLA injertado y caracterizarlas por cromatografía de permeación en gel.

Se prepararon mezclas de PLA comercial con la celulosa de bagazo de caña y los injertos sintetizados, por medio de disolución en cloroformo. A partir de estas mezclas, se prepararon películas por evaporación del disolvente, las cuales se caracterizaron térmica y mecánicamente. Además, se observó la morfología de las fracturas por medio de microscopía de barrido electrónico.

Los resultados de las pruebas mecánicas presentan grandes variaciones debido a la formación de huecos en el interior de las películas, generados durante la evaporación del disolvente. El análisis térmico de las mezclas muestra un aumento de la temperatura de descomposición conforme aumenta la proporción de lactida en los injertos, y de éstas, la que cuenta con mayor temperatura de descomposición es la mezcla con el injerto sintetizado por transesterificación.

En conclusión, se mejoró la compatibilidad de la celulosa en las mezclas con poli(ácido láctico) al injertarla con éste, además de observar que es conveniente injertar un polímero con las mismas características físicas y químicas de aquel con el que se va a mezclar la celulosa.

Abstract

Cellulose from sugarcane bagasse is an industrial waste that can be blended with other biodegradable polymers to reuse it. Unfortunately, the hydrophilic surface of cellulose prevents blending with hydrophobic polymers. In this work, cellulose, grafted with poly(lactic acid) [PLA], was synthesized in order to improve cellulose compatibility with PLA.

Grafts were synthesized by ring opening polymerization from lactide, cellulose and tin octoate as catalyst. The synthesis was carried out in anhydrous conditions and nitrogen atmosphere at 160°C for 8 hours. Different quantities of lactide were used to obtain different grafts lengths. A graft also was synthesized by transesterification of commercial PLA and cellulose from sugarcane bagasse. The compounds were characterized by infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance and thermogravimetric analysis.

Blends of commercial PLA with grafted bagasse cellulose were prepared by dissolving in chloroform. From these blends, films were prepared by casting, and then thermally and mechanically characterized. Fracture morphology was observed by scanning electron microscopy.

The mechanical properties showed large variations because of holes formation within the films, generated during solvent evaporation. Thermal analysis showed an increase of decomposition temperature by increasing lactide proportion in grafts, and the one with higher temperature of decomposition was the blend grafted by transesterification.

In conclusion, the compatibility of the cellulose in PLA blends was improved with grafting. Furthermore, it is appropriated grafting a polymer with the same physical and chemical properties than the one that will be used in blends with cellulose.

Introducción.

En años recientes, la importancia de polímeros biodegradables ha aumentado. Los precios altos del petróleo, las legislaciones y, sobre todo, la conciencia por el medio ambiente, han propiciado el desarrollo de nuevos materiales capaces de degradarse en poco tiempo.

Entre las opciones que existen para cubrir esta necesidad, se encuentra el poli(ácido láctico). Éste es un polímero que se obtiene de fuentes completamente naturales (maíz, azúcares, almidones) y que tiene propiedades similares a otros polímeros de uso común derivados del petróleo, como lo son el politereftalato de etileno.

El PLA es un poliéster que se sintetiza a partir de ácido láctico y éste se obtiene a partir de biosíntesis microbiana. Una de las formas de alimentar a las bacterias para sintetizar el ácido láctico es con los azúcares (pentosas y hemicelulosa) obtenidos por medio de la hidrólisis ácida del bagazo de caña, que es un desecho de la industria alimenticia. El residuo de dicha hidrólisis es una lignocelulosa difícil de fraccionar y que, aunque se intente obtener azúcares a partir de ésta, sólo produce hexosas que no ofrecen un rendimiento óptimo para la biosíntesis del hidroxiláctico.

Actualmente el estudio de polímeros reforzados con fibras se ha enfocado en crear materiales con bajos costos, con alto desempeño y más ligeros para reemplazar los polímeros puros o sus compuestos con fibra de vidrio. Usar celulosa de bagazo de caña en mezclas con PLA reduciría el costo de los materiales obtenidos y mantendría la calidad de biodegradabilidad del poliéster.

Desafortunadamente, el poli(ácido láctico), por su carácter hidrofóbico, presenta incompatibilidad con la celulosa, debido a la naturaleza hidrofílica de ésta. Tener un copolímero de celulosa injertada con poli(ácido láctico) permitirá unir las fases incompatibles de las mezclas de PLA y celulosa, para lograr, así, la mejora de propiedades en la mezcla.

En este trabajo se pretende sintetizar un copolímero de celulosa con poli(ácido láctico) para luego preparar mezclas de PLA comercial con el compuesto obtenido y caracterizar las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas del nuevo material.

Objetivos

Objetivo General.

Sintetizar un copolímero de injerto de poli(ácido láctico) en celulosa de bagazo de caña por medio de polimerización por ruptura de anillo, caracterizarlo por medio de estudios espectroscópicos y térmicos y probar su efecto compatibilizante en sus mezclas con poli(ácido láctico) comercial.

Objetivos particulares.

Sintetizar lactida a partir de ácido láctico y utilizarla como monómero para la síntesis de copolímeros de bagazo de caña.

Sintetizar un copolímero por medio de transesterificación de poli(ácido láctico) comercial con celulosa de bagazo de caña.

Obtener películas a partir de mezclas de poli(ácido láctico) comercial con celulosa y con los copolímeros sintetizados.

Caracterizar las películas por medio de estudios mecánicos, térmicos y morfológicos.

Antecedentes.

La polimerización por ruptura de anillo para obtener el poli(ácido láctico) se hace a partir de la lactida, la cual es un dímero cíclico del ácido láctico. La síntesis de ésta ha sido muy estudiada, ya que de la pureza obtenida durante la síntesis de la lactida dependen las consecuentes propiedades del PLA. En 2006, Yoo y Lee [1] publicaron un artículo sobre las condiciones de presión y temperatura para obtener un rendimiento óptimo. Posteriormente, en 2009 [2], presentaron una descripción acerca de la purificación exhaustiva de la misma para obtener un polímero de ultra alto peso molecular.

Son muchos los reportes existentes acerca de la síntesis de poli(ácido láctico). En 2000, Drumright y Gruber [3] publicaron una revisión acerca de tecnología de PLA. Reportaron el proceso de síntesis más común a partir de lactida, incluyendo el uso de alcoholes como iniciadores. También describieron el mecanismo de reacción así como estudios de propiedades mecánicas, cristalización y aplicaciones del polímero.

Auras y colaboradores [4] presentaron, en 2004, una revisión de los temas con mayor relevancia referentes al poli(ácido láctico) en bulto. Empezaron con una descripción de la síntesis del poli(ácido láctico), desde los métodos comunes de obtención del ácido láctico, la síntesis de lactida y finalmente la obtención del polímero. Continuaron con la descripción de la estructura del polímero y su caracterización por polarimetría y RMN. Además hicieron referencia a las propiedades ópticas e índice de refracción en comparación con otros polímeros como el poliestireno, así como la absorción en infrarrojo con una descripción detallada de las señales más significativas. Posteriormente, analizaron las distintas publicaciones a la fecha acerca de las propiedades físicas como cristalinidad, densidad, reología, solubilidad, propiedades mecánicas, propiedades térmicas y de barrera. También discutieron acerca de la biodegradabilidad del polímero y, por último, describieron las aplicaciones más comunes del PLA en la industria, que son primordialmente en el área de empaques.

De igual forma, Gupta y colaboradores [5], presentaron un trabajo similar en 2007, pero enfocado a fibras de poli(ácido láctico). En este trabajo, mostraron muchas de las propiedades descritas en la revisión de Auras, las que, al compararlas con las propiedades de las fibras, exhiben cambios; por ejemplo, el módulo elástico de 2 GPa del polímero en bulto y el de las fibras de hasta 9 GPa. Por último, describieron las diferentes aplicaciones de estas fibras, que principalmente se enfocan en la ingeniería de tejidos.

Rahul, et al. [6] publicaron recientemente un resumen bastante completo acerca de las técnicas más comunes de síntesis de PLA, como son la policondensación, polimerización por ruptura de anillo y la policondensación azeotrópica. También discutieron acerca de las distintas modificaciones, tanto físicas como químicas, que se han hecho hasta la fecha sobre las cadenas de PLA con moléculas orgánicas, ácidos grasos y proteínas, así como con moléculas inorgánicas como carbonatos, alúmina y boratos.

Muchos han sido los intentos de hacer mezclas de poli(ácido láctico) con fibras naturales. En 2003 Oksman [7] preparó mezclas de PLA con fibras de lino, y Plackett [8] las preparó con yute. Ambos reportaron mejoras en las propiedades mecánicas, pero observaron con SEM la incompatibilidad entre las fibras y el polímero. En 2004 Suyatma y colaboradores [9] hicieron mezclas de PLA con quitosán. En este caso observaron mejoras en las propiedades de barrera contra el agua, pero disminuyeron las propiedades mecánicas y también observaron incompatibilidad. Mathew [10], en 2005, hizo mezclas del polímero con harina de madera, pulpa de madera y microcelulosa, y en 2009 Nakagaito [11] preparó mezclas por compresión con fibras de celulosa. Ambos lograron mejoras en las propiedades mecánicas, pero observaron incompatibilidad con el polímero por microscopía.

Para evitar esta incompatibilidad, se han propuesto métodos de injerto del PLA en las fibras naturales para lograr una unión química entre los componentes. En 1998, Maruhashi y colaboradores [12] hicieron injertos de PLA sobre pululano (α -1, 4-, α -1, 6 glucano, un polisacárido natural) e hicieron pruebas de degradabilidad del copolímero obtenido, con lo que observaron que el copolímero tiene tiempos de degradación más largos que el PLA solo. En 2001 Teramoto y Nishio [13] sintetizaron un injerto de PLA sobre diacetato de celulosa, como resultado obtuvieron diacetato de celulosa termoplástico, esto es, procesable a temperaturas de 200°C sin presentar la descomposición característica del acetato de celulosa. Chen y colaboradores [14] reportaron en 2005 injertos de ácido láctico y poli(ácido láctico) en almidón; lograron recubrir la superficie de éste y propusieron su uso como compatibilizante en mezclas de PLA y almidón. Lönnberg y colaboradores [15], en 2006, sintetizaron con éxito injertos de PLA sobre hojas de papel filtro con el objetivo de protegerlo de ataques enzimáticos. En 2007 Takatani, et al. [16] obtuvieron mejoras en las propiedades mecánicas de materiales compuestos de madera y PLA, estas mejoras las observaron al utilizar como compatibilizante celulosa esterificada con distintos ácidos grasos (de 2, 3, 4, 5, 6 y 12 carbonos), además observaron que a mayor longitud de la cadena hidrocarbonada del ácido, se presentaban mejores propiedades.

Poli(ácido láctico) [17]

El poli(ácido láctico) (PLA) pertenece a la familia de los poliésteres alifáticos, considerados biodegradables y compostables. El PLA (figura 1) es un polímero termoplástico que puede ser sintetizado a partir de fuentes renovables para obtener artículos de uso en el campo tanto industrial como de empaques, así como en el mercado de dispositivos médicos biocompatibles y bioadsorbibles.

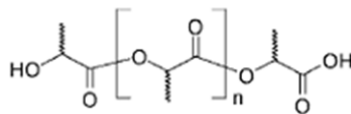


Figura 1. Estructura química del PLA.

El PLA se degrada por hidrólisis simple del enlace éster y no requiere la presencia de enzimas para catalizar esta hidrólisis. La velocidad de degradación depende del tamaño y forma de partícula, la relación de isómeros que lo componen y la temperatura de hidrólisis.

El monómero del cual se obtiene el PLA es el ácido láctico, éste es el hidroxilácido más simple que tiene un carbón asimétrico y existe en dos configuraciones ópticamente activas (figura 2). El L-ácido láctico es producido por humanos y otros mamíferos, mientras que tanto el D-ácido láctico como el L-ácido láctico son producidos por bacterias.

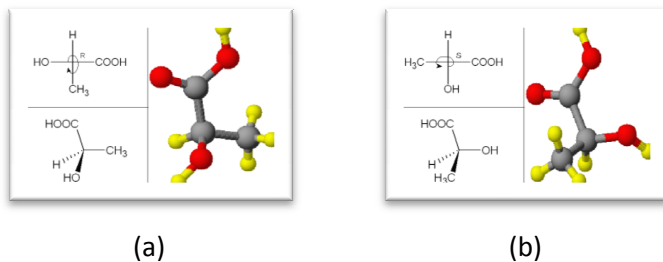


Figura 2. Estereoisómeros del ácido láctico. (a) D-ácido láctico, (b) L-ácido láctico.

La síntesis del poli(ácido láctico) se puede efectuar por 3 métodos, como se muestra en la figura 3. De éstos, es la polimerización por ruptura de anillo la que se utilizó en este trabajo.

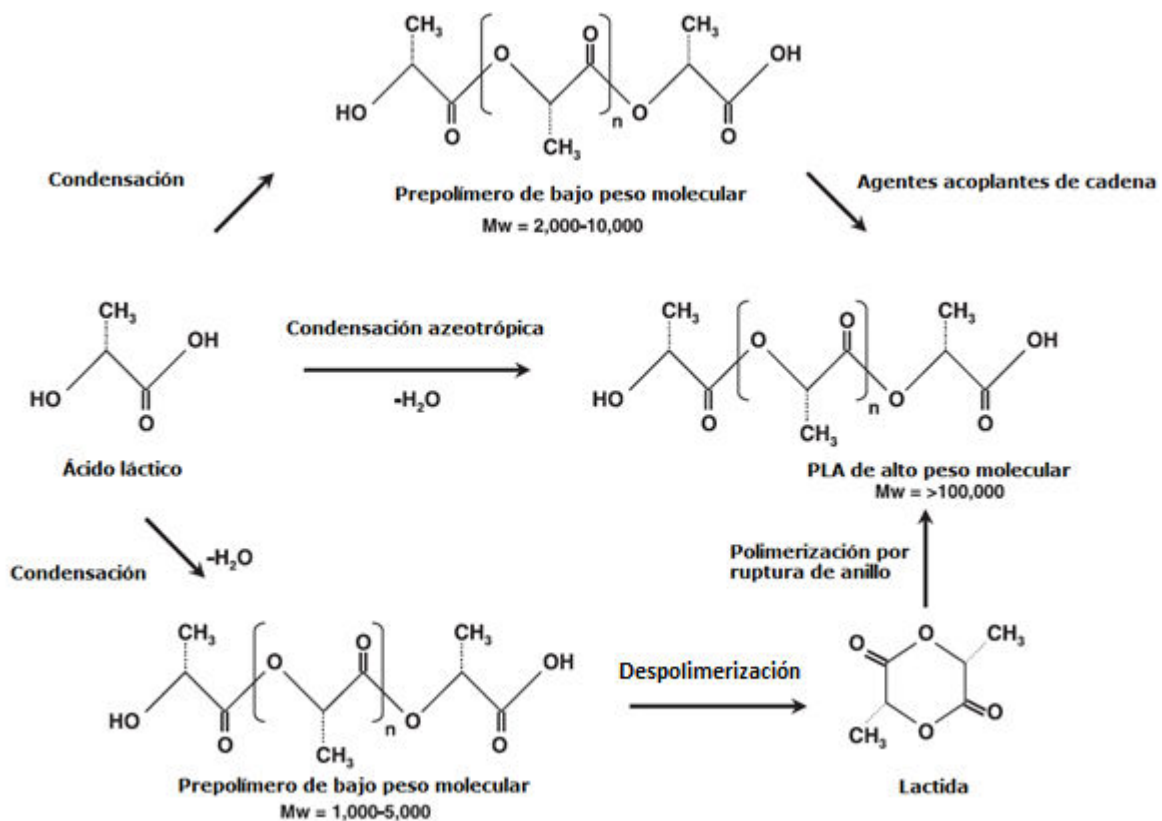


Figura 3. Distintos métodos de síntesis del poli(ácido láctico). [5]

Polimerización por ruptura de anillo [18].

La polimerización por ruptura de anillo de la lactida fue demostrada en 1932 por Carothers, pero no se podían obtener altos pesos moleculares hasta que se desarrollaron técnicas de purificación de lactida por DuPont en 1954. La lactida se obtiene a partir de la despolimerización a presión reducida de PLA de bajo peso molecular para obtener una mezcla de L-lactida, D-lactida o meso-lactida.

Los métodos de laboratorio más comunes consisten en la condensación de ácido láctico a una temperatura de 110 a 180 °C y presión de 25 mmHg para remover el agua de condensación y obtener poli(ácido láctico) de bajo peso molecular. Éste se calienta en presencia de un catalizador como óxido de zinc (ZnO) u octoato de estaño ($\text{Sn}[\text{oct}]_2$) a temperaturas entre 180 y 215 °C y presión de 0.1 a 15 mmHg para formar y destilar la lactida cruda. Ésta finalmente se recrystaliza de tolueno o acetato de etilo, con lo cual se logra remover la meso-lactida, ácido láctico y oligómeros residuales para obtener D-lactida, L-lactida o D, L-lactida pura (figura 4).

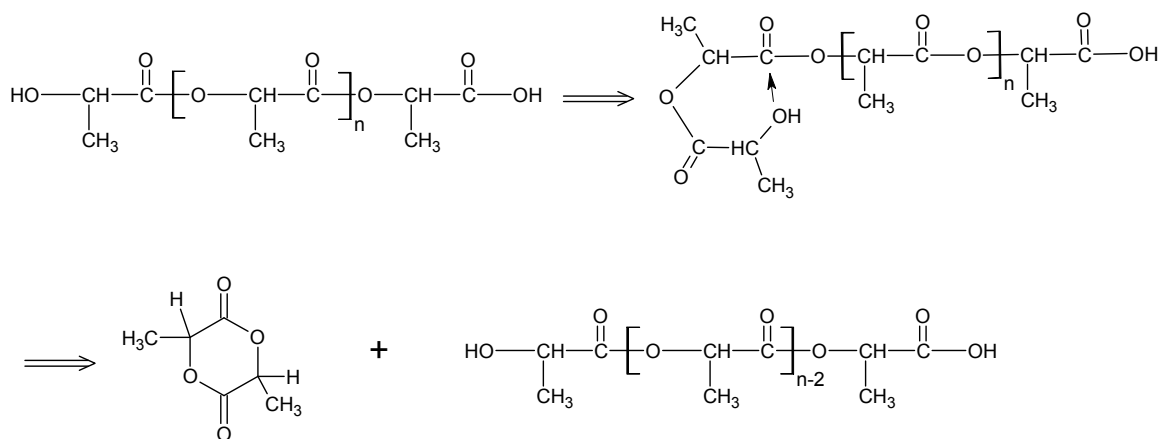


Figura 4. Mecanismo de reacción de la formación de lactida a partir de PLA de bajo peso molecular.

Este método de síntesis es muy susceptible a la humedad, así que hay que secar bien los reactivos y el equipo. Se procede a agregar la lactida pura y el iniciador en un matraz tipo Schlenk, esto es, con llave de paso. Se purga el sistema con varios ciclos de nitrógeno seco seguido de vacío. La reacción se efectúa a 120-160 °C de 4 a 8 horas con el sistema bien cerrado para evitar la entrada de humedad. En la figura 5 se aprecia un mecanismo de reacción síntesis de PLA a partir de lactida por polimerización por ruptura de anillo. Diversos estudios han llevado a la conclusión de que uno de los mejores catalizadores por coordinación que se pueden utilizar es el bis-2-etilhexanoato de estaño (II) o mejor conocido como octoato de estaño ($\text{Sn}[\text{oct}]_2$). Esto es, debido principalmente a su alta eficiencia catalítica, baja toxicidad, aprobación para el contacto con alimentos y medicamentos y su habilidad de dar polímeros de altos pesos moleculares y baja racemización.

Este mecanismo de reacción de polimerización con el octoato de estaño ha sido estudiado con detalle, y ahora es ampliamente aceptado que el mecanismo se inicia en realidad por compuestos que contienen grupos hidroxilo, tales como el agua y alcoholes, que pudieran estar presentes en la lactida al momento de la polimerización. Este hecho es muy importante ya que en la actualidad se utiliza comúnmente en beneficio de la reacción de polimerización, pues para la síntesis se agregan pequeñas cantidades de alcoholes como el 1-octanol para controlar el peso molecular y acelerar la reacción.

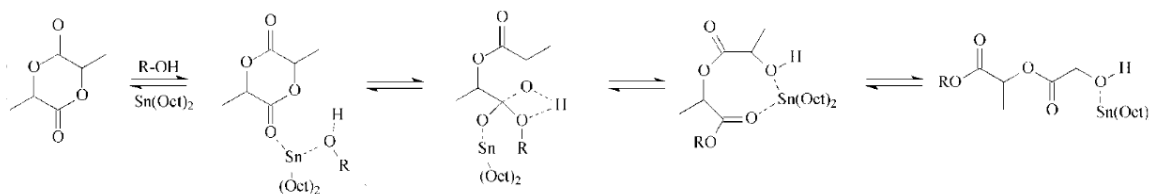


Figura 5. Mecanismo de reacción de la polimerización por ruptura de anillo del PLA. [3]

Copolimerización por injerto [17].

Con base en el conocimiento de que es la presencia de grupos hidroxilo la que inicia la reacción de polimerización por ruptura de anillo, se han propuesto diversos sistemas en los cuales se utilizan polisacáridos como iniciadores. Éstos cuentan con una gran cantidad de grupos hidroxilo libres capaces de coordinarse con el catalizador para iniciar la reacción. El resultado es un copolímero conformado por una cadena principal de polisacárido, a partir de la cual crecen cadenas de poli(ácido láctico) como ramificaciones (figura 6).

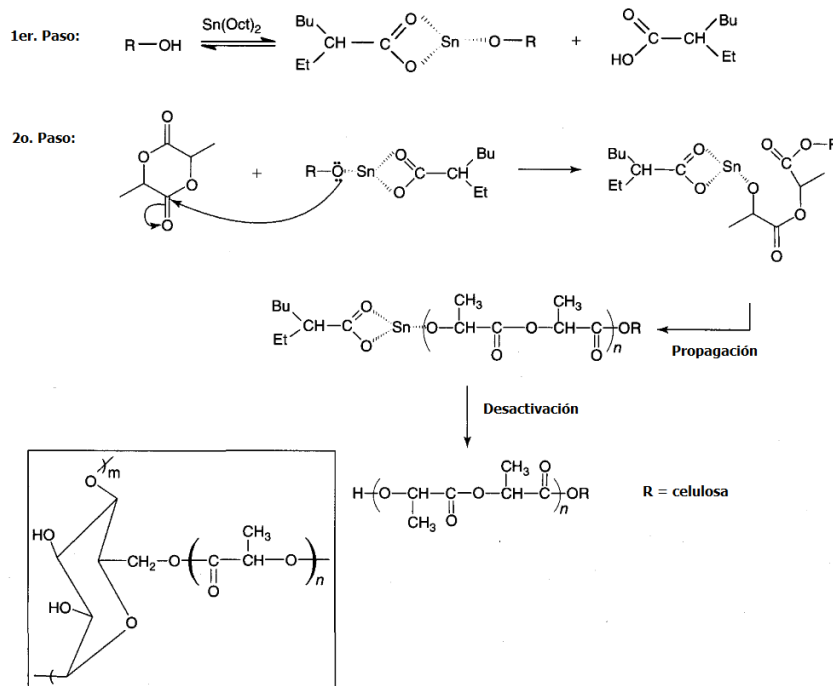


Figura 6. Mecanismo de síntesis de un copolímero injertado de PLA y celulosa. [17]

Propiedades mecánicas [19].

Las propiedades mecánicas del PLA pueden variar en gran extensión, desde materiales suaves y elásticos hasta materiales con gran resistencia y rigidez, de acuerdo a diferentes parámetros, como cristalinidad, estructura y distribución de peso molecular, formulación (plastificantes, mezclas, cargas, etc.) y procesamiento. Un ejemplo está en el estudio de Martin y Avérous, quienes muestran las propiedades de PLA comercial (hecho a partir de 92% L-lactida y 8% mesolactida) con módulo elástico de 2.1 GPa y elongación a la ruptura de 9%. Después de plastificarlo, el módulo decrece a 0.71 MPa y la elongación a la ruptura aumenta a 200%, con un cambio correspondiente de temperatura de transición vítrea de 58°C a 18°C. Este ejemplo indica que las propiedades mecánicas se pueden ajustar para satisfacer diferentes aplicaciones.

Celulosa [20, 21].

La celulosa es el polímero natural de origen vegetal más abundante en el mundo. Se estima que anualmente se producen 170 mil millones de toneladas de biomasa por fotosíntesis, de los cuales el 40% son polisacáridos; principalmente celulosa y almidón. Sin embargo, sólo el 3% de los polisacáridos disponibles son utilizados.

La celulosa es el primer constituyente de las plantas superiores, incluyendo madera, algodón, lino, yute, tallos de cereales, etc. Las principales fuentes de celulosa para uso industrial son la madera y las fibras de algodón. También se produce por algunos tipos de bacterias y se puede encontrar en las paredes celulares de los hongos y las algas.

Químicamente hablando, la celulosa es un polisacárido compuesto únicamente de moléculas de glucosa. Se forma por la unión de moléculas de D-glucosa mediante enlaces β -1,4-O-glucosídicos según se muestra en la figura 7.

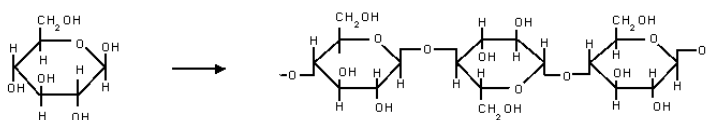


Figura 7. Estructura química de la celulosa.

La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas (figura 8), esto la hace impenetrable al agua y, por tanto, insoluble.

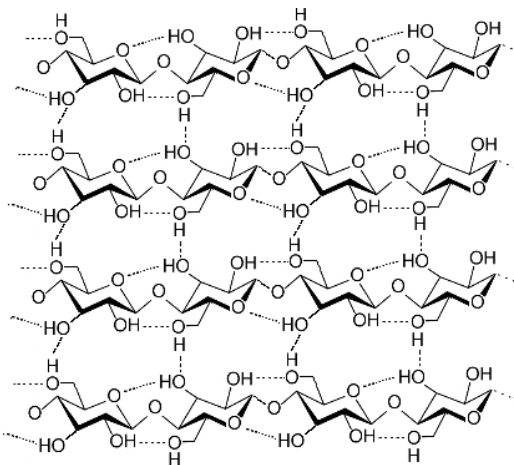


Figura 8. Formación de puentes de hidrógeno entre las cadenas de celulosa. [20]

Ésteres de celulosa

Un éster es el resultado de la reacción entre un grupo alcohol y un ácido carboxílico. En la celulosa se puede aprovechar la gran cantidad de grupos hidroxilo que tiene para hacerla reaccionar con gran variedad de ácidos carboxílicos.

Los ésteres de celulosa a partir de ácidos orgánicos son los derivados más importantes en los ámbitos comercial y tecnológico, donde los acetatos de celulosa son los que dominan dicho campo. Para fines de este trabajo, son ésteres de celulosa a partir de poli(ácido láctico) los que se pretende sintetizar para utilizarlos como compatibilizantes.

Propiedades.

La celulosa es un polímero sólido incoloro, inodoro y no tóxico. Es insoluble en agua y solventes orgánicos comunes, hinchable en muchos líquidos polares próticos y apróticos y, soluble en sistemas complejos de disolventes con sales, como es cloruro de litio en dimetil acetamida. Debido a la fuerte cohesión entre las macromoléculas vía fuerzas intermoleculares, específicamente puentes de hidrógeno por la red característica de puentes de hidrógeno, la celulosa no puede fundirse.

Lignina [22].

La molécula de lignina presenta un elevado peso molecular, que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). El acoplamiento aleatorio de estos radicales da origen a una estructura tridimensional y amorfa característica de la lignina.

La lignina es el polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogeneidad. Por esta razón no es posible describir una estructura definida de la lignina; sin embargo, se han propuesto numerosos modelos que representan su estructura como el mostrado en la figura 9.

Las ligninas son insolubles en ácidos y solubles en bases fuertes como el hidróxido de sodio.

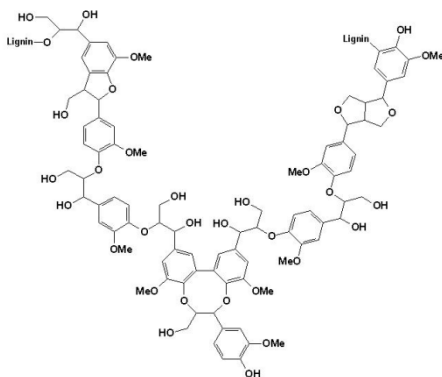


Figura 9. Estructura de la lignina.

Mezclas de polímeros [23].

En general, al hacer mezclas de polímeros se busca que las ventajas que tiene uno de los componentes compensen las deficiencias del segundo y viceversa.

En este proyecto se piensa combinar las propiedades termoplásticas del poli(ácido láctico) con las propiedades mecánicas que presenta la celulosa, ambas características se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades generales de la celulosa y el PLA [18, 24]

	Poli(ácido láctico)	Celulosa
Módulo elástico (GPa)	2.1	5.5 – 27.6
Resistencia a la tensión (MPa)	50	300 – 1500
Elongación (%)	9	3 – 8
Tg (°C)	60 – 70	220 – 255
Temperatura de fusión (°C)	150 – 160	-----
Temperatura de descomposición (°C)	370	A partir de 300

El inconveniente de preparar estas muestras es la incompatibilidad del PLA con la celulosa, ya que el primero es hidrofóbico, mientras la segunda es hidrofílica. Los efectos de incompatibilidad entre poli(ácido láctico) y polisacáridos han sido ampliamente reportados [9-11].

Compatibilizantes [25].

El papel de un compatibilizante es similar al de un emulsificante, esto es, obtener una dispersión estable de una fase en la otra.

La compatibilización de mezclas de polímeros se ha logrado por los siguientes métodos:

- Adición de polímeros de bloque lineales o con forma de estrella.
- Adición de copolímeros de injerto o copolímeros al azar.
- Coreacción dentro de la mezcla para generar copolímeros in situ.
- Uso de tecnología de interpenetración de redes.
- Entrecruzamiento de los componentes de la mezcla.
- Modificación de homopolímeros, por ejemplo, a través de la incorporación de grupos ácidos o básicos, grupos que formen puentes de hidrógeno, complejos de transferencia de carga, grupos iónicos, etc.

La opción tomada para este proyecto es el uso de un copolímero de injerto, debido a la factibilidad de efectuar la reacción entre la celulosa y la lactida, para hacer crecer cadenas de poli(ácido láctico) a partir de los grupos hidroxilo del polisacárido, reacción que ya se explicó anteriormente.

Copolímeros injertados como compatibilizantes [26].

Cuando las dos fases de la mezcla se unen mediante un copolímero de bloque o de injerto, siguen separados los polímeros en dos fases; pero como las moléculas del compatibilizante se extienden por toda la interfase, ésta se compone finalmente por una gran cantidad de enlaces covalentes. Así, es más fácil producir compatibilidad en copolímeros de bloque o de injerto que en una mezcla de dos polímeros separados.

Se pueden formar tres tipos de copolímeros por injerto: El primero se obtiene cuando se mezcla el polímero con un monómero que difícilmente se intercala entre las cadenas, así se logra un copolímero injertado en la superficie. El segundo tipo es cuando se agrega al polímero un monómero que se intercala parcialmente en las cadenas; por ejemplo en las regiones amorfas para dar como resultado un copolímero injertado heterogéneamente. Por último están los injertos homogéneos donde el monómero intercala completamente el polímero y se obtiene un copolímero injertado en prácticamente cada cadena, y no sólo en la superficie. En este trabajo se espera obtener un copolímero con injertos sobre la superficie, como en el primer tipo, y con injertos heterogéneos en las posibles regiones amorfas de la celulosa, como se presenta en el segundo tipo.

Caracterización.

Espectroscopia de infrarrojo [27-29].

El infrarrojo mide los niveles energéticos de vibración de las moléculas y los parámetros que se miden de las bandas características son la frecuencia (energía en número de onda, cm^{-1}), la intensidad (carácter polar), la forma de la banda (ambiente de los enlaces), y la polarización de los distintos modos de vibración. Básicamente, un espectro de infrarrojo ayuda a identificar los grupos funcionales presentes en una molécula. Excepto para isómeros ópticos, dos compuestos con diferentes estructuras no tienen el mismo espectro de infrarrojo. En algunos casos, como con los polímeros que difieren ligeramente sólo en el peso molecular, las diferencias pueden ser virtualmente indistinguibles pero, no obstante, están presentes. En la mayoría de los casos el espectro de infrarrojo es una huella digital molecular única que es fácilmente distinguible de los patrones de absorción de otras moléculas.

El espectro de absorción de infrarrojo se puede obtener por tres métodos distintos que se muestran en la figura 10. El más común es el método de transmisión (a), que al igual que el método de reflexión (b), se basan en la absorción de radiación al pasar ésta a través de la muestra. El tercero (c), llamado método de reflectancia total atenuada, utiliza un material cristalino de alto índice de refracción en contacto con la muestra, de forma que el haz rebota muchas veces en la muestra y obtiene la información.

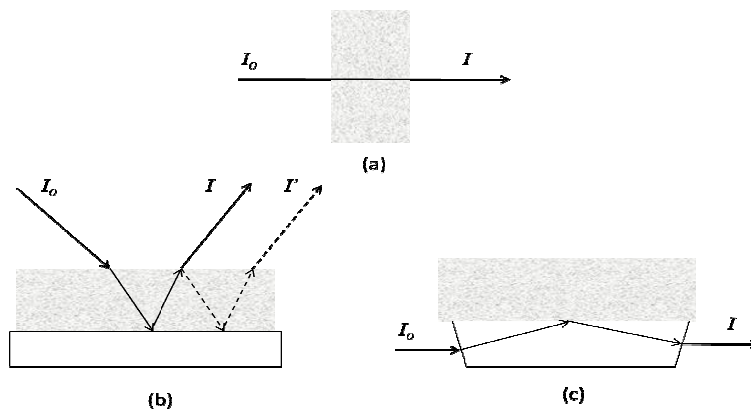


Figura 10. Distintos métodos de espectroscopia de infrarrojo [29].

Resonancia Magnética Nuclear [30, 31]

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es el estudio de la estructura molecular por medio de la interacción de radiación de radiofrecuencia electromagnética con una colección de núcleos atómicos inmersos en un campo magnético fuerte. Por tanto, un espectro de RMN puede proporcionar información detallada acerca de la estructura molecular. La resonancia magnética nuclear estudia los núcleos atómicos al alinearlos a un campo magnético constante para posteriormente perturbar este alineamiento con el uso de un campo de radiofrecuencias de orientación ortogonal. Es el resultado de esta perturbación lo que se estudia en esta espectroscopia.

Los parámetros que se tienen que tomar en cuenta para interpretar un espectro de resonancia magnética de ^1H y ^{13}C son:

- Desplazamiento químico. Se refiere a la distancia que hay del cero del espectro (TMS) a la señal. En el caso del ^1H el desplazamiento químico ocupa un intervalo de 0 a 12 ppm, mientras que para ^{13}C el intervalo es de 0 a 220 ppm. En cada caso el desplazamiento químico dependerá de los grupos funcionales a los que esté unido el núcleo en cuestión, esto es, dependerá de su entorno electrónico.
- Multiplicidad. Cuando un núcleo influye magnéticamente sobre otro se genera un acoplamiento, el cual se observa en un espectro como un desdoblamiento de la señal. El número de señales en las que se desdobra la señal original es igual a la cantidad de núcleos que generan el acoplamiento más uno. En el caso del ^{13}C no sucede acoplamiento debido a la baja proporción del isótopo en las moléculas.
- Constante de acoplamiento. Es la distancia, medida en Hertz, entre los picos generados por el acoplamiento de los núcleos y representa la intensidad de la influencia magnética que un núcleo ejerce sobre otro.
- Integración. El área bajo la curva de una señal es proporcional al número de núcleos que la provocan. Así, al integrar las señales, se puede saber la proporción relativa de todos los núcleos.

Pesos moleculares [32].

El peso molecular caracteriza el tamaño de una molécula. Las sustancias de moléculas pequeñas se caracterizan por su peso molecular uniforme, mientras que todas las macromoléculas sintéticas y algunas de las naturales tienen un intervalo de distribución de peso molecular.

Los pesos moleculares medidos por distintos métodos son en realidad promedios, los cuales difieren de acuerdo al factor de peso estadístico incorporado en ellos; por ejemplo, el número de moles (n) o el peso total de todas las moléculas (w).

Los valores promedio que se obtienen son:

M_n . Peso molecular número promedio.

M_w . Peso molecular peso promedio.

M_z . Conocido comúnmente como tercer momento o media.

M_η es el peso promedio viscosimétrico obtenido de la ecuación empírica de Kuhn-Mark-Houwink:

$$[\eta] = KM^a$$

donde η es la viscosidad de la disolución, M es el peso promedio viscosimétrico y las cantidades K y a se determinan por mediciones de viscosidad de estándares del polímero en un disolvente y temperatura específicos.

Los métodos para determinar pesos moleculares se dividen en absolutos, equivalentes y relativos. Con los métodos absolutos, la cantidad a ser medida se relaciona directamente con el peso molecular sin tener que hacer suposiciones acerca de la estructura química o física. Para los métodos equivalentes, se debe conocer la estructura química. Los métodos relativos miden propiedades que dependen tanto de la estructura química como física, y requieren una relación de calibración entre la cantidad a ser medida y el peso molecular.

La tabla 2 condensa los métodos más importantes para determinar el peso molecular y los divide en métodos absolutos (A), equivalentes (E) y relativos (R).

Tabla 2. Principales métodos para determinar peso molecular [32]

Método	Tipo	Intervalo de peso molecular (g/mol)	Promedio que se obtiene.
Osmometría de membrana	A	$10^4 \dots 10^6$	M_n
Ebulloscopía	A	$<10^4$	M_n
Crioscopía	A	$<10^4$	M_n
Destilación isotérmica	A	$<10^4$	M_n
Osmometría de presión de vapor	A	$<10^4$	M_n
Determinación de grupos terminales	E	$<10^5$	M_n
Dispersión de luz	A	$10^2 \dots 10^8$	M_w
Equilibrio de sedimentación	A	$<10^6$	M_w, M_z, M_{z+1}
Equilibrio de sedimentación con gradiente de densidad	A	$>10^5$	Diferentes promedios
Combinación de sedimentación y coeficiente de difusión	A	$10^3 \dots 10^8$	Diferentes promedios
Viscosidad en solución	R	$10^2 \dots 10^8$	M_η
Viscosidad en fundido	R	$10^2 \dots 10^7$	M_w
Cromatografía de permeación en gel	R	$10^2 \dots 10^7$	M_{GPC}

Cromatografía de permeación en gel [32].

Se le conoce comúnmente como GPC por sus siglas en inglés. Su principal campo de aplicación es la separación de sustancias polidispersas en fracciones monodispersas de distintos pesos moleculares. Esta cromatografía es un método relativo. El experimento da un cromatograma de elución, el cual es convertido a una distribución de pesos moleculares por medio de una curva de calibración. Elución se refiere a la extracción y arrastre de las moléculas del polímero que están adsorbidas en la fase estacionaria. El perfil de la curva de elución es determinado por la distribución de peso molecular de la muestra. Cuando esta distribución es estable, el pico máximo se correlaciona con un peso molecular promedio específico para GPC, llamado M_{GPC} . Esta cantidad es dependiente del tipo de distribución y cae entre la media geométrica de M_n y M_w (esto es, $[M_n * M_w]^{1/2}$), y M_w .

Ángulo de contacto [33].

La tensión superficial de un líquido se define como la energía necesaria para aumentar su superficie una unidad de área. La razón microscópica de esta tensión es que las fuerzas de atracción que siente una molécula en el interior del líquido y en la superficie son distintas. En el interior, una molécula se ve rodeada por otras, lo cual hace que las fuerzas de atracción sean iguales en todas las direcciones y la resultante sea nula, así la energía de dicha molécula es muy baja. En la superficie, las fuerzas de atracción se dan solamente debajo de las moléculas, ya que arriba sólo existe contacto con el aire y su fuerza de atracción es despreciable en comparación con las demás moléculas del líquido. Como la energía de las moléculas de la superficie es en promedio mayor que la de las moléculas interiores, el sistema tiende a reducir la energía total, lo cual se logra al disminuir la cantidad de moléculas que se tiene en la superficie, por consecuencia, se da una reducción del área total. Es por esto que las gotas de los líquidos adquieren una forma esférica, ya que esta geometría minimiza el área superficial.

La medición del ángulo de contacto formado entre la gota de un líquido y una superficie sólida puede dar idea del carácter hidrofóbico o hidrofílico de dicha superficie, dependiendo del carácter polar del líquido. Si una gota de agua es fuertemente atraída por la superficie del sólido, se esparcirá y el ángulo de contacto será cercano a 0° , lo cual quiere decir que el sólido tiene un carácter altamente hidrofílico. Sólidos menos hidrofílicos tienen ángulos de hasta 90° y los sólidos con carácter hidrofóbico tienen ángulos mayores a 90° .

Uno de los métodos más comunes para medir el ángulo de contacto es con un goniómetro. El ángulo de contacto se observa como en la figura 11 y es resultado del balance de fuerzas de las tensiones interfaciales líquido-sólido (γ_{LS}), líquido-vapor (γ_{LV}) y sólido-vapor (γ_{SV}), el cual se representa por la ecuación de Young

$$\gamma_{LS} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta_c$$

donde θ_c es el ángulo de contacto.

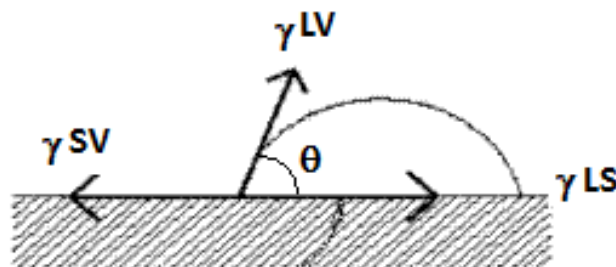


Figura 11. Esquema de una gota sobre una superficie sólida y las fuerzas que intervienen en su formación [33].

Microscopía de barrido electrónico [34, 35].

La microscopía de barrido electrónico, conocida como SEM por sus siglas en inglés, es una técnica para la obtención de imágenes de superficies con alta resolución. Básicamente, un haz de electrones barre la superficie de la muestra, y los electrones que emite la muestra debido a la interacción con el haz original, dan como resultado una imagen de la superficie (figura 12).

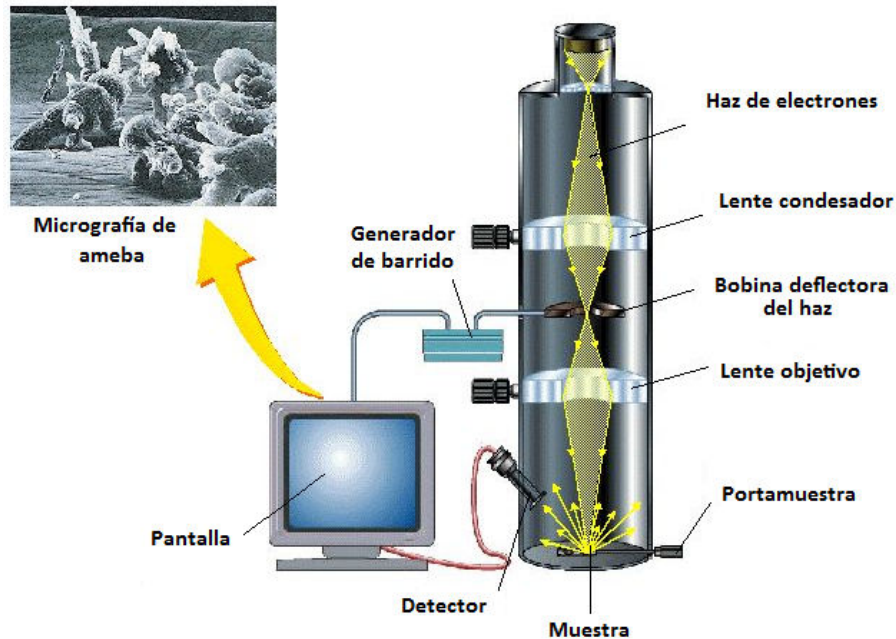


Figura 12. Esquema de un microscopio de barrido electrónico [35].

Es conveniente que las muestras sean eléctricamente conductoras, al menos en la superficie, y eléctricamente aterrizadas para evitar la acumulación de carga electrostática en la superficie. Las muestras no conductoras son recubiertas por una capa muy fina de un material eléctricamente conductor, comúnmente oro, depositado por evaporación al vacío o recubrimiento por rocío.

Propiedades mecánicas [36].

La mayoría de los materiales poliméricos se usan porque tienen propiedades mecánicas deseables a un costo económico. Por esta razón, las propiedades mecánicas pueden ser consideradas de las más importantes entre las propiedades físicas y químicas de un polímero. De las pruebas mecánicas existentes, la de esfuerzo de tracción contra deformación unitaria es la que se utilizó en este trabajo. Básicamente, se mide el incremento del esfuerzo mientras la muestra se deforma a velocidad constante. En ocasiones se mide la deformación mientras se aplica un esfuerzo a velocidad constante.

Los polímeros se pueden comportar de tres formas distintas, según se muestra en la figura 13. Se comportan como materiales duros y quebradizos (A), como materiales duros y dúctiles (B), donde la gráfica superior es para un material que muestra extensión uniforme, mientras que la gráfica inferior tiene un punto de cedencia y es típica de materiales que forman un cuello en la sección transversal. Finalmente, se pueden comportar como materiales elastoméricos (C).

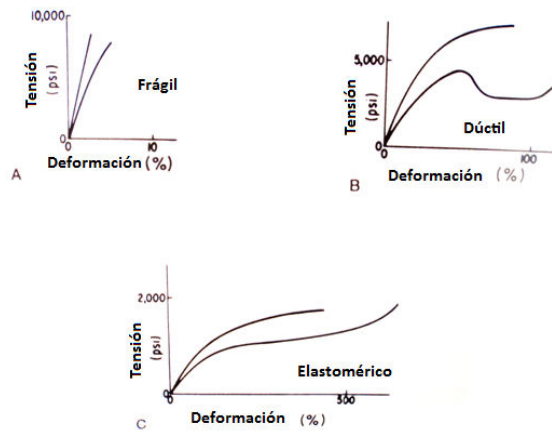


Figura 13. Tipos de curvas de esfuerzo contra deformación [36].

El máximo en la curva denota el esfuerzo de cedencia (σ_Y) y la elongación a la cedencia (ϵ_Y), mientras que el final de la curva denota la falla del material que se caracteriza por la resistencia a la ruptura (σ_B) y la última deformación o elongación a la ruptura (ϵ_B) (figura 14).

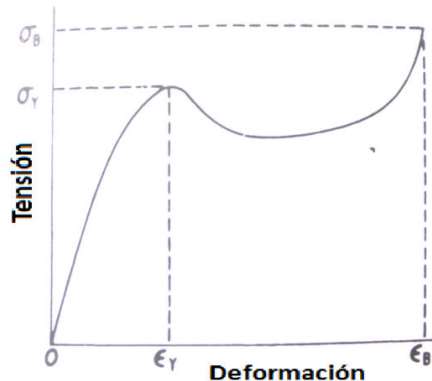


Figura 14. Notación de las pruebas de esfuerzo contra deformación [36].

Análisis Termogravimétrico [37, 38]

La gravimetría se define como análisis cuantitativo por peso [38]; muchos de los análisis termogravimétricos involucran una reacción que produce un compuesto en específico y que se calienta para convertirlo a un material estable de composición conocida. Mientras se lleva a cabo este calentamiento, se mide constante mente el peso de la muestra, con lo cual se pueden identificar pérdidas de masa a una temperatura en específico.

Termobalanza es el nombre común del aparato utilizado para llevar a cabo este tipo de análisis y se compone de varias partes en la figura 15.

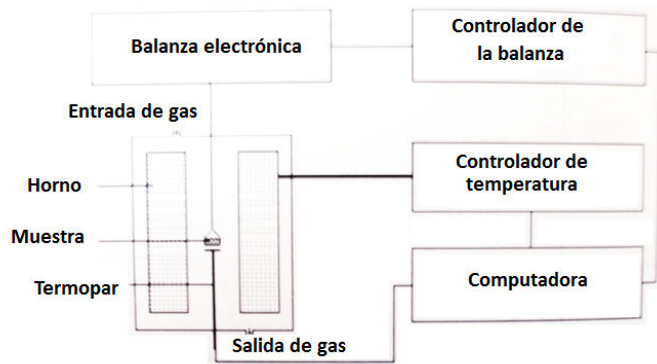


Figura 15. Diagrama de un sistema de análisis termogravimétrico [37].

Calorimetría de Barrido Diferencial [37].

Cuando se prepara un compuesto orgánico, se compara contra materiales de pureza y estabilidad conocida. Una de las formas más fáciles de hacerlo es determinar el punto de fusión. Esto no se puede hacer por termogravimetría pues no involucra un cambio de masa. Por lo tanto, se necesita una técnica que identifique estas transiciones.

La calorimetría de barrido diferencial (DSC por sus siglas en inglés) es la técnica, en la cual se mide periódicamente la diferencia en flujo de calor entre la muestra y una referencia en función del tiempo o la temperatura, mientras la temperatura de la muestra es controlada en una atmósfera específica.

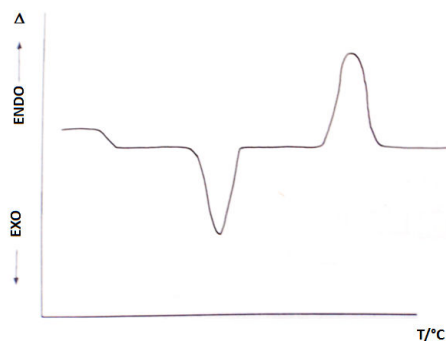


Figura 16. Curva típica de DSC con la convención de picos endotérmicos hacia abajo [37]

En una curva de DSC (figura 16) se tiene como ordenada la potencia eléctrica necesaria para mantener igual la temperatura entre la muestra y la referencia, y como abscisa la temperatura (o en ocasiones el tiempo). Cuando sucede una transición endotérmica, la muestra necesita más energía para mantener la misma temperatura que la referencia y se muestra como un pico en la gráfica. Cuando la transición es exotérmica, la muestra libera energía y el aparato disminuye la potencia para mantener la temperatura, lo cual se observa como un pico en dirección contraria al pico endotérmico. En la figura 17 se muestran las partes esenciales de un calorímetro de barrido diferencial.

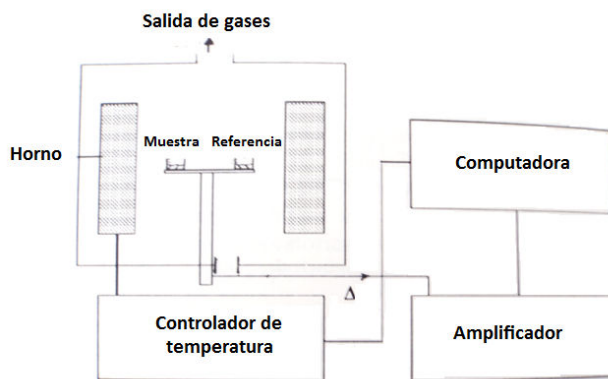


Figura 17. Esquema de un aparato de DSC [37].

Desarrollo experimental

Descripción de materiales.

Se utilizó ácido láctico HS 88 (al 88% en agua) proporcionado por PURAC, con pureza óptica de 96% L-ácido láctico. Óxido de zinc puro comprado en la droguería Cosmopolita. Octoato de estaño Reaxis C 129.

La celulosa de bagazo de caña fue proporcionada por el Instituto de Biotecnología de la UNAM; se trató con ácido sulfúrico a 95°C con fin de hidrólizarla para extraer pentosas y hemicelulosa para cultivos de bacterias. Cuando se recibió, el pH era de 2, así que se neutralizó con una disolución de sosa 0.1M hasta pH 7. En este trabajo se referirá a la celulosa de bagazo de caña como celulosa sólomente.

El poli(ácido láctico) se compró en Promaplast S.A. de C.V. (importado de Natureworks); su peso molecular M_w es de 192 000 g/mol, obtenido por GPC relativo a estándares de poliestireno.

Disolventes: cloroformo R.A., marca J. T. Baker; acetato de etilo R.A., marca J. T. Baker; metanol R.A., marca J. T. Baker; tetrahidrofurano HPLC, marca J. T. Baker.

Síntesis de lactida.

Se colocaron 40 mL de ácido láctico en un matraz de 3 bocas de 500 mL con un agitador magnético. En una boca se colocó un termopar conectado a un controlador de temperatura, otra boca se mantuvo tapada y la última se conectó a un sistema de destilación, como se muestra en la figura 18. El calentamiento se llevó a cabo con una mantilla conectada a un controlador de temperatura.



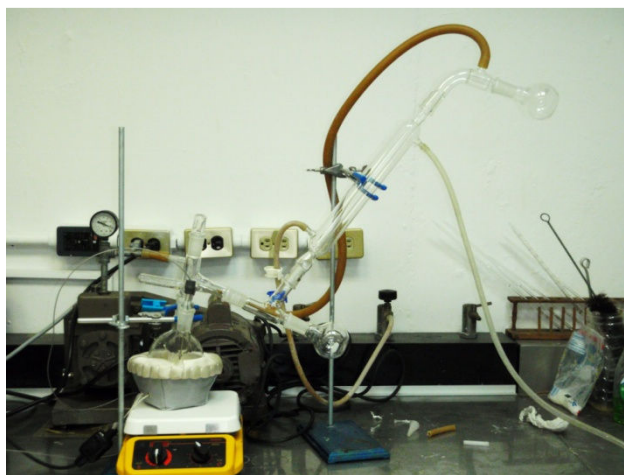
Figura 18. Montaje para la policondensación del ácido láctico.

Se calentó el ácido láctico hasta 100°C a presión de 350-450 mmHg por 1 hora, con el fin de eliminar el agua de disolución. Posteriormente, se aumentó la temperatura hasta 160°C, para propiciar la policondensación del ácido láctico, y con el mismo vacío para eliminar la mayor cantidad posible de agua formada durante la reacción; siempre se mantuvo agitación constante. Estas condiciones se mantuvieron por 4 horas y una presión de 100 mmHg. Se tomó una muestra del polímero obtenido para obtener su peso molecular.

Una vez terminada la reacción anterior, se retiró el sistema de destilación y se colocó una trampa diseñada para atrapar los vapores de lactida (figura 19a), dispuesta en forma vertical como se muestra en la figura 19b. Se agregó óxido de zinc como catalizador en una proporción de 0.25% en peso del ácido láctico y se cerró nuevamente el sistema. Se colocó en la tercera boca del matraz (la que permanecía tapada) una llave de paso. Se aumentó al vacío hasta 5 mmHg y la temperatura gradualmente hasta 220°C. Eventualmente (aproximadamente cada 15 minutos) se abría la llave de paso por unos segundos, para permitir la entrada de aire al sistema, el cual arrastra los vapores de lactida hacia la trampa. Después se vuelve a cerrar la llave de paso para que el sistema alcance las condiciones de vacío nuevamente y se continúe con la reacción de despolimerización. Se mantuvo la reacción entre 3 y 4 horas hasta observar que no se formaban más vapores de lactida. Se desmontó el sistema y la trampa se lavó con acetato de etilo, así como cada una de las piezas de vidrio que tuviera lactida depositada. Se hizo recristalización a partir de acetato de etilo dos veces para eliminar la mayor cantidad de impurezas, y se dejó por una hora dentro de un desecador con vacío constante para eliminar los restos del disolvente [1].



(a)



(b)

Figura 19. Trampa para lactida (a) y montaje para su obtención (b).

Se tomó el punto de fusión de la lactida y se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear.

Síntesis de los injertos vía ruptura de anillo.

Para la síntesis del copolímero es necesario tener el sistema libre de agua, ya que la presencia de ésta evita el crecimiento de las cadenas de poli(ácido láctico). Por lo tanto, todo el material utilizado, así como la celulosa, se secaron previamente a 120°C por al menos 2 horas. Se agregó la celulosa en un matraz de bola tipo Schlenk con una barra de agitación magnética y octoato de estaño como iniciador, en una relación de 5 μ L/g de lactida. Se hizo una mezcla entre la celulosa y el iniciador, después se adicionó lactida recién recristalizada. Se tapó el matraz y se sometió a vacío el sistema por 10 minutos. Posteriormente, se purgó con nitrógeno seco por 10 minutos más. Se repitió nuevamente el proceso de vacío y purga con nitrógeno para finalmente dejar cerrado el sistema en atmósfera inerte y libre de humedad. Se calentó el matraz, con agitación constante, en un baño de aceite a 160°C por 8 horas. Finalmente, el producto obtenido se dejó enfriar y se disolvió en un exceso de cloroformo. Se filtró y se hicieron lavados con cloroformo para eliminar el polímero no injertado. Posteriormente se dejó secar el copolímero y se pesó para calcular el porcentaje de injerto. Con este procedimiento se hicieron injertos con distintas proporciones de lactida con respecto a la celulosa, proporciones que se muestran en la tabla 3 [3, 12-15].

Tabla 3. Proporciones utilizadas en la síntesis de copolímeros de celulosa y PLA

Injerto	Cantidad de celulosa (g)	Cantidad de lactida (g)
PG-2:1	6	12
PG-2:1-R	6	12
PG-4:1	6	24
PG-6:1	6	36
PG-12:1	3.5	42
PG-18:1	3.5	63

Los injertos obtenidos se caracterizaron por IR, RMN, DSC y TGA.

Síntesis del injerto por transesterificación.

Se hizo una prueba de injerto por medio de transesterificación de poli(ácido láctico) comercial con celulosa para comparar con los injertos obtenidos por ruptura de anillo. El proceso descrito a continuación se hizo con base en los trabajos de Chen y colaboradores [39].

Se secaron previamente el material, la celulosa y, en este caso, el PLA comercial a 120°C, por al menos 2 horas. Se agregaron 4 gramos de celulosa mezclada con 240 µL de octoato de estaño en un matraz de bola tipo Schlenk, con una barra de agitación magnética. Se adicionaron 48 gramos de poli(ácido láctico) comercial. Se tapó el matraz y se sometió a vacío el sistema por 10 minutos. Posteriormente se purgó con nitrógeno seco por 10 minutos más. Se repitió nuevamente el proceso de vacío y purga con nitrógeno, para finalmente dejar cerrado el sistema en atmósfera inerte y libre de humedad. Se calentó el matraz, con agitación constante, por medio de una mantilla de calentamiento conectada a un controlador de temperatura, a 200°C por 2 horas. Terminado este tiempo, se hizo vacío en el sistema y se cerró. Se calentó nuevamente por 2 horas más. Finalmente, el producto obtenido se dejó enfriar y se disolvió en un exceso de cloroformo. Se filtró y se hicieron lavados con cloroformo para eliminar el polímero no injertado. Se dejó secar el copolímero y se pesó para calcular el porcentaje de injerto.

El injerto se etiquetó como **G-12:1-T** y se caracterizó por IR, RMN, DSC y TGA.

Hidrólisis enzimática de los injertos.

Con el fin de caracterizar el peso molecular de las cadenas de poli(ácido láctico) injertadas sobre la celulosa, se propuso una hidrólisis de ésta para cortar las cadenas injertadas y poder disolverlas para analizarlas por cromatografía de permeación en gel.

En un vaso de precipitados de 50 mL se agregaron 200 mg de celulosa injertada, 1 g de celulosa de *Aspergillus niger* (1,4-β-glucosidasa), 30 mL de agua destilada y 10 mL de solución amortiguadora a pH 4. Por medio de agitación magnética vigorosa se logró una suspensión (1200 rpm). Una vez dispersos los componentes, se bajó la agitación a 500 rpm y se calentó de forma controlada a 37°C por 48 horas. Posteriormente, se filtró para separar la celulosa residual. La fase acuosa se extrajo 3 veces con una cuarta parte en volumen de cloroformo. La celulosa residual (empaquetada en el mismo papel filtro), se remojó en cloroformo para disolver el polímero que pudiera haber quedado atrapado durante el filtrado. Finalmente, se unieron las dos partes de cloroformo (de la extracción y de la celulosa residual), se concentró a 10 mL, aproximadamente, y se precipitó en un exceso de metanol. Se dejó evaporar totalmente la mezcla y el polvo recuperado se analizó por IR para identificarlo y se dispuso para preparar las disoluciones correspondientes de cromatografía. Se llevó a cabo el procedimiento anterior para cada uno de los injertos sintetizados.

Cromatografía de permeación en gel.

Por cada uno de los polvos obtenidos de la hidrólisis de los injertos se hizo una disolución en tetrahidrofurano para cromatografía, con una concentración 1.5mg/mL. Para lograr esta disolución (el PLA no se disuelve fácilmente en tetrahidrofurano), se dejó por una noche el polímero en el disolvente, posteriormente, se colocó dentro de un baño de ultrasonido a 50°C, por 1 hora. Finalmente, se filtró la disolución con un filtro especial para evitar que las partículas de gran tamaño taparan la columna de cromatografía.

Medición del ángulo de contacto.

Se realizó un análisis de ángulos de contacto para observar la influencia del poli(ácido láctico) sobre la superficie de la celulosa. Se prepararon 3 pastillas de cada uno de los injertos y de la celulosa sin tratamiento. Para esto se utilizó una pastilladora de 13 mm de diámetro hecha de acero al tungsteno y una prensa hidráulica. Se agregaron aproximadamente 100 mg de la celulosa injertada a la pastilladora y se comprimió con una fuerza de 12 toneladas por un lapso de 1 minuto, aproximadamente. Con fines comparativos, se hicieron pastillas de celulosa pura (utilizada como excipiente en medicamentos) y un injerto de ésta en una proporción de lactida y celulosa de 6:1. Este injerto se obtuvo como un resultado previo al trabajo de tesis y se obtuvo con la misma técnica para la síntesis de injertos que se describe en la página 42. Se etiquetó al injerto de celulosa pura como C-6:1. Estas dos muestras se consideraron para la medición de ángulo de contacto, con el fin de determinar la influencia de la lignina sobre la superficie de la celulosa de bagazo de caña.



Figura 20. Goniómetro para medir ángulos de contacto.

La medición del ángulo de contacto se hizo por medio de un goniómetro adaptado con una cámara de video. Se grabó en video el momento en que se depositó una gota de 6 μ l de agua destilada, posteriormente, se obtuvo a partir del video la imagen del primer segundo después de haber retirado la punta de la jeringa. Con ayuda de un programa de cómputo, se hizo el análisis de la curvatura de la gota y se obtuvo el ángulo de contacto.

Mezclas de PLA y celulosa

Se prepararon mezclas de PLA comercial con celulosa en 3 proporciones distintas, 5%, 15% y 25% de celulosa. Cada una de las proporciones se preparó con celulosa sin tratar y con cada uno de los injertos sintetizados. Para preparar las disoluciones se pesaron 10 gramos de poli(ácido láctico) comercial y se agregó un volumen de cloroformo de 110 mL, aproximadamente. Se mantuvo en agitación constante a 30°C hasta lograr la disolución (2 a 3 horas aproximadamente). Mientras, se pesó la cantidad necesaria de injerto para lograr la proporción deseada, como se muestra en la tabla 3. Se dejó remojar el injerto en un volumen de 10 a 20 mL de cloroformo y, una vez disuelto el poli(ácido láctico), se agregó el injerto remojado. Se mantuvo en agitación vigorosa por 2 horas más.

Las muestras se etiquetaron con una letra P (para indicar que es una mezcla con polímero), seguida del nombre del injerto y su proporción en la mezcla. Por ejemplo, PCel-5%, PG-6:1-10%, PG-12:1-T-15%, etc.

Preparación de las películas.

Para preparar las películas se hicieron moldes de teflón desmontables, como los que se muestran en la figura 21, con una superficie pulida a espejo. Primero se niveló la superficie donde se colocó el molde, para evitar variación en el grosor de las películas. Después se cubrió la base con 4 a 5 vueltas de cinta de teflón, para evitar la filtración de la mezcla por las orillas y, finalmente, se montó la pieza superior del molde. Se agregó un poco de cloroformo para comprobar que no existieran fugas en el molde.



Figura 21. Moldes de teflón desmontables para la formación de películas

Con el molde montado sobre la superficie nivelada, se agregó la mezcla y se cubrió el molde con papel, de forma que dejara evaporar el disolvente lentamente y evitara la acumulación de partículas de polvo sobre la disolución. La mezcla se dejó en reposo por lo menos 12 horas, para permitir la evaporación del disolvente. Después de este tiempo, se desmontó la parte superior del molde y se desprendió la película con cuidado. La superficie pulida del teflón permite que la película sea lisa y no se pegue, así se evita deformar la película y aplicar esfuerzos sobre ésta al desprenderla del molde. Adicionalmente, se preparó una película con disolución de polímero sin mezclar con celulosa.

Las películas obtenidas se secaron en un horno de vacío a 40°C y aproximadamente 300 mmHg por 3 días, con el fin de eliminar cualquier exceso de cloroformo del interior.

Pruebas mecánicas.

Las películas se cortaron en una prensa manual con un troquel afilado con medidas de acuerdo a la norma ASTM D1708 [40]. Las pruebas se hicieron en una máquina de pruebas mecánicas universal marca Instron 5500R, a una velocidad de deformación de 10mm/min.

Calorimetría de barrido diferencial y análisis termogravimétrico.

Se mandaron a analizar muestras de poli(ácido láctico) comercial, celulosa, cada uno de los injertos obtenidos y las películas de PLA y todas sus mezclas. El análisis se hizo en un calorímetro TA Instruments SDT Q600, en un intervalo de 0 a 500°C a una velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Espectroscopia de infrarrojo.

Se utilizó un espectrómetro de IR Nicolet 6700 FT-IR, adaptado con un sistema de ATR con cristal reflector de diamante. Las muestras, debido a que son polvos o líquidos, no requieren una preparación previa. Simplemente se ponen en contacto con el cristal reflector.

Resonancia Magnética Nuclear.

Se utilizó un espectrómetro de RMN Bruker Avance 400. Para las muestras de ácido láctico, lactida y poli(ácido láctico) se utilizó la sonda de líquidos. Se tomaron 20 mg de cada muestra y se disolvieron en aproximadamente 2 mL de agua deuterada, en el caso del ácido láctico, y cloroformo deuterado, en el caso de la lactida y el PLA; de éste último, la muestra fue de 500 mg para analizar por resonancia de ¹³C. Las muestras de celulosa y los injertos, se analizaron con la sonda de sólidos.

Microscopía de barrido electrónico.

Se prepararon una muestra de celulosa, dos muestras correspondientes a los injertos con proporciones de lactida 6:1 y 18:1, y una muestra del injerto sintetizado por transesterificación. Para preparar las muestras, se pegó cinta de carbón en el portamuestras de aluminio y éste se puso en contacto directo con las fibras de celulosa o celulosa injertada, de forma que queden adheridas a la superficie de la cinta de carbón.

Además, con base en resultados representativos de pruebas mecánicas, se seleccionaron nueve de las mezclas, esto es, para cada uno de los porcentajes se tomó la mezcla con celulosa sin tratamiento y dos con injerto. Además, se tomó una muestra de la película hecha sólo con PLA. Para preparar cada muestra se tomaron las dos partes correspondientes a una misma probeta y se cortó aproximadamente 1 mm de la zona de fractura de ambas partes. Después cada trozo se pegó, con la región de fractura dispuesta hacia arriba, sobre la cinta de carbón colocada previamente en el protamuestras de aluminio.

Con base en los resultados anteriores, se tomaron 4 muestras para efectuar una fractura criogénica y comparar con la fractura obtenida en las pruebas mecánicas. Las muestras fueron de las películas de PLA, PCel-5%, PCel-10% y PG-18:1-10%. Se tomó un trozo de las probetas con unas pinzas de punta y se sumergieron en nitrógeno líquido. Luego de un minuto aproximadamente, se sacaron y se golpearon con un trozo de metal de forma que se generase una fractura frágil. Posteriormente, se montaron en los portamuestras de acuerdo al procedimiento ya mencionado.

Las dieciocho muestras se recubrieron de oro por medio de deposición por plasma y se observaron por medio de un microscopio de barrido electrónico.

Resultados y análisis

Síntesis de lactida.

El máximo rendimiento en la reacción de la obtención de la lactida a partir del ácido láctico fue de 40.5 % en mol, según la reacción estequiométrica mostrada en la figura 22, luego de la recrystalización del producto. Esto es, al considerar la disolución del ácido láctico y su densidad, por cada 40 mL de ácido láctico HS 88 se obtuvieron 13 g de lactida.

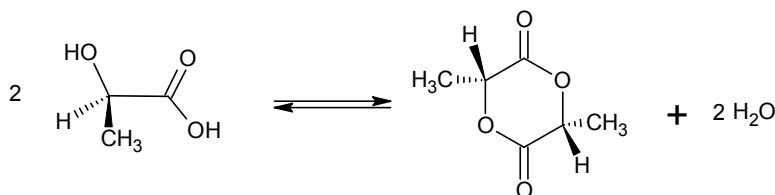


Figura 22. Reacción estequiométrica de la obtención de lactida a partir de ácido láctico.

La literatura reporta rendimientos de hasta el 90% [1] cuando el sistema se encuentra a presiones menores a 5 mmHg. En este caso, aunque la presión era del orden mencionado, el rendimiento se mantuvo siempre en valores bajos. Estos autores también estudiaron el rendimiento en función del peso molecular del PLA que se depolimeriza. El peso molecular del oligómero obtenido por policondensación fue de $M_w = 778$ g/mol, el cual, según estos autores, corresponde a un rendimiento del 90% aproximadamente. Por lo tanto, no son ni la presión ni el peso molecular los que causan el rendimiento de 40.5% aquí obtenido.

Una de las posibles causas del bajo rendimiento de la reacción es el escape de los vapores de lactida a través de la bomba de vacío, por lo que se puede mejorar diseñando trampas más adecuadas, para lograr condensar los vapores de lactida y evitar que éstos sean absorbidos por la bomba de vacío.

El punto de fusión de la lactida sintetizada se midió con un aparato de Fisher-Johns. Se obtuvo un intervalo en el punto de fusión de 90°C – 91°C, el cual es similar al punto de fusión de la L-lactida (o D-lactida también) pura, el cual es de 92°C. Este resultado indica que luego de la recrystalización, se obtuvo lactida con una mínima cantidad de impurezas.

En la figura 23, se muestra el espectro de infrarrojo de la lactida obtenida en comparación al espectro de la materia prima, o sea, el ácido láctico. En el espectro de éste último se puede observar, en 1716 cm^{-1} , la señal característica del carbonilo de un ácido carboxílico, además del la señal amplia en 3392 cm^{-1} , característica de los grupos hidroxilo presentes en el ácido láctico. En el espectro de la lactida se observa, la señal del carbonilo en 1751 cm^{-1} , que es una región correspondiente a los ésteres, mientras que en la región de 3200 a 3600 cm^{-1} no se observa ninguna señal, lo que indica la ausencia de grupos hidroxilo en la molécula.

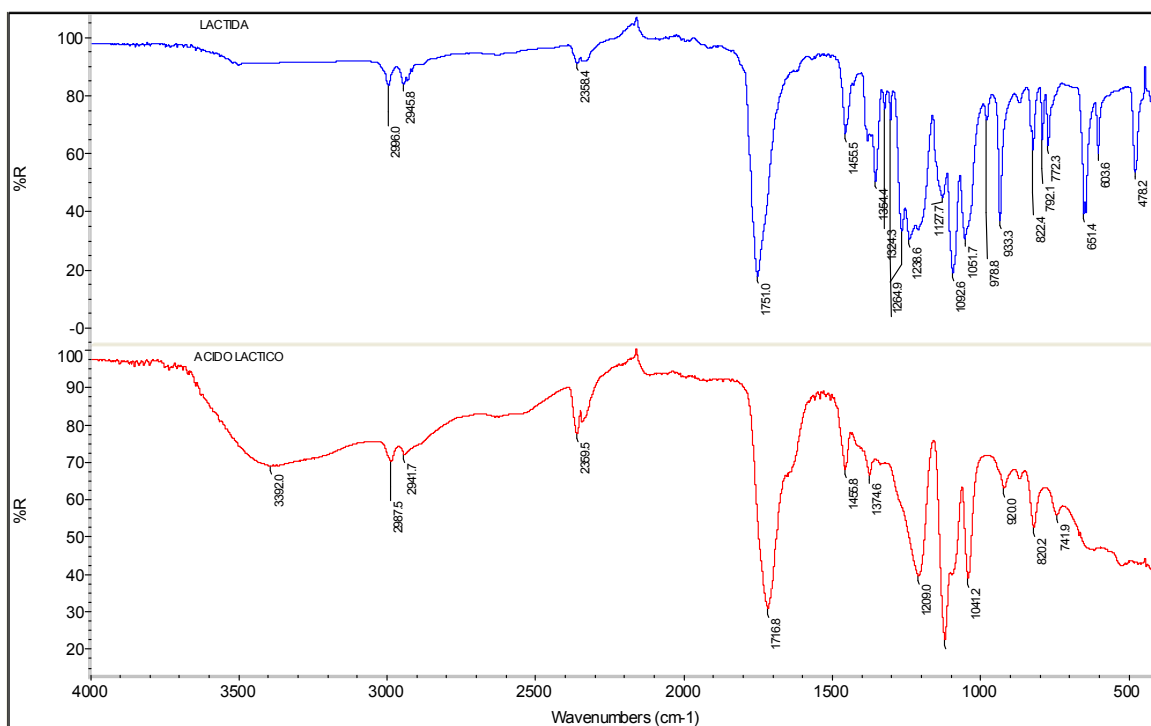


Figura 23. Espectro de infrarrojo del ácido láctico y de la lactida sintetizada.

En la figura 24 se muestra el espectro de RMN ^1H del ácido láctico, en el cual se pueden identificar los 3 hidrógenos correspondientes a la molécula del ácido láctico a 1.3 ppm, 1.4 ppm y 4.3 ppm. Si comparamos con la figura 25, donde se observa el espectro de RMN ^1H de la lactida, vemos que aquí sólo hay dos señales a 5.0 ppm y 1.6 ppm, las cuales corresponden a los dos hidrógenos presentes en la molécula de lactida y que coinciden con los reportados en la literatura [41]; Así se comprueba la obtención de lactida en la reacción.

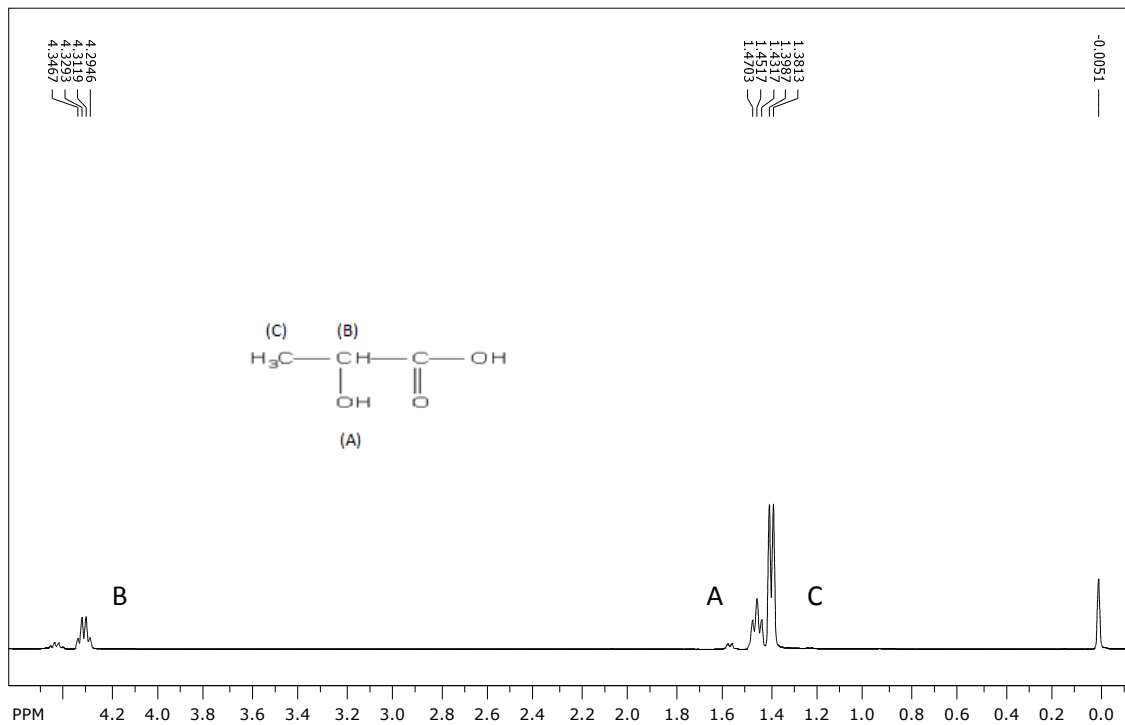


Figura 24. Espectro de RMN ^1H del ácido láctico.

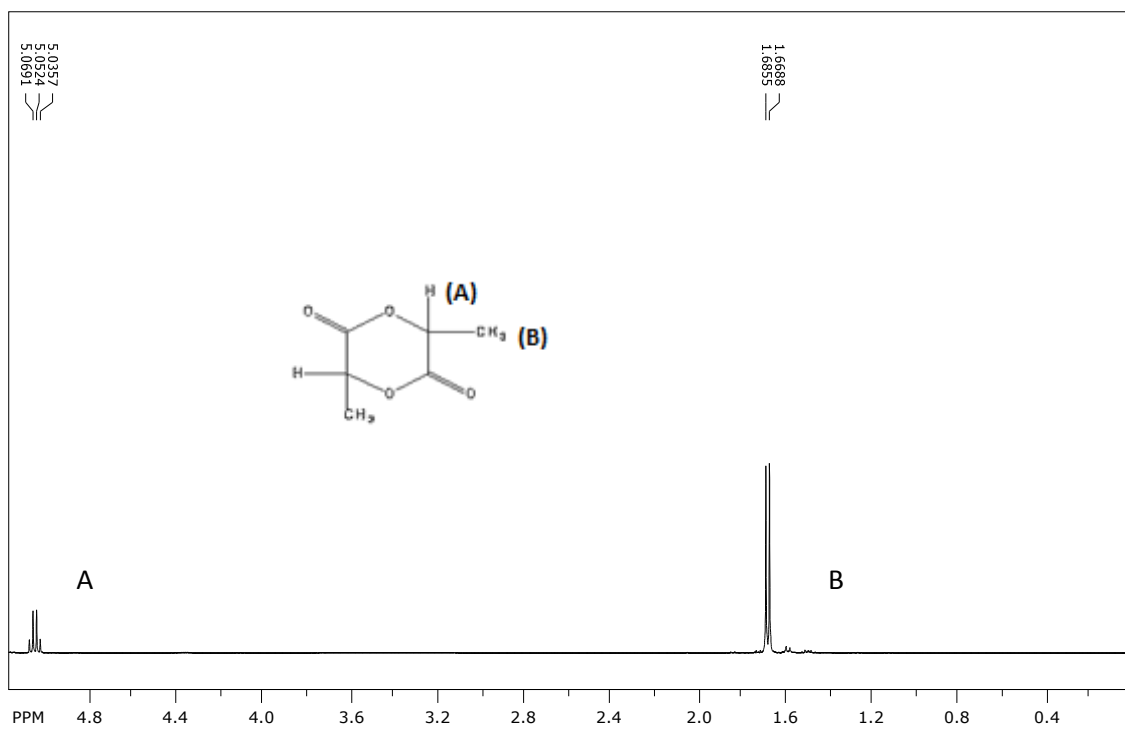


Figura 25. Espectro de RMN ^1H de la lactida sintetizada.

Síntesis de injertos.

El porcentaje de injerto del PLA sobre la celulosa se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Injerto} = \frac{\text{Peso injerto} - \text{Peso celulosa}}{\text{Peso celulosa}} \times 100$$

Con lo cual se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 4. Porcentajes de injerto obtenidos en la síntesis de los copolímeros

Clave	Peso celulosa (g)	Peso Injerto (g)	% de Injerto
G-2:1	6	7.31	21.8
G-2:1-R	6	7.11	18.5
G-4:1	6	7.38	23.0
G-6:1	6	8.29	38.1
G-12:1	3.5	3.70	5.7
G-12:1-T	4	5.00	20.0
G-18:1	3.5	4.11	17.4

En la figura 26 podemos observar las señales de infrarrojo que caracterizan a la celulosa de bagazo de caña, esto es, una señal amplia alrededor de 3333 cm^{-1} , correspondiente a los grupos hidroxilo de la celulosa, y las señales alrededor de 1601 cm^{-1} , correspondientes a los anillos aromáticos de la lignina presente en la misma. En el segundo espectro, se observa que la señal característica del carbonilo del poli(ácido láctico) está en 1746 cm^{-1} . Por último se muestra el espectro del injerto G-6:1 que presenta tanto las señales características de la celulosa con lignina (3339 cm^{-1} y 1605 cm^{-1}) como el carbonilo del poliéster (1748 cm^{-1}), por tanto se infiere que se tiene presencia de PLA en las moléculas de celulosa.

En el apéndice se muestra una comparación de los espectros de infrarrojo de los demás injertos comparados con el de la celulosa (figura 58).

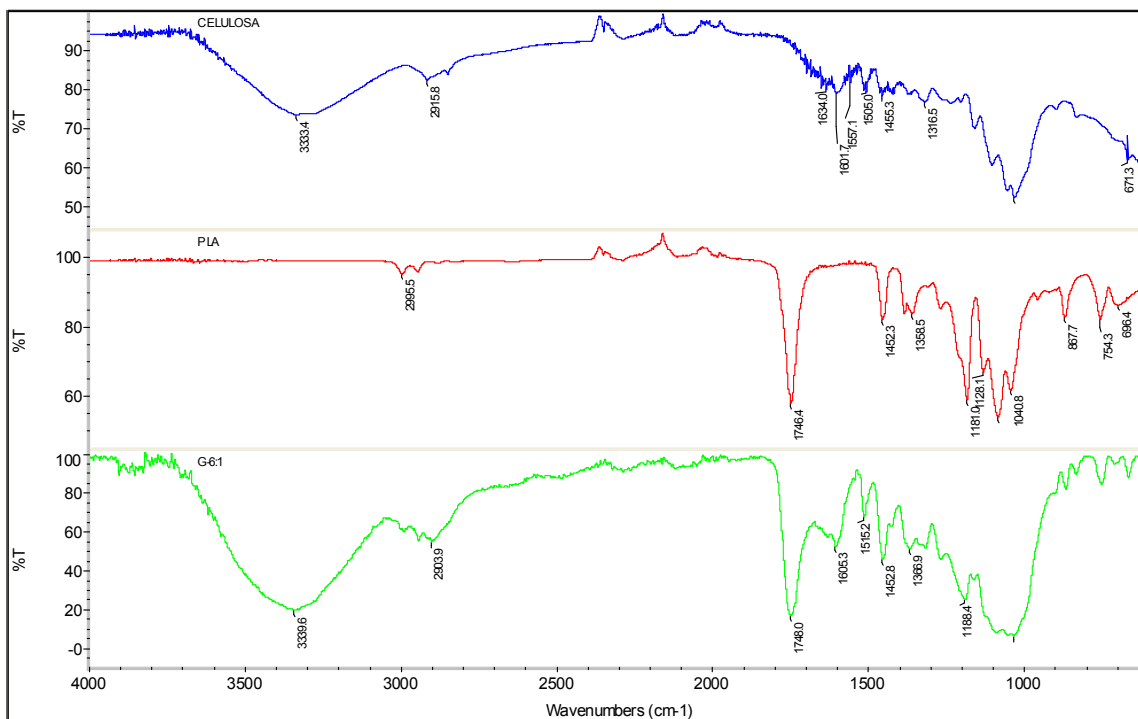


Figura 26. Espectros de infrarrojo de la celulosa, PLA y el injerto G-6:1.

El espectro de RMN ¹³C del poli(ácido láctico) se muestra en la figura 27. Se pueden observar tres señales correspondientes al polímero: el carbonilo (A) en 169.3 ppm, el carbono α al carbonilo (B) en 68.9 ppm y el metilo (C) en 16.5 ppm, además de un triplete en 76-77 ppm correspondiente al cloroformo deuterado que se usó para disolver la muestra.

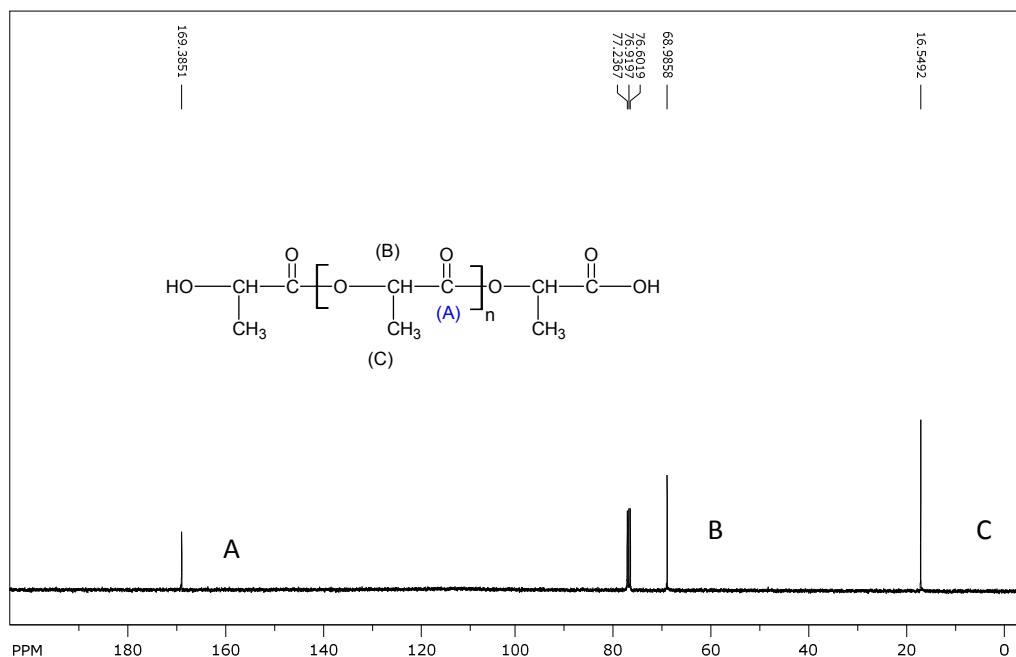


Figura 27. Espectro de RMN ¹³C del poli(ácido láctico).

En la figura 28 se muestran los espectros de RMN ^{13}C de la celulosa y los injertos G-2:1, G-6:1 y G-18:1, los cuales son representativos de los demás injertos. Los picos ubicados entre 60 y 110 ppm son característicos de la celulosa, y su asignación a la estructura de ésta se muestra en la tabla 5. El pico en 56.1 ppm (indicado con una línea segmentada) corresponde a los carbonos alifáticos de la lignina, unidos a oxígenos como enlaces éter, además de los dos pequeños picos que se encuentran en la región de 140 a 160 ppm que corresponden a los hidroxilos alifáticos y aromáticos de la lignina [42]. También, se aprecian los picos característicos del PLA en 170.1, 70.0 y 17.16 ppm. En los tres injertos aparecen 2 nuevas señales que no se encuentran en la celulosa; estas son, en 120 ppm y 220 ppm (marcadas en la figura 28 con flechas). Por coincidencia con los resultados obtenidos por Mais y colaboradores acerca de injertos de celulosa y poliiminas [43], se concluye que estos dos nuevos picos confirman la unión del PLA con la celulosa.

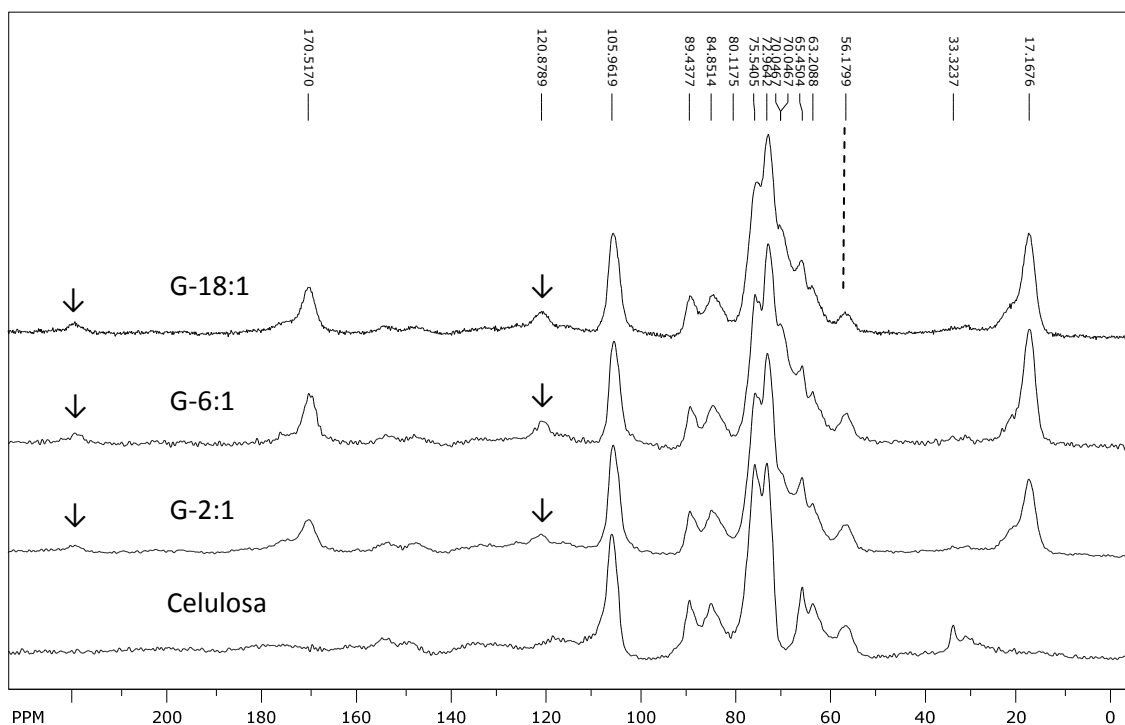


Figura 28. Espectros de RMN ^{13}C de la celulosa y algunos de sus injertos.

Tabla 5. Señales de RMN ^{13}C características de la celulosa [44]

Asignación de las señales de RMN ^{13}C para la celulosa.	
Carbono	ppm
1	105.9
2	84.8
3	75.5
4	89.4
5	72.9
6	63.2, 65.4

El valor de 63.2 ppm para el C_6 corresponde a los carbonos que se encuentran en la superficie de las fibras, mientras que el valor de 65.4 ppm corresponde a los carbonos interiores [44].

Ángulo de contacto.

El promedio de ángulos de contacto obtenidos con el goniómetro se muestra en la siguiente gráfica (figura 29).

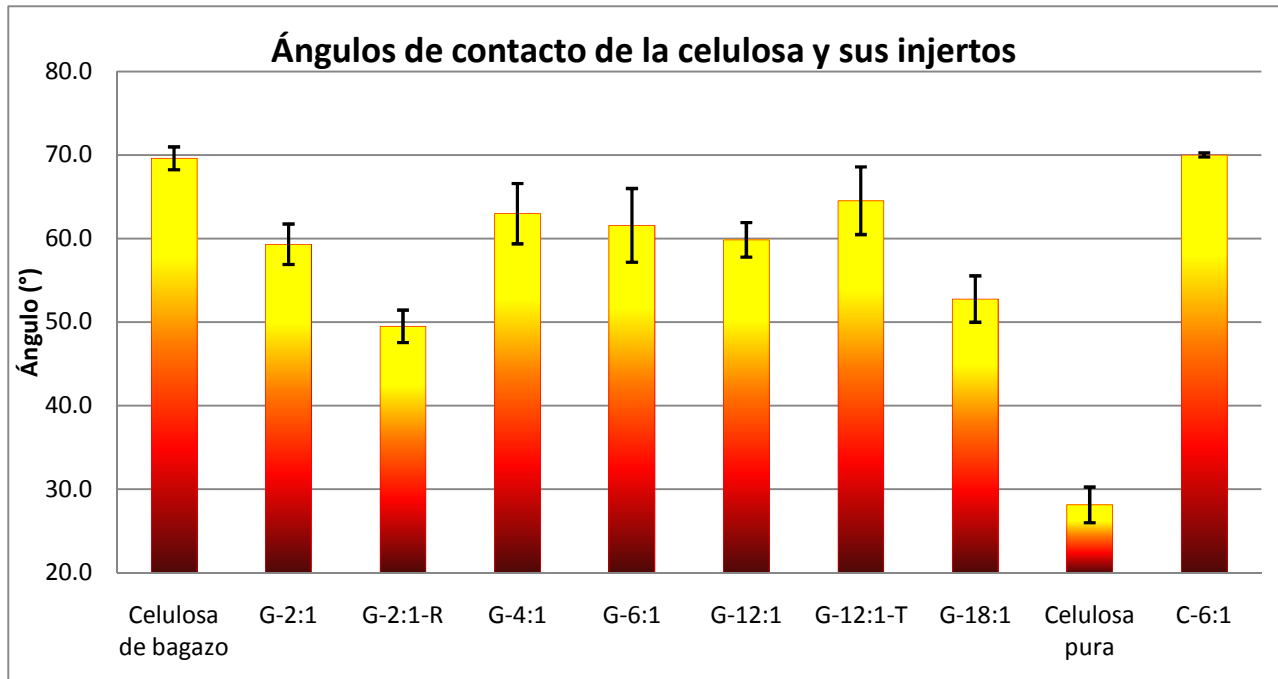


Figura 29. Gráfica de los ángulos de contacto de la celulosa y sus injertos.

Antes de analizar los resultados de la gráfica, es necesario aclarar que la literatura reporta un ángulo de contacto de 70°, medido con agua destilada, para el poli(ácido láctico) [45].

Si comparamos los ángulos de contacto de ambas celulosas sin tratamiento, vemos que la celulosa de bagazo de caña tiene un valor que la caracteriza como hidrofóbica (70°) y que, además, es un ángulo de contacto que puede ser atribuido a la lignina (50° a 70° en función de la estructura de la lignina) [46]. En cuanto a la celulosa pura, tiene un valor promedio de 28°, mientras que en la literatura se reportan valores alrededor de 30° [47], los cuales representan un carácter hidrofílico. Ahora bien, si comparamos la celulosa de bagazo con sus injertos, vemos que hay una disminución a un promedio de 60°. Esta disminución sugiere la formación de grupos hidrofílicos durante la reacción de injerto, probablemente por la formación de grupos hidroxilo a partir de la ruptura de las cadenas de lignina, pues la reacción de injerto del PLA con la celulosa se efectúa a una temperatura a la cual se inicia la descomposición de la lignina. Así, esta generación de grupos hidroxilo puede opacar la presencia, ya comprobada, del PLA en la superficie de la celulosa.

Por otra parte, en el caso de la celulosa pura y su injerto, se aprecia que hay un cambio de carácter hidrofílico a hidrofóbico al injertar el poli(ácido láctico), además de que el ángulo de contacto del injerto es el característico del PLA puro.

En conclusión, la medición del ángulo de contacto para injertos a partir de celulosa de bagazo de caña no es una buena técnica para corroborar el grado de injerto, debido a la presencia de lignina. En contraste, se demuestra que esta técnica ayuda a identificar la presencia del polímero cuando éste se injerta sobre celulosa pura.

Hidrólisis de los injertos

En la figura 30, se muestra una comparación de los espectros de infrarrojo de la enzima celulasa de *Aspergillus niger*, el residuo obtenido de la hidrólisis del injerto G-6:1 y el poli(ácido láctico) comercial, con el fin de comprobar la naturaleza de los residuos obtenidos.

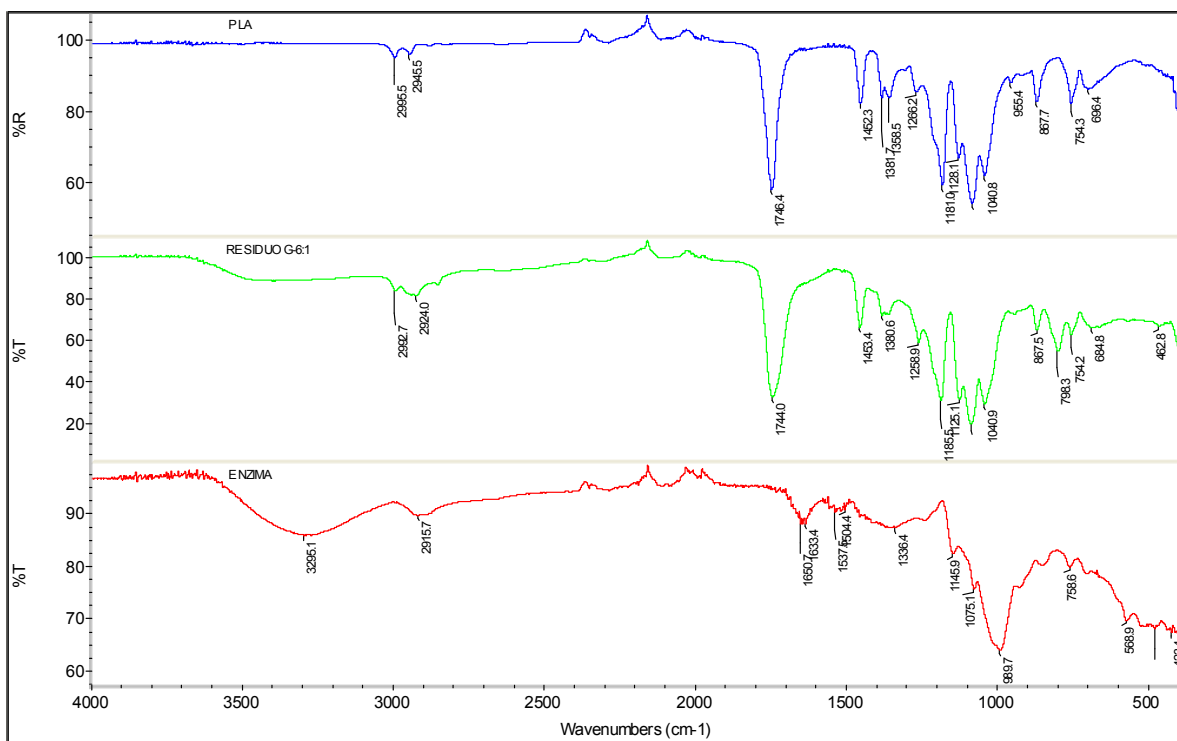


Figura 30. Espectros de infrarrojo del PLA, el residuo del injerto G-6:1 y la celulasa.

Podemos observar que los espectros del poli(ácido láctico) comercial y del residuo obtenido de la hidrólisis son prácticamente idénticos, mientras que el espectro de la enzima tiene señales que no coinciden con ninguno de los espectros anteriores; por lo tanto, el residuo obtenido es poli(ácido láctico) (figura 30). Así se comprueba una vez más que se injertó el polímero sobre la celulosa.

En el apéndice se muestra una comparación de los espectros de infrarrojo de los residuos obtenidos de los demás injertos comparados con el del PLA (figura 59).

Cromatografía de permeación en gel.

Los pesos moleculares del polímero obtenido a partir de la hidrólisis de los injertos se muestran a continuación.

Tabla 6. Pesos moleculares del polímero obtenido de la hidrólisis de los injertos

Muestra	Mw (g/mol)	Indice de polidispersidad
G-2:1	4112	1.46
G-4:1	4724	1.39
G-6:1	5825	1.37
G-12:1	4298	1.16
G-18:1	5333	1.44
G-12:1-T	4611	1.52

En la tabla anterior observamos que al aumentar la proporción de lactida de dos a seis veces durante la síntesis de los injertos, se tiene un aumento del peso molecular del polímero injertado de 4112 a 5825 g/mol. El peso molecular del PLA en el injerto G-12:1 es similar al del injerto 2:1, y el peso de las cadenas injertadas en el compuesto G-18:1 se ubica entre el obtenido para los injertos G-4:1 y G-6:1. Por último, vemos que el peso molecular de las cadenas injertadas en el copolímero obtenido por transesterificación es de 4611 g/mol, a pesar de que se partió originalmente de un polímero con peso molecular de 192 000 g/mol. Estas evidencias sugieren dos cosas, primero, los pesos moleculares no presentan una clara tendencia, pero hay que tomar en cuenta que por medio de la hidrólisis enzimática se cortaron cadenas de celulosa con longitud desconocida (pero se puede considerar pequeña, pues no se distingue en IR). En segunda instancia, hay que notar que el peso obtenido por transesterificación es similar al obtenido por ruptura de anillo y cuarenta veces menor al del polímero inicial. Por lo tanto, parece ser que la celulosa impide observar una tendencia clara en los pesos moleculares y además, son las condiciones de reacción las que propician que se obtengan pesos moleculares tan parecidos e independientes de la cantidad de monómero o polímero inicial. Entonces el parámetro que parece tomar mayor importancia en estas condiciones de reacción es humedad del ambiente presente en el sistema, el cual evita que sea mayor el peso molecular (o rompe las cadenas en el caso de la transesterificación).

Pruebas mecánicas.

Con respecto a la formación de las películas a partir de las mezclas de PLA comercial con la celulosa y sus injertos con poli(ácido láctico), cabe destacar que éstas se desprendieron fácilmente de los moldes de teflón; con lo cual se infiere que las muestras fueron preparadas libres de esfuerzos mecánicos, previos a las pruebas de tracción.

En las siguientes figuras se presentan gráficas de las propiedades mecánicas medidas, esto es, resistencia a la tensión, porcentaje de deformación y módulo elástico. Cada gráfica corresponde a una concentración de injerto en la mezcla con PLA (5% por ejemplo) y muestra los resultados para cada uno de los injertos utilizados, así como los de la celulosa sin injertar.

En la figura 31 se observa una tendencia a disminuir de la resistencia a la tensión, conforme se aumenta la proporción de injerto en la celulosa. El valor más alto corresponde al PLA con 30.5 MPa, mientras que el valor más alto para las mezclas corresponde a aquella con el injerto G-2:1 (29.7 MPa) y el más bajo para la mezcla con el injerto obtenido por transesterificación (24.1 MPa). En la figura 32 se observa la misma tendencia a disminuir la resistencia a la tensión conforme se aumenta la proporción de injerto. El valor más alto entre las mezclas es de 25.3 MPa para aquella con celulosa sin tratamiento, mientras que el valor más bajo se presenta en la mezcla con el injerto G-6:1 y es de 20.3 MPa. Por último, en la figura 33 se observa una tendencia distinta, pues la resistencia a la tensión aumenta conforme se incrementa la proporción de lactida en los injertos, de modo que, el valor más bajo es para la mezcla con celulosa sin tratamiento (18.5 MPa) y el más alto es para la mezcla con el injerto G-18:1 (25.9 MPa).

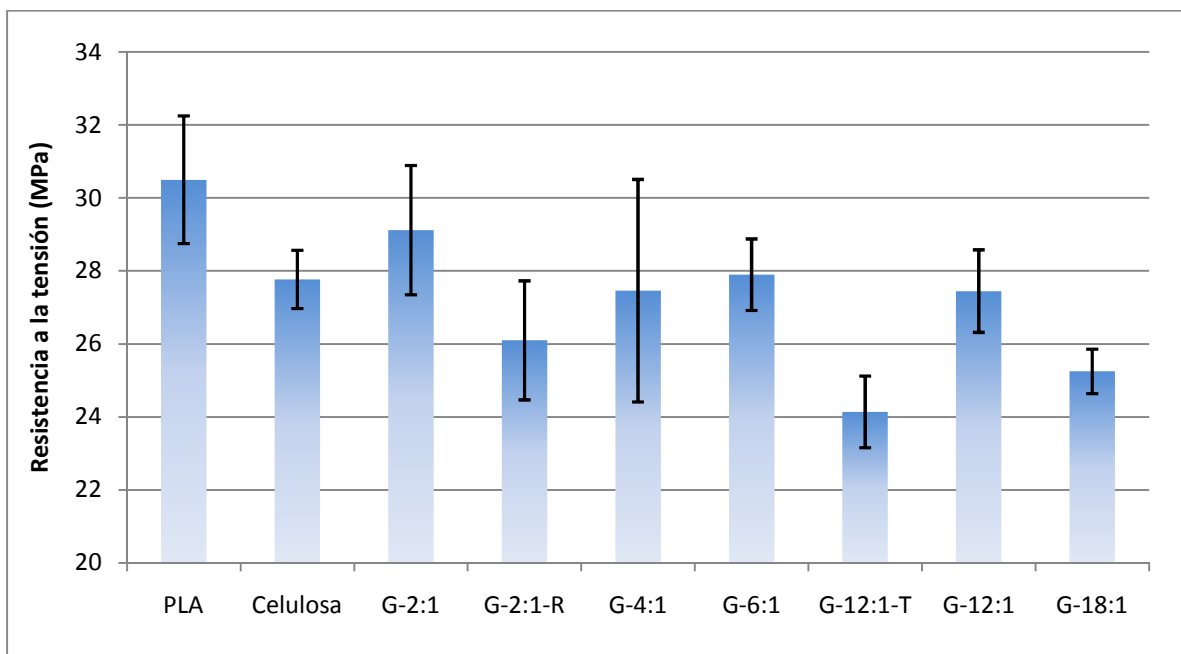


Figura 31. Resistencia a la tensión de las películas con 5% de injerto.

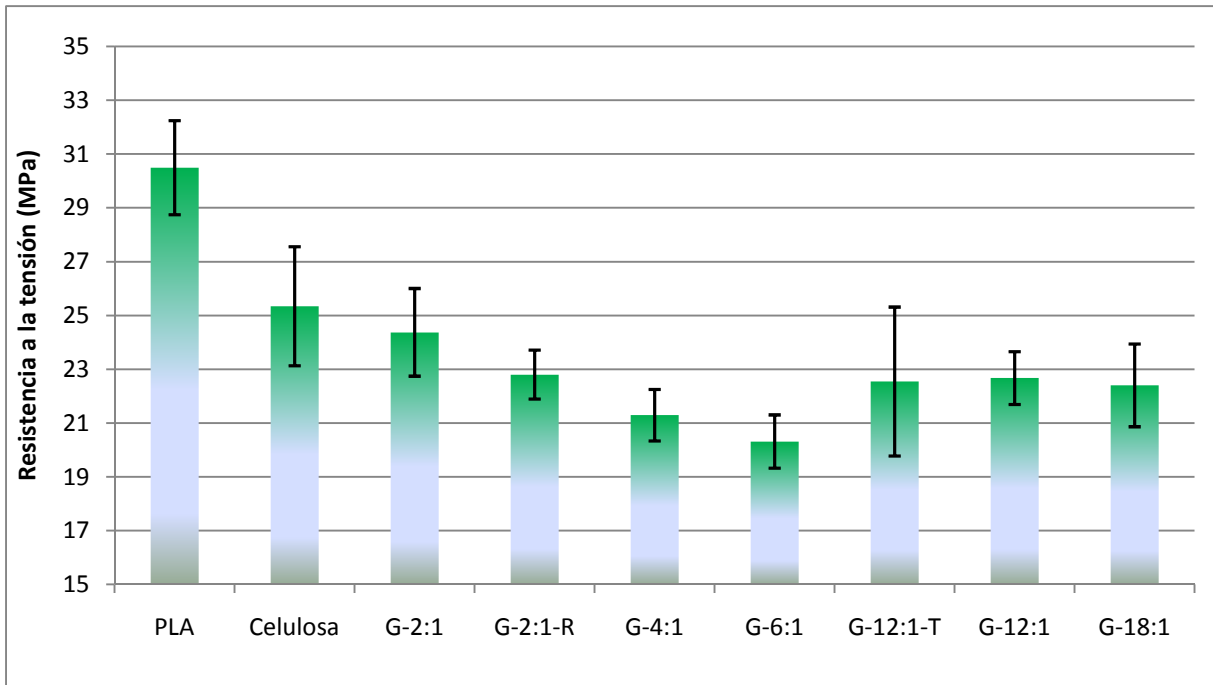


Figura 32. Resistencia a la tensión de las películas con 10% de injerto.

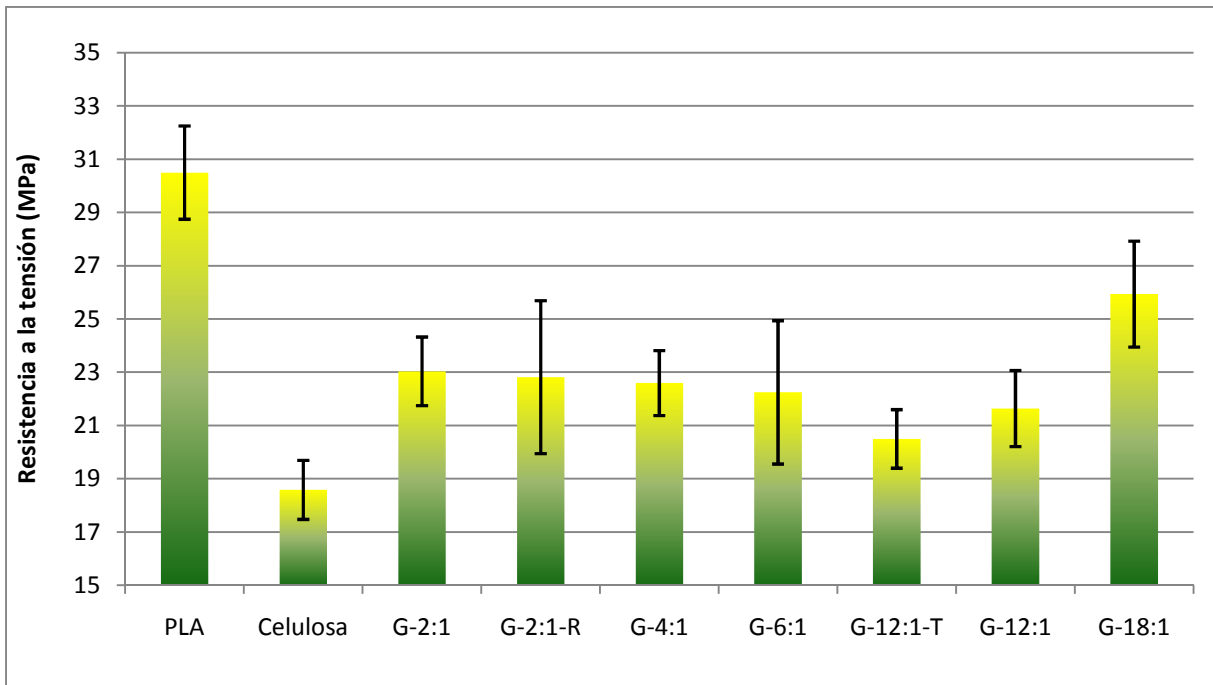


Figura 33. Resistencia a la tensión de las películas con 15% de injerto.

En la figura 34 se observa cómo la capacidad de deformación del poli(ácido láctico) disminuye en grandes proporciones con sólo agregar 5% de injerto. Dado que las gráficas correspondientes a las mezclas de 10% y 15% tienen un comportamiento muy similar, se han colocado en el apéndice (figuras 60 y 61). Esta diferencia en deformación se puede observar en la figura 35, donde se muestran probetas de PLA y PG-6:1-5% antes y después de las pruebas mecánicas.

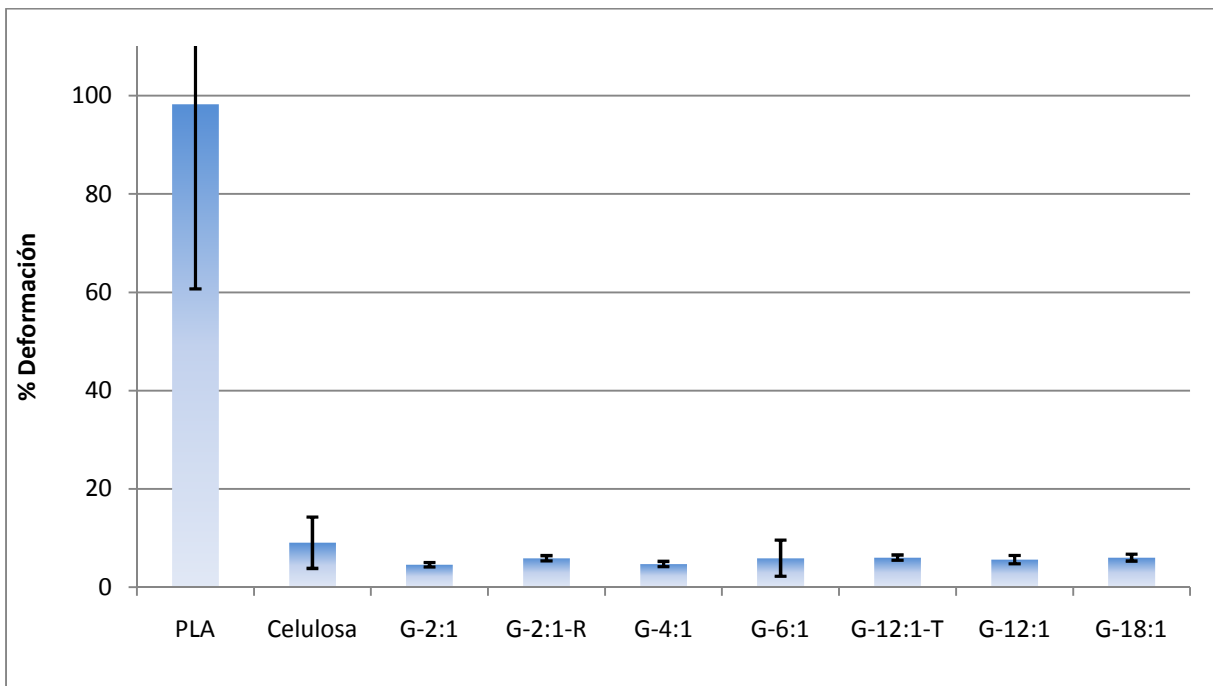


Figura 34. Porcentaje de deformación de las películas con 5% de injerto.

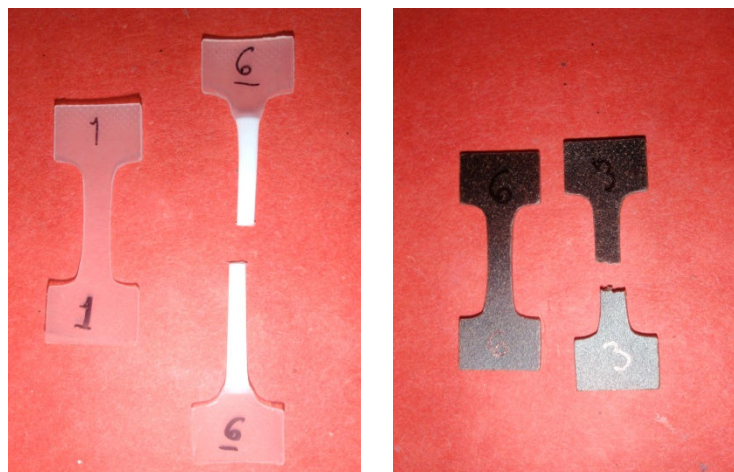


Figura 35. Probetas de PLA y PG-6:1-5%.

En la figura 36 observamos que los cambios en el módulo elástico no tienen una tendencia. El PLA tiene un módulo elástico de 1029 MPa, las mezclas con celulosa sin modificar y G-4:1 son iguales, las mezclas con G-2:1 y G-6:1 tienen un módulo 4% mayor al del PLA, y el resto de las muestras tienen valores alrededor de los 900 MPa. En la figura 37 el módulo tiende a disminuir conforme aumenta la proporción de lactida en los injertos hasta G-4:1 (744 MPa) y se recupera un poco con los últimos tres injertos (alrededor de 900 MPa). Finalmente, en la figura 38 es apreciable una clara tendencia de aumento del módulo elástico en las mezclas. El valor más pequeño corresponde a la mezcla con celulosa sin modificar (814 MPa) y aumenta gradualmente hasta llegar a la mezcla con G-18:1 (1110 MPa) que tiene un módulo 8% mayor al del PLA.

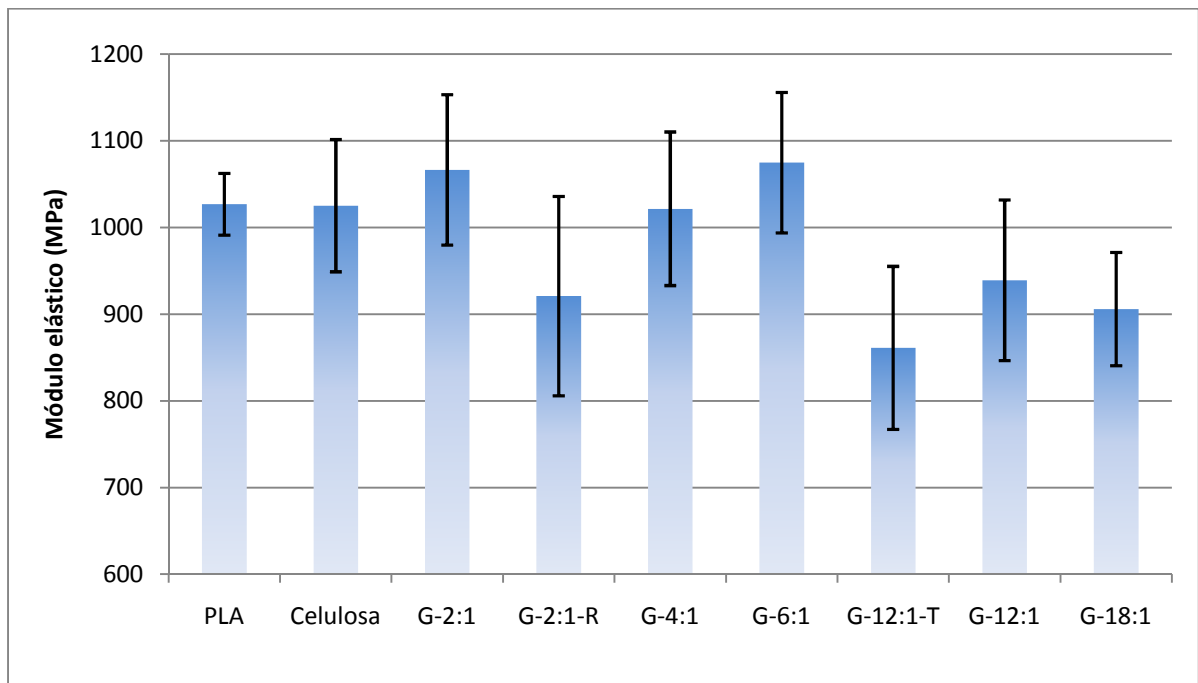


Figura 36. Módulo elástico de las películas con 5% de injerto.

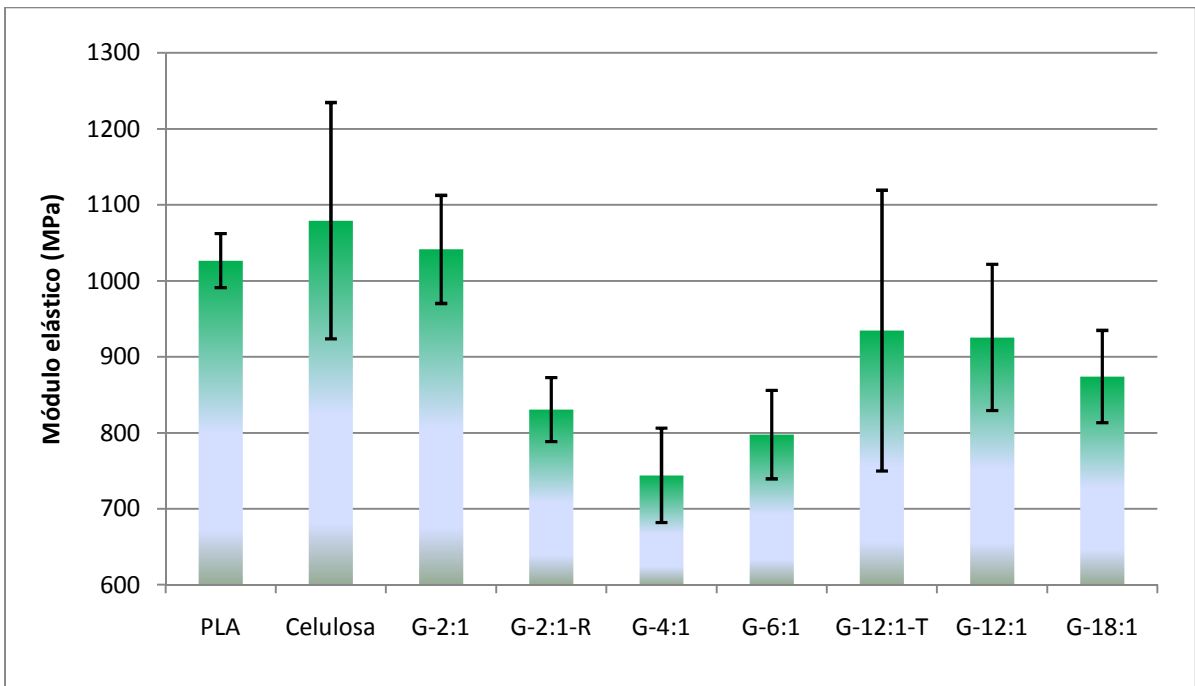


Figura 37. Módulo elástico de las películas con 10% de injerto.

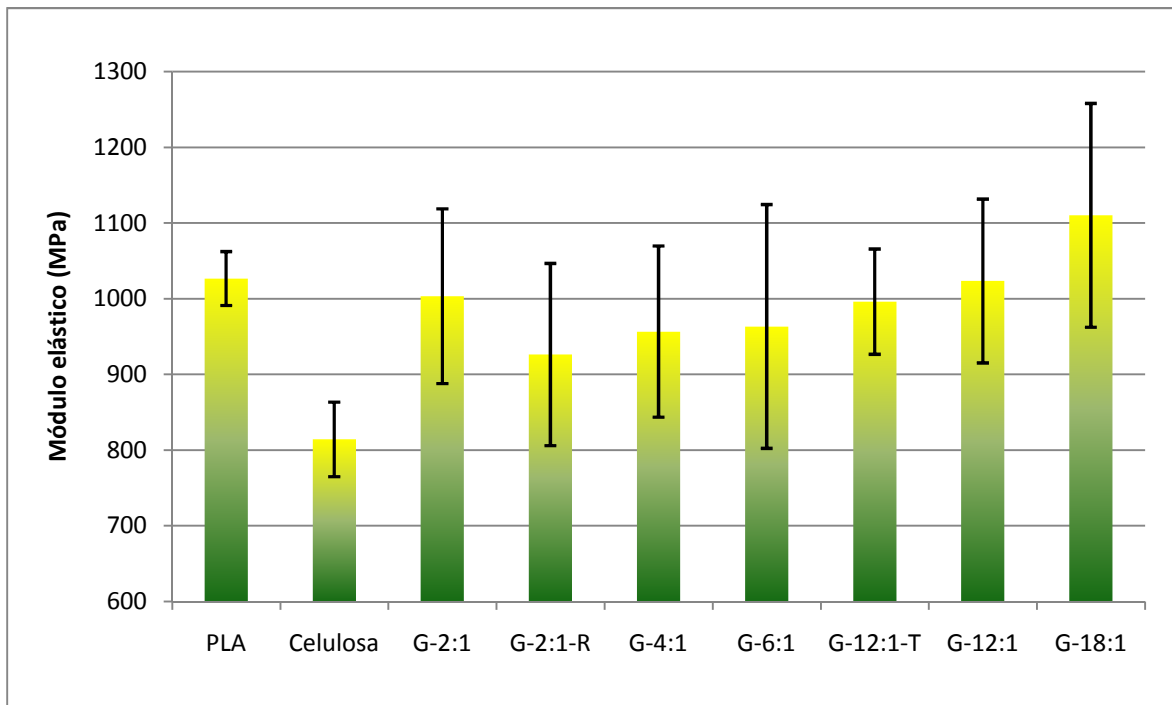


Figura 38. Módulo elástico de las películas con 15% de injerto.

Para hacer comparaciones que consideraran todos los factores involucrados, se utilizó el programa estadístico Minitab 15. En éste se hizo un análisis más detallado de las tendencias en los valores de resistencia a la tensión, deformación y módulo elástico, al considerar dentro del diseño de experimentos la réplica del injerto G-2:1 y las desviaciones de cada valor. Para fines comparativos, no se tomaron en cuenta los valores correspondientes al injerto G-12:1-T, ya que éste se sintetizó por un método distinto. Además, el análisis considera sólo el comportamiento entre las mezclas, al dejar fuera los valores obtenidos para la película de PLA comercial. Los resultados se muestran en gráficas de curvas de nivel; se observa en las abscisas el porcentaje de celulosa o injerto en las mezclas y en las ordenas la proporción de lactida:celulosa utilizada en la síntesis de los mismos.

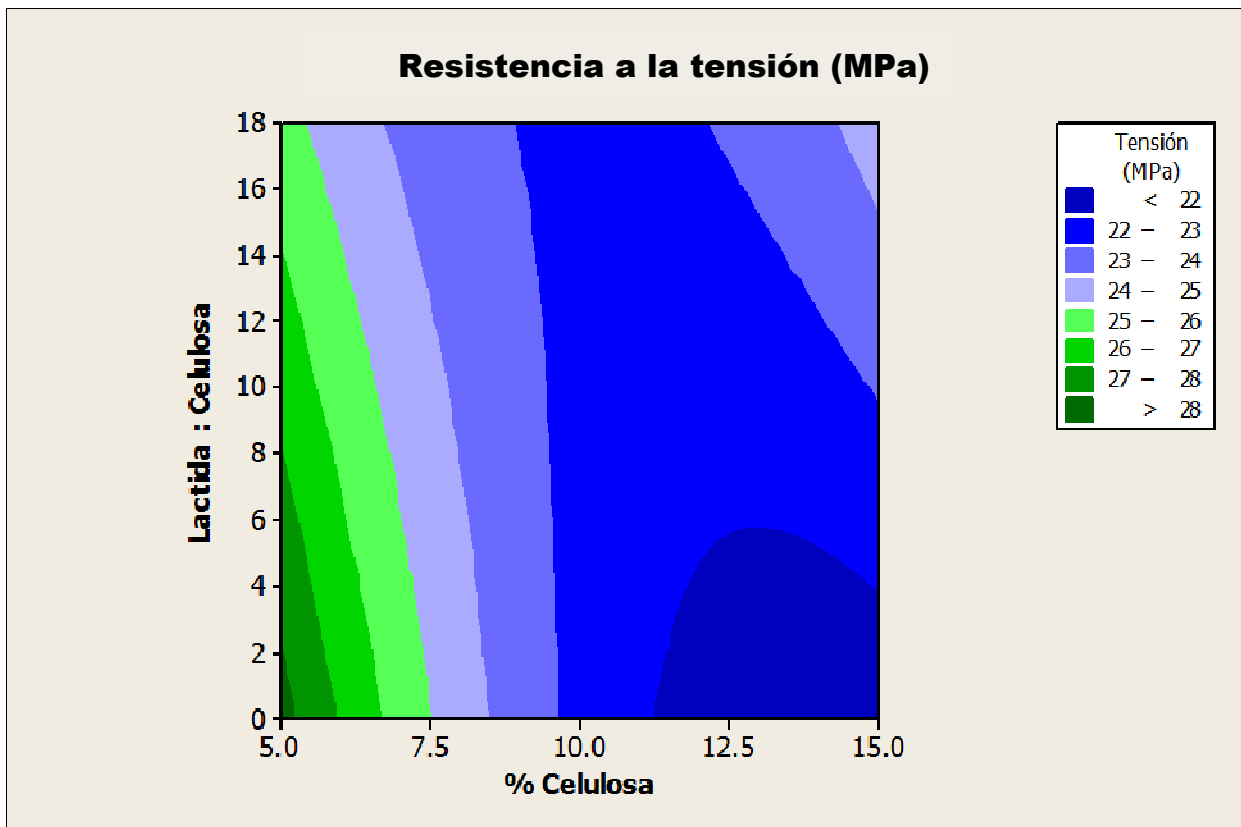


Figura 39. Resistencia a la tensión en función de la proporción de injerto y concentración de celulosa en la mezcla.

En la figura 39 podemos ver cómo, en general, la tensión disminuye con el aumento del porcentaje de celulosa (de 28 MPa a 22 MPa), aunque en la región del 15% se observa que la mezcla con injerto G-18:1 comienza a recuperar la resistencia a la tensión (24 – 25 MPa). El valor promedio del PLA puro es de 30 MPa, el cual es mayor que los valores presentados en las mezclas.

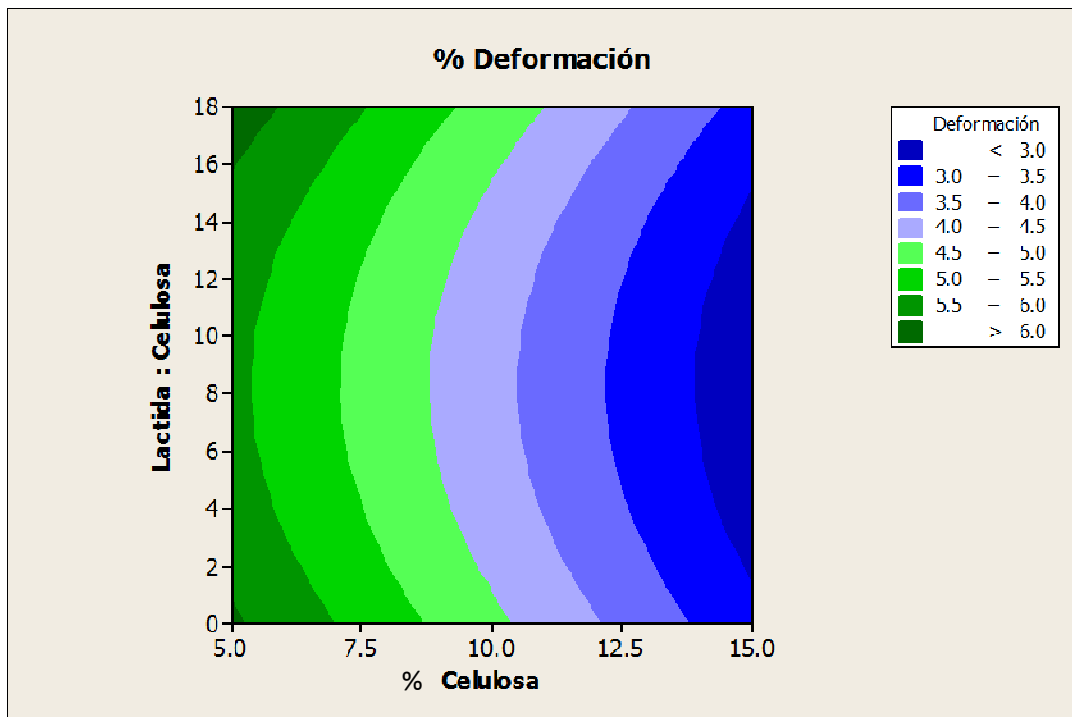


Figura 40. Porcentaje de deformación en función de la proporción de injerto y concentración de celulosa en la mezcla.

En el caso de la deformación (figura 40) observamos cómo la capacidad de deformación de las mezclas disminuye conforme aumenta la concentración de celulosa. El valor promedio del PLA es de 98%, el cual es mucho mayor a los que aquí se muestran.

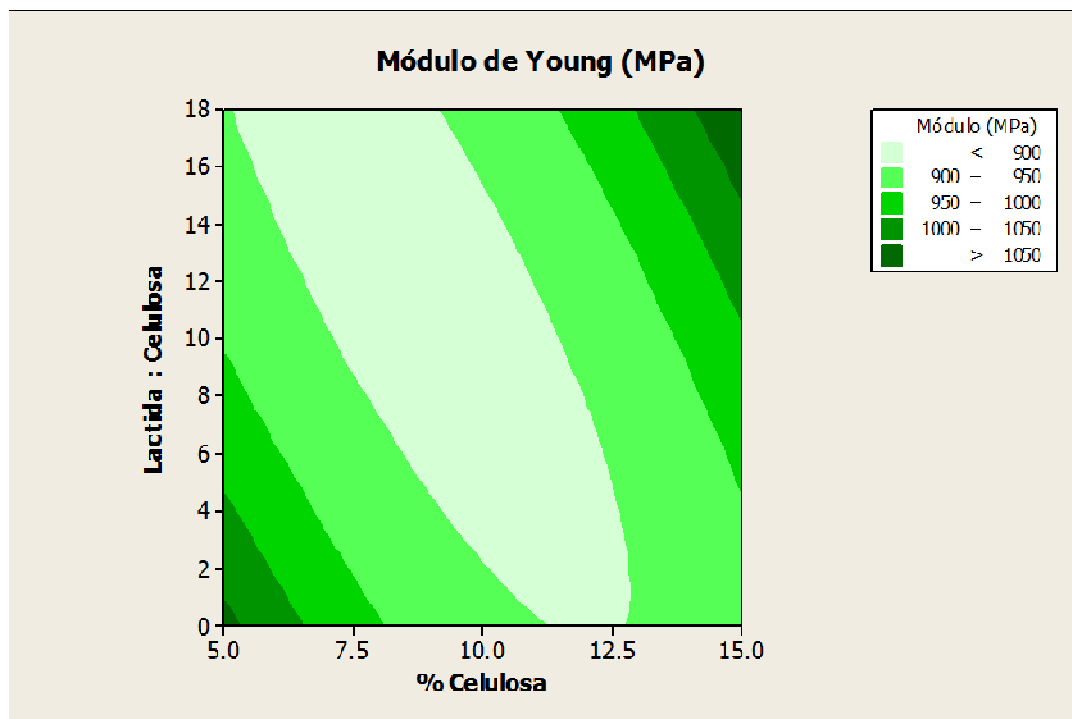


Figura 41. Módulo elástico en función de la proporción de injerto y concentración de celulosa en la mezcla.

Por último, vemos los resultados del módulo elástico (figura 41) el cual muestra también una disminución conforme aumenta la cantidad de celulosa, pero al igual que la tensión, se observa como aumenta nuevamente al llegar a la mayor proporción de injerto. El valor promedio del módulo elástico del PLA es de 1027 MPa, en ésta gráfica puede ubicarse en las regiones alrededor de 5%-6% y 2:1-4:1, además de las regiones de 13%-15% y 12:1-18:1, en donde incluso se ve ligeramente superado el valor del PLA.

Los resultados de resistencia a la tensión y de módulo elástico, en conjunto, sugieren que conforme aumenta la cantidad de celulosa en las mezclas, las propiedades mecánicas tienden a disminuir, pero al aumentar la proporción de lactida en los injertos, estas propiedades tienden a parecerse nuevamente a los valores del PLA comercial.

Se hizo además, con el mismo programa estadístico, un análisis de varianza con un 90% de confianza para los resultados de las pruebas mecánicas de las mezclas PG-12:1 y PG-12:1-T, con el fin de analizar la diferencia entre los dos métodos de síntesis.

En la figura 42 correspondiente a la resistencia a la tensión, se observa que la única muestra significativamente diferente es la correspondiente a la mezcla con 5% de celulosa injertada por medio de ruptura de anillo, y presenta también el promedio más alto. El resto de los valores es igual.

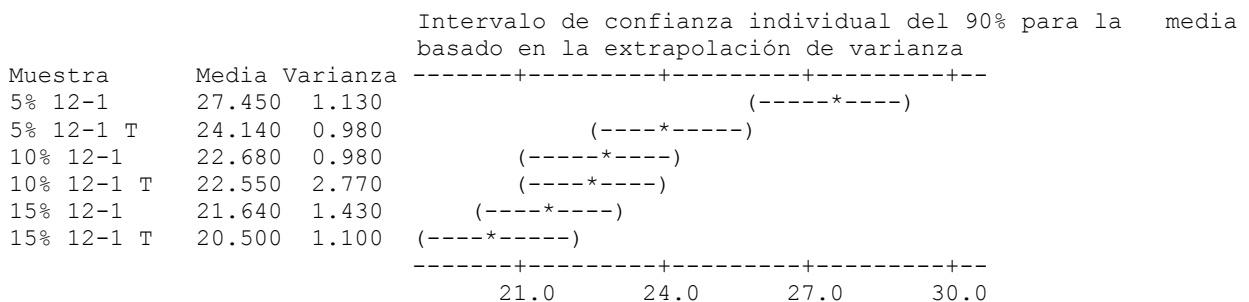


Figura 42. Análisis de varianza de la resistencia a la tensión para las mezclas PG-12:1 y PG-12:1-T

El la figura 43 se muestra el análisis de varianza para la deformación. Se observa nuevamente que los valores mayores corresponden a ambas mezclas con el 5%, pero estas igualmente se traslapan con los valores de las mezclas del 10% y éstas a su vez con las del 15%.

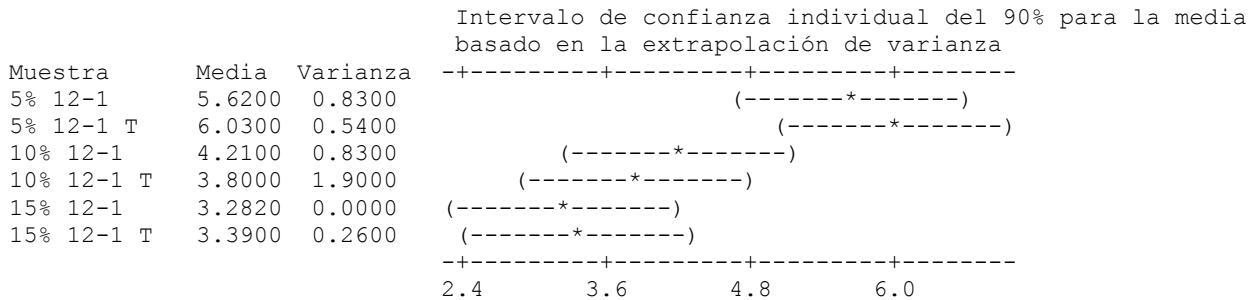


Figura 43. Análisis de varianza de la deformación para las mezclas PG-12:1 y PG-12:1-T

Finalmente, en el análisis correspondiente al módulo elástico (figura 44) no existe diferencia significativa entre ninguna de las muestras. En conclusión, al tomar en cuenta los análisis para cada una de las propiedades mecánicas, se puede afirmar que no hay diferencia entre las muestras y, por tanto, entre los dos tipos de síntesis, como se explicó en el análisis de los pesos moleculares de la tabla 6.

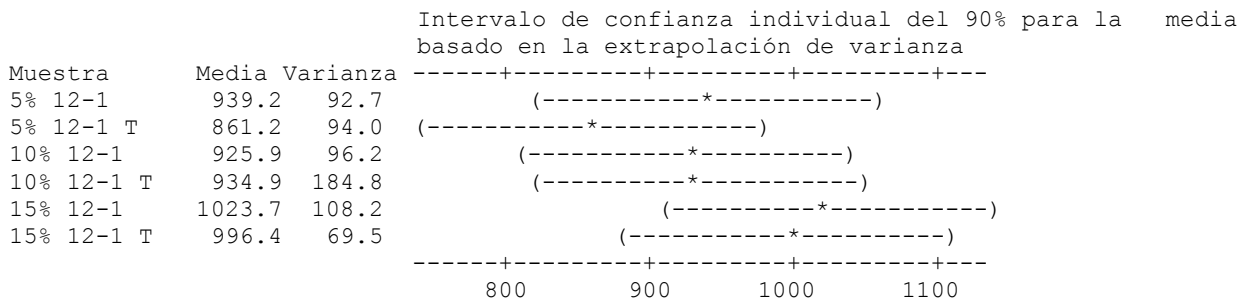


Figura 44. Análisis de varianza del módulo elástico para las mezclas PG-12:1 y PG-12:1-T

Pruebas térmicas.

En figura 45 observamos una primera pérdida de 5% en peso alrededor de los 50°C, la cual se atribuye a humedad del ambiente presente en la muestra. Posteriormente se observa una disminución de 10% a partir de 140°C y hasta 260°C, que es aproximadamente el intervalo de descomposición de las ligninas [48]. Posteriormente la celulosa continúa descomponiéndose rápidamente hasta 320°C aproximadamente, donde ha perdido 40% de su peso; a partir de ahí la descomposición se vuelve lenta y pierde un 20% más. Finalmente, queda sólo un 25% en peso de residuos de la descomposición.

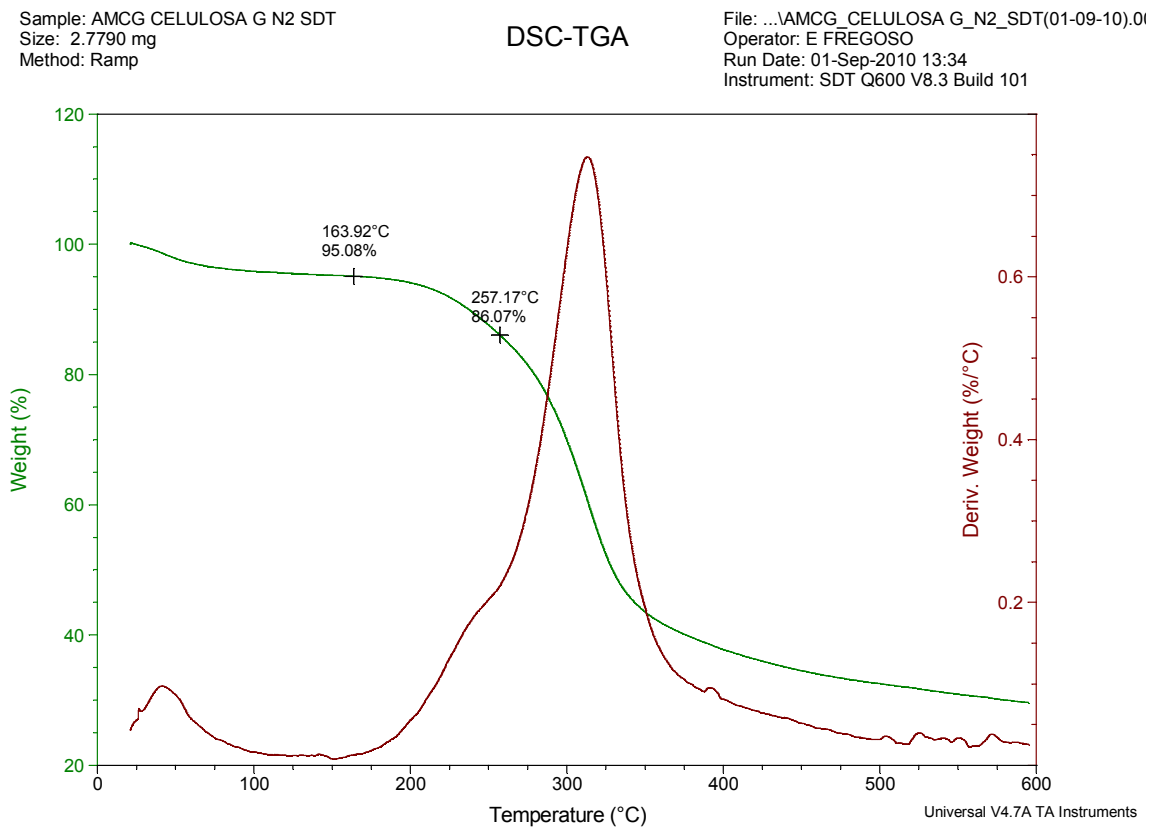


Figura 45. Termograma de TGA de la celulosa.

En la figura 46 se observa el punto de fusión la película de PLA preparada a partir de una disolución, el cual se encuentra en un intervalo de 140°C a 153°C. También se nota una disminución de peso de poco más de 4% al pasar dicho punto, lo cual se atribuye a cloroformo atrapado en el interior de la película y liberado hasta la fusión de ésta. La temperatura de descomposición es a los 368°C, según el DSC.

Sample: AMCG PLA100 N2 SDT
Size: 7.4750 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...AMCG_PLA100_N2_SDT(14-12-10).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 14-Dec-2010 11:33
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

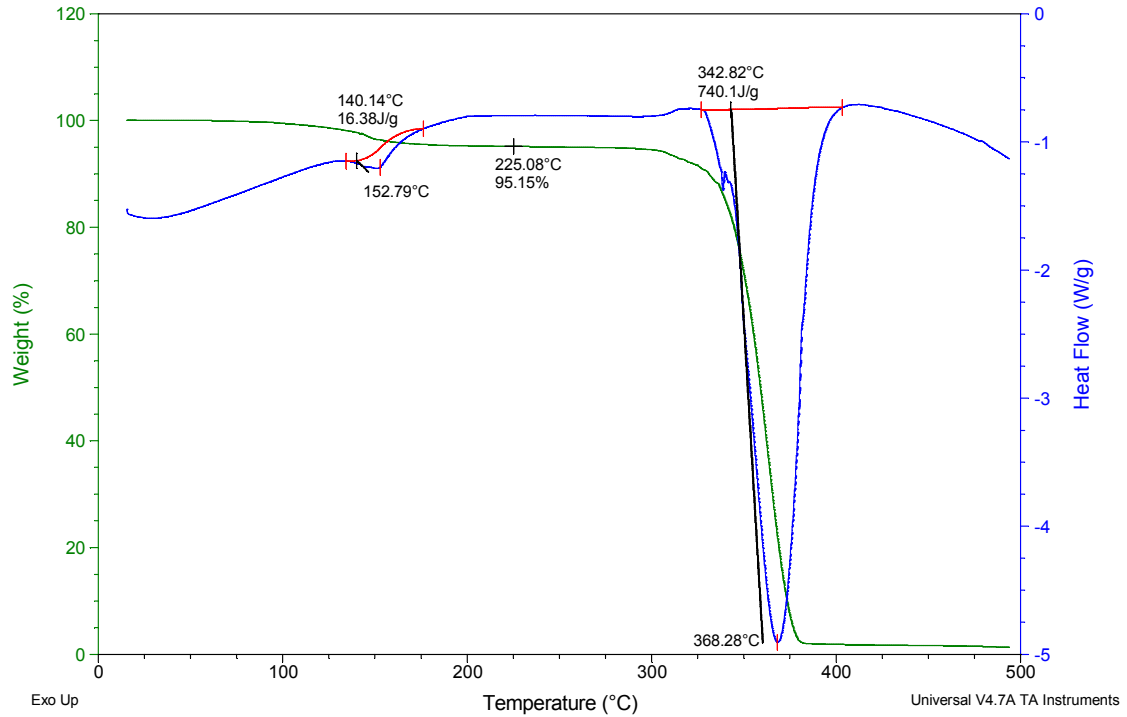


Figura 46. Termograma de TGA y DSC de la película de PLA comercial.

La figura 47 corresponde al análisis termogravimétrico del injerto G-18:1. Se incluye la primera derivada con respecto a la temperatura para hacer más notables los cambios de pendiente. El primer cambio es más acorde al intervalo de temperaturas de descomposición de la celulosa (que inicia desde los 200°C), mientras que el segundo cambio está en un intervalo más acorde con la descomposición del PLA, y equivale a una pérdida de peso del 34%. Los termogramas de los injertos restantes se encuentran en el apéndice, debido a que son muy similares, con porcentajes de injerto de 34% a 36%. Estos últimos porcentajes, al compararlos con los porcentajes de injerto obtenido al pesar la celulosa antes y después de la reacción (tabla 4), muestran que la cantidad de polímero injertado no es uniforme en la superficie de las fibras de celulosa.

Sample: AMCG P-CG181 N2 SDT
Size: 2.9380 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...AMCG_P-CG181_N2_SDT(22-11-10).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 22-Nov-2010 14:05
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

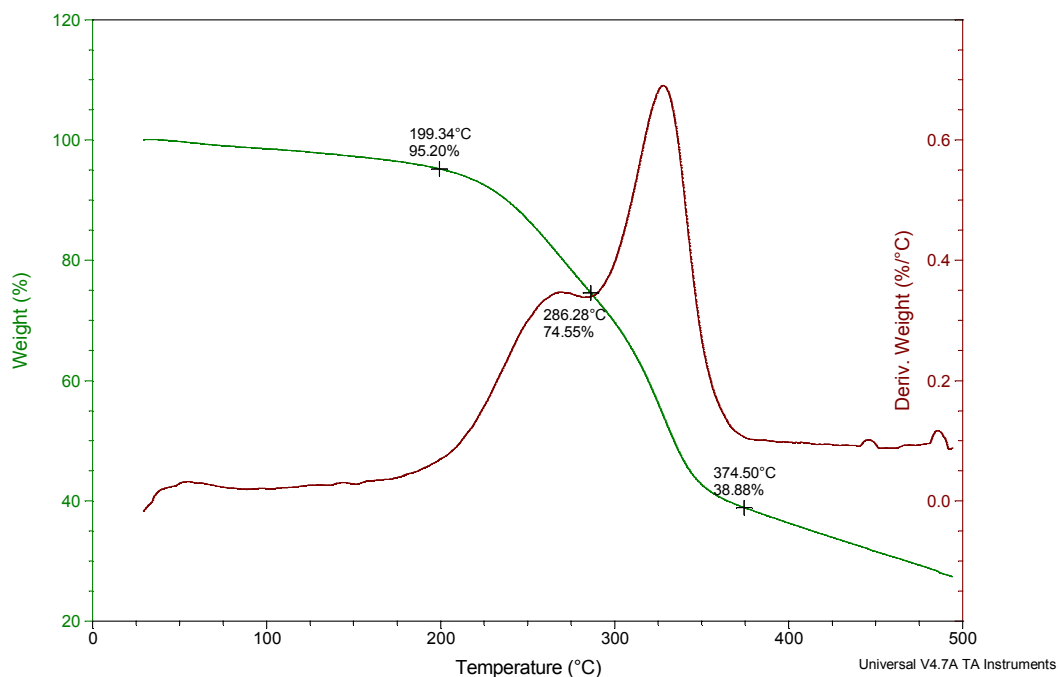


Figura 47. Termograma de TGA del injerto G-18:1.

De la figura 48 a la 51 se muestran algunos de los resultados de TGA y DSC de las mezclas con 15% de celulosa e injerto. En general, todas las composiciones muestran un intervalo de fusión similar al observado en la película de PLA comercial (figura 46). Sin embargo, los cambios más drásticos se dan en la temperatura de descomposición. Ya vimos que la temperatura de descomposición del PLA es de 368°C, mientras que al mezclar con 15% de celulosa sin modificar, la temperatura de descomposición es de 324°C (figura 48). Esta descomposición se encuentra más cercana a la que caracteriza a la celulosa, lo cual indica que la presencia de la celulosa sí afecta dicha propiedad del polímero. Conforme va aumentando la cantidad de injerto aumenta nuevamente la temperatura de descomposición: a 344°C con el injerto G-4:1 (figura 49) y hasta 354°C en la mezcla con el injerto de transesterificación (figura 50). Esta tendencia parece mostrar que la presencia de celulosa en la mezcla, a pesar de ser la misma cantidad, tiene menor efecto en la temperatura de descomposición, ya que ésta empieza a parecerse de nuevo al PLA puro. Así, se puede afirmar que el injerto, conforme aumenta su proporción, propicia que la celulosa se integre mejor a la matriz polimérica de forma que se comporta como si fuera una sola fase. Los únicos resultados que rompen con esta tendencia de aumento de la temperatura son los del injerto G-18:1 (figura 51) y G-12:1 (figura 87), lo cual muestra que el polímero injertado en estos compuestos no es suficiente para poder integrar a la celulosa dentro de la mezcla.

Sample: AMCG 15% N2 SDT
Size: 10.5920 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...AMCG_15%_N2_SDT(13-01-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 13-Jan-2011 14:52
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

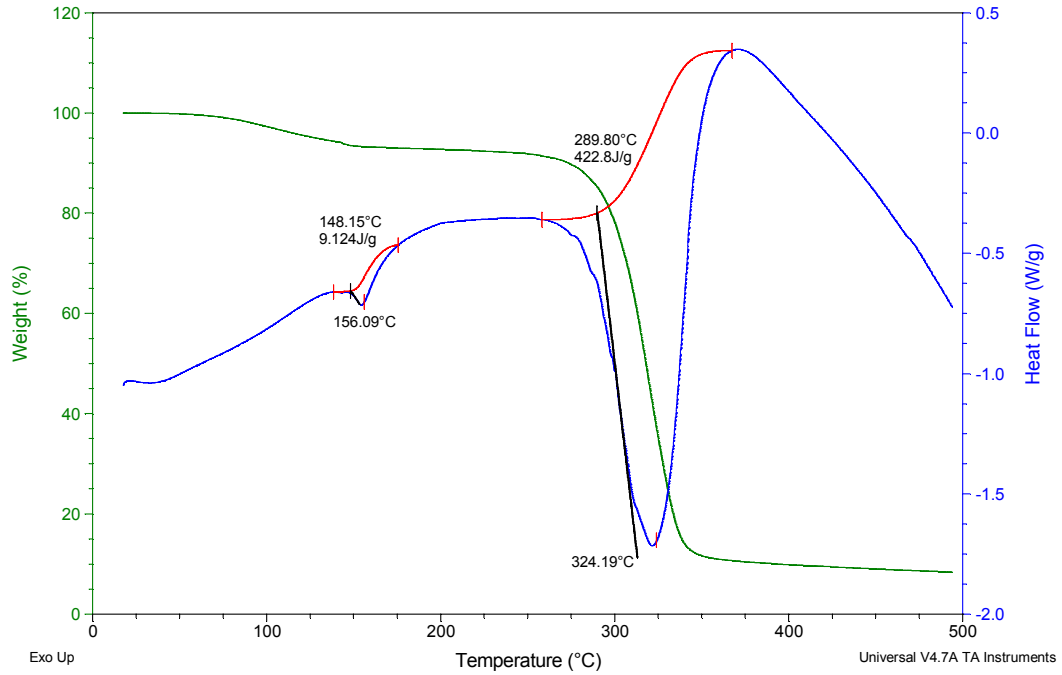


Figura 48. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PCell-15%.

Sample: AMCG PG4-1 15% N2 SDT
Size: 9.1380 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: ...AMCG_PG4-1 15%_N2_SDT(18-01-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 18-Jan-2011 15:22
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

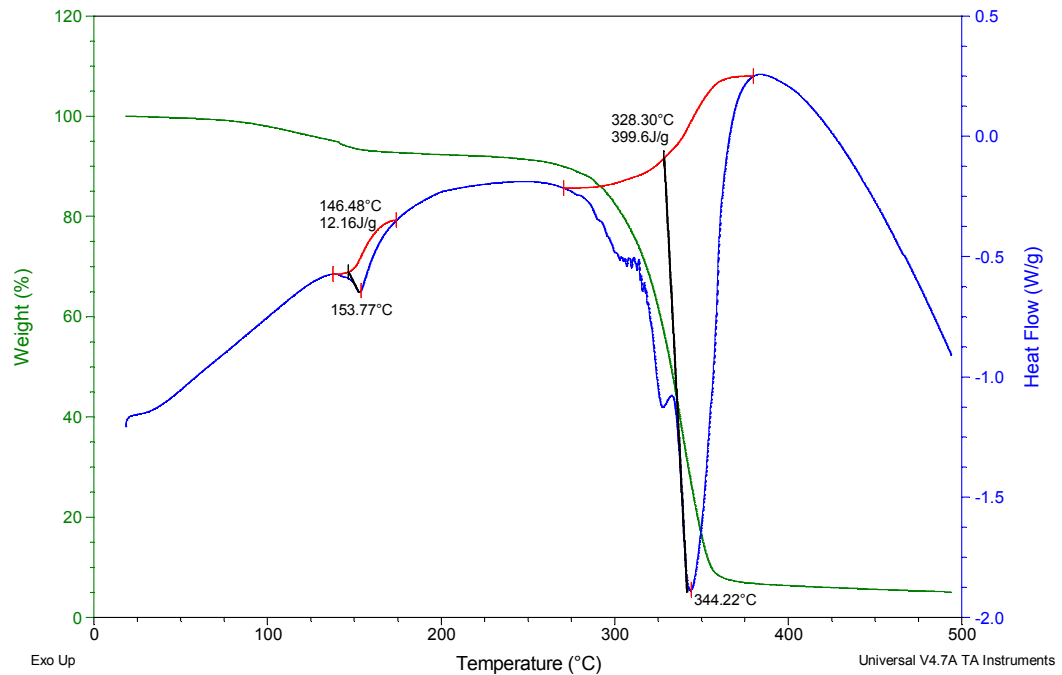


Figura 49. Termograma de TGA y DSC de la mezcla de PG-4:1-15%.

Sample: AMCG C-PO 15% N2 SDT
Size: 8.9810 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...\AMCG_C-PO 15%_N2_SDT(19-01-11).00
Operator: E FREGOSO
Run Date: 19-Jan-2011 15:04
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

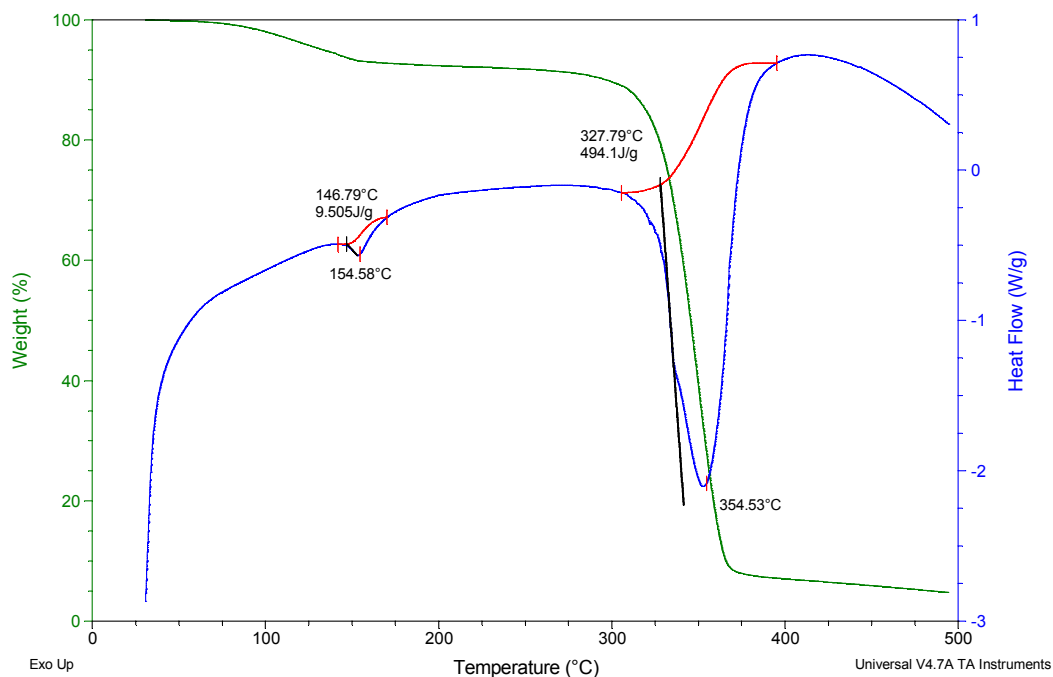


Figura 50. Termograma de TGA y DSC de la mezcla de PG-12:1-T-15%.

Sample: AMCG 18:1 15% N2 SDT
Size: 8.5760 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: ...AMCG_PG18-1 15%_N2_SDT(21-01-11).00
Operator: E FREGOSO
Run Date: 21-Jan-2011 11:34
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

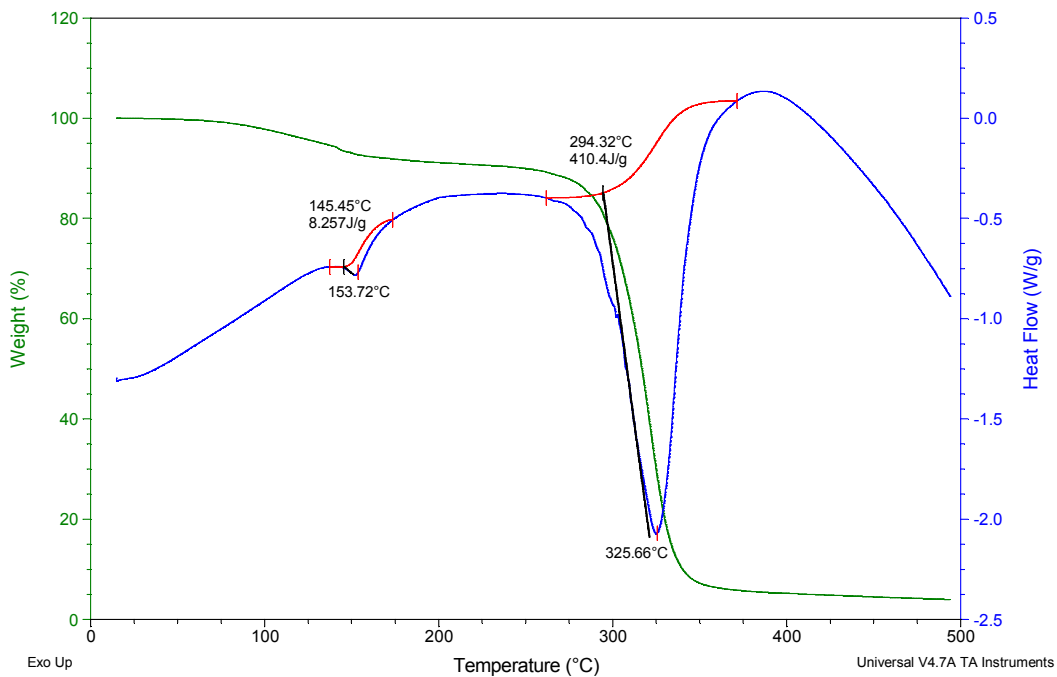


Figura 51. Termograma de TGA y DSC de la mezcla de PG-18:1-15%.

Para visualizar mejor las temperaturas de descomposición de todas las mezclas, se elaboró la tabla 7. El resto de los termogramas correspondientes a cada una de las mezclas se muestra en el apéndice (figuras 62 a 87).

Tabla 7. Temperaturas de descomposición de las mezclas de PLA y celulosa

Mezcla	Temperatura de descomposición en °C		
	5%	10%	15%
PCel	352.2	331.1	324.1
PG-2:1	359.1	346.3	343.2
PG-2:1-R	356.8	347.1	339.6
PG-4:1	360.2	339.7	344.2
PG-6:1	361.4	344.3	344.6
PG-12:1-T	363.8	361.9	354.3
PG-12:1	353.7	343.5	337.8
PG-18:1	340.3	334.0	325.6
PLA		368.2	

Con los datos anteriores se observa claramente la tendencia a aumentar la temperatura de descomposición conforme aumenta la proporción de injerto, a excepción de las mezclas PG-12:1 y PG-18:1. También se puede observar, si nos fijamos en una mezcla en específico, cómo disminuye la temperatura de descomposición conforme aumenta la cantidad de celulosa. Con base en estos resultados, se puede afirmar que la mezcla más parecida al PLA comercial es aquella con el injerto obtenido por transesterificación y que se resalta en la tabla con un fondo gris. Si tomamos en cuenta que la longitud de los injertos es similar para todos los injertos, pero además consideramos estos resultados de temperatura de descomposición, podemos notar que el injerto obtenido por transesterificación se integra mejor dentro de la matriz polimérica. Probablemente, esto sucede debido a que las cadenas de polímero injertadas son del mismo PLA comercial utilizado para las mezclas.

Microscopía de barrido electrónico

En la figura 52 se comparan las superficies de la celulosa contra dos de los injertos. Es notable en la micrografía A la presencia de zonas predominantemente lisas marcadas con un rectángulo, mientras que en la micrografía B se nota la presencia de gran cantidad de escamas además de algunos pequeños cúmulos que se atribuyen, ambos, al injerto de PLA por transesterificación (círculos). En la micrografía C se observa nuevamente la celulosa con zonas lisas (rectángulo), mientras que en la micrografía D se observa una superficie más rugosa (círculo), lo cual, probablemente, es consecuencia del injerto sobre la superficie.

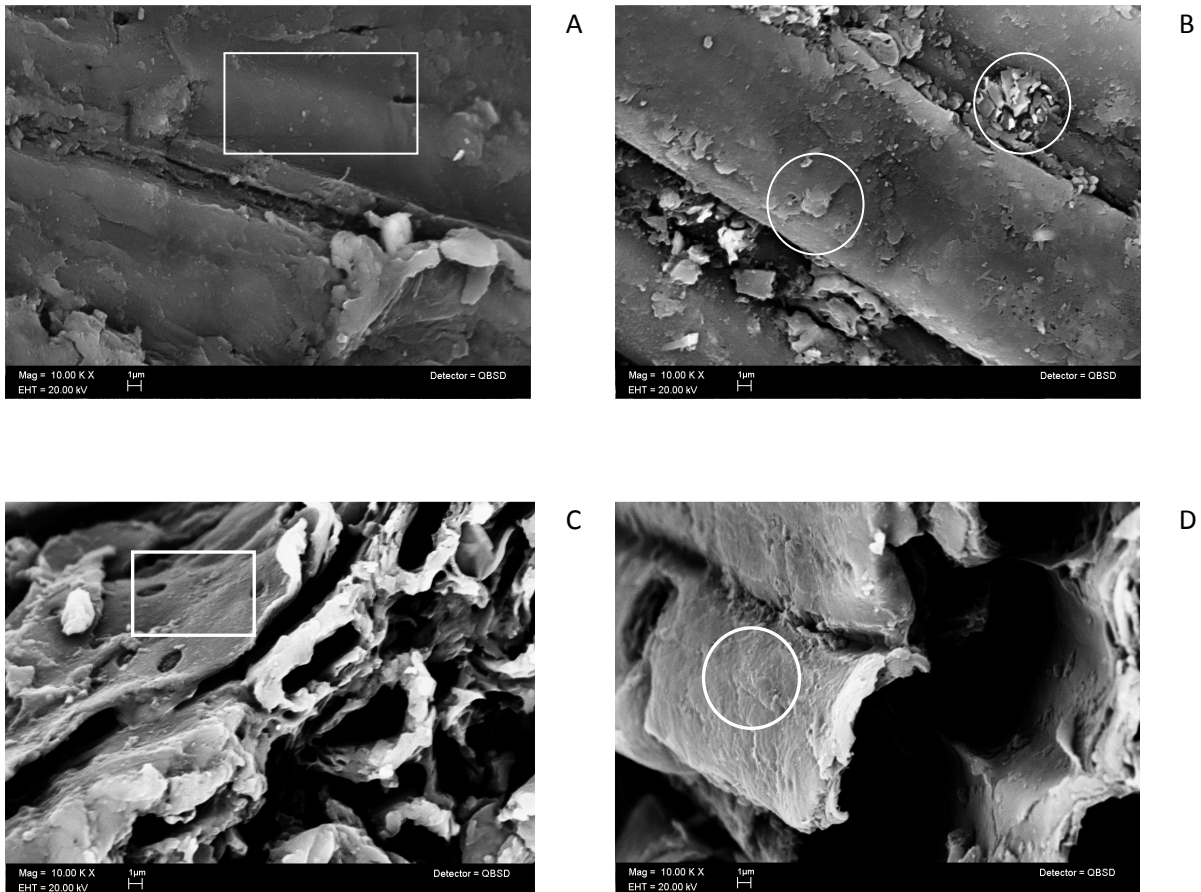


Figura 52. Micrografías a 10 000x de: (A) celulosa sin tratamiento (superficie), (B) injerto G-6:1 (superficie), (C) celulosa sin tratamiento (vista transversal), (D) injerto G-18:1 (vista transversal).

En la figura 53 se observan las fracturas de algunas de las probetas sometidas a esfuerzo de tensión del PLA comercial y las mezclas con una concentración de celulosa o injerto del 5%. En la micrografía A se observa que la película de PLA comercial se fracturó frágilmente luego de una gran deformación, como se observa también en la figura 34. Las demás micrografías muestran fracturas similares entre sí, esto es, las probetas se rompieron de forma frágil, pero se observan indicios de rupturas dúctiles en el interior de la probeta. Además, los bordes presentan fractura dúctil en una pared y fractura frágil en la otra. Las fracturas dúctiles se caracterizan por la evidencia de la deformación en la zona de ruptura, mientras que las fracturas frágiles carecen de deformación. Hay que resaltar el hecho de que el interior de las películas presenta gran cantidad de huecos, lo cual afecta en gran medida las propiedades mecánicas de cada mezcla, como es el caso de la disminución de la deformación. Estas evidencias (la diferencia de fractura de las paredes y la gran cantidad de huecos) denotan la presencia de disolvente observada previamente en los resultados de calorimetría de barrido diferencial.

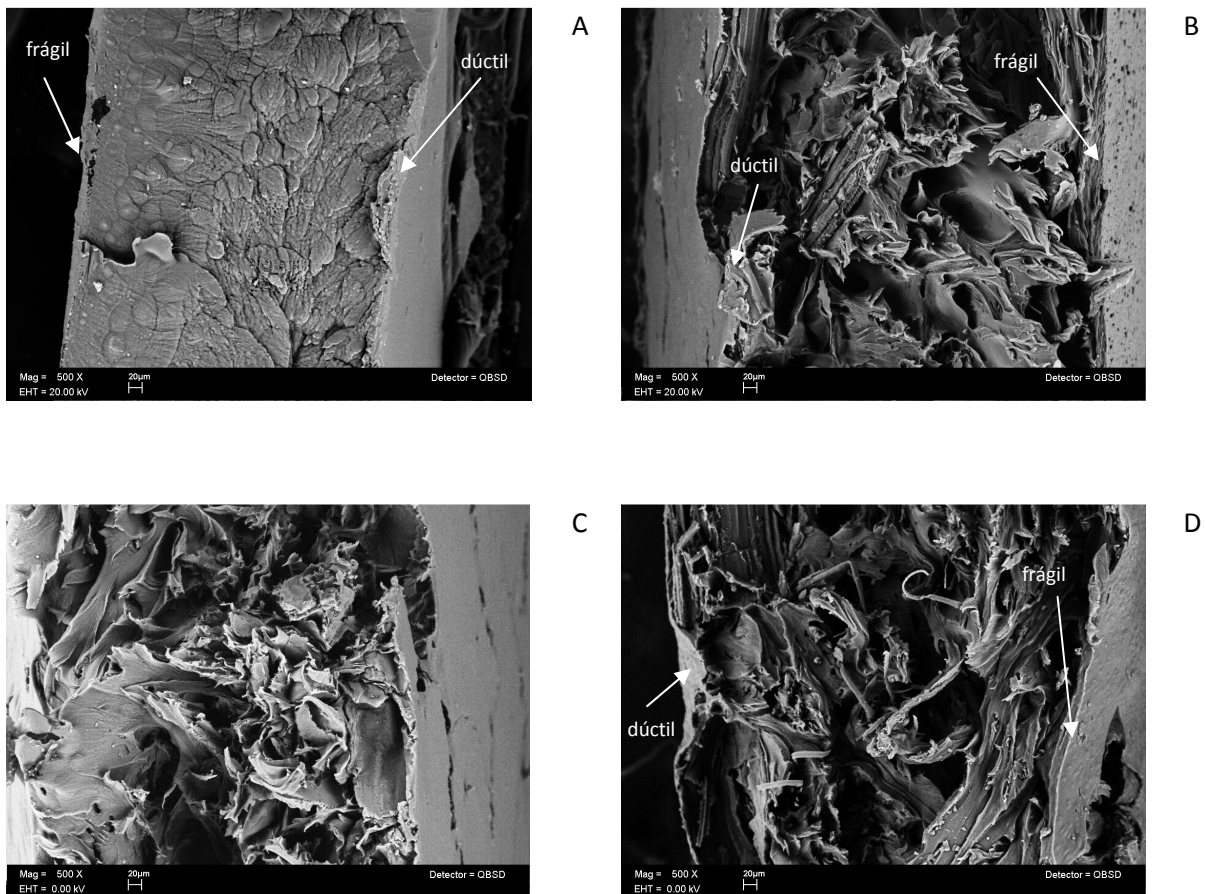


Figura 53. Micrografías a 500x de las fracturas de las probetas. PLA (A), PCell-5%(B), PG-6:1-5%(C), PG-18:1-5%(D).

La figura 54 muestra fracturas de las mezclas con una concentración de 10% de celulosa o injerto. En la micrografía A es claramente apreciable la formación de cúmulos de celulosa recubiertos de polímero y entre éstos la presencia de grandes huecos, además de que la fractura de esta muestra es frágil, pues no muestra señales de deformación. En las micrografías B y C se notan nuevamente fracturas dúctiles al interior de la película, las cuales, probablemente, cedieron debido a la concentración de esfuerzos provocada por la presencia de huecos en el interior. Por tanto, a pesar de la presencia de fracturas dúctiles al interior, la fractura de toda la superficie de la probeta se considera frágil como lo muestran los resultados de deformación de las pruebas mecánicas (figura 60).

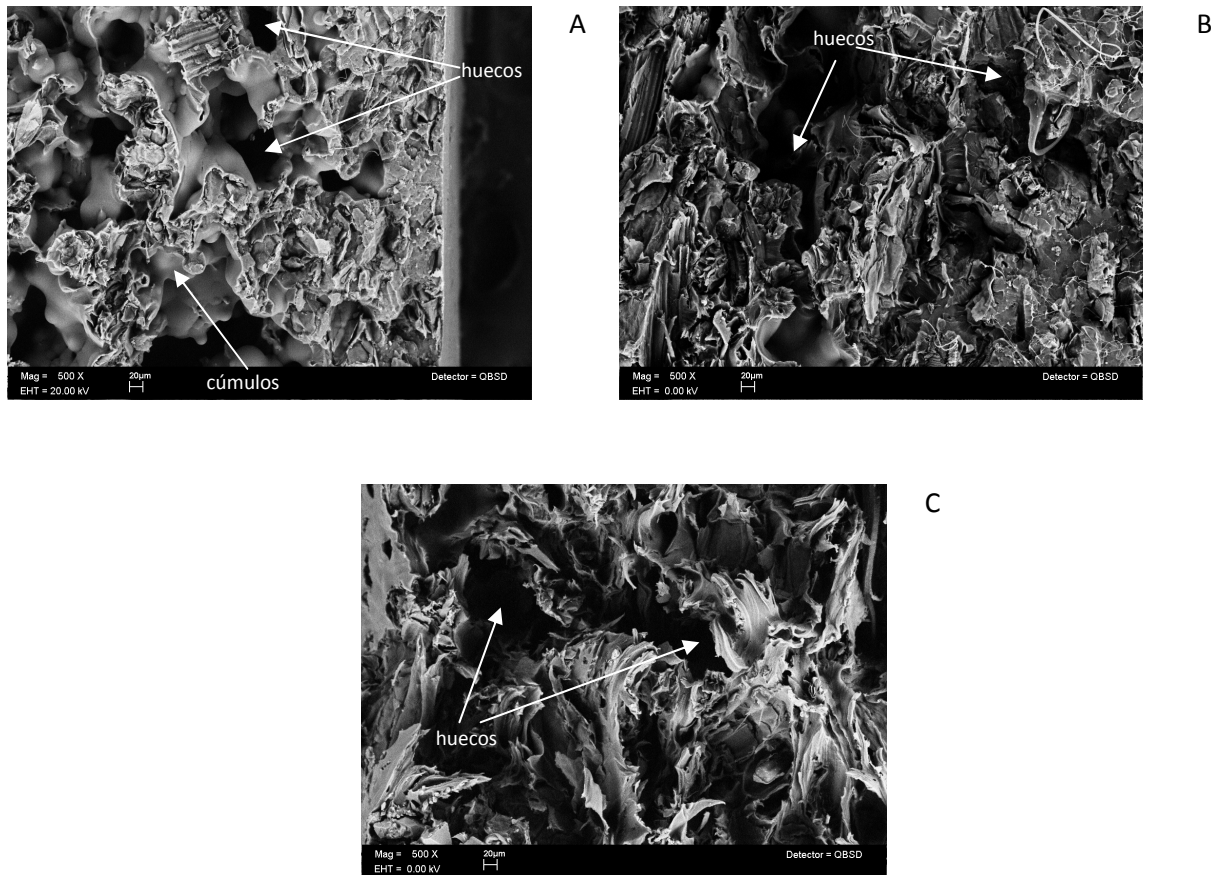


Figura 54. Micrografías a 500x de las fracturas de las probetas. PCel-10% (A), PG-2:1-10% (B), PG-18:1-10% (C),

Las probetas correspondientes a las mezclas con 15% de celulosa y celulosa injertada se observan en la figura 55. Las fracturas de las tres muestras son iguales, se nota nuevamente la presencia de varios huecos y, en esta ocasión, fracturas al centro de las películas menos dúctiles en comparación de las figuras anteriores. Esta disminución es debida al aumento de concentración de celulosa en las mezclas y también es acorde a los resultados de deformación observados en la figura 40, dónde dicha propiedad disminuye con el aumento de la celulosa.

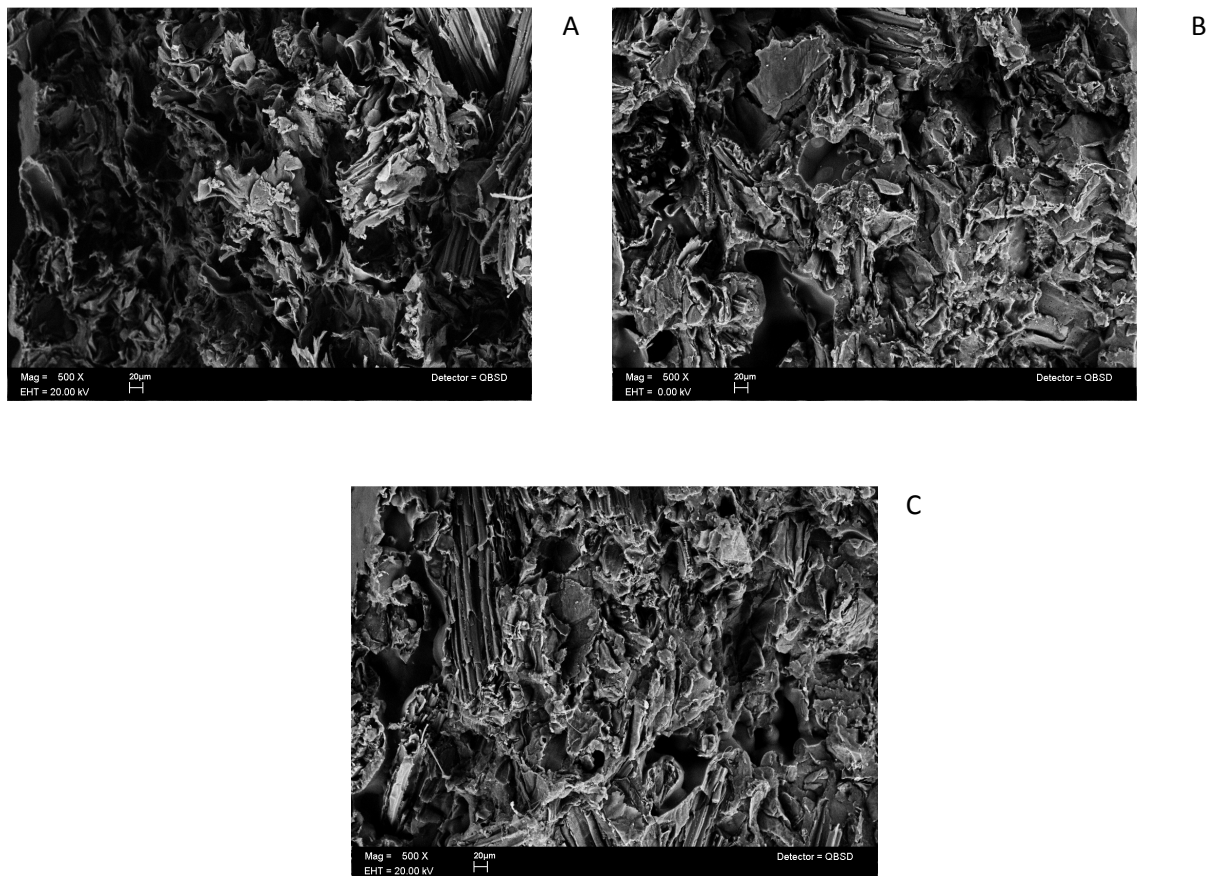
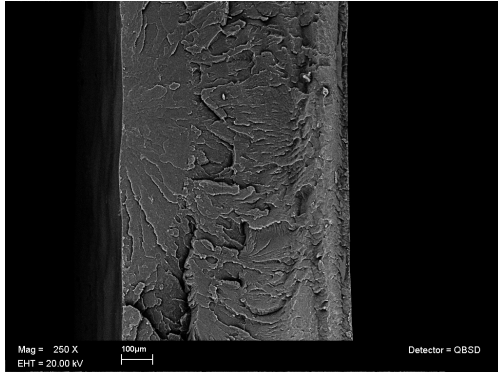


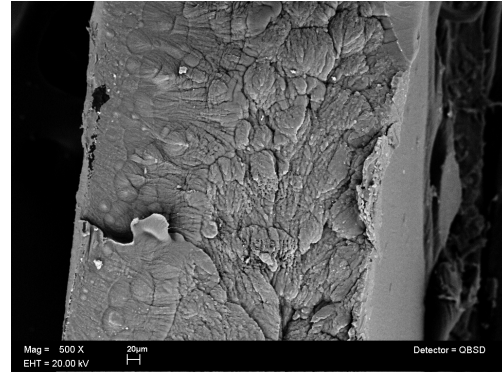
Figura 55. Micrografías a 500x de las fracturas de las probetas. PCel-15% (A), PG-6:1-15% (B), PG-18:1-15% (C),

Para investigar la posible presencia de huecos en las muestras antes de deformarlas, se obtuvieron muestras del PLA y las mezclas por fractura criogénica; esto es, para comprobar si los huecos presentes en las probetas se formaron realmente debido a la presencia de disolvente en el interior, o se formaron durante la aplicación del esfuerzo. Los resultados de dichas fracturas se muestran en la figura 56, donde también se comparan con las provocadas durante las pruebas mecánicas. Podemos observar que, en el caso del PLA, no existen huecos antes ni después de las pruebas mecánicas, mientras que en la demás mezclas existen orificios en el interior de las películas desde el inicio. Los huecos que se observan en las micrografías van desde 30 x 50 micras hasta 100 x 500 micras, con lo cual se justifica la disminución y la gran variación en los resultados de pruebas mecánicas.

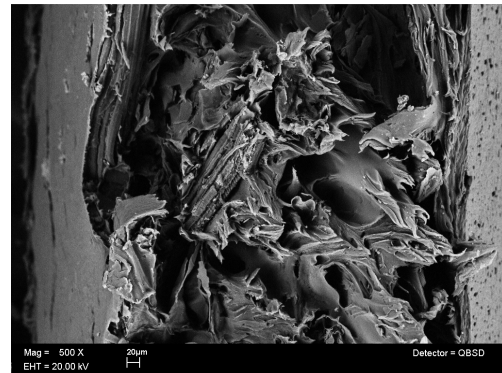
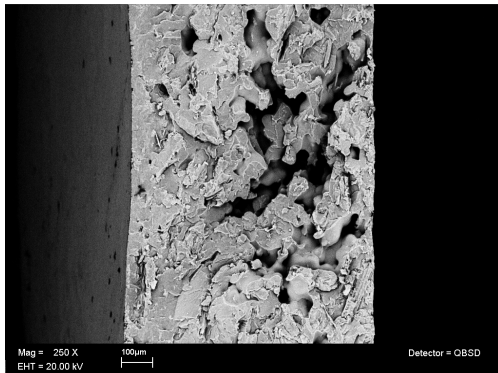
Fractura criogénica



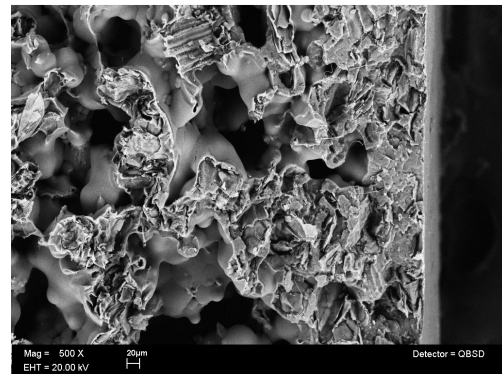
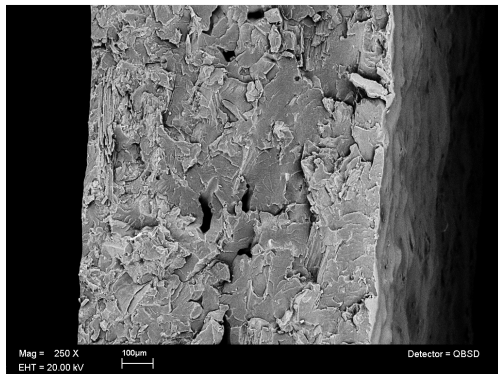
Fractura por pruebas mecánicas



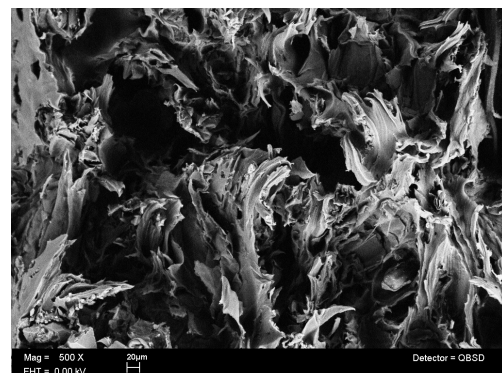
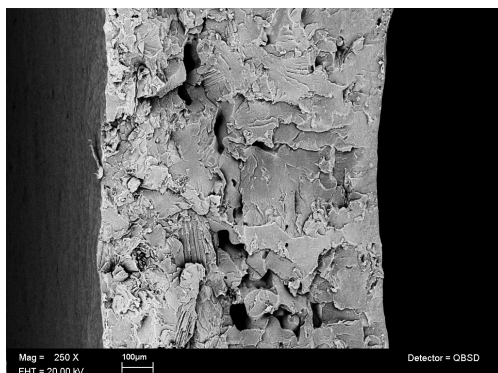
PLA comercial



PCel-5%



PCel-10%



PG-18:1-10%

Figura 56. Fracturas criogénicas (izquierda) y por pruebas mecánicas (derecha) del PLA y algunas mezclas.

Finalmente, en la figura 57, se muestra una comparación de las dos superficies de una probeta fracturada criogénicamente de la mezcla PCel-5%. Se puede notar en la micrografía A, que la superficie es lisa, y por tanto, esta cara es la que estuvo en contacto con el molde de teflón usado para formar la película, mientras que en la micrografía B se percibe una gran rugosidad en la superficie debido a que estuvo en contacto con el aire. También se ve que la mayor cantidad de burbujas del disolvente atrapado se agrupa en la zona cercana a la superficie.

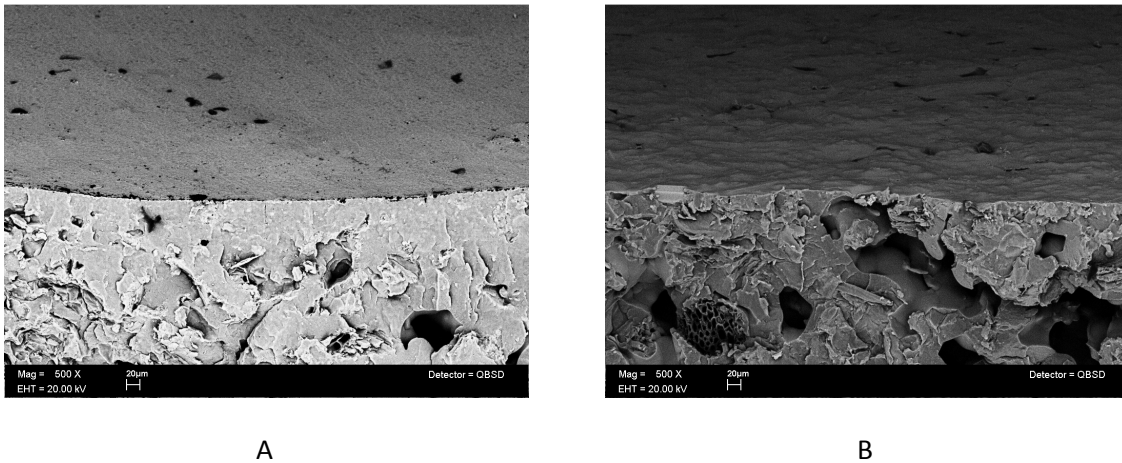


Figura 57. Micrografías de ambas superficies de una probeta de la mezcla PCel-5%.

Conclusiones.

Se sintetizaron varios copolímeros de celulosa de bagazo de caña injertada con poli(ácido láctico) por medio de polimerización por ruptura de anillo.

Se comprobó, por medio de espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y análisis termogravimétrico, el injerto de los copolímeros de celulosa de bagazo de caña injertada con poli(ácido láctico) por los métodos de polimerización por ruptura de anillo y por transesterificación. Las cadenas de PLA injertada en estos compuestos tienen un peso molecular M_w de 4800 g/mol en promedio y es independiente del método de síntesis y de la cantidad de monómero.

Se sintetizó la lactida a partir de ácido láctico como monómero para la obtención del PLA.

Los resultados de pruebas mecánicas muestran que a mayor concentración de celulosa en las mezclas, ocurre una disminución en la resistencia a la tensión, deformación y módulo elástico; pero al aumentar la proporción de lactida en el injerto se recuperan las propiedades (a excepción de la capacidad de deformación) hasta llegar a valores similares a los del PLA puro.

De acuerdo con los resultados del análisis morfológico de las fracturas de las películas sometidas a pruebas mecánicas, se considera que los huecos en el interior de las películas pueden ser los causantes de la ruptura frágil observada en las pruebas de tensión.

Al aumentar la proporción de lactida:celulosa aumenta la temperatura de descomposición, mientras que esta propiedad disminuye en las mezclas con celulosa sin injertar.

Injertar poli(ácido láctico) comercial en la superficie de la celulosa mejora la compatibilidad de este injerto con el mismo PLA comercial, probablemente por poseer las mismas características físicas y químicas.

Recomendaciones.

Es necesario tener un control más estricto sobre la humedad de los sistemas de polimerización. Esto se puede lograr con la inclusión de más trampas de humedad conectadas al flujo de nitrógeno, además del estricto secado del material y de todos los reactivos antes de iniciar la reacción. Con este factor controlado se podrían obtener cadenas injertadas más largas.

Para formar películas de las mezclas es recomendable utilizar un disolvente que se evapore más lentamente que el cloroformo, por ejemplo tolueno. Así se evita que la superficie de la película se seque rápidamente y quede cerrada para la evaporación del disolvente interior.

También se pueden hacer películas más delgadas, pero es necesario disminuir el tamaño de partícula de la celulosa utilizada en la síntesis de los injertos. Para lograr tamaños de partícula menores se puede utilizar un molino criogénico. Otra opción es disolver la celulosa, por ejemplo, en un sistema de dimetilacetamida y cloruro de litio. A partir de esta disolución se puede proseguir con dos métodos. Primero, se puede precipitar la celulosa muy lentamente mediante la adición gota a gota de un mal disolvente. Por medio de éste método se pueden lograr tamaños de partícula del orden de nanómetros y sobre esta celulosa llevar a cabo la reacción en masa. La segunda opción es llevar a cabo la reacción directamente con la disolución preparada de celulosa, siempre que el monómero (o polímero) sea soluble en la disolución y que la reacción no se vea afectada por la misma.

Para analizar mejor las propiedades mecánicas se propone hacer las mezclas por extrusión y la preparación de las probetas por inyección. Con estas técnicas se asegura la formación de probetas sin huecos, con las cuales se lograría un mejor análisis de las propiedades.

Bibliografía

- [1] Dong-Keun, Yoo. Dukjoon, Kim. Doo-Sung, Lee. *Synthesis of Lactide from Oligomeric PLA: Effects of Temperature, Pressure and Catalyst*. Macromolecular Research. 2006, 14 (5), 510-516.
- [2] Dong-Keun, Yoo. Dukjoon, Kim. *Production of optically pure poly(lactic acid) from lactic acid*. Polymer Bulletin. 2009, 63, 637-651.
- [3] Drumright, Ray. Gruber, Patrick. Henton, David. *Poly(lactic acid) technology*. Advanced Materials. 2000, 12 (23), 1841-1846.
- [4] Auras, Rafael. Harte, Bruce. Selke, Susan. *An Overview of Polylactides and Packaging Materials*. Macromolecular Bioscience. 2000, 4, 835-864.
- [5] Gupta, Bhuvanesh. Revagade, Nilesh. Hilborn, Jöns. *Poly(lactic acid) fiber: An overview*. Progress in Polymer Science. 2007, 32, 455-482.
- [6] Rahul, Rasal. Amol, Janorkar. Douglas, Hirt. *Poly(lactic acid) modifications*. Progress in Polymer Science, 2010, 35, 338-356.
- [7] Oksman, K. Skrifvars, M. Selin, J.-F. *Natural fibres as reinforcement in poly(lactic acid) (PLA) composites*. Composites Science and Technology. 2003, 63, 1317-1324.
- [8] Plackett, David. Logstrup A, Tom. Batsberg P, Walther. Nielsen, Lotte. *Biodegradable composite based on L-poly(lactide) and jute fibres*. Composites Science and Technology. 2003, 63, 1287-1296
- [9] Suyatma, Nugraha. Copinet, Alain. Tighzert, Lan. Coma, Veronique. *Mechanical and Barrier Properties of Biodegradable Films Made from Chitosan and Poly (Lactic Acid) Blends*. Journal of Polymers and the Environment, 2004, 12 (1), 1-6.
- [10] Mathew, Aji. Oksman, Kristiina. Sain, Mohini. *Mechanical Properties of Biodegradable Composites from Poly Lactic Acid (PLA) and Microcrystalline Cellulose (MCC)*. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97, 2014-2025.
- [11] Nakagaito, Antonio. Suryanegara, Lisman. Yano, Hiroyuki. *The effect of cristalization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated celulosa-reinforced PLA composites*. Composites Science and Technology. 2009, 69, 1187-1192.
- [12] Ohya, Yuichi. Maruhashi, Shotaro. Ouchi, Tatsuro. *Graft Polymerization of L-Lactide on Pullulan through the Trimethylsilyl Protection Method and Degradation of the Graft Copolymers*. Macromolecules, 1998, 31, 4662-4665.
- [13] Teramoto, Yoshikuni. Yoshioka, Mariko. Shiraishi, Nobuo. Nishio, Yoshikuni. *Plasticization of Cellulose Diacetate by Graft Copolymerization of ϵ -Caprolactone and Lactic Acid*. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84, 2621-2628.
- [14] Chen, Li. Qiu, Xueyu. Deng, Mingxiao. Hong, Zhongkui. Luo, Rui. Chen, Xuesi. Jing, Xiabin. *The starch grafted poly(L-lactide) and the physical properties of its blending composites*. Polymer, 2005, 46, 5723, 5729.
- [15] Lönnberg, Hanna. Zhou, Qi. Brumer, Harry. Teeri, Tuula. Malmström, Eva. Hult, Anders. *Grafting of Cellulose Fibers with Poly(E-caprolactone) and Poly(L-lactic acid) via Ring-Opening Polymerization*. Biomacromolecules, 2006, 7, 2178-2185.

- [16] Takatani, Masahiro. Ikeda, Kohei. Sakamoto, Kei. Okamoto, Tadashi. *Cellulose esters as compatibilizers in wood/poly(lactic acid) composite*. Journal of Wood Science, 2008, 54, 54-61.
- [17] Gandini, Alessandro. Naceur Belgacem, Mohamed. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Elsevier. Amsterdam, 2008. 552p.
- [18] Kaplan, D.L. *Biopolymers from renewable resources*. Springer. Alemania, 1998. 417p.
- [19] Martin, O. Avérous, L. *Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems*. Polymer, 2001, 42, 6209–6219.
- [20] Laghi, I. *Cellulose Strands*. Departamento de ciencia de los alimentos. Universidad de Boloña. Cesena, Italia.
- [21] Klemm, D. *Comprehensive Cellulose Chemistry*. Wiley-VCH. Nueva York, 1998. 320p.
- [22] Taiz, Lincoln. Zeiger, Eduardo. *Fisiología vegetal*. Universitat Jaume I. España, 2007. pp 549.
- [23] Manso, John. Sperling, Leslie. *Polymer Blends and Composites*. 3a. reimpression. Plenum Press. Nueva York, 1981. 531p.
- [24] Cornejo, Jorge. Baettig, Ricardo. *Evolución del módulo de elasticidad longitudinal entre 10°C Y 100°C en piezas de Pinus radiata usando una técnica de evaluación no destructiva*. Maderas. Ciencia y Tecnología. 2009, 11 (2), 153-160.
- [25] Shonaike, Gabriel. Simon, George. *Polymer Blends and Alloys*. Marcel Dekker. Nueva York, 1999. 745 p.
- [26] Utracki, L. A. *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology*. Hanser Publishers. Munich, 1990. 356 p.
- [27] Smith, Albert Lee. *Applied Infrared Spectroscopy. Fundamentals, Techniques, and Analytical Problem-solving*. Wiley. Nueva York, 1979. 322 p.
- [28] Koenig, Jack. *Spectroscopy of Polymers*. American Chemical Society, Washington D.C., 19992. 328 p.
- [29] Bikales, Norbert. *Characterization of Polymers*. Wiley. Estados Unidos, 1971. 264.
- [30] Macomber, Roger. *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*. Wiley. Estados Unidos, 1998. 382 p.
- [31] Cervera, Ernestina. *Colección de espectros de resonancia magnética protónica para ejercicios de interpretación*. Facultad de Química. UNAM, 2005. pp. 5-7.
- [32] Schröder, Elisabeth. Muller, Gert. Arndt, Karl-Friedrich. *Polymer Characterization*. Hanser Publishers. Berlín, 1989. Pp 15-18, 166-179.
- [33] Nascimento, Eneas. Salles, Carlos. Bittencourt, Edison. Aguilá, Zaida. *Combinación de análisis de XPS y análisis goniométrico para el estudio de la remoción del aceite superficial en aluminio utilizando plasma frío*. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia. 2007, 41, 108-119.
- [34] Van Dyck, D. et al. *Electron Microscopy. Principles and Fundamentals*. VCH a Wiley Company. Alemania, 1997. pp. 305-311.

- [35] Regodón, J. A. <http://almez.pntic.mec.es/~jrem0000/dpbg/1bch/tema1/micros-barr.JPG>. Compendio de imágenes para biología y geología de primer año de bachillerato. 2003.
- [36] Nielsen, Lawrence. Landel, Robert. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. Marcel Dekker, Inc. 2a. ed. E.U.A., 1994. Pp. 1-10.
- [37] Haines, Peter. *Thermal Methods of Analysis. Principles, applications and problems*. Blackie Academic & Professional. Gran Bretaña, 1995. pp. 4-122
- [38] Vogel, A. *Quantitative Inorganic Analysis*. 3ª ed. Longman. Londres, 1961. p. 104.
- [39] Chen, Yiwang. Zhu, Xiangjun, Tan, Licheng. Su, Jiyang. *Melting Bulk Reaction Between Poly(butylene terephthalate) and Poly(ethylene glycol)/DL-Oligo(lactic acid)*. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108, 2171-2179.
- [40] ASTM D1708. Standard Test for Tensile Properties of Plastics by Use of Microtensile Specimens
- [41] Braun, Birgit. Dorgan, John. Dec, Steven. *Infrared Spectroscopy Determination of Lactide Concentration in Polylactide: An Improved Methodology*. Macromolecules. 2006, 39 (26), 9302-9310.
- [42] Cody, G. Sághi-Szabó, G. *Calculation of the ¹³C NMR chemical shift of ether linkages in lignin derived geopolymers: Constraints on the preservation of lignin primary structure with diagenesis*. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999, 63 (2), 193-205.
- [43] Mais, Ursula. Binder, Wolfgang. Knaus, Simone. Gruber, Heinrich. *Synthesis and ¹³C CP MAS NMR spectroscopy of cellulose-graft-poly(N-acetylenimine)*. Macromolecular Chemical Physics. 2000, 201, 2115-2122.
- [44] Newman, Roger. Hemmingson, Jaqueline. *Interactions between locust bean gum and cellulose characterized by ¹³C n.m.r. spectroscopy*. Carbohydrate Polymer. 1998, 136, 167-172.
- [45] Janorkar, Amol. Metters, Andrew. Hirt, Douglas. *Modification of Poly(lactic acid) Films: Enhanced Wettability from Surface-Confined Photografting and Increased Degradation Rate Due to an Artifact of the Photografting Process*. Macromolecules. 2004, 37, 9151-9159.
- [46] Maximova, Natalia. Österberg, Monika. Laine, Janne. Stenius, Per. *The wetting properties of lignin adsorbed on cellulose fibres and mica*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Engineering Aspects. 2004, 239, 65-75
- [47] Yildirim, Erbil. *Calculation of Spreading Pressure of Water on Cellulosic Films from Contact Angle Data*. Turkish Journal of Chemistry. 1997, 21, 332-345.
- [48] Schniewind, Arno. *Concise Encyclopedia of Wood & Wood-Based Materials*. Pergamon Press. Nueva York, 1989. pp 271-273.

Apéndice

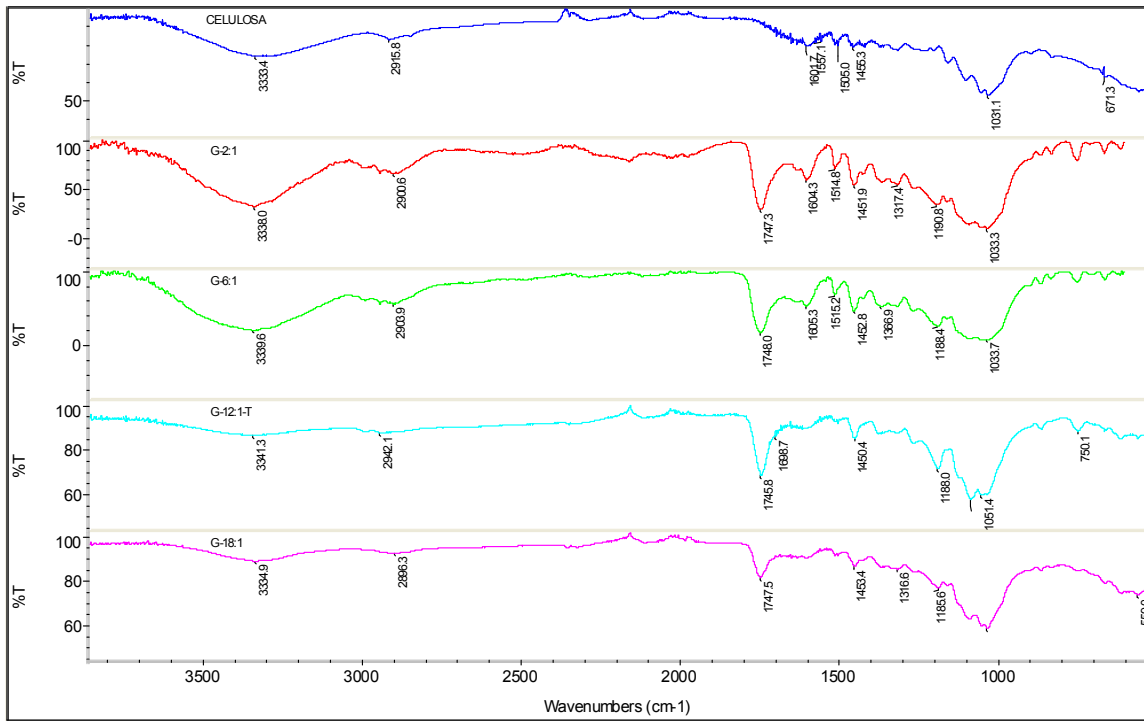


Figura 58. Espectros de infrarrojo de la celulosa y los injertos sintetizados.

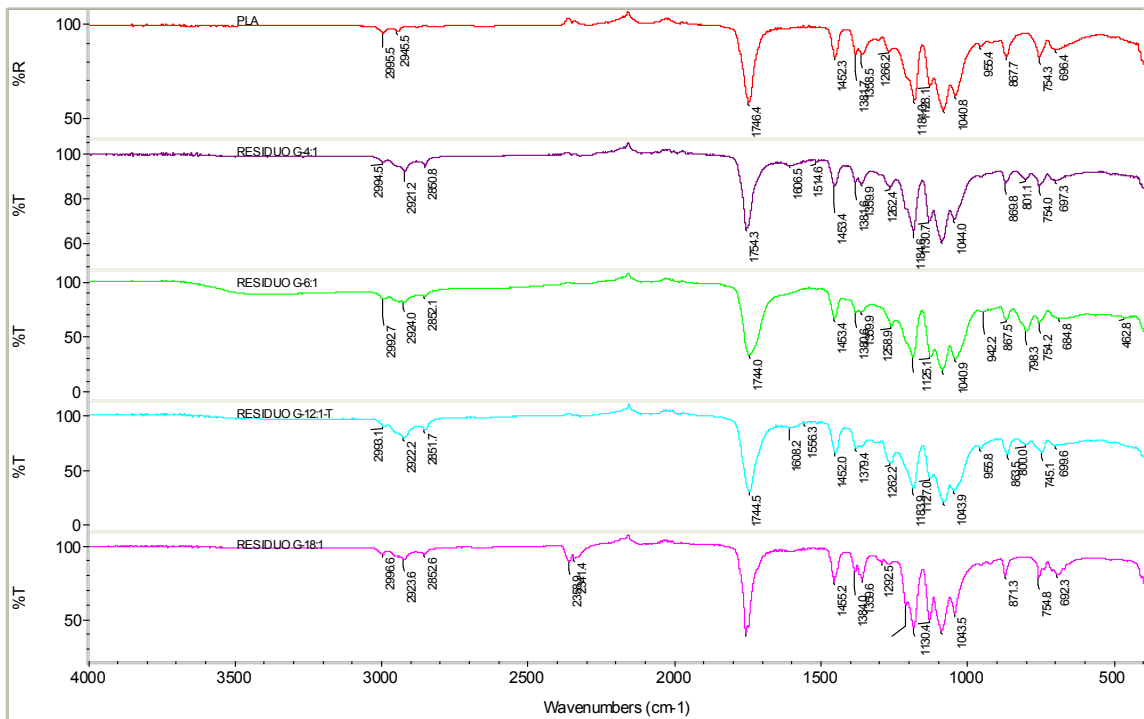


Figura 59. Espectros de infrarrojo del PLA y los residuos de la hidrólisis de los injertos.

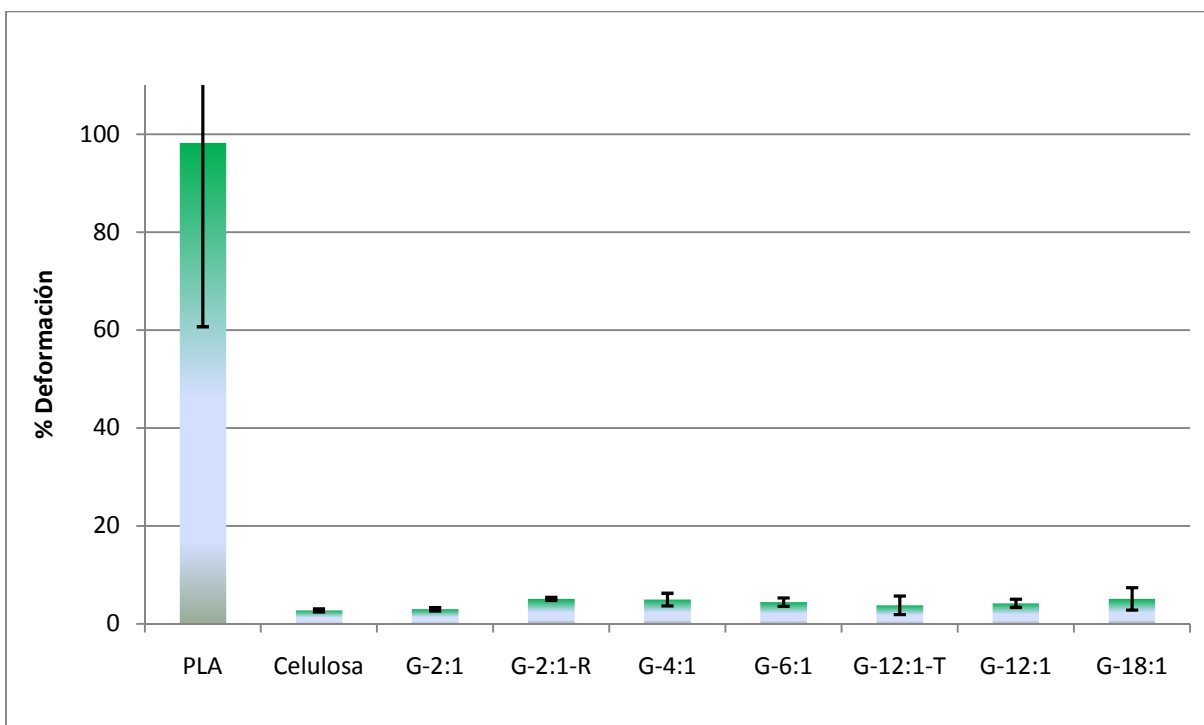


Figura 60. Porcentaje de deformación de las películas con 10% de injerto.

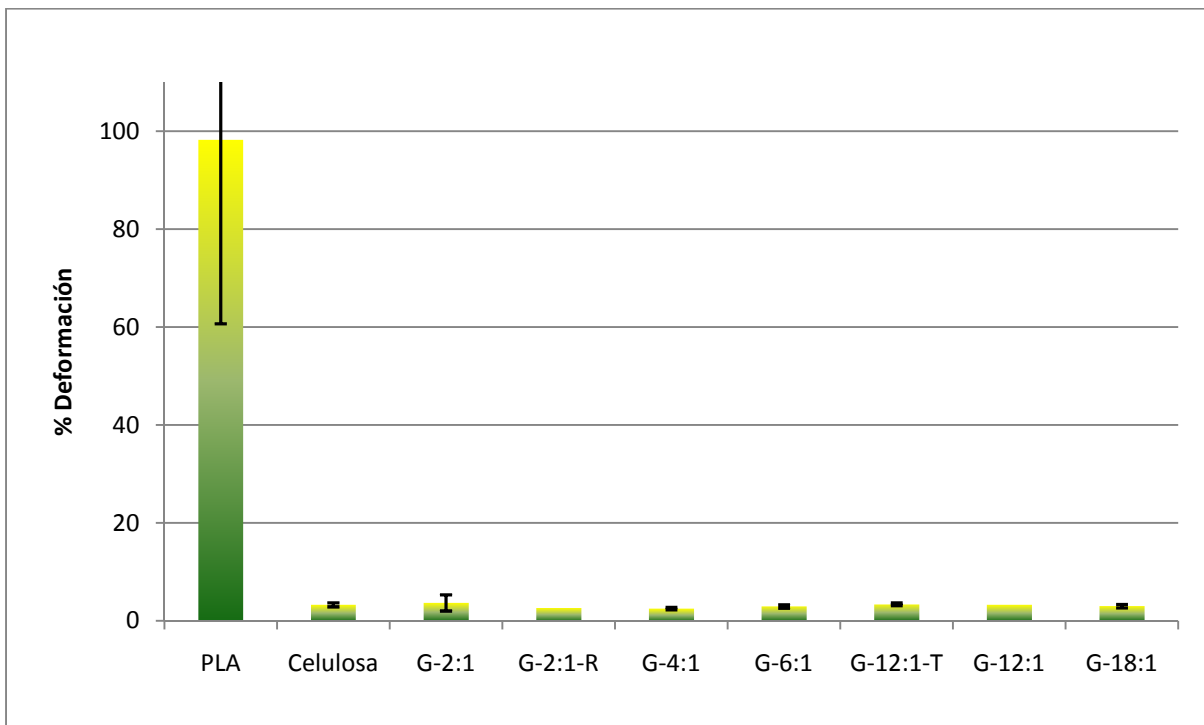


Figura 61. Porcentaje de deformación de las películas con 15% de injerto.

Sample: AMCG P-CG21 N2 SDT
Size: 4.0240 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...AMCG_P-CG21_N2_SDT(18-11-10).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 18-Nov-2010 09:04
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

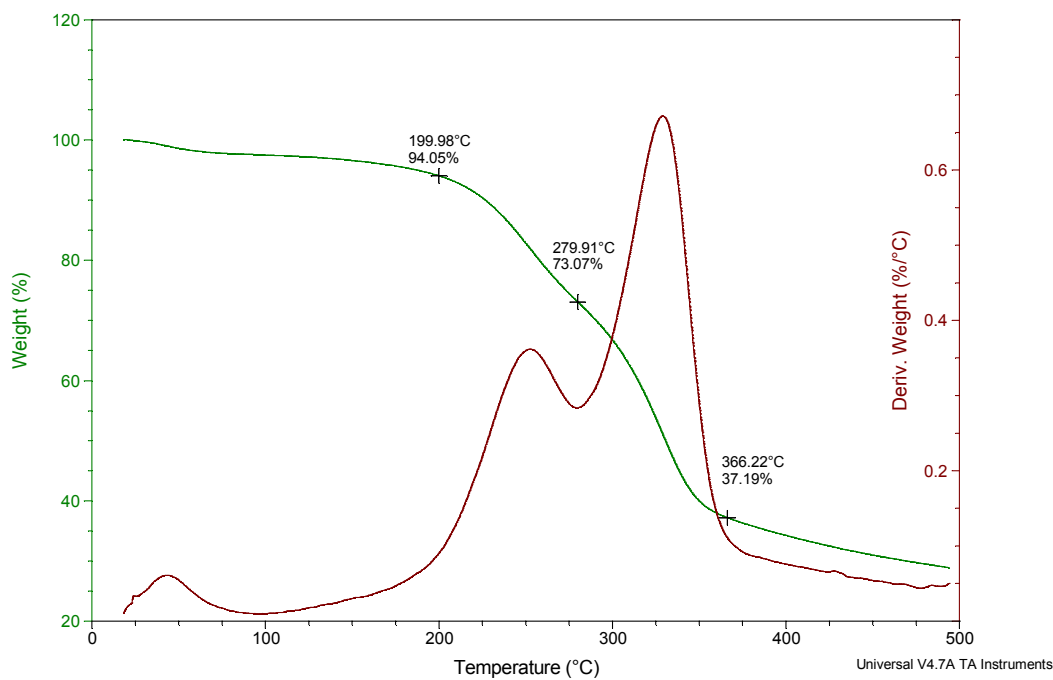


Figura 62. Termograma de TGA del injerto G-2:1.

Sample: AMCG P-CG21-R N2 SDT
Size: 3.3620 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...AMCG_P-CG21-R_N2_SDT(18-11-10).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 18-Nov-2010 16:04
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

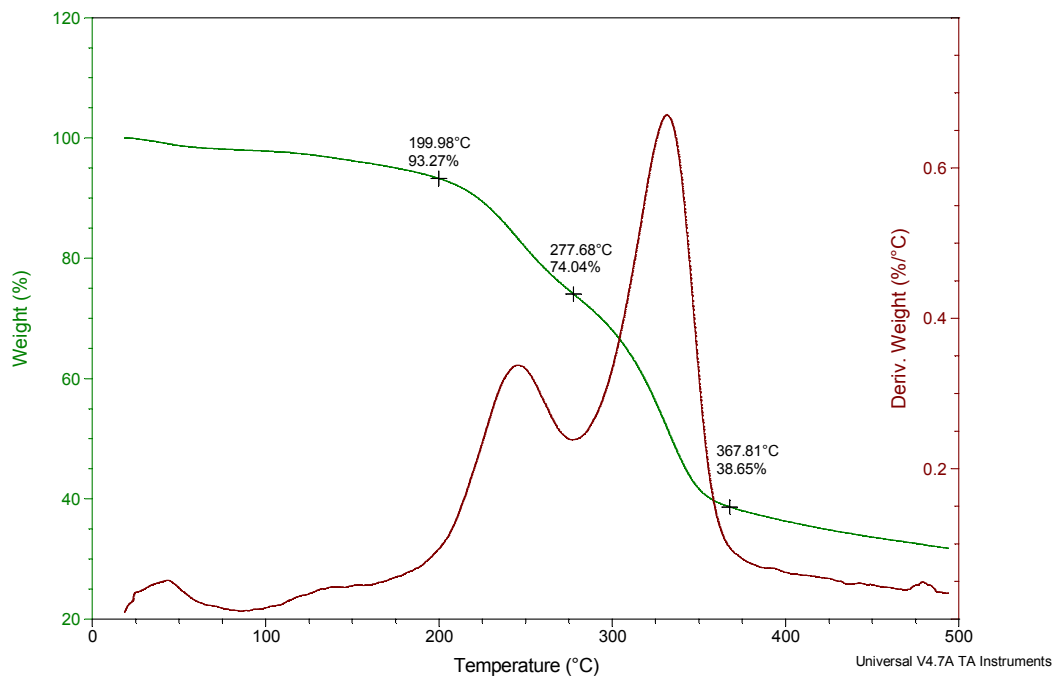


Figura 63. Termograma de TGA del injerto G-2:1-R.

Sample: AMCG P-CG41 N2 SDT
Size: 3.0740 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...AMCG_P-CG41_N2_SDT(19-11-10).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 19-Nov-2010 17:44
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

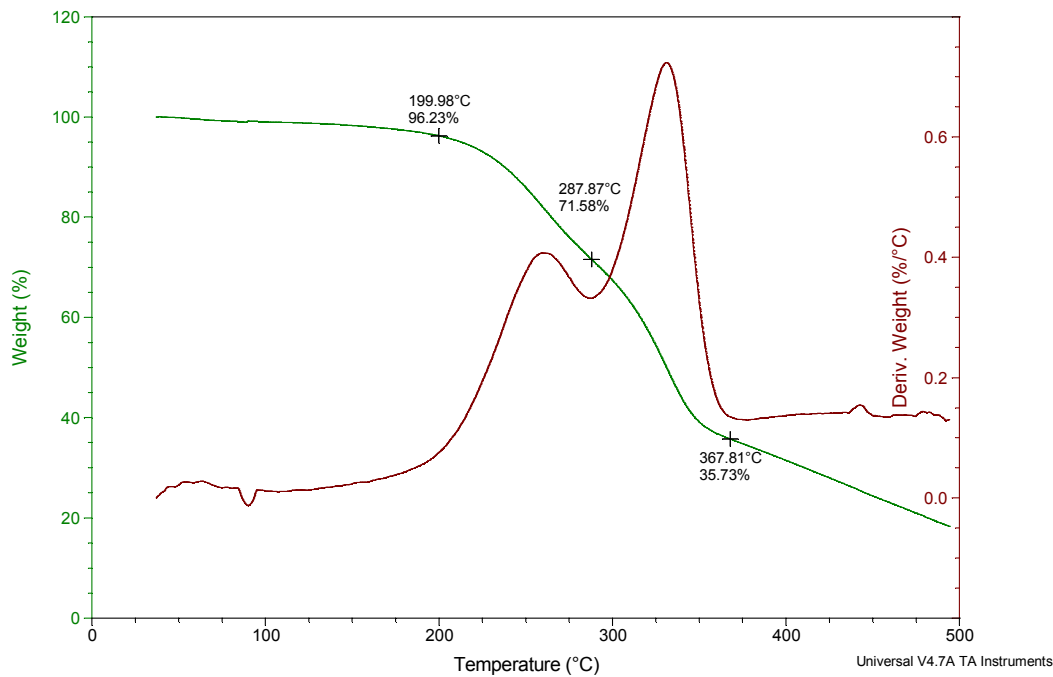


Figura 64. Termograma de TGA del injerto G-4:1.

Sample: AMCG P-CG61 N2 SDT
Size: 3.1410 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...AMCG_P-CG61_N2_SDT(22-11-10).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 22-Nov-2010 12:26
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

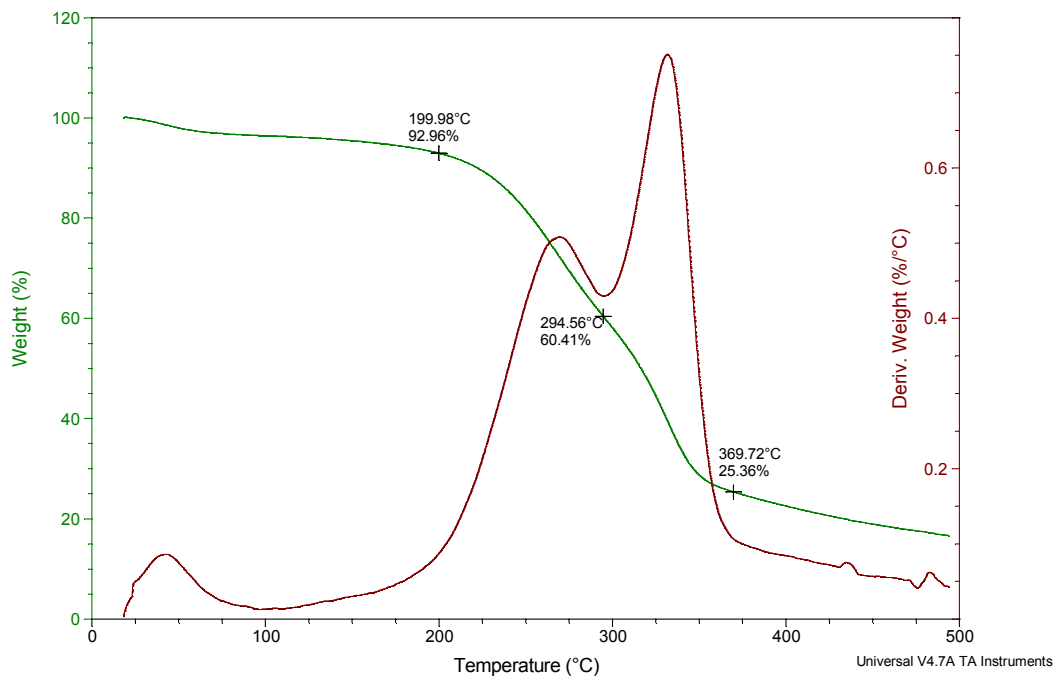


Figura 65. Termograma de TGA del injerto G-6:1.

Sample: AMCG P-CG121 N2 SDT
Size: 4.3940 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...AMCG_P-CG121_N2_SDT(17-11-10).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 17-Nov-2010 12:06
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

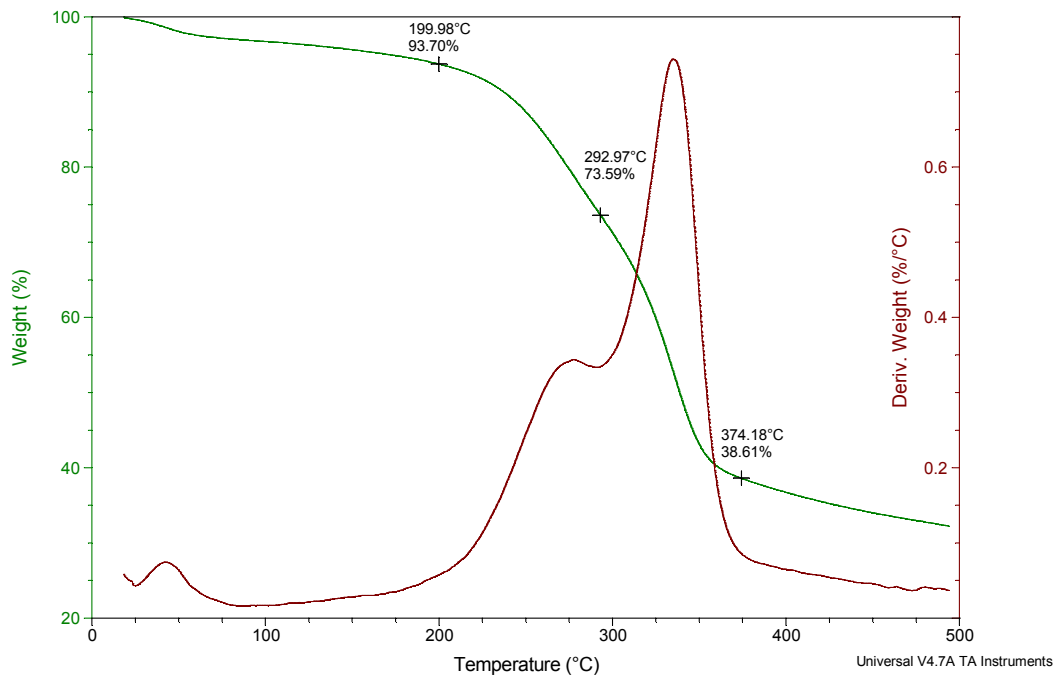


Figura 66. Termograma de TGA del injerto G-12:1.

Sample: AMCG CEL-PLA0 N2 SDT
Size: 4.5780 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...AMCG_CEL-PLA0_N2_SDT(19-11-10).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 19-Nov-2010 16:26
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

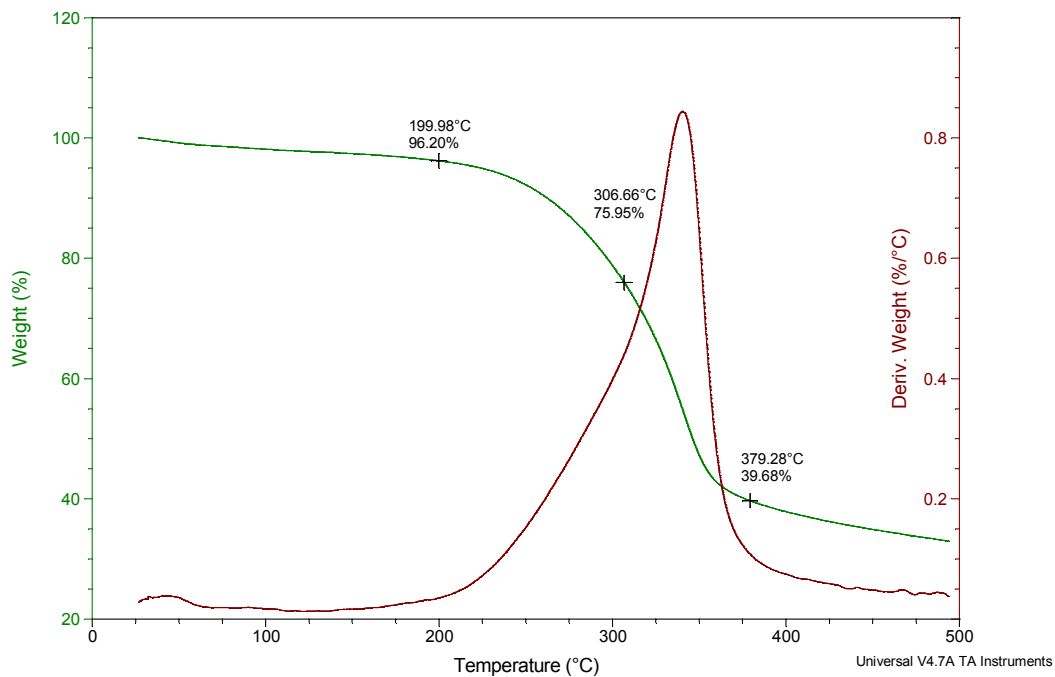


Figura 67. Termograma de TGA del injerto G-12:1-T.

Sample: AMCG 5% N2 SDT
Size: 7.6800 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...AMCG_5%_N2_SDT(15-12-10).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 15-Dec-2010 18:07
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

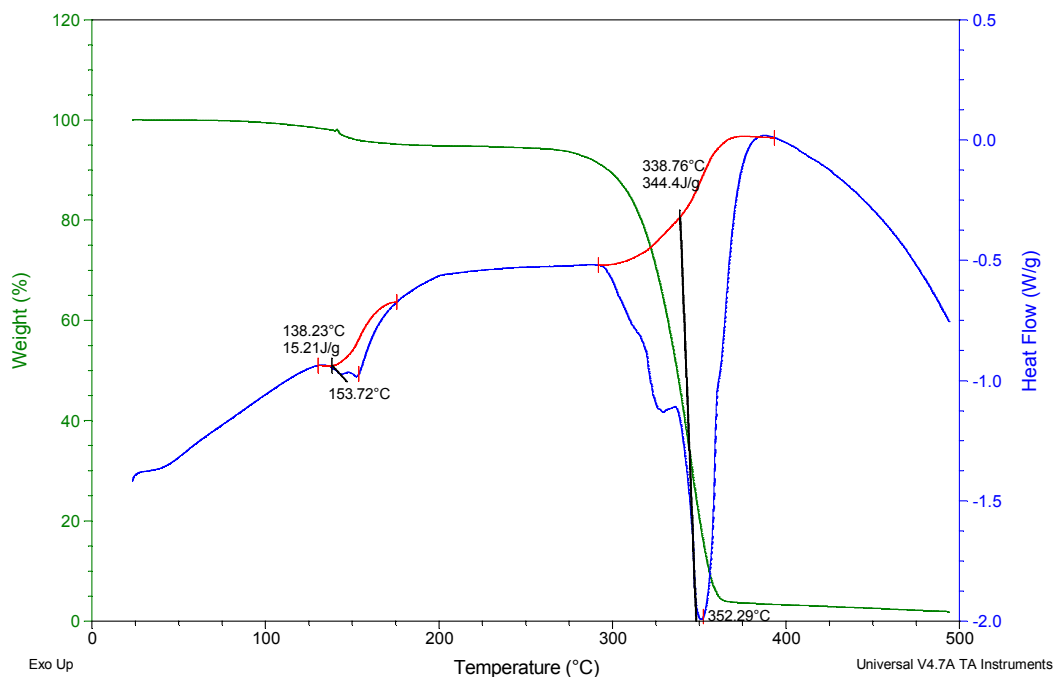


Figura 68. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PCell-5%.

Sample: AMCG PG5%2:1 N2 SDT
Size: 7.4780 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...AMCG_PG5%2-1_N2_SDT(14-12-10).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 14-Dec-2010 13:02
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

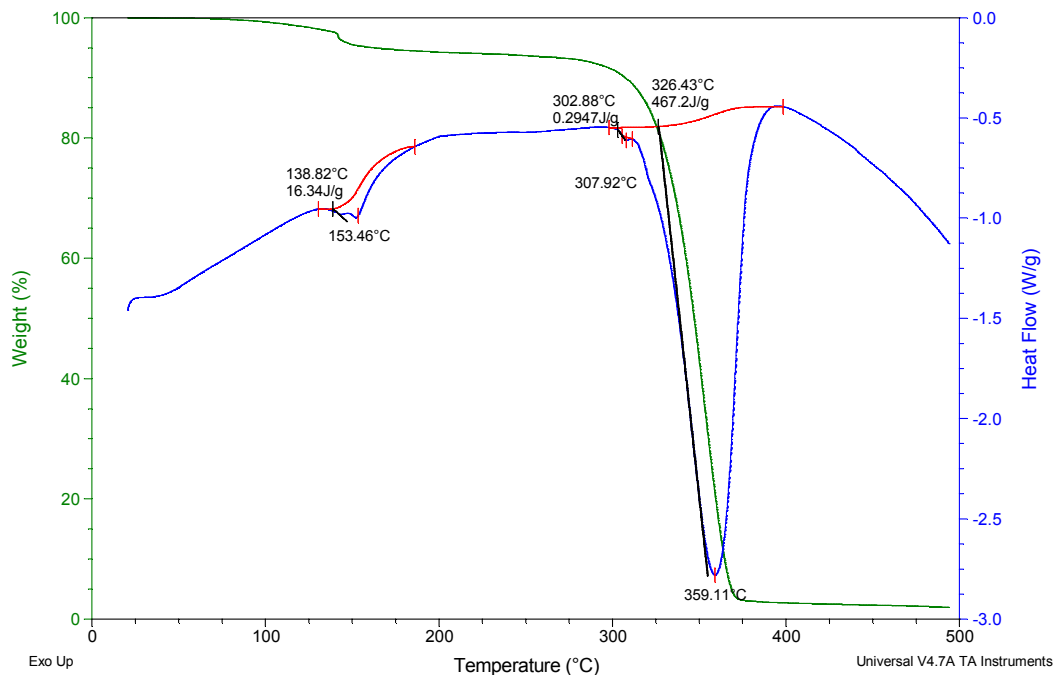


Figura 69. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-2:1-5%.

Sample: AMCG PG5%2:1R N2 SDT
Size: 7.9690 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...AMCG_PG5%2-1R_N2_SDT(14-12-10).00
Operator: E FREGOSO
Run Date: 14-Dec-2010 14:15
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

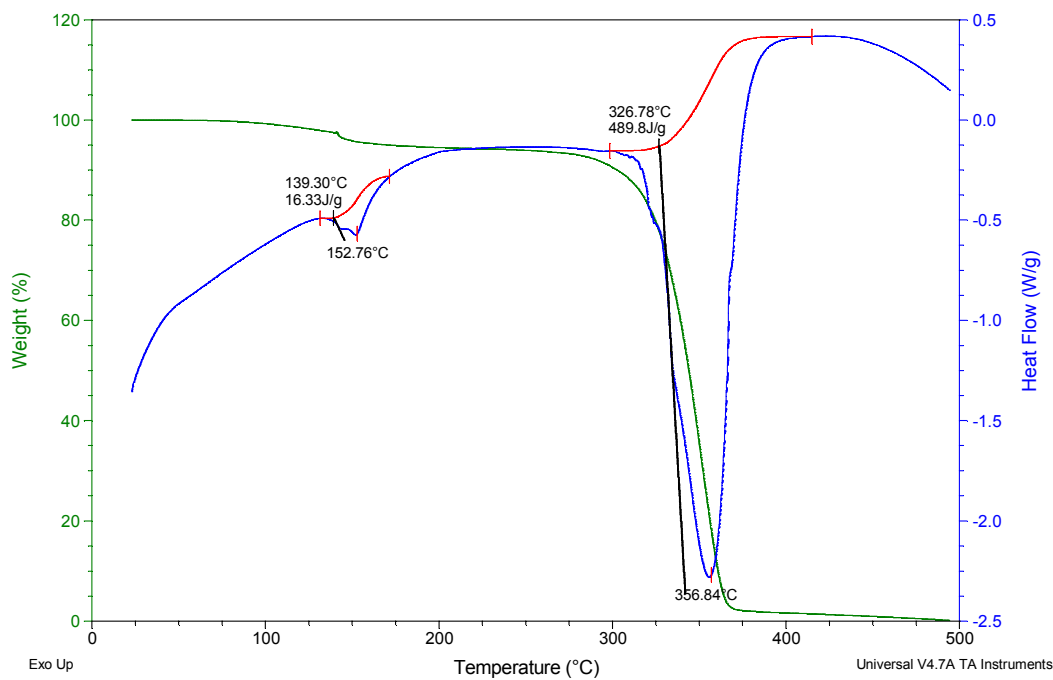


Figura 70. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-2:1-R-5%.

Sample: AMCG PG5%4:1 N2 SDT
Size: 7.7020 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...AMCG_PG5%4-1_N2_SDT(14-12-10).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 14-Dec-2010 15:36
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

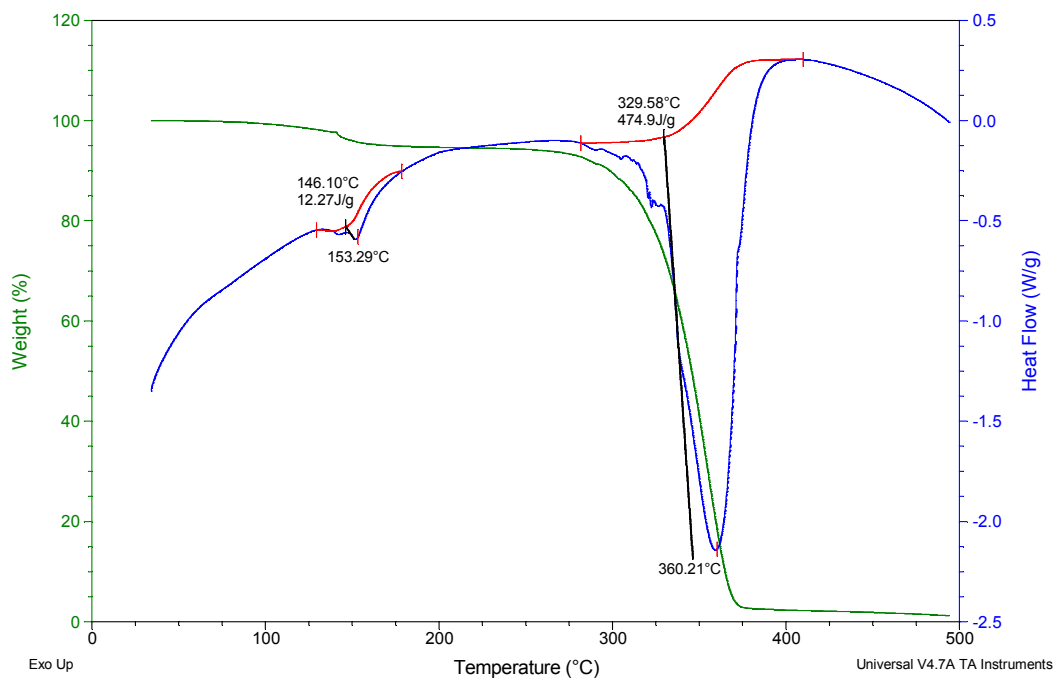


Figura 71. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-4:1-5%.

Sample: AMCG PG5%6:1 N2 SDT
Size: 7.2600 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...\AMCG_PG5%6-1_N2_SDT(14-12-10).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 14-Dec-2010 18:22
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

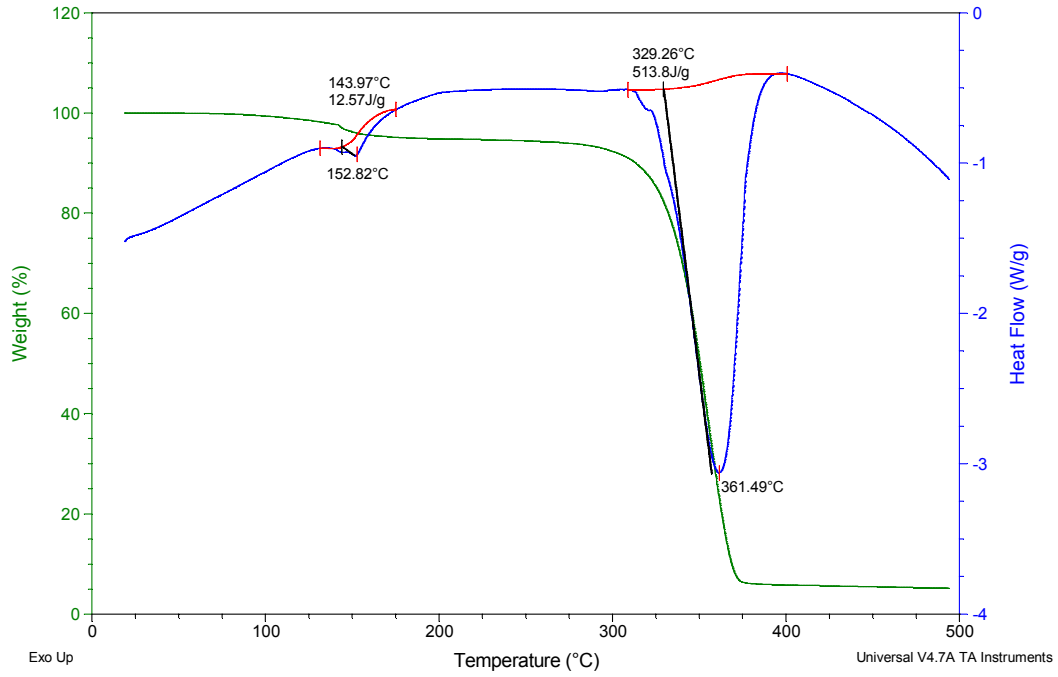


Figura 72. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-6:1-5%..

Sample: AMCG 12:1 5% N2 SDT
Size: 9.0650 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: ...AMCG_PG12-1 5%_N2_SDT(19-01-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 19-Jan-2011 16:13
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

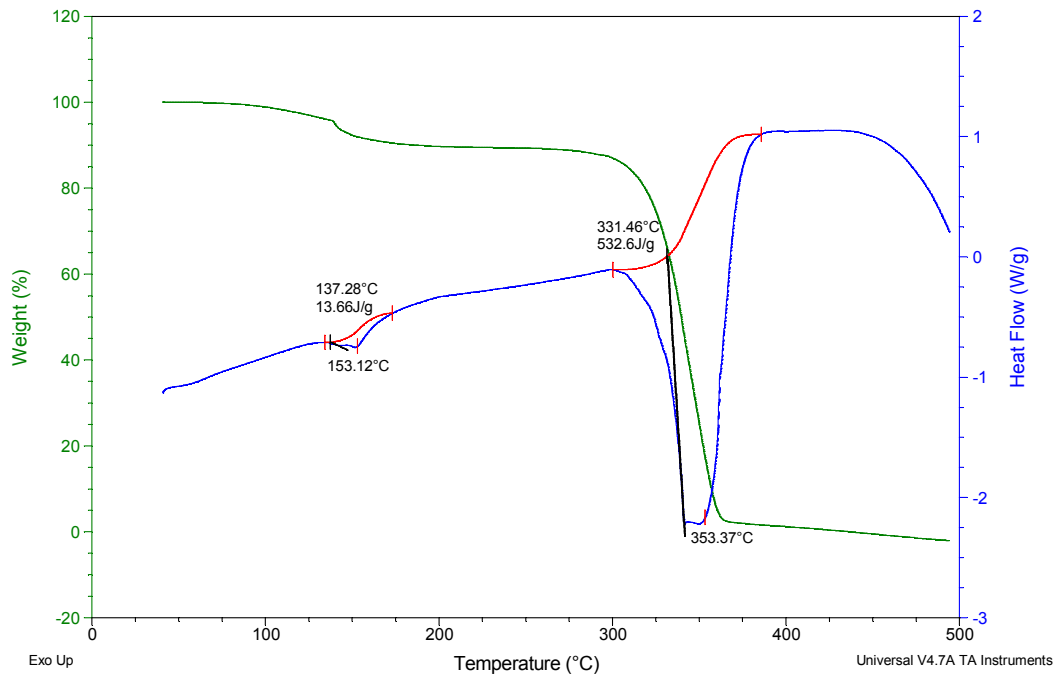


Figura 73. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-12:1-5%.

Sample: AMCG 18:1 5% N2 SDT
Size: 8.2010 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: ...AMCG_PG18-1 5%_N2_SDT(20-01-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 20-Jan-2011 12:09
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

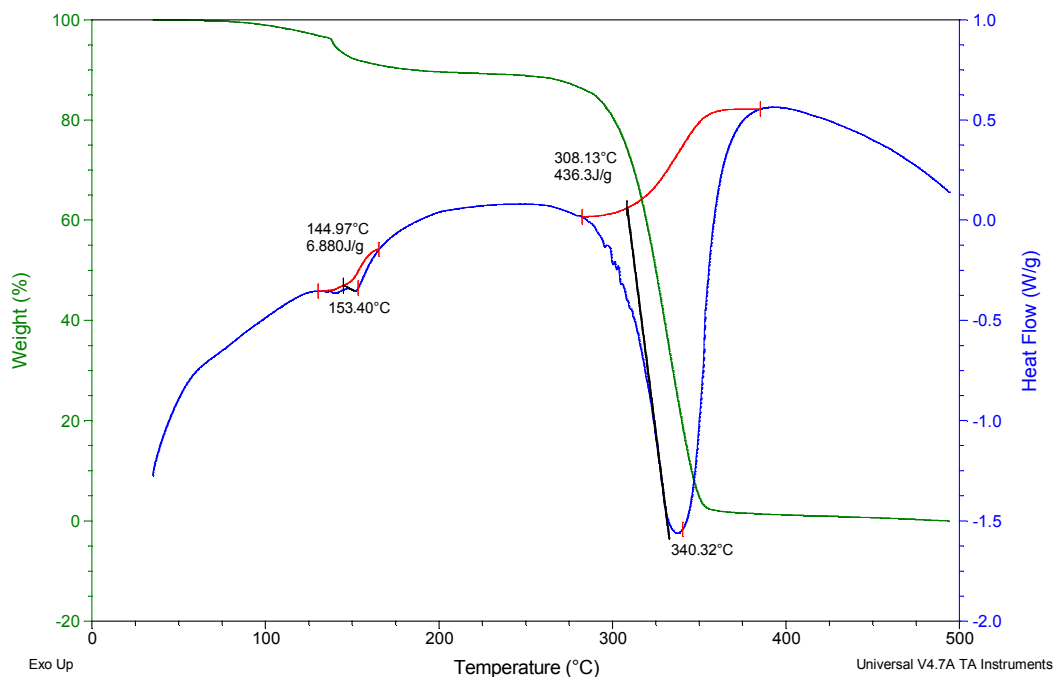


Figura 74. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-18:1-5%.

Sample: AMCG 5% C-PO N2 SDT
Size: 8.3900 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:...AMCG_5%C-PO_N2_SDT(15-12-10).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 15-Dec-2010 14:13
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

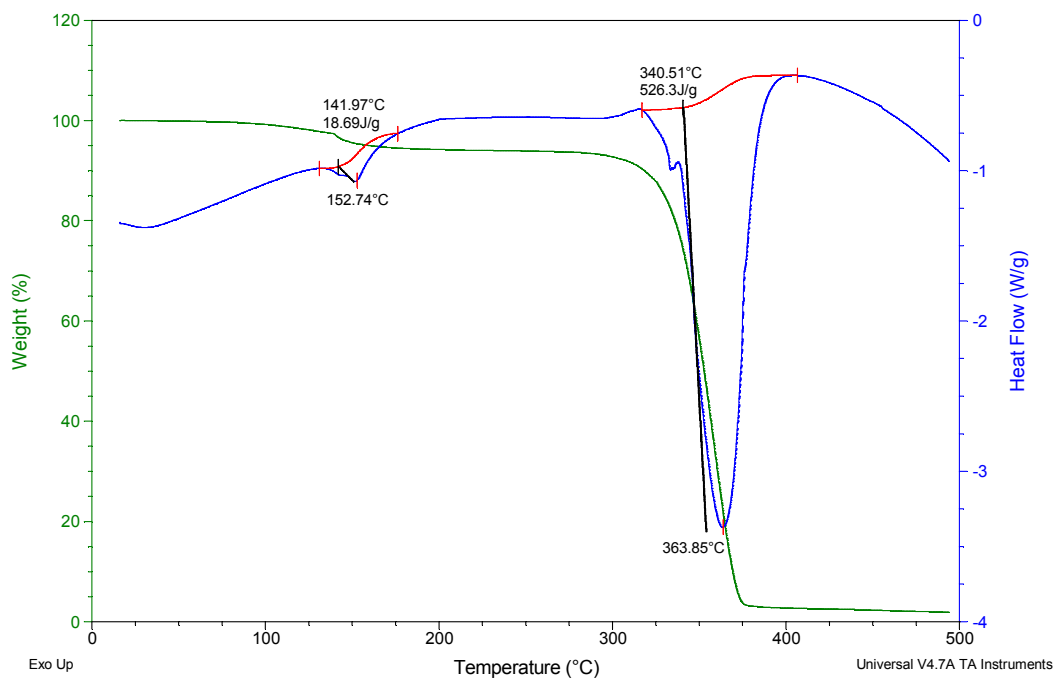


Figura 75. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-12:1-T-5%.

Sample: AMCG 10% N2 SDT
Size: 8.5940 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...\AMCG_10%_N2_SDT(13-01-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 13-Jan-2011 09:16
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

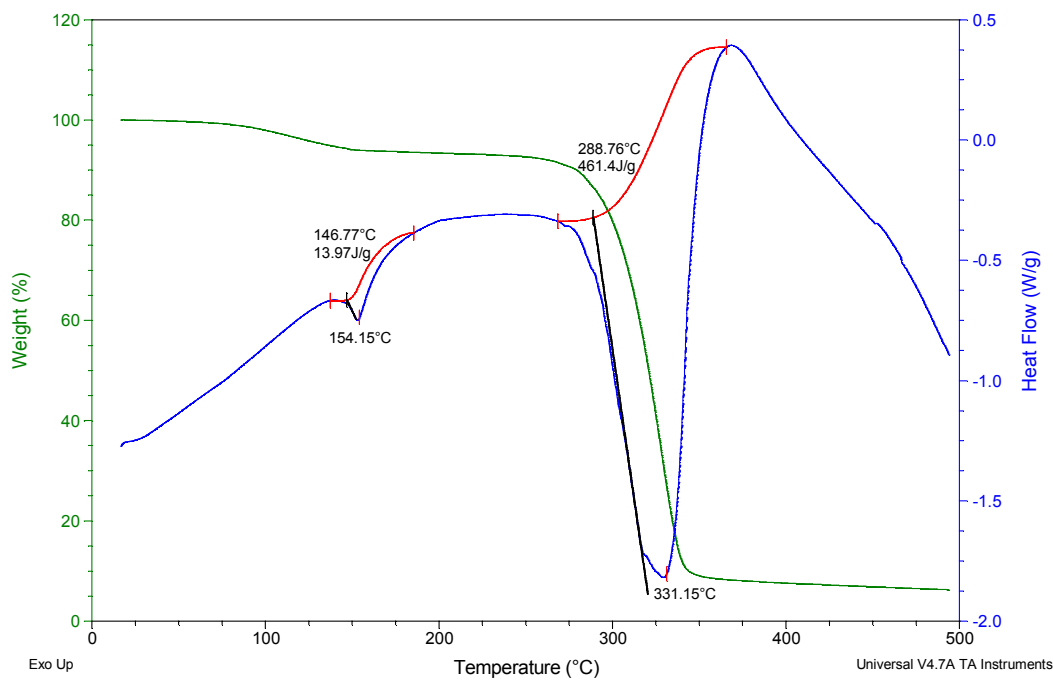


Figura 76. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PCell-10%.

Sample: AMCG PG 2:1 10% N2 SDT
Size: 10.0040 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: ...\AMCG_PG2-1 10%_N2_SDT(13-01-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 13-Jan-2011 19:15
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

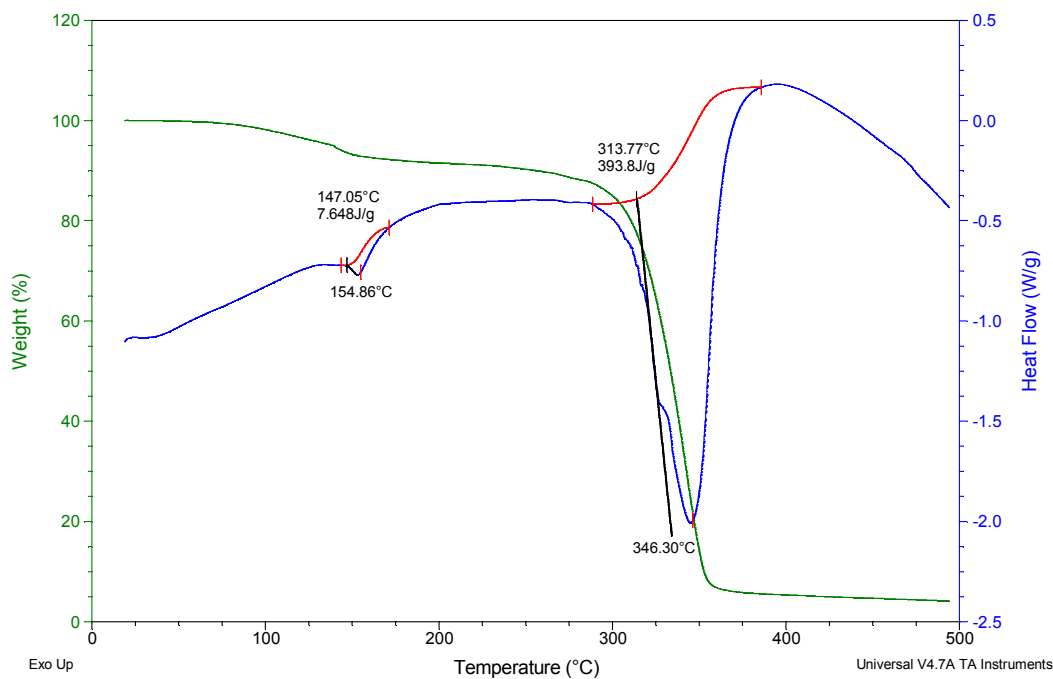


Figura 77. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-2:1-10%.

Sample: AMCG PG 2:1R 10% N2 SDT
Size: 9.2300 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: ...AMCG_PG2-1R 10%_N2_SDT(14-01-11).00
Operator: E FREGOSO
Run Date: 14-Jan-2011 13:35
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

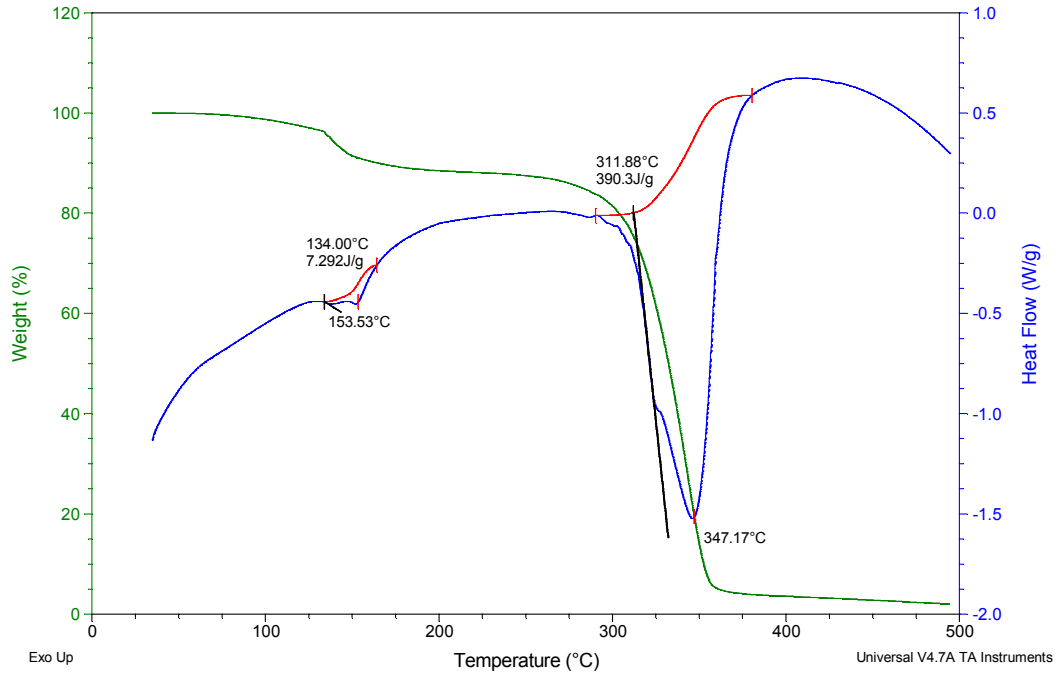


Figura 78. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-2:1-R-10%.

Sample: AMCG PG4-1 10% N2 SDT
Size: 7.9540 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: ...AMCG_PG4-1 10%_N2_SDT(18-01-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 18-Jan-2011 10:38
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

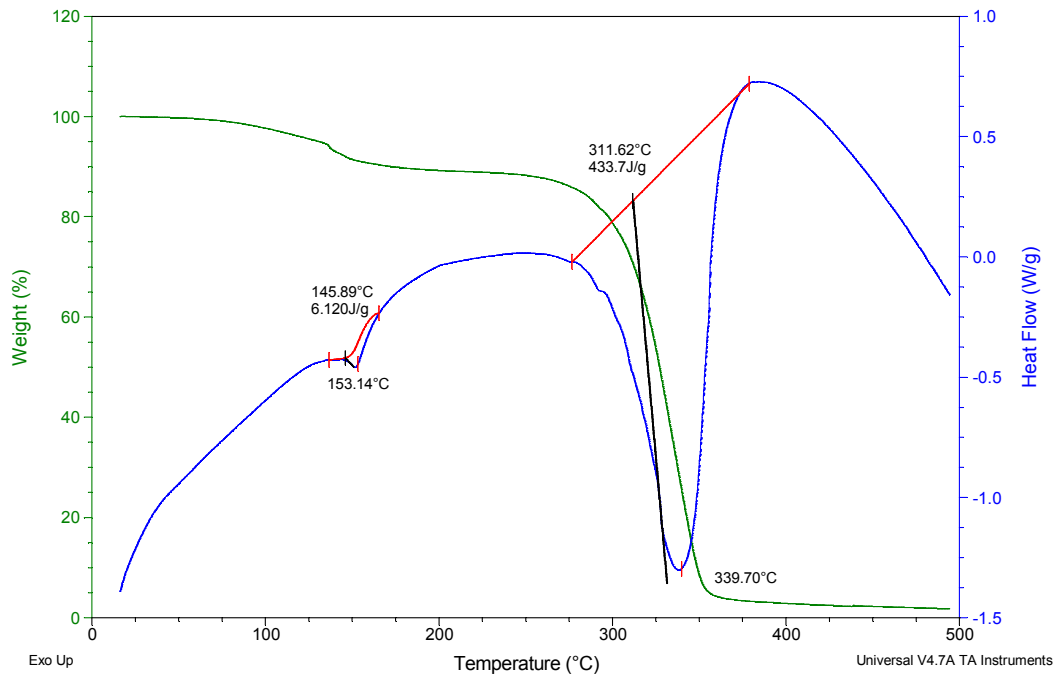


Figura 79. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-4:1-10%.

Sample: AMCG PG6-1 10% N2 SDT
Size: 9.8890 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: ...AMCG_PG6-1 10%_N2_SDT(18-01-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 18-Jan-2011 17:43
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

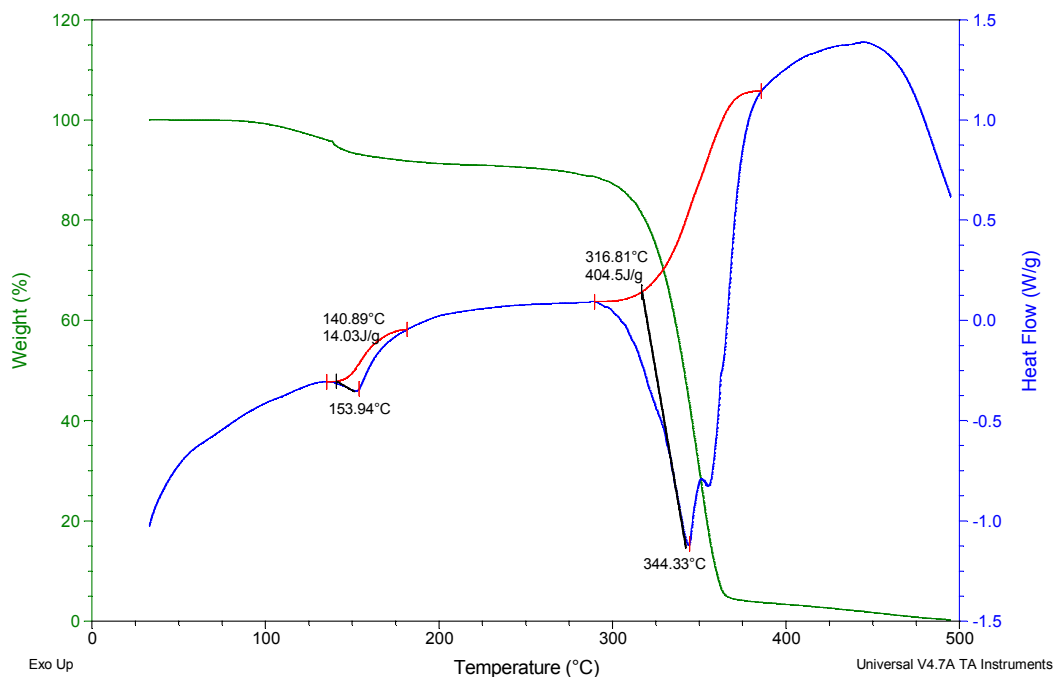


Figura 80. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-6:1-10%.

Sample: AMCG 12:1 10% N2 SDT
Size: 9.3810 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: ...AMCG_PG12-1 10%_N2_SDT(19-01-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 19-Jan-2011 17:19
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

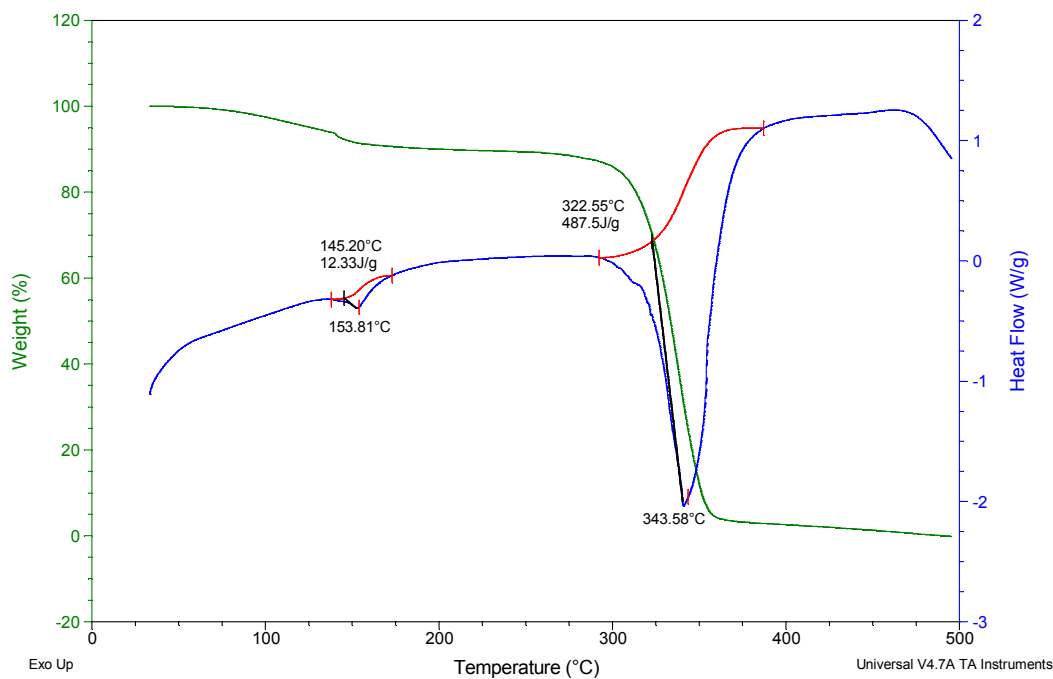


Figura 81. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-12:1-10%.

Sample: AMCG 18:1 10% N2 SDT
Size: 9.9810 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: ...AMCG_PG18-1 10%_N2_SDT(20-01-11).00'
Operator: E FREGOSO
Run Date: 20-Jan-2011 13:55
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

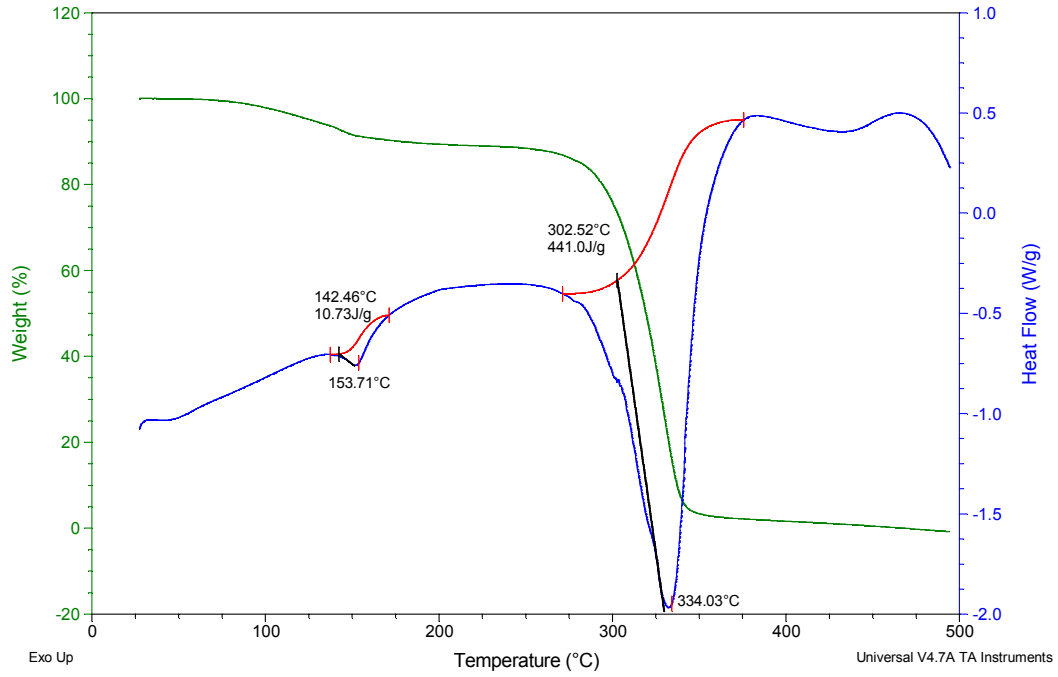


Figura 82. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-18:1-10%.

Sample: AMCG C-PO 10% N2 SDT
Size: 9.4270 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:...AMCG_C-PO 10%_N2_SDT(19-01-11).00'
Operator: E FREGOSO
Run Date: 19-Jan-2011 13:54
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

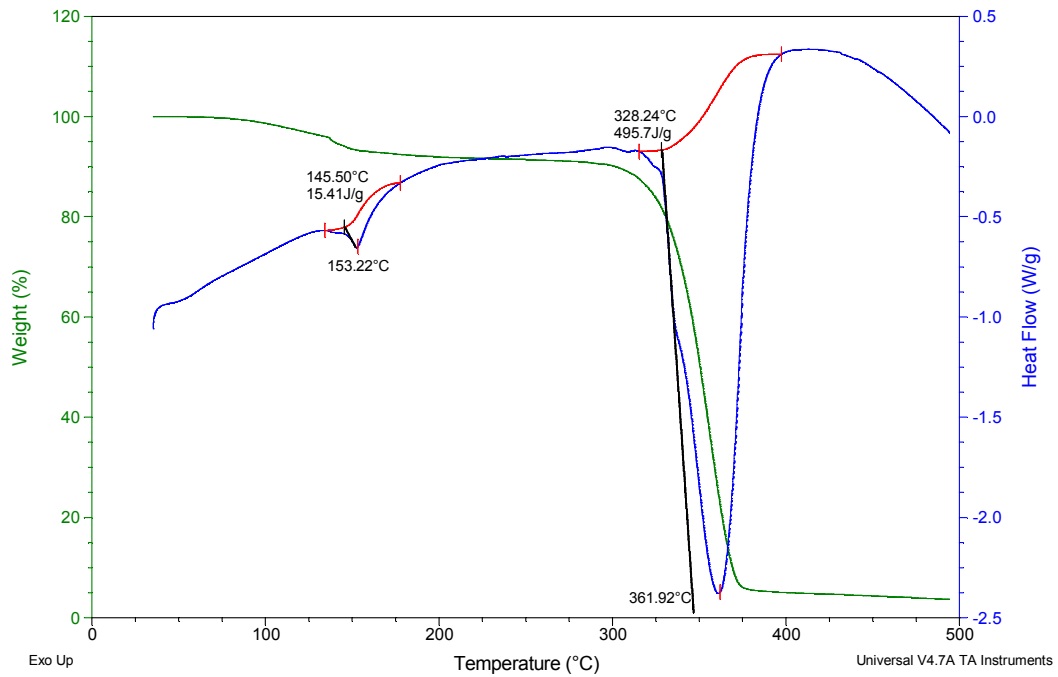


Figura 83. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-12:1-T-10%.

Sample: AMCG PG 2:1 15% N2 SDT
Size: 8.1180 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: ...AMCG_PG2-1 15%_N2_SDT(14-01-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 14-Jan-2011 12:14
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

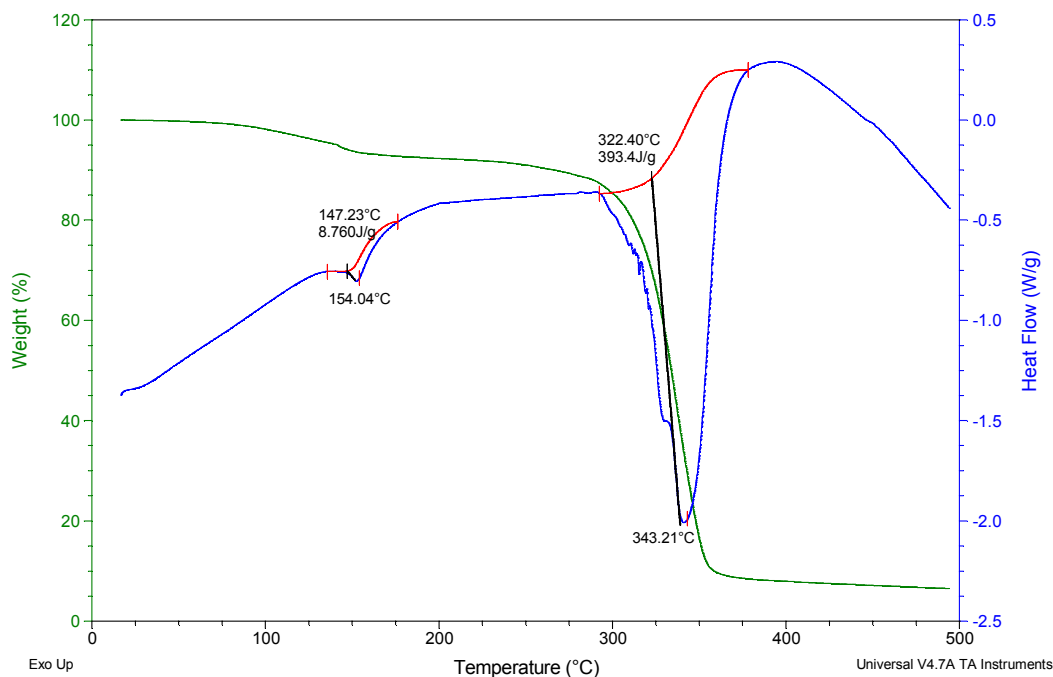


Figura 84. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-2:1-15%.

Sample: AMCG PG 2:1R 15% N2 SDT
Size: 9.3090 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: ...AMCG_PG2-1R 15%_N2_SDT(14-01-11).00
Operator: E FREGOSO
Run Date: 14-Jan-2011 14:56
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

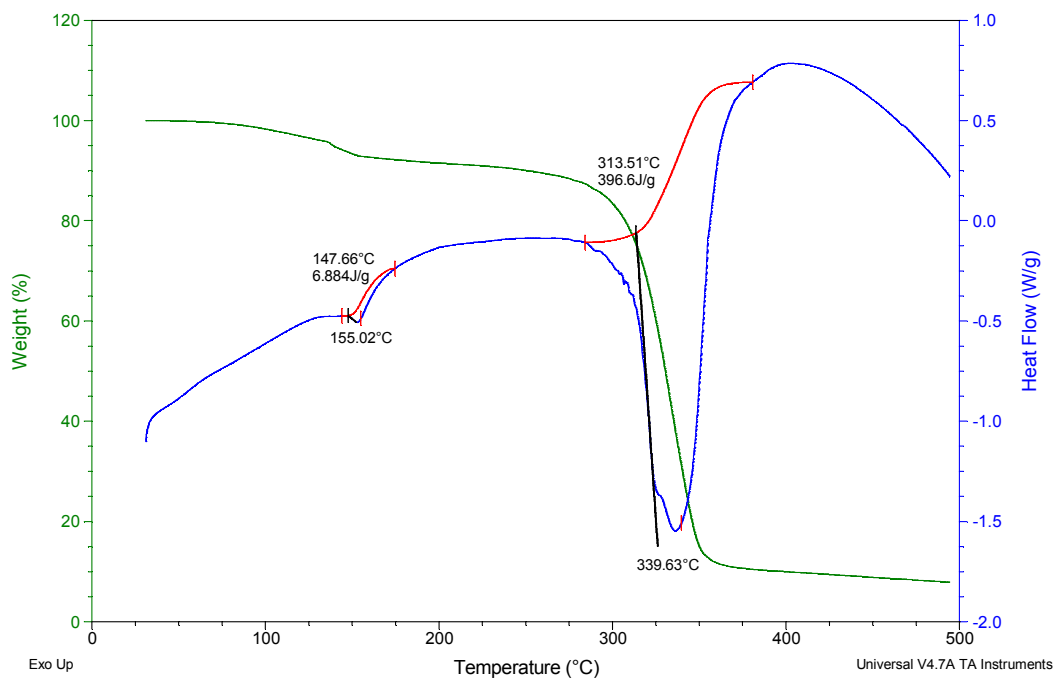


Figura 85. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-2:1-R-15%.

Sample: AMCG PG6-1 15% N2 SDT
Size: 9.4590 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: ...AMCG_PG6-1 15%_N2_SDT(19-01-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 19-Jan-2011 12:37
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

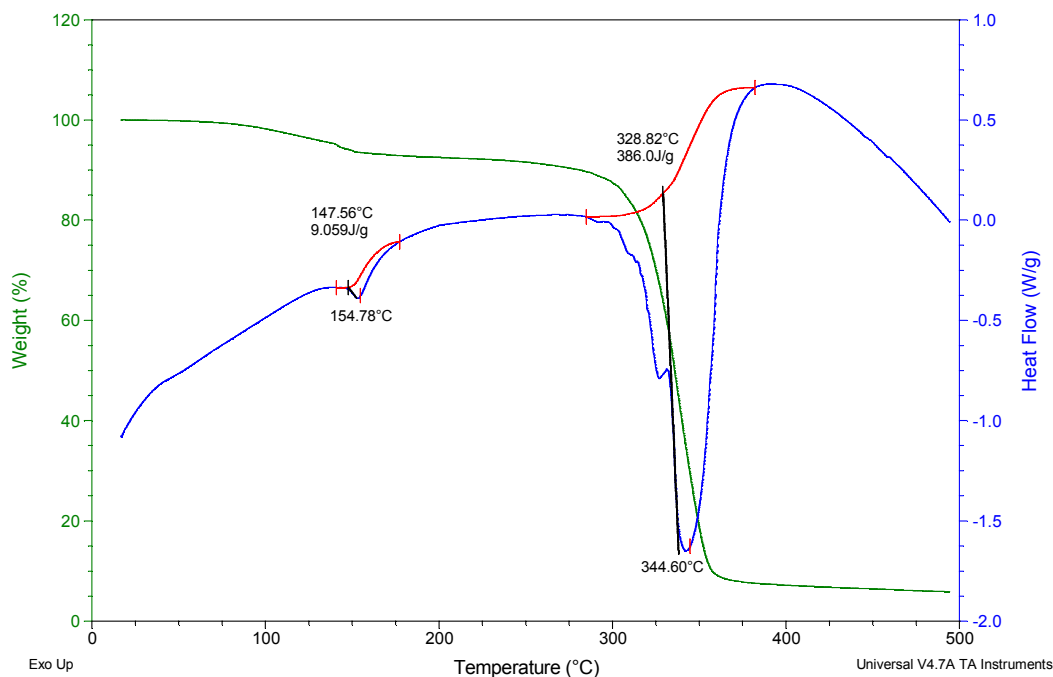


Figura 86. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-6:1-15%.

Sample: AMCG 12:1 15% N2 SDT
Size: 10.1020 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: ...AMCG_PG12-1 15%_N2_SDT(20-01-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 20-Jan-2011 10:49
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

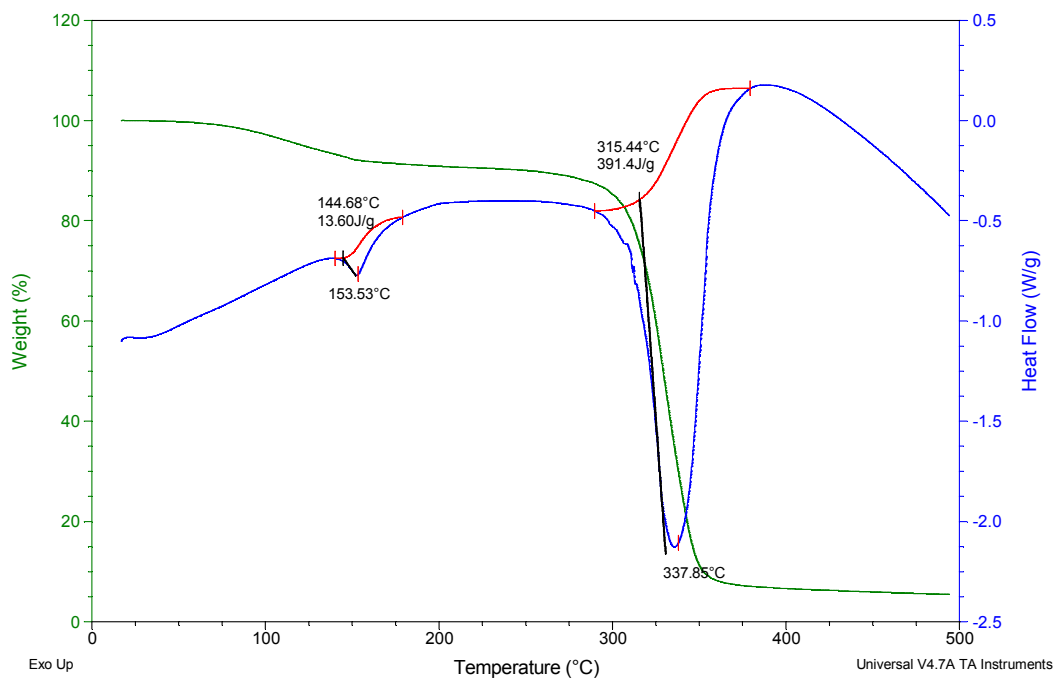


Figura 87. Termograma de TGA y DSC de la mezcla PG-12:1-15%.