

EVALUACIÓN DE DIFERENTES MEZCLAS DE POLIHIDROXIBUTIRATO
(P3HB) CON ADITIVOS PARA LA OBTENCIÓN DE UN MATERIAL
POLIMÉRICO

LAURA ANGELICA RÁMIREZ PEREZ
DANIELA SÁNCHEZ VARGAS

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2019

EVALUACIÓN DE DIFERENTES MEZCLAS DE POLIHIDROXIBUTIRATO
(P3HB) CON ADITIVOS PARA LA OBTENCIÓN DE UN MATERIAL
POLIMÉRICO

LAURA ANGÉLICA RAMÍREZ PÉREZ
DANIELA SÁNCHEZ VARGAS

Proyecto integral de grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO

Director
Andrés Felipe Ramos Farfán
Ingeniero Químico

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2019

Nota de aceptación

Ingeniero Dany José Cárdenas Romay

Ingeniera Angie Tatiana Ortega Ramírez

Bogotá D.C. Noviembre, 2019

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y rector del claustro

Dr. MARIO POSADA GARCIA-PEÑA

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCIA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Postgrados

Dra. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Decano de la Facultad de Ingenierías

Dr. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI

Director Programa de Ingeniería Química

Dr. LEONARDO DE JESUS HERRERA GUITERREZ

Las directivas de la Universidad de América, los jurados y el cuerpo docente, no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

DEDICATORIA

*Para mis padres, hermanos y sobrino,
Ellos son mi apoyo incondicional, siempre creyeron en mis capacidades y me
dieron un aliento en las noches largas para culminar esta etapa de mi vida.
También a mi compañera de tesis Daniela Sánchez Vargas, porque desde el
principio de este camino me acompañó, aprendimos juntas y esto no hubiera
sido posible sin su ayuda.*

Laura Angélica Ramírez Pérez

Dedicado para mis padres y hermanas

Quienes me apoyaron en este proyecto y en todos los que he planteado en mi vida, además les agradezco por forjarme en ser la persona que soy en la actualidad y motivarme cada día por cada sueño que tenga en mi vida. Además, agradezco a mi compañera Laura Angélica Ramírez quien hizo posible cumplir este logro desde nuestro inicio de carrera y fue un gran apoyo para culminar este propósito.

Daniela Sánchez Vargas

AGRADECIMIENTOS

Primero queremos agradecer a nuestros padres por brindarnos el apoyo necesario durante toda la carrera, por el esfuerzo y dedicación que tuvieron y tienen con nosotras, porque sin ellos este logro no sería posible.

Queremos agradecer a nuestros hermanos por su ejemplo, comprensión y apoyo incondicional.

Extendemos nuestra gratitud al Ingeniero y director ANDRÉS FELIPE RAMOS FARFÁN, porque durante este proceso nos apoyó con sus conocimientos, orientación y tiempo para culminar con éxito lo propuesto.

Agradecemos a la Ingeniera NUBIA MORENO SARMIENTO porque confió en nosotras y nos brindó los recursos necesarios para el desarrollo de la investigación, del mismo modo al Instituto de Biotecnología de la Universidad Nacional porque nos acogieron en sus instalaciones y laboratorios.

Por último, reconocemos el apoyo de todas las personas que nos ayudaron aportando ideas y consejos útiles para la culminación del trabajo.

CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	21
INTRODUCCIÓN	22
OBJETIVOS	25
1. GENERALIDADES	26
1.1.1 Usos en la industria.	27
1.1.2 Problemática del uso de plástico convencional	31
1.2. POLÍMEROS	30
1.2.1. Propiedades de los polímeros.	31
1.2.2 Síntesis de polímeros sintéticos.	32
1.2.3 Clasificación de los polímeros.	34
1.2.3.1 Polímeros de mayor uso.	35
1.3. BIOPOLIMEROS	36
1.3.1 Propiedades de biopolímeros.	36
1.3.2 Clasificación de los biopolímeros	37
1.3.3 Formación de películas.	37
1.4 POLIHIDROXIALCANOATOS (PHA'S)	38
1.4.1 Polihidroxitirato (P3HB).	40
1.4.2 Producción de P3HB en el instituto de biotecnología de la universidad nacional (IBUN).	40
1.4.3 Propiedades térmicas y mecánicas del P3HB.	41
1.4.4 Usos industriales del P3HB.	42
1.5 ¿QUE ES UN ADITIVO?	43
1.5.1 Características de los aditivos.	43
1.6 TIPOS DE ADITIVOS	44
1.6.1 Plastificantes.	45
1.6.2 Estabilizantes.	46
1.6.3 Lubricantes.	47
1.6.4 Cargas.	48
1.6.5 Modificadores de impacto.	49
1.6.7 Pigmentos y colores	50
1.6.4 Refuerzos y rellenos	50
2. SELECCIÓN DE ADITIVOS Y CONDICIONES PARA REALIZAR LAS MEZCLAS CON P3HB	52
2.1 BLENDA O MEZCLAS POLIMERICAS	52
2.2 REVISIÓN BIBLIOGRAFICA DE LOS ADITIVOS	53
2.2.1 Almidón.	55
2.2.2 PLA (Ácido polilactico).	58
2.2.3 Quitosano.	62
2.2.4 CNC (Celulosa nanocristalina).	63
2.2.5 PEG (Polietilenglicol).	66
2.3 SELECCIÓN DE LOS ADITIVOS	73
2.3.1 Desarrollo de la matriz de criterios	73
2.4 SELECCIÓN DE CONDCIONES	76

3. METODOLOGIA	81
3.1 DISEÑO EXPERIMENTAL	81
3.2 TÉCNICA SOLVENT CASTING	82
3.2.1 Procedimiento para la formación de las blendas	83
4. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS P3HB/ ADITIVO	87
4.1 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	87
4.1.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	87
4.1.1.1 Lectura de un diagrama DSC.	88
4.1.1.2 Análisis de resultados del DSC	89
4.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	96
4.1.2.1 Lectura de TGA	96
4.1.2.2 Análisis de resultados TGA.	97
4.1.3 Análisis térmico de blendas ternarias.	100
4.2 CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS	108
4.2.3 Determinación de las propiedades de tensión.	109
5. SIMULACIÓN DE COSTOS A PARTIR DE LA PRODUCCIÓN DEL MATERIAL POLIMÉRICO A ESCALA PILOTO	113
5.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	113
5.2 SELECCIÓN DE EQUIPOS	115
5.2.1 Mezcladora.	115
5.2.2 Máquina de recubrimiento de cinta de laboratorio para elaboración de películas.	116
5.2.3 Equipo de destilación.	117
5.3 COSTOS DE PRODUCCIÓN DEL MATERIAL POLIMÉRICO A ESCALA PILOTO	118
5.3.1 Materias primas.	118
5.3.2 Maquinaria/ equipos	119
5.3.3 Coste energético.	120
BIBLIOGRAFIA	126
ANEXOS	139

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Propiedades Térmicas y mecánicas de Diferentes P3HB y algunos polímeros sintéticos.	42
Tabla 2. Resultados de la prueba DSC para las diferentes mezclas de P3H/PEG.	68
Tabla 3. Prueba de tensión de las mezclas P3HB/PEG.	69
Tabla 4. Valores de ponderación dependiendo su importancia.	74
Tabla 5. Valores para la miscibilidad en el P3HB.	74
Tabla 6. Valores para la solubilidad del cloroformo.	74
Tabla 7. Valores de compatibilidad con el método solvent casting.	74
Tabla 8. Valores para el criterio del precio.	75
Tabla 9. Costo de aditivos por Kg y Lt.	75
Tabla 10. Comparación de diferentes aspectos para cada uno de los aditivos.	75
Tabla 11. Comparación del ponderado de cada criterio.	76
Tabla 12. Concentraciones establecidas para cada aditivo.	79
Tabla 13. Diseño experimental para el análisis térmico de cada blenda a sus correspondientes condiciones.	81
Tabla 14. Resultados de la prueba DSC.	93
Tabla 15. Resultados de la prueba TGA.	100
Tabla 16. Mezclas ternarias establecidas.	101
Tabla 17. Resultados de las mezclas ternarias y binarias organizadas por las temperatura más altas de fusión.	107
Tabla 18. Resultados de las pruebas mecánicas.	111
Tabla 20. Costos de materia prima.	119
Tabla 21. Costos de equipos.	120
Tabla 22. Costo energético generado por el equipo.	121
Tabla 23. Costo total de producción.	121

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Representación de polimerización.	26
Figura 2. Edad de los materiales en el transcurso del tiempo.	31
Figura 3. Etapas en el procesamiento de polímeros.	33
Figura 4. Categoría de los biopolímeros.	37
Figura 5. Mecanismos para la formación de películas poliméricas.	38
Figura 6. Estructura molecular del P3HB.	40
Figura 7. Intervención del plastificante en el polímero.	46
Figura 8. Efecto de materiales con modificadores de impacto.	50
Figura 9. Estructura química de la amilasa y la amilopectina, principales componentes del almidón.	56
Figura 10. Unidad repetitiva del PLA.	59
Figura 11. Formula estructural del PEG.	66
Figura 12. Curvas de descomposición para el P3HB y mezclas de P3HB/PEG.	67
Figura 13. Formación de enlaces de hidrogeno entre PEG y P3HB.	71
Figura 14. Estructura del PLC.	72
Figura 15. Metodología implementada para la producción de las blendas poliméricas.	84
Figura 16. Mezcla P3HB/PLA a 60 °C con concentraciones de 5%, 10%, 20%,30%,40%, 50% de P3HB.	85
Figura 17. Mezcla P3HB/PEG 400 a 60°C con concentraciones de 5%, 10%, 20%,30%,40%, 50% de P3HB.	85
Figura 18. Mezcla P3HB/CNC a 60°C con concentraciones de 1%, 2%, 4%,6%,8%, 10% de P3HB.	85
Figura 19. Empacado de muestras en viales.	86
Figura 20. Prueba de tensión para muestras de P3HB/PLA (50/50).	112
Figura 21. Rompimiento de probeta 70/30 en maquina Universal.	112
Figura 22. Proceso de solvent casting a escala piloto.	114
Figura 23. Molino mezclador TMAX-DSP-GB80.	115
Figura 24. Máquina de recubrimiento de cinta para la elaboración de películas.	116
Figura 25. Equipo de destilación.	118

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Principales exportaciones hechas por Colombia de artículos plástico n.c.p	28
Gráfica 2. Producción anual de plástico para los años de 1950 a 2017	30
Gráfica 3. Comportamiento deformación vs esfuerzo de fibras, plásticos y elastómeros	35
Gráfica 4. Comportamiento de la temperatura vitria al agregar PEG 400 al P3HB	70
Gráfica 5. Termograma DSC para polimeros	88
Gráfica 6. Media de la T° de fusión respecto a la temperatura y aditivos	89
Gráfica 7. Media de la T° de Cristalización respecto a la temperatura y aditivos	90
Gráfica 8. Termograma DSC correspondiente a concentraciones C3 de cada uno de los aditivos con T° de 25°C	91
Gráfica 9. Termograma DSC correspondiente a concentraciones C3 de cada uno de los aditivos con T° de 43°C	91
Gráfica 10. Termograma DSC correspondiente a concentraciones C3 de cada uno de los aditivos con T° de 60°C	92
Gráfica 11. Media del IC de cada uno de los aditivos a C1 de PLA-PEG-CNC con sus respectivas temperaturas.	94
Gráfica 12. Media del IC de cada uno de los aditivos a C2 de PLA-PEG-CNC con sus respectivas temperaturas.	95
Gráfica 13. Media del IC de cada uno de los aditivos a C3 de PLA-PEG-CNC con sus respectivas temperaturas.	95
Gráfica 14. Termograma TGA para polímeros	97
Gráfica 15. Resultados de la prueba TGA para las mezclas de P3HB con PLA-PEG-CNC a 60°C a concentraciones c3.	98
Gráfica 16. Resultados de la prueba TGA para las mezclas de P3HB con PLA-PEG-CNC a 43 °C a concentraciones C3.	98
Gráfica 17. Resultados de la prueba TGA para las mezclas de P3HB con PLA-PEG-CNC a 25°C a concentraciones C3.	98
Gráfica 18. Comportamiento de degradación del P3HB con los aditivos PEG/PLA	102
Gráfica 19. Comportamiento de degradación del P3HB con los aditivos PEG/CNC	103
Gráfica 20. Comportamiento de degradación del P3HB con los aditivos PLA/CNC.	103
Gráfica 21. Resultados de la prueba DSC para las mezclas de P3HB/PEG/PLA a diferentes concentraciones	104
Gráfica 22. Resultados de la prueba DSC para las mezclas de P3HB/PEG/CNC a diferentes concentraciones.	105
Gráfica 23. Resultados de la prueba DSC para las mezclas de P3HB/CNC/PLA a diferentes concentraciones	106
Gráfica 24. Propiedades mecánicas; fuerza elástica, máxima tensión y de fractura de cada mezcla	109

Gráfica 25. Propiedades mecánicas; fuerza de fluencia, máxima y ruptura de cada mezcla	110
Gráfica 26. Propiedades mecánicas; deformación % de cada mezcla	110
Gráfica 27. Propiedades mecánicas; desplazamiento máximo de cada mezcla	111

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Ventajas y Desventajas de los polímeros sintéticos.	32
Cuadro 2. Clasificación de plástico según su reciclaje.	36
Cuadro 3. Clasificación de los PHA según su cadena monomérica.	39
Cuadro 4. Tipos de aditivos.	45
Cuadro 5. Tipos de estabilizantes.	46
Cuadro 6. Clasificación según el tipo de lubricante.	48
Cuadro 7. Clasificación de cargas orgánicas e inorgánicas.	49
Cuadro 8. Recopilación de datos bibliográficos para la selección de condiciones para el aditivo PLA.	77
Cuadro 9. Recopilación de datos bibliográficos para la selección de condiciones para el aditivo CNC.	78
Cuadro 10. Recopilación de datos bibliográficos para la selección de condiciones para el aditivo PEG.	79
Cuadro 11. Condiciones y dimensionamiento de la máquina de recubrimiento de cinta para la elaboración de películas.	117

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. Mezclas polimericas de p3hb con aditivos a diferentes temperaturas y concentraciones.	140
ANEXO B. Probetas para pruebas mecanicas.	143
ANEXO C. Termogramas de pruebas dsc y tga	144
.	

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

ABREVIATURAS

Abreviatura	Término
Ag	Elemento plata
CNC	Celulosa nanocristalina
DRX	Difracción de rayos X
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
FTIR	Fourier Transform Infrared Region
HDPE	Polietileno de alta densidad
IBUN	Instituto de biotecnología de la universidad nacional
LDPE	Polietileno de baja densidad
OA	Ácido oleico
PBAT	Co-poliéster aromáticos
PBSA	Poliéster alifáticos
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PEA	Poliesteramidas
PEG	Polietilenglicol
PET	Polietileno tereftalato
PHA-PHA'S	Polihidroxialcanoato(s)
PHB -P3HB	Poli-3-hidroxibutirato
PHA-mcl	Monómeros de 6-12
PHA-scl	Monómeros de 3-5
PHBV	PoliHidroxiButilValerato
PLA	Ácido polilactico
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PS-E	Poliestireno expandido
PVC	Policloruro de vinilo
SA	Acetato de almidón
SEC	Cromatografía de exclusión de tamaño
SEM	Microscopio electrónico de barrido

SIMBOLOS

Símbolo	Término	Unidad
Ac	Área rectangular del secador	m ²
At	Área total de la mezcla	m ²
Cp	Capacidad calorífica	J / (g °C)
D	Diámetro	m
Dh	Longitud característica empleada en la ecuación de Nusselt	m
E	Alargamiento en la rotura	%
FS	Solubilidad de la película	%
h	coeficiente de convección del aire	W / (m ² °C)
I.C	Índice de cristalinidad	%
L	Altura	m
m	Masa	Kg
Mw	Peso molecular promedio	
Nud	El número de Nusselt	Adimensional
p	Perímetro	m
P	Potencia	Kj/h
Pr	Número de Prandtl	Adimensional
Pr _s	Número de Prandtl de la pared	Adimensional
Qo	Caudal de aire requerido	m ³ / día
Red	Número de Reynolds	Adimensional
T ₀	Temperatura inicial de degradación	°C
T _{cc}	Temperatura de cristalización	°C
T _{d máx.}	Temperatura de degradación máxima	°C
Tg	Temperatura de transición vítrea	°C
Tm	Temperatura de fusión	°C
TS	Resistencia a la tracción	
V	Volumen	m ³
Wt%	Porcentaje en peso	%
ΔG	Energía libre de Gibbs	j/mol °C
ΔH	Cambio de entalpia	j/mol
TΔS	Cambio de entropía	j/g
ΔH _m	Entalpia de fusión	j/g
ρ	Densidad	g/cm ³
λ	Calor latente	j/g
ṁ	Flujo másico	g/s
% abs	Porcentaje de absorción	%

GLOSARIO

ADITIVO: son sustancias que interactúan directamente con la matriz polimérica cuya finalidad es mejorar o modificar las propiedades y calidad del material.

MATERIAL COMPUESTO O BLENDA: es una materia compuesta por dos o más materiales, de los cuales al menos uno debe ser polímero. Este se forma mecánicamente y sus propiedades son diferentes a las de sus compuestos iniciales. Se pueden clasificar en mezclas de polímeros heterogéneos, mezcla de polímeros homogéneos y mezcla polimérica compatible.

MATRIZ POLIMÉRICA: consiste en una fase de polímero en la cual se pueden incorporar otros materiales.

MISCIBILIDAD: es la capacidad de dos o más sustancias habitualmente líquidas de mezclarse para formar una fase homogénea.

POLIHIDROXIALCANOATOS (PHA): son polímeros de ácidos hidroxialcanoicos que se producen en algunas bacterias de forma intracelular que lo usan como reserva de energía y carbono.

POLIHIDROXIBUTIRATO (P3HB): es un biopolímero de cadena corta perteneciente a la familia de los PHA.

POLÍMERO: son sustancias químicas que resultan de una reacción de polimerización, estas están unidas por largas cadenas de unidades repetitivas (monómeros) lo cual les otorga un alto peso molecular.

PUNTO DE CRISTALIZACIÓN: es el proceso por el cual un material a partir de una temperatura cambia su estado líquido, es decir su estructura desordenada y pasa a un sistema ordenado (estado sólido) donde se da la formación de cristales.

PUNTO DE DEGRADACIÓN: es la temperatura a la cual un material presenta un cambio indeseable en sus propiedades ya sea física, mecánicas o químicas; además, se presenta una disminución en su porcentaje másico.

PUNTO DE FUSIÓN: es aquella temperatura donde se presenta un cambio de fase ocasionado por la alteración y orden de la estructura cristalina, generando así una pérdida de su forma sólida y cambiando a estado líquido.

SOLUTO: sustancia en forma gaseosa, líquida o sólida que se disuelve en un solvente para formar una solución, por lo general se encuentra en menor proporción.

SOLVENT CASTING: es una técnica que consiste en disolver las partes de una matriz polimérica en un disolvente, luego la disolución se vierte en un molde para que después de un proceso de evaporación se obtengan los films

SOLVENTE: sustancia donde se disuelve el soluto, por lo general se encuentra en mayor proporción en una solución

RESUMEN

En la actualidad uno de los materiales más usados para embalaje de alimentos es el plástico, gracias a sus buenas propiedades de resistencia y durabilidad se ubica como un material favorable a nivel industrial. En su mayoría los plásticos que se emplean son de origen sintético, debido a sus estructuras complejas su tiempo de degradación puede tomar desde décadas hasta miles de años trayendo consigo altos niveles de contaminación. Se han llevado a cabo diversas investigaciones con el fin de sintetizar polímeros biodegradables, donde una alternativa prometedora se enfoca en materiales plásticos de origen microbiano.

El polímero de origen microbiano más estudiado es el polihidroxibutirato (P3HB), ya que cuenta con menores tiempos de degradación y su origen es de fuentes renovables; sin embargo, en la literatura se ha reportado que dicho polímero presenta propiedades térmicas y mecánicas inferiores comparadas con el plástico convencional, por esta razón se ha explorado la posibilidad incorporar sustancias que en la matriz polimérica que modifiquen las características del material.

De acuerdo a lo anterior, este proyecto pretende evaluar aquellos aditivos que presentan compatibilidad y favorezcan las propiedades fisicoquímicas del P3HB, de manera que se seleccionaron los aditivos ácido poliláctico (PLA), polietilenglicol 400 (PEG 400) y celulosa nanocristalina (CNC), con los que se realizaron mezclas binarias y ternarias a diferentes concentraciones y temperaturas; las mezclas fueron realizadas a partir de la técnica de solvent casting donde se usó el cloroformo para diluir tanto el P3HB como los aditivos. Una vez realizadas las blendas se caracterizaron mediante las pruebas de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC); aquellas que mostraron resultados favorables se les determinó la resistencia a partir de una prueba mecánica de tensión.

En cuanto al material compuesto que se obtuvo, se demostró que el CNC no mostró gran afinidad, mientras que el PLA presentó alta compatibilidad con el P3HB. De igual manera el plastificante (PEG) ocasionó una mejora en las propiedades térmicas, aunque a pesar de esto, al analizar el efecto en las propiedades mecánicas para las blendas de P3HB/PLA/PEG se tuvo un efecto desfavorable a comparación con aquellas mezclas de P3HB/PLA sin PEG. Se concluyó mediante la caracterización del material que aquel que mostró un alto punto de fusión y menor deformación fue la mezcla de P3HB/PLA a concentraciones 70/30 respectivamente. De acuerdo con estos resultados, se planteó la producción del material y se realizó un estudio de costos de materia prima, equipos, consumo energético e hídrico.

Palabras clave: aditivos, polihidroxibutirato (P3HB), solvent casting, biopolímeros

INTRODUCCIÓN

Con el transcurso del tiempo se ha ocasionado una gran problemática debido a la producción y elaboración de plásticos sintéticos, esto debido a su lenta degradación que a su vez genera un impacto significativo en la contaminación de los ecosistemas. A nivel mundial el consumo de plásticos sintéticos está por encima de los 200 millones de toneladas por año y ha venido creciendo aproximadamente 5 % anualmente¹. Se estima que hasta la fecha se han generado 8,300 millones de toneladas de plástico, de los cuales hasta el año 2015 representaban aproximadamente 6.300 millones de toneladas de residuos plásticos, tan solo el 9% se ha reciclado y el 12 % se ha incinerado creando otro tipo de contaminación al aire. Del 100 % del plástico generado como desecho el 79% (5.500 millones de toneladas) se encuentran acumulados en vertederos o entornos naturales².

De acuerdo a lo anterior se calcula que para el año 2050 si se continúa con los volúmenes actuales de producción de polímeros, habrá aproximadamente 12,000 millones de toneladas de residuos en el medio ambiente³. Hoy en día se ha generado una ola verde apoyada por el sector industrial que pretende seguir mejorando la calidad de vida de las personas, pero sustentadas en una conciencia ecológica con los procesos que estas desarrollan para lograr el mejor y menor impacto ambiental.

Por ello, se ha buscado nuevas soluciones para reemplazar el plástico convencional con uno que genere menos impacto en el medio ambiente. Una alternativa para disminuir la contaminación generada por dicho material es el uso de polímeros biodegradables como el polihidroxialcanoato (PHA), que son generados por diferentes microorganismos de forma granular en su interior. De igual manera, en vez de reemplazar los plásticos convencionales, también se ha estudiado como eliminar la acumulación de este material, ya sea por incineración, reciclaje, foto degradación o reúso⁴; ninguna de estas ha sido tan

¹ SIRACUSA Valentina, ROCULI Pietro, et al, "Biodegradable polymers for food packaging: A review," Food Science & Technology, 2008 vol. 19, p. 634

² REDACCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE. [Sitio web]. Bogotá. El espectador. Los humanos hemos generado 8.300 millones de toneladas de plástico. [10-03-2019]. Disponible en: <https://www.elespectador.com/noticias/medio-ambiente/los-humanos-hemos-generado-8300-millones-de-toneladas-de-plastico-articulo-704029>

³ GUAPISACA Camilo, PINTADO Fabián. Valoración de métodos químicos para obtener ácido Tereftálico a partir del tereftalato de polietileno PET [en línea]. Tesis de pregrado. Universidad politécnica salesiana, Ecuador: 2019. [Consultado 10-05-2019]. Disponible en: <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/17631/1/UPS-CT008380.pdf>. p.1

⁴ ÁLVAREZ DA SILVA, Laura. Bioplásticos: obtención y aplicaciones de polihidroxialcanoatos [en línea]. Trabajo fin de grado. Universidad de Sevilla, Sevilla: 2016. [Consultado 12-05-2019]. Disponible: <https://idus.us.es/xmlui/bitstream/handle/11441/54517/BIOPL%C3%81STICOS.pdf?sequence=1>. p. 38.

efectiva debido a que, si se habla de incinerar el plástico, este ocasiona emisiones de sustancias tóxicas y además de ellas el proceso es bastante costoso. Por otra parte, si se recicla, se requiere bastante tiempo ya que se debe realizar una clasificación dependiendo el polímero con el que está elaborado, y adicionalmente el plástico va perdiendo sus características tanto físicas como químicas lo cual lo convierten en una gran desventaja.⁵

Así mismo, se ha incentivado a la investigación de nuevas formas que mitiguen dicha problemática. Como se mencionó anteriormente, una de las propuestas más comprometedoras es la producción de biopolímeros a partir de microorganismos (PHA's), debido a que tienen grandes ventajas como su alto nivel de biodegradabilidad, sostenibilidad, sus características son similares a los plásticos de origen petroquímico, lo cual lo convierten en un potencial para las diferentes aplicaciones industriales⁶; además que su elaboración se da a partir de fuentes renovables de energía.

Las principales barreras que se encuentran con los PHA's para ser comercializados en grandes volúmenes son sus costos de producción⁷ ya que estos superan a los de polímeros sintéticos, además las propiedades mecánicas comparadas con las de polímeros convencionales son diferentes, por ejemplo, para biopolímeros la tensión de ruptura es baja por lo que son frágiles, poco moldeables en algunos casos, además de presentar inestabilidad frente al agua⁸. Por esto los plásticos biodegradables tienen actualmente una capacidad de producción global de tan solo 2,3 millones de toneladas⁹, valor que comparado con los 380 millones de toneladas de polímeros sintéticos es muy bajo¹⁰. En este mismo sentido, en los últimos años se han llevado cabo investigaciones donde se plantea la incorporación de aditivos potenciadores del rendimiento, modificadores de polímeros y aditivos de soporte de procesos

⁵ *Ibíd.*, p. 7.

⁶ *Ibíd.*, p. 8.

⁷ SALAZAR Diana. Estudio del desarrollo industrial en la producción de polihidroxialcanoatos en la primera década del siglo XXI [en línea]. Trabajo de grado. Pontificia universidad javeriana, Bogotá: 2010. [20-06-2019]. Disponible en: <https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/8461/tesis427.pdf;jsessionid=931068B7E944109237DE8FDAEB16B96D?sequence=1>. p. 7.

⁸ PEREZ Luis. Biopolimeros como una alternativa de sustitución de polímeros sintéticos [en línea]. Trabajo de grado. Instituto Politécnica Nacional, México: 2010. [20-06-2019]. Disponible en: <https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/24982/Biopolimeros%20como%20una%20alternativa%20de%20sustitucion%20de%20polimeros%20sinteticos.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

⁹ MUNDOPLAST. [sitio web]. Europa: 2017. El mercado global de bioplásticos crecerá un 20% en cinco años. Disponible en: <https://mundoplast.com/mercado-global-bioplasticos-crecera-20-proximos-cinco-anos/>.

¹⁰ CRIADO Miguel. Los humanos ya han generado 8.300 millones de toneladas de plástico, [Sitio web]. Bogotá: 2017. [07-02-2019]. Disponible en : https://elpais.com/elpais/2017/07/19/ciencia/1500451864_107312.html

debido a que son sustancias que presentan mayor grado de compatibilidad con el polímero de interés como lo menciona Ana M. Gamba.¹¹

El objetivo principal del proyecto de investigación es obtener un material a base de Polihidroxibutirato y aditivo. El P3HB que se usó se obtuvo en el IBUN mediante un proceso de fermentación, en el cuál la cepa bacteriana Burkholderia cepacia B27 usa ácidos grasos como fuente de carbono para la producción del biopolímero. Una vez terminada la fermentación, el material fue extraído y purificado. Con este polímero se realizaron las mezclas a diferentes condiciones para evaluar los efectos que generan los aditivos al ser mezclados, cuantificando las propiedades de los materiales mediante ensayos de laboratorio y un análisis relación – costo.

¹¹ GAMBA, Ana, FONSECA, Juan. Assessment of Different Plasticizer–Polyhydroxyalkanoate Mixtures to Obtain Biodegradable Polymeric Films: CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS. 2017. VOL. 57. p. 1363. ISSN 2283-9216

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la obtención de un material polimérico caracterizado, mediante la técnica “solvent casting” partiendo de la mezcla de polihidroxibutirato con diferentes aditivos.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Identificar que aditivos y condiciones pueden usarse para la mezcla con P3HB por medio de la técnica solvent casting.
- Evaluar las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales poliméricos obtenidos.
- Estimar los costos de producción del mejor material polimérico obtenido a nivel de planta piloto a través de una simulación.

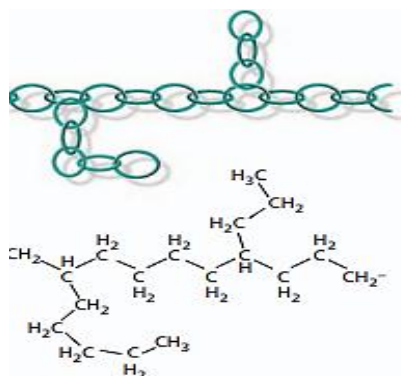
1. GENERALIDADES

En este capítulo se expondrán los términos generales y las características principales de los polímeros y biopolímeros teniendo en cuenta sus usos, propiedades y clasificación. Por otra parte, se dará a conocer la definición de aditivos y los diferentes tipos que pueden ser implementados para polímeros.

1.1 PLASTICOS

El plástico es un material hecho a partir de materias orgánicas de alto peso molecular, que se genera a partir de una transformación química de productos naturales o por síntesis de productos primarios a base de carbón. Generalmente la producción de plásticos se da a partir de un proceso de polimerización, donde este se basa en la unión de miles de monómeros para formar macromoléculas¹² como se muestra en la figura 1.

Figura 1. Representación de polimerización



Fuente: SOSA Ana María. Los plásticos: materiales a la medida: CIENEC. 2003. sd. Disponible en: http://www.cientec.or.cr/ambiente/pdf/plasticos_materiales2003-CIENTEC.pdf

¹²DAÉ AGUILAR, Alexandre. Manual de inyección de plásticos [En línea].sf. [12-02-219]. Disponible en: <http://imagenes.mailxmail.com/cursos/pdf/0/manual-inyeccion-plasticos-11460-completo.pdf>. p.3.

En este mismo sentido, dicho material se ha convertido en una tendencia en el último siglo, debido a que es un material con grandes ventajas como flexibilidad, elasticidad, ligeros, económicos, son aislantes térmicos y son fáciles de fabricar; lo cual ha hecho que este material sustituya a otros tanto en la vida cotidiana como en el área industrial¹³.

1.1.1 Usos en la industria. Como se mencionó anteriormente, el plástico se ha caracterizado por ser un material muy competitivo con otros que se encuentran en el mercado debido a sus grandes beneficios y además de ello, tiene una característica que lo diferencia de los demás: su manipulación y moldeo es sencillo para cualquier aplicación que se requiera en la cotidianidad; la mayor parte de los plásticos son generados por la industria petroquímica, donde un gran porcentaje va para la producción de botellas, envases, tuberías, artículos de uso doméstico e industrial.¹⁴

En Colombia, en el transcurso de los años el sector de los plásticos ha incrementado su producción debido a las amplias necesidades y el carácter innovador de las empresas. Comúnmente Colombia se destaca por la producción de resinas plásticas de polipropileno, PVC, láminas decorativas y empaques flexibles, donde la mayor parte de estos productos es destinada al mercado europeo. En el momento, Colombia genera aproximadamente 980.000 toneladas de resinas plásticas de diferentes tipos de polímeros, en el que cerca de la mitad de esta producción es exportada y la otra es para el mercado nacional.¹⁵

Gran parte del mercado de productos plásticos generados por Colombia, son los envases y empaques, donde se registra un 56% de toneladas de material procesado; seguido de este, se encuentran artículos plásticos para la infraestructura y construcción logrando así un 22%, los productos para uso agrícola y manufactura representa un 9%; aquellos elementos de uso doméstico y personal generan un 6%, por lo que se evidencia un gran potencial del plástico para diferentes aplicaciones.¹⁶

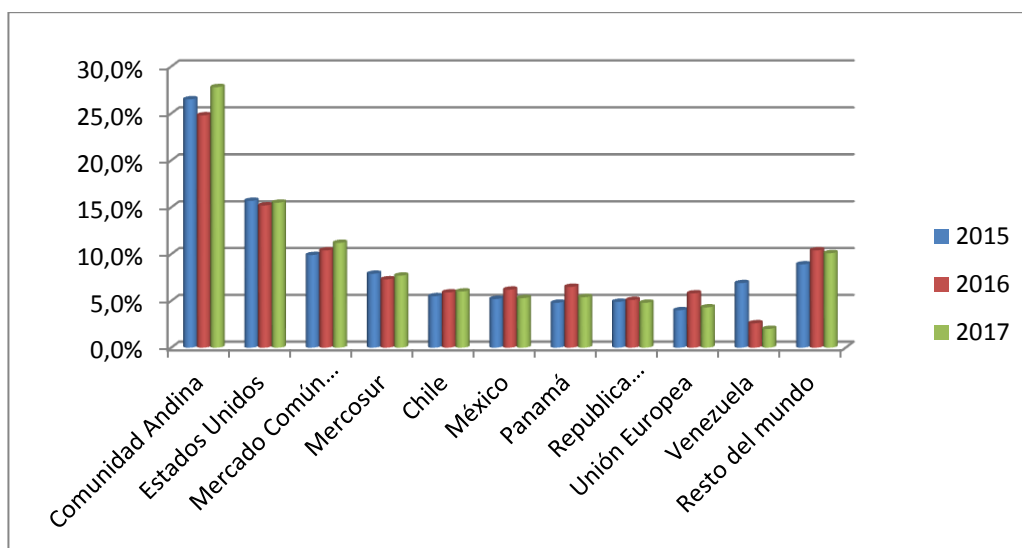
¹³SOSA, Ana María. Los plásticos: materiales a la medida: CIENEC. 2003. sd. Disponible en: http://www.cientec.or.cr/ambiente/pdf/plasticos_materiales2003-CIENTEC.pdf. p.2.

¹⁴ KOESSL, Manfredo. El sector de las manufacturas de plástico en la Argentina. Centro de Estudios para la Producción [en línea].Argentina. Sf. [02-01-2019]. Disponible en: http://www.funcex.org.br/material/redemercosul_bibliografia/biblioteca/ESTUDOS_AR_GENTINA/ARG_26.pdf

¹⁵CARDONA, Duvan; VALENCIA, Yider. Análisis del sector plástico colombiano y sus exportaciones a la-UE. ED.2. Institución Universitaria Esumer Facultad de Estudios Internacionales. Medellín: 2014. [02-01-2019]. p. 79. ISSN 2322-6331.

¹⁶ MITCHELL Daniel; CARDENAS, Ana; et al DANE. Las industrias química, petroquímica, del plástico, caucho, fibras, pinturas y tintas de 2015 a 2017.Pag 28-70. Colombia 2019.

Gráfica 1. Principales exportaciones hechas por Colombia de artículos plástico n.c.p



Fuente: Elaboración propia con base en: MITCHELL Daniel, CARDENAS Ana, et al DANE. Las industrias química, petroquímica, del plástico, caucho, fibras, pinturas y tintas de 2015 a 2017. Pag 28-70. Colombia 2019.

Según la Grafica 1 se evidencia que Colombia es un país con altos niveles de exportación de artículos de plástico n.c.p, la cual hace referencia a bolsas, sacos, frascos, botellas, garrafones entre otros¹⁷. La mayor parte de exportaciones de Colombia es a la organización de comunidades Andinas logrando así una inversión de \$59,3 millones COP, seguido de Estados Unidos con \$32,9 millones COP, donde no genero una variación notoria desde el 2015 hasta el 2017; se demuestra, que Venezuela presenta una baja en este campo que está directamente relacionado con la crisis económica que presenta el país donde disminuyo su inversión de \$15,7 millones COP a \$4,2 millones COP, la cual es una variación muy notoria afectando la economía de Colombia.¹⁸

¹⁷DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO NACIONAL DE ESTADISTICA [en línea] DANE. Revisión 4 adaptada para Colombia, fabricación de formas básicas de plástico. Colombia: 2018. Disponible en: http://recursos.ccb.org.co/ccb/flipbook/2012/cartilla_DANE_ciu/files/assets

¹⁸ MITCHELL. Op.cit., p.174.

1.1.2 Problemática del uso de plástico convencional. Previamente se señaló que el plástico tiene características muy versátiles, por otro lado presenta dificultades, por ejemplo el alto porcentaje de residuos plásticos que termina en ríos, mares y océanos, donde la mayoría de este no se degrada sino que se fragmentan en pequeñas partes generando micro plásticos, por lo que es más difícil retirarlo de estos ecosistemas;¹⁹ además, las diferentes especies que habitan estos lugares ingieren estas partículas de material afectando tanto su vida como nuestra cadena alimenticia. Adicional a esto las bolsas de plástico, pueden bloquear las vías fluviales y alcantarillas ocasionando así plagas de insectos y enfermedades transmitidas por vectores, como la malaria.²⁰

En Colombia para el año 2017 el consumo per cápita de plástico fue de 24 kilos, presentando un leve aumento con respecto al año anterior, esto gracias a que en la industria su precio es bajo, convirtiéndolo en uno de los materiales más usados a nivel mundial²¹. Como referencia, para el año 2004 en Colombia se produjeron aproximadamente 8 millones de toneladas de residuos sólidos mientras que en el 2018 se registraron 12 millones de toneladas de las cuales solo el 17% del plástico generado fue reciclado²².

No solo el plástico trae consigo problemas ecológicos sino también económicos, un ejemplo de ello es en Europa donde la limpieza de los desechos de este material en diferentes áreas turísticas como playas, parques, entre otros lugares cuesta aproximadamente USD \$711'678.870 al año. De igual modo limpiar los desastres que ocasiona el plástico en los ecosistemas marinos a nivel mundial representan una cifra de USD 13'000.000.000 al año. Como se puede observar, el plástico afecta diferentes ámbitos tanto ambientales como de salud, por lo que es el momento de pensar y actuar para el futuro del planeta buscando nuevas alternativas que mi remplacen al plástico como material sintético.²³

¹⁹GREEN PEACE. Un millón de acciones contra el plástico. GREEN PEACE: 2018. Madrid España: San Bernardo, 107 1ª planta 28015 Madrid.

²⁰COLOMBIA. CONGRESO DE LA REPUBLICA COLOMBIA. Proyecto de ley. 2018.

²¹ DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO NACIONAL DE ESTADISTICA. [sitio web].Bogotá: DANE. [consultada: 21-04-219]. Comunicado de prensa. Disponible en: https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/boletines/ipc/cp_ipc_ago19.pdf

²² GOMEZ, Silvia. [sitio web]. Bogotá: El espectador. ¿Cuántos kilos de plástico se consume en Colombia? [10-03-2019]. Colombia. Noviembre 2018.Disponible en: <https://www.elespectador.com/noticias/actualidad/cuantos-kilos-de-plastico-se-consumen-en-colombia-articulo-823132>

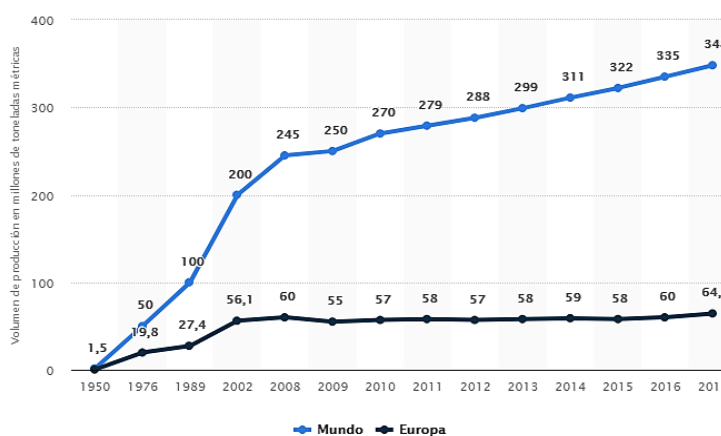
²³ UNIVIROMENT, ONU Medio Ambiente. Perspectiva del día mundial del y MEDIO AMBIENTE, 2018. EL ESTADO DE LOS PLÁSTICOS.2018. [en línea] Disponible en: https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/25513/state_plastics_WED_S_P.pdf?isAllowed=y&sequence=5. p. 5.

1.2. POLÍMEROS

En general los polímeros son la unión por enlaces covalentes de varias moléculas monoméricas mediante una reacción de polimerización.²⁴ Existen dos grupos de polímeros: Los que se obtienen mediante la síntesis denominados polímeros sintéticos y por otra parte están los que la naturaleza es capaz de producir denominados biopolímeros.

En ese mismo sentido, los polímeros sintéticos hacen referencia a aquellos que se producen a nivel industrial por el hombre a partir de monómeros o elementos propios de la naturaleza. Desde la creación de la baquelita (primer polímero sintético) el crecimiento de este tipo de materiales poliméricos fue exponencial, gracias a los países emergentes en búsqueda de un desarrollo económico.²⁵

Gráfica 2. Producción anual de plástico para los años de 1950 a 2017



Fuente: SEVILLA Beatriz. Estadística de producción de plástico a nivel mundial de 1950 a 2017. [En línea] 2017. [Consultado 25-10-2019] Disponible en: <https://es.statista.com/estadisticas/636183/produccion-mundial-de-plastico/>.

²⁴ HERMIDA, Helida. Ministerio de Educación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica. Polímeros. 9 ed. Ciudad Autónoma De Buenos Aires, Argentina 2011.p.15.

²⁵ NAVARRO, Cristina. Análisis del sector del plástico en la Comunidad Valenciana [en línea]. Tesis pregrado. Universidad politécnica de valencia. 2018.[consultado 14-02-2019] Disponible en internet :<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/110550/Navarro%20-%20An%C3%A1lisis%20del%20sector%20del%20pl%C3%A1stico%20en%20la%20Comunidad%20Valenciana.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Desde la segunda guerra mundial los plásticos abordaron un desarrollo de rápido crecimiento como se observa en la gráfica 2 donde se representa año a año la producción a nivel mundial de los plásticos hasta el 2017. El crecimiento exponencial de los plásticos se dio gracias a que las industrias descubrieron un material que podía reemplazar materiales naturales que para la época contaban con poca reserva. A partir del siglo XIX el plástico se convirtió en un material de gran importancia para la humanidad. En la actualidad cuesta imaginar un mundo sin plástico, por lo que hoy se vive la denominada “Edad de los polímeros”²⁶ como se observa en la siguiente figura 2.

Figura 2. Edad de los materiales en el transcurso del tiempo



Fuente GARCIA José. La Edad de los Polímeros. Un mundo de plástico. Universidad de Burgos. [En línea]. Burgos, 2014. [consultado 14-02-2019]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/273057579_La_Edad_de_los_Polimeros_Un_mundo_de_plastico

1.2.1. Propiedades de los polímeros. Las propiedades físicas y químicas de los polímeros están determinadas por su peso molecular, entre más grande sea el grado de polimerización mayor es el peso molecular del polímero, de este modo los convierte en materiales que no tienen una masa molecular definida y por lo tanto cuentan con diferentes propiedades dependiendo cada tipo²². Entre mayor sea la longitud de las cadenas poliméricas mayor son las fuerzas de interacción de Van der Waals,²⁰ haciendo del polímero un material más resistente a las deformaciones. La unión de los enlaces en estas moléculas no cristaliza en redes uniformes, dando paso a formas amorfas o semicristalinas.

A continuación, se detallan algunas de las propiedades más importantes de los polímeros sintéticos:

²⁶ GARCIA, José. La Edad de los Polímeros. Un mundo de plástico. Universidad de Burgos. [en línea]. Burgos, 2014. [consultado 14-02-2019]. Disponible en : https://www.researchgate.net/publication/273057579_La_Edad_de_los_Polimeros_Un_mundo_de_plastico

Cuadro 1. Ventajas y Desventajas de los polímeros sintéticos

	Ventajas	Desventajas
Polímeros sintéticos	<ul style="list-style-type: none"> • Versátiles además de permitir la obtención en formas complejas • Durables y tenaces • Baja densidad (0,9 g/cm³ y los 1,5 g/cm³) • Buena relación peso resistencia • Son materiales con baja elongación y alto módulo de ruptura. • Alta resistencia a la corrosión • Baja conductividad eléctrica, se usan como aislantes. • Generalmente requieren menos energía para producirse que los metales por lo tanto más económicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Su uso, frecuentemente está limitado por condiciones de temperatura (menor 150 C) • Expansión térmica elevada • Problemas de disposición y reciclado • Se deforman fácilmente si se someten a una carga por un tiempo determinado

Fuente: Elaboración propia con base en: BELTRÁN Maribel. Estructura y propiedades de los polímeros. A4. [En línea]. s.d: 2011. [Consultado 15-04-2019]. Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/16369100.pdf>

1.2.2 Síntesis de polímeros sintéticos. La industria que sintetiza polímeros está íntimamente relacionada con la industria petrolera, debido a que la materia prima para producir las macromoléculas las suministra esta última. En los procesos de refinación del petróleo se obtienen sustancias simples como benceno, etileno y propileno que son materia prima de los polímeros.²⁷

Aproximadamente el 4% del petróleo producido a nivel mundial es destinado a polímeros¹⁵. Cabe aclarar que directamente del petróleo no se puede producir los plásticos ya que antes este debe pasar por diversos procesos de

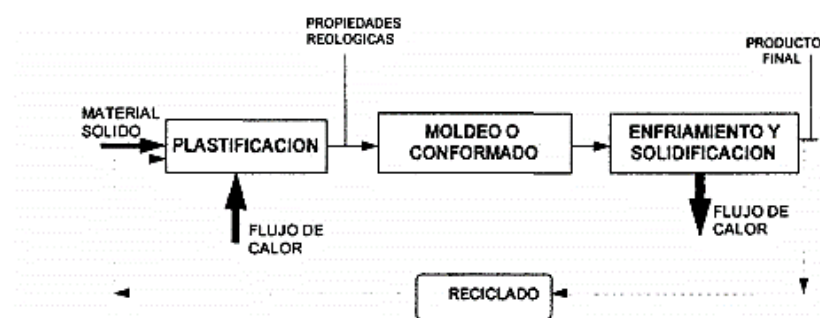
²⁷DEPARTAMENTO NACIONAL DE PLANEACIÓN. Petroquímica y plásticos y fibras sintéticas. Colombia: sf. [En línea]. [Consultado en 07-02-2019]. Disponible en: <https://colaboracion.dnp.gov.co/CDT/Desarrollo%20Empresarial/Plasticos.pdf>

transformación química o física. La reacción mediante la cual se forman los polímeros se denomina polimerización pudiendo clasificarse según su síntesis en polímeros por adición (cadena) que consiste en la formación del polímero gracias a la unión consecutiva de monómeros en constante crecimiento sin pérdidas de materia o polímeros; y polímeros por condensación (etapas) los cuales se forman por la reacción entre los grupos funcionales del monómero liberando pequeñas moléculas de bajo peso molecular²⁸.

Entonces, luego de obtener el polímero sintético se deben aplicar procesos de manufactura para lograr el producto final con acabados como, por ejemplo:

1. Operaciones de formado: Son las operaciones que buscan alterar la geometría inicial del material como el forjado, moldeado o fundición. En la figura 3 se observa las principales etapas de los procesos de conformado para plásticos.

Figura 3. Etapas en el procesamiento de polímeros



Fuente: TORRES Fernando. Polímeros: procesos de manufactura y diseño. Parte 1: termoplásticos. En: revista de química. 1999, vol 13. nro.1.pp. 55-67.

2. Operaciones para mejorar propiedades: Son procesos que buscan agregar valor al material mejorando las propiedades físicas sin cambiar su forma como por ejemplo tratamientos térmicos.
3. Operaciones de procesado de superficie: Son las operaciones que tienen como objetivo limpiar, tratar, revestir o depositar materiales en la superficie como por ejemplo la pintura.

²⁸ GARCÍA, Laura, et al. Síntesis De Polímeros. Pesos Moleculares: Conformación Y Configuración [en línea]. s.d. Universidad de Coruña, 1997. [Consultado en 07-02-2019]. pp. 25-28 Disponible en https://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/9638/CC_32_art_1.pdf;sequence=1

1.2.3 Clasificación de los polímeros. La reacción de polimerización y el mecanismo de síntesis pueden dar un ordenamiento y configuración a las cadenas poliméricas, dando lugar a diferentes tipos de polímeros con características y propiedades diferentes que pueden ser usados para determinadas aplicaciones. La mayoría de los polímeros se destina para el uso en empaques y envases (48%) seguido por el consumo (23%) y construcción (11%)²⁹.

Una de las clasificaciones de los polímeros está dada por su comportamiento mecánico, donde se encuentran los plásticos, los elastómeros y las fibras. Dentro de las principales características de estos materiales encontramos

1. Plásticos: Son materiales poliméricos que presentan características estables en condiciones ambientales normales, pero que en algún momento del procesado o formado estuvieron en forma fluida o semifluida. Estas propiedades les permiten ser moldeados por calentamiento, por presión o por ambas. Por ejemplo: HDPE, LDPE, PP y PS.³⁰
2. Elastómeros: Son materiales poliméricos tanto de origen natural o sintético. Estos se caracterizan porque cuando sufren una deformación bajo la acción de una fuerza pueden recuperar su forma origen rápidamente. Por ejemplo: poli butadieno, caucho nitrilico.³¹
3. Fibras: Las fibras tienen una relación muy elevada entre la longitud/diámetro. Generalmente son constituidas de macromoléculas lineales y se mantienen orientadas unidireccionalmente. Por ejemplo: poliésteres, poliamidas y poliacrilonitrilo.³²

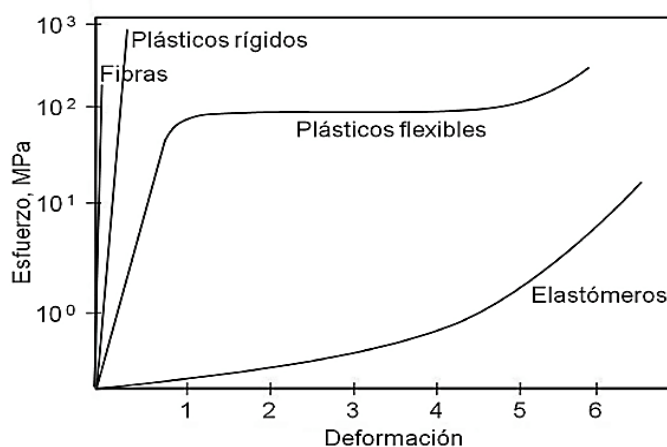
²⁹DEPARTAMENTO NACIONAL DE PLANEACIÓN. Op.cit. p.257

³⁰ HERMIDA. Op.cit. p.20

³¹ HERMIDA. Op.cit. p.21

³² HERMIDA. Op.cit. p.23

Gráfica 3. Comportamiento deformación vs esfuerzo de fibras, plásticos y elastómeros



Fuente: COREÑO Alonso, MÉNDEZ Teresa, et al. Relación estructura-propiedades de polímeros. En: educación química. Vol. 21, no. 4, p. 298








La gráfica 3 muestra el comportamiento esfuerzo-deformación de los tipos de polímeros, donde en el eje horizontal se encuentra la deformación y en el eje vertical el esfuerzo. Se observa como los elastómeros al contar con fuerzas intermoleculares bajas se deforman con facilidad a esfuerzos bajos, los plásticos flexibles en comparación con los elastómeros presentan fuerzas intermoleculares más altas lo que aumenta sus propiedades mecánicas, pero las cadenas conservan aún suficiente flexibilidad. Los plásticos rígidos son estructuras altamente entrecruzadas, por lo que son rígidas, de baja flexibilidad y frágiles si se usan en estado puro. Por último, las fibras son materiales que presentan poca deformación debido a que las cadenas del polímero tienden a alinearse a lo largo de la dirección de la fibra, son altamente cristalinos y presentan fuerzas intermoleculares elevadas.³³

1.2.3.1 Polímeros de mayor uso. Entre los polímeros más usados encontramos: HDPE, LDPE, PVC, PS, PP, PET³⁴, cada uno de estos muestra propiedades y usos diferentes para las actividades cotidianas; además cada uno de ellos presenta un código para saber qué tipo de plástico se procesa como se muestra en el cuadro 2.

³³COREÑO, Juan; MÉNDEZ, Teresa, et al. Relationship between structure and properties of polymer, En: education Química Vol. 21, no.4. México: Abril 2010. ISSN 0187-893-X. Disponible en: <http://www.scielo.org.mx/pdf/eq/v21n4/v21n4a6.pdf>

³⁴TORRES, Fernando. Polímeros: procesos de manufactura y diseño. Parte 1: termoplásticos. En: revista de química. 1999, vol. 13. nro.1.pp. 55-67.

Cuadro 2. Clasificación de plástico según su reciclaje

Símbolo	Tipo de Plástico	Propiedades	Usos Comunes
 PET	PET Polietileno Tereftalato (Polyethylene Terephthalate)	Contacto alimentario, resistencia física, propiedades térmicas, propiedades barreras, ligereza y resistencia química.	Bebidas, refrescos y agua, envases para alimentos (aderezos, mermeladas, jaleas, cremas, farmacéuticos, etc.)
 HDPE	HDPE Polietileno de alta densidad (High Density Polyethylene)	Poco flexible, resistente a químicos, opaco, fácil de pigmentar, fabricar y manejar. Se suaviza a los 75°C	Algunas bolsas para supermercado, bolsas para congelar, envases para leche, helados, jugos, shampoo, químicos y detergentes, cubetas, tapas, etc.
 PVC	PVC Policloruro de vinilo (Plasticidad Polyvinyl Chloride PCV-P)	Es duro, resistente, puede ser claro, puede ser utilizado con solventes, se suaviza a los 80°C. Flexible, claro, elástico, puede ser utilizado con solventes.	Envases para plomería, tuberías, "blister packs", envases en general, mangueras, suelas para zapatos, cables, correas para reloj.
 LDPE	LDPE Polietileno de baja densidad (Low density Polyethylene)	Suave, flexible, translúcido, se suaviza a los 70°C, se raya fácilmente.	Película para empaque, bolsas para basura, envases para laboratorio.
 PP	PP Polipropileno (Polypropylene)	Difícil pero aún flexible, se suaviza a los 140°C, translúcido, soporta solventes, versátil.	Bolsas para frituras, popotes, equipo para jardinería, cajas para alimentos, cintas para empaquetar, envases para uso veterinario y farmacéutico.
 PS	PS Poliestireno (Polystyrene)	Claro, rígido, opaco, se rompe con facilidad, se suaviza a los 95°C. Afectado por grasas y solventes.	Cajas para discos compactos, cubiertos de plástico, imitaciones de cristal, juguetes, envases cosméticos.
 PS-E	PS-E Poliestireno Expandido (Expanded Polystyrene)	Espumoso, ligero, absorbe energía, mantiene temperaturas	Tazas para bebida calientes, charolas de comida para llevar, envases de hielo seco, empaques para proteger mercancía frígida

Fuente: Polímeros y derivados. Polímeros y su código de reciclaje. [En línea]. 2015. [Consultado 20-02-2019] Disponible en: <https://jorgexd29.wixsite.com/jorgepoli/single-post/2015/05/30/Pol%C3%ADmeros-y-su-c%C3%B3digo-de-reciclaje>

1.3. BIOPOLIMEROS

1.3.1 Propiedades de biopolímeros. Los biopolímeros son polímeros que se obtienen de recursos renovables y se pueden catalogar de dos tipos: los provenientes directamente de los organismos vivos y los que requieren ser sintetizados pero su procedencia es de recursos renovables. Dentro del primer grupo podemos encontrar polímeros como proteínas o polisacáridos y en el segundo grupo se encuentran algunos poliésteres o productos que metabolizan algunos microorganismos. La principal característica de este tipo de polímeros es que son biodegradables por lo tanto tienen la capacidad de degradarse en condiciones naturales por medio de microorganismos en condiciones ambientales determinadas³⁵, siendo así una alternativa viable para sustituir los polímeros convencionales.

Se puede destacar que algunas de las ventajas de los biopolímeros sintéticos incluyen el potencial para crear una industria sostenible debido a que es amigable con el medio ambiente y depende en su mayoría de recursos renovables, en contra parte encontramos desventajas importantes debido a que incluyen propiedades mecánicas pobres (baja resistencia a la tracción) y de barrera (alta permeabilidad al agua). Los biopolímeros son generalmente

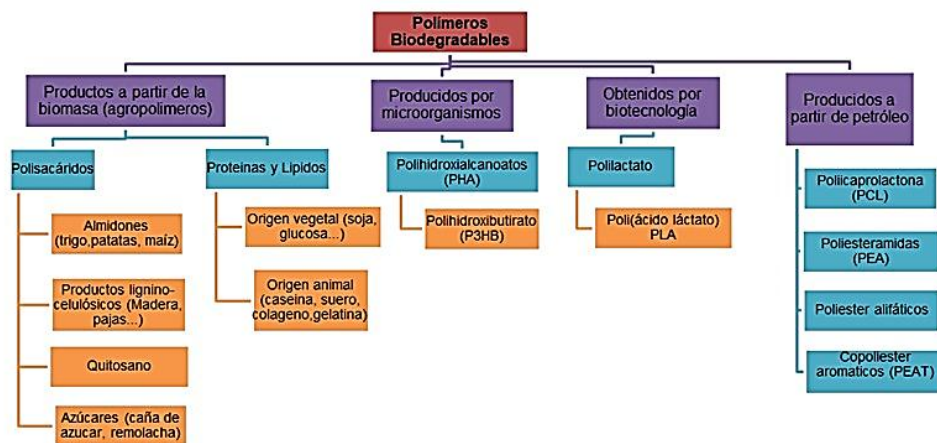
³⁵ ECOEMBES. Proyecto de análisis de plástico, resumen ejecutivo anual 2009. España: 2009 .p.22.

quebradizos, con baja temperatura de distorsión térmica y baja resistencia a operaciones de proceso prolongadas³⁶, para lograr la mejora de estas propiedades en la actualidad muchas veces se recurre al uso de agentes plastificantes en la fórmula de estos materiales.

1.3.2 Clasificación de los biopolímeros. De acuerdo a la figura 4 los biopolímeros se clasifican en 4 grupos dependiendo su origen:

1. Biopolímeros extraídos de biomasa. Ejemplo: Celulosa
2. Biopolímeros sintéticos de fermentación microbiana. Ejemplo: PHA³⁷
3. Biopolímeros sintéticos convencionalmente y sintetizados por biotecnología a partir de biomasa. Ejemplo: PLA
4. Biopolímeros sintéticos sintetizados convencional y químicamente a partir de productos derivados del petróleo. Ejemplo: Policaprolactona PCL.

Figura 4. Categoría de los biopolímeros.



Fuente: ARRIETA, Marína. Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación. Pág.59

1.3.3 Formación de películas. Las películas biopoliméricas por lo general no pueden ser preparadas en la misma forma que las películas de polímeros sintéticos por los métodos de extrusión y soplado, ya que no tienen un punto de fusión definido y pueden sufrir descomposiciones por la acción del calor. Su formación involucra entrecruzamientos o asociaciones inter o intra moleculares de las cadenas de los polímeros, formando una red de estructura semirrígidas que atrapa e inmoviliza el solvente. El grado de cohesión depende de la

³⁶ Shankar, Shiv; RHIM, Jong- Whan. Bionanocomposite Films for Food Packaging Applications. Food science Direct.2018, p. 12. ISBN: 9780081005965. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/323385773_Bionanocomposite_Films_for_Food_Packaging_Applications

³⁷ VALDIVIESO, Manuel; ORTEGÓN Yamileth; et al. Biopolímeros: avances y perspectivas. Revista Universidad Nacional. [En línea]. 2013, Vol. 80, nro. 181, pp. 171-180. ISSN electrónico 2346-2183.

estructura del polímero, el solvente usado, la temperatura y la presencia de otras moléculas como los plastificantes

En la Figura 5 se indica la adición de ingredientes químicos o físicamente activos que pueden mejorar o interferir con los mecanismos de formación de película, incluye cualquier reticulación química o sustitución química de cadenas laterales para crear interacciones hidrófobas o interacciones electrostáticas y otros mecanismos adicionales causados por modificaciones químicas³⁸.

Figura 5. Mecanismos para la formación de películas poliméricas.



Fuente: López, Fabiola; Jiménez, Cristian. Películas Biopoliméricas: Aplicaciones para Envases y otros Productos. En: Ramírez-Ortiz, M.E.(Ed.). España, 2015.[Consultado en 20-02-2019]. Disponible en: <https://docplayer.es/34607258-Peliculas-biopolimericas-aplicaciones-para-envases-y-otros-productos-fabiola-lopez-garcia-cristian-jimenez-martinez.html>. p.24

1.4 POLIHIDROXIALCANOATOS (PHA'S)

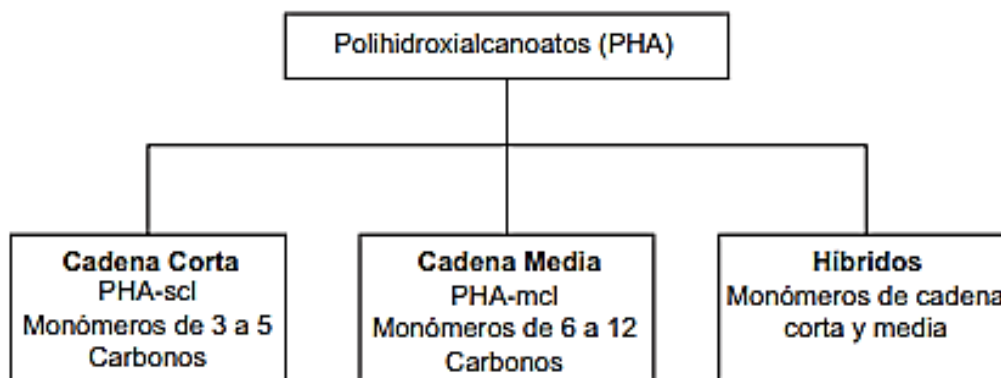
Es un polímero generado por diferentes tipos de microorganismos ya sean bacterias, algas, micro algas, entre otros, el cual se genera en forma de gránulos en el citoplasma del microorganismo y estos lo utilizan como material de reserva ya sea como fuente de carbono o energía. La producción de los PHA's dentro del microorganismo depende principalmente de la fisiología, la cual es una restricción para que haya altos niveles de acumulación así se tenga

³⁸ López, Fabiola; Jiménez, Cristian. Películas Biopoliméricas: Aplicaciones para Envases y otros Productos. En: Ramírez-Ortiz, M.E.(Ed.). España, 2015. [Consultado en 20-02-2019]. Disponible en : <https://docplayer.es/34607258-Peliculas-biopolimericas-aplicaciones-para-envases-y-otros-productos-fabiola-lopez-garcia-cristian-jimenez-martinez.html>

la disponibilidad de sustratos suficientes para producir grandes cantidades del polímero.³⁹

Los PHA's se clasifican con base a la composición monomérica que presenten, esto se puede ver en el cuadro 3.

Cuadro 3. Clasificación de los PHA según su cadena monomérica.



Fuente: GONZÁLEZ Yolanda, Meza Juan, et al. Síntesis y biodegradación de polihidroxicanoatos: plásticos de origen microbiano.[En línea]. México 2013. REVISTA INTERNACIONAL DE CONTAMINACIÓN AMBIENTAL.Vol. 29, no. 1.

Dependiendo del tipo de cadena de los PHA's sus características varían. Los de cadena corta se caracterizan principalmente por ser polímeros termoplásticos, donde pueden ser maleables por encima de su temperatura de fusión que comúnmente es de 180° C, también presentan una cristalinidad del 60% al 80%. Los de cadena media, se identifican por ser polímeros amorfos donde su temperatura de transición (T_g) se encuentra en el intervalo de -62 a -66 °C y su temperatura de fusión (T_m) de 42°C a 58°C se caracteriza por ser elastómero.⁴⁰

Los PHA's por tener algunas propiedades semejantes a las de los plásticos, se han convertido en un candidato ejemplar para reemplazar el plástico convencional. Características termoplásticas, elastómeras y biodegradables lo hacen llamativo para diferentes usos en la industria tales como farmacéutica, medicina, alimentos, empaques, biomédica, envases entre otros.⁴¹

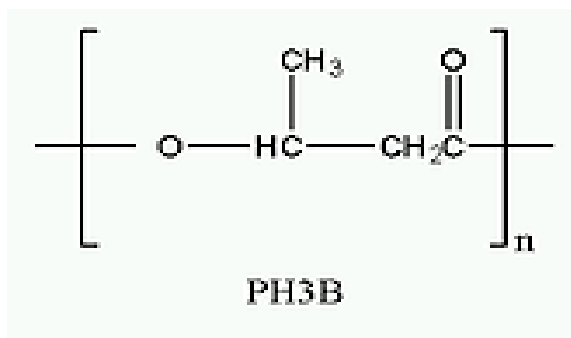
³⁹GONZÁLEZ, Yolanda; Meza, Juan; et al. Síntesis y biodegradación de polihidroxicanoatos: plásticos de origen microbiano.[En línea]. México 2013. REVISTA INTERNACIONAL DE CONTAMINACIÓN AMBIENTAL.Vol. 29, no. 1, p. 77-115

⁴⁰Ibíd. p.81.

⁴¹ ALVAREZ DA SILVA. Op.cit. p.14.

1.4.1 Polihidroxitirato (P3HB). Es uno de los polímeros más comunes y estudiados que se encuentran dentro de la categoría de los PHA's.⁴² El P3HB tiene características semejantes al polipropileno; al ser un polímero de cadena corta, es un termoplástico que puede procesarse a partir de extrusión o inyección; se identifica por ser un material frágil y cristalino que limita y restringe su uso a escala industrial. Normalmente, este puede ser usado para empaques de productos perecederos. A continuación, en la figura 6 se muestra la unidad monomérica del P3HB.

Figura 6. Estructura molecular del P3HB



Fuente: NARANJO, Javier. Producción de polihidroxitirato a partir de residuos agroindustriales. [En línea]. Tesis para Magister de Ingeniería. Universidad de Colombia. Manizales, 2010. [Consultado 03-05-2019]. Disponible en: <http://bdigital.unal.edu.co/2315/1/javiermauricionaranjovasco.2010.pdf>

1.4.2 Producción de P3HB en el instituto de biotecnología de la universidad nacional (IBUN). Actualmente en el laboratorio de fermentaciones del IBUN se ha desarrollado la línea de investigación enfocada a la producción de PHA's, donde el de mayor interés ha sido el P3HB. Es obtenido a partir de la bacteria *Burkholderia cepacia* B27 que se caracteriza por ser un microorganismo Gram negativo, mesófilo, esporulado, capaz de lograr fermentaciones y presentar un metabolismo aerobio; este usa como energía de reserva los PHA's según lo menciona Verlinden R.⁴³

⁴² NARANJO, Javier. Producción de polihidroxitirato a partir de residuos agroindustriales. [En línea]. Tesis para Magister de Ingeniería. Universidad de Colombia. Manizales, 2010. [Consultado 03-05-2019]. Disponible en: <http://bdigital.unal.edu.co/2315/1/javiermauricionaranjovasco.2010.pdf>

⁴³ VERLINDEN, R.A.J; Hill, D.J.; et al. Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates. Journal of Applied Microbiology. En: University of Wolverhampton, UK: 2007. pp. 1437-1449. SSN 1364-5072

A partir de un estudio realizado en el IBUN, por medio de un tamizaje de suelo en el Valle del Cauca, se aisló la cepa nativa *Burkholderia cepacia* 2G57, donde se determinaron 70 genes en su genoma, de los cuales 3 están asociados con la biosíntesis de PHA (pha A, pha B, pha C), 2 genes asociados a la degradación de PHA (Depolimerasa y un precursor de la Depolimerasa) y 1 gen regulador (pha K), de acuerdo a Ardila y Viloría.⁴⁴

A partir de dicho microorganismo, se llevaron a cabo diferentes investigaciones en el IBUN, donde una de ellas fue el desarrollo de prototipos plásticos biodegradables basados en polímeros del tipo PHA a partir de procesos fermentativos a nivel de planta piloto (2000 L), empleando la cepa mutada B27 de *B. cepacia*. Se llevó a cabo el escalamiento del proceso hasta 2000 L, evaluando diferentes condiciones de operación y diferentes configuraciones. Se evaluó la fermentación en 7 L y en 100 L en lote alimentado y tipo batch. Se observó que para la fermentación con lote alimentado se logró duplicar la producción de biomasa llegando a 25 g/L. Se hizo un estudio de la solubilidad del polímero en diferentes solventes con el objetivo principal de eliminar el uso de cloroformo del proceso de purificación y sustituirlo con un solvente más económico y ecológico. El material obtenido de las fermentaciones se caracterizó térmicamente en varias etapas del proceso de purificación. Adicionalmente se hicieron unas primeras aproximaciones a las mezclas poliméricas con PEG 400 en diferentes concentraciones las cuales fueron caracterizadas⁴⁵. En ese mismo sentido, el laboratorio de fermentaciones busca optimizar el proceso de fermentación y purificación.

1.4.3 Propiedades térmicas y mecánicas del P3HB. El P3HB se caracteriza por ser un material termoplástico semicristalino debido a que tiene aproximadamente un 50% de cristalinidad, además se identifica como uno de los biopolímeros con mayor punto de fusión ya que alcanza temperaturas de 173 °C a 180 °C y su T_g está alrededor de 5°C. Así mismo trae algunas dificultades y es que no tiene una estabilidad térmica en el proceso de fusión. Igualmente, presentan una resistencia química un poco limitada ya que pueden ser atacados o afectados por álcalis, ácidos y son bastante solubles en compuestos con cloro, aunque estos presentan buena resistencia a grasas y aceites. Por otro lado, muestra características eléctricas no tan favorables, una de ellas es la constante dieléctrica la cual representa la polarización de un material en un campo eléctrico, donde el P3HB tiene una constante dieléctrica

⁴⁴ ARDILA, Kathy; VILORIA, Camilo. Evaluación Del Escalamiento De La Producción De Polihidroxialcanoatos (Pha) Por Fermentación A Partir De La Bacteria Mutante *Burkholderia Cepacia* B27 A Nivel Semi-Industrial. [En línea]. Tesis pregrado Ingeniería Química. Fundación Universitaria de América. Bogotá, 2017. [Consultado 05-03.2019]. Disponible en: <http://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/6325/1/6121850-2017-1-IQ.pdf>

⁴⁵ MORENO, Nubia; VILORIA, Andrés; et al. Volumetric Oxygen Mass Transfer Coefficient Determination and Hydrodynamic Optimization of Polyhydroxyalkanoate Production with Vegetal Oil as Carbon Source. *Chemical Engineering Transactions* [en línea]. Bogotá D.C., 2017.vol. 57, pp. 1304-1308.ISSN 2283-9216

de 3 a 1 Mz, la cual representa un valor muy bajo ya que el máximo es 81 y el mínimo es 1.⁴⁶

Otras propiedades mecánicas que se han estudiado del P3HB a partir de diferentes pruebas son el alargamiento a la rotura donde representa una elongación del 5%, su resistencia al impacto se encuentra en un rango de 35 a 60 J/m, resistencia a la tracción se encuentra en 40 Mpa y un módulo de tracción de aproximadamente 3,5 Gpa.⁴⁷ En la tabla 1 se muestran algunas propiedades térmicas y mecánicas de los diferentes PHA's.

Tabla 1. Propiedades Térmicas y mecánicas de Diferentes P3HB y algunos polímeros sintéticos

Polímero	Temperatura de fusión (°C)	Módulo de Young (GPa)	Fuerza tensil (MPa)	Elongación (%)	Temperatura de transición (°C)
P(3HB)	179	3.5	40	5	4
P(3HB-co-3HV)					
3 mol % 3HV	170	2.9	38	*	*
14 mol % 3HV	150	1.5	35	*	*
25 mol % 3HV	137	0.7	30	*	*
P(3HB-co-4HV)					
3 mol % 4HV	166	*	28	45	*
10 mol % 4HV	159	*	24	242	*
64 mol % 4HV	50	30	17	591	*
P(4HB)	53	149	104	1000	*
P(3HHx-co-3HO)	61	*	10	300	*
P(3HB-co-3HHx)	52	*	20	850	-4
Polipropileno	170	1.7	34.5	400	45
Poliétileno-tereftalato	262	2.2	56	7300	3400
Poliestireno	110	3.1	50	*	21
Nylon- 6,6	265	2.8	83	60	*

Fuente: GONZÁLEZ Yolanda, Meza Juan, et al. Síntesis y biodegradación de polihidroxicanoatos: plásticos de origen microbiano.[En línea]. México 2013. REVISTA INTERNACIONAL DE CONTAMINACIÓN AMBIENTAL.Vol. 29, no. 1.

1.4.4 Usos industriales del P3HB. El polihidroxibutirato tiene un alto potencial en diferentes aplicaciones, una de ellas es en la industria biomédica debido a su gran compatibilidad con el tejido humano y su velocidad de absorción. Este polímero al implantarse en el cuerpo, genera la reacción de hidrolisis donde genera metabolitos biocompatibles, por lo que se implementa como hilo para sutura, sustitutos pericárdicos y sistemas de liberación de medicamentos. Otro uso que se ha propuesto es fabricar jeringas desechables y lubricantes para guantes quirúrgicos. Dentro de las aplicaciones biomédicas también se ha realizado el estudio para la formación y reconstrucción de hueso. (P3HB).⁴⁸

⁴⁶GOODFOLLOW.POLYDROXYBUTIRATE- BIPOLIMER MATERIAL INFORMATION. [Sitio web].2008.Goodfollow. Disponible en: <http://www.goodfellow.com/A/Polyhydroxybutyrate-Biopolymer.html>.2008

⁴⁷ GONZÁLEZ. Op cit. p.81

⁴⁸ GONZÁLEZ. Op cit. p.84

Además de los usos mencionados anteriormente, el más estudiado en la actualidad son los envases para comestibles debido a que se puede usar en diferentes alimentos tales como orgánicos, productos de panadería, verduras y frutas y botellas para bebidas;⁴⁹ los más utilizados para esta aplicación son el almidón, el PE de procedencia biológica, el PLA y PHA's, debido a que se caracterizan por tener propiedades mecánicas como térmicas interesantes, por lo que los hacen un material competente para la industria.⁵⁰

1.5 ¿QUE ES UN ADITIVO?

Son aquellas sustancias capaces de dispersarse e interactuar fuertemente sobre la matriz polimérica sin tener un efecto negativo en su estructura molecular. El aditivo busca minimizar la energía superficial del material, debido a que, si esta es alta, afecta adversamente las propiedades mecánicas del producto deseado. Este tipo de componentes generalmente son usado para mejorar el comportamiento, la calidad, miscibilidad y propiedades mecánicas, físicas como térmicas de los plásticos. Frecuentemente, los aditivos se agregan en pequeñas cantidades a los polímeros para que no se pierda sus características; si las cantidades del aditivo son mayores al 70% son llamados ingredientes de mezclado.⁵¹

Tal como se ha visto, los aditivos tienen un efecto positivo al mezclarse con polímeros ya que puede mejorar su eficiencia y adecuar sus propiedades para múltiples aplicaciones; en algunas ocasiones al agregar un aditivo el comportamiento del polímero puede verse afectado ya que puede mejorar unas propiedades o características, pero decaer otras.

Los aditivos se pueden encontrar en diferentes estructuras ya sea en polvo, líquido o en forma esférica. Aquellos aditivos en polvo, son los más complicados de manipular y generan un problema de higiene. Los de forma líquida son muy poco usados en la industria y los esféricos son los que mejor eficiencia tienen ya que presenta una mayor homogeneidad con el polímero, durabilidad, dispersibilidad y resistencia mecánica.⁵²

1.5.1 Características de los aditivos. Para la adecuada selección de aditivos se revisan algunas características que debe tener en cuenta para ello:

⁴⁹MINISTERIO DE COMERCIO EXTERIOR Y TURISMO. Guía de envases y embalajes. [En línea]. Perú: 2009. Disponible en: https://www.mincetur.gob.pe/wp-content/uploads/documentos/comercio_exterior/Sites/ueperu/consultora/docs_taller/en_vases%20y%20embalajes.pdf

⁵⁰ VALDIVIESO. Op.cit. p. 176

⁵¹ GUTIERREZ, Sandra. Los aditivos en los materiales plásticos. SENA CDT - ASTIN. INFORMADOR TECNICO 65; 2002, p. 32

⁵² BERLIN, Alexander; ROGOVINA Svetlana; et al. Additives in Polymers. Analysis and Applications. Canada: Apple Academic Press, 2015. 364 p. ISBN: 9781771881289

- **Compatibilidad y movilidad:** como se mencionó anteriormente, el aditivo debe presentar un alto grado de dispersibilidad en el polímero, esto debido a que si se genera una alta compatibilidad entre polímero-aditivo se presenta una miscibilidad mutua a escala molecular y movilidad o difusibilidad de las moléculas del aditivo dentro de la matriz polimérica, esto con el fin de lograr la mejora de las propiedades del polímero; en algunas ocasiones se busca fases diferentes donde se pueda diferenciar el polímero del aditivo.⁵³
- **Volatilidad:** habitualmente, se busca que el aditivo no sea volátil es decir que tenga una tensión baja a temperaturas relativamente altas, esto debido a que no se quiere que el aditivo tienda a agregarse ya que ocasionaría una capa superficial fina que se depositaría en el polímero.⁵⁴
- **Exudar:** un requerimiento para usar el aditivo es que este no se secrete en el momento de su vida de uso ya que presentaría dificultades o problemas de la estética y la eficacia para la eliminación del aditivo. Un ejemplo de esto son los plastificantes de bajo peso molecular ya que estos tienden a migrar en la superficie en el momento en que se lleva a cabo el proceso de transformación o envejecimiento. A diferencia de los plastificantes, se encuentran los aditivos inorgánicos insolubles estos no presentan exudación.⁵⁵
- **Toxicidad:** este es un factor de alta importancia debido a que el aditivo que se manipule no debe ser perjudicial para la salud de personas y/o consumidores, ya que generalmente los plásticos entran en contacto con productos alimenticios, farmacéuticos o son utilizados para la industria de juguetes por lo cual, se busca un aditivo que no afecte las condiciones de la población y que no presente perturbaciones en el medio ambiente.⁵⁶

1.6 TIPOS DE ADITIVOS

Como se ha mencionado anteriormente, los aditivos son sustancias benefactoras para los polímeros ya que pueden mejorar sus propiedades. Generalmente, estos pueden ser clasificados por la relación que hay en su estructura o bien sea por su función. A continuación, se presenta una breve explicación de algunos de estos.

⁵³ GUTIERREZ, Sandra. Op.cit. p. 32.

⁵⁴ GUTIERREZ, Sandra. Op.cit. p. 33.

⁵⁵ GUTIERREZ, Sandra. Op.cit. p. 33.

⁵⁶ GUTIERREZ, Sandra. Op.cit. p. 34.

Cuadro 4. Tipos de aditivos

Función del aditivo	Tipo de aditivo
Aditivos que facilitan el procesado	Estabilizantes Lubricantes
Aditivos que modifican las propiedades mecánicas	Plastificantes Cargas reforzantes Modificadores de impacto
Aditivos que disminuyen costos de las formulaciones	Cargas Diluyentes y extendedores
Modificadores de propiedades superficiales	Agentes antiestáticos Aditivos antideslizamiento Aditivos antidesgaste Promotores de adhesión
Modificadores de propiedades ópticas	Pigmentos y colorantes Agentes de nucleación
Aditivos contra el envejecimiento	Estabilizantes contra luz UV Fungicidas
Otros	Agentes espumantes Retardantes de llama

Fuente: BELTRÁN, Maribel; MARCILLA, Antonio. Tecnología de polímeros: Tipos de plásticos, adivinación y mezclado. España: Universidad de alicante, 2012. 276 p. ISBN: 978-84-9717-232-5

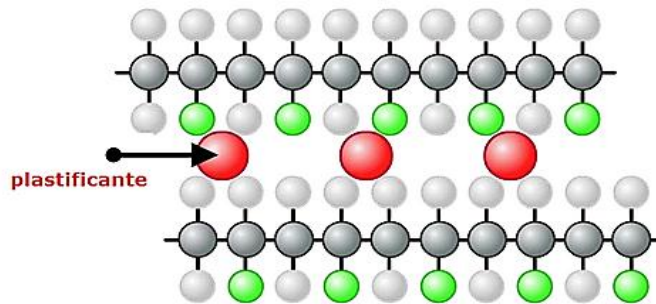
1.6.1 Plastificantes. Este tipo de sustancia se caracteriza por aumentar la flexibilidad de los polímeros y facilitar la transformación. El plastificante tiene grandes propiedades que lo hacen un aditivo con gran potencial debido a que este permite disminuir la viscosidad, reducir la Temperatura vítrea o disminuir el módulo de elasticidad de fundido del polímero. Comúnmente, entre más pobres sean las propiedades del polímero, será mayor la cantidad de plastificante que se le agregara, esto con el fin de mejorar algún modulo o dureza, pero siempre se debe tener en cuenta una proporción equitativa para que las características del polímero no se pierdan.⁵⁷

Según la teoría de plastificación de Sears y Darly, esta explica que usualmente los polímeros presentan volumen libre por lo que a su vez tienen movimiento independiente. Según estudios, se ha identificado que al agregar un plastificante aumenta el volumen libre por sus cadenas flexibles, lo que permite disminuir T_G , aumentar la flexibilidad, la elongación de rotura, entre otras características. En otras palabras, la función que muestra el plastificante es reducir las fuerzas de las cadenas de los polímeros con el fin de que estén presenten mayor libertad, esto se evidencia en la figura 7. En algunos casos, cuando el polímero se caracteriza por su estructura bastante reticulada unida

⁵⁷ BELTRÁN, Maribel; MARCILLA, Antonio. Tecnología de polímeros: Tipos de plásticos, adivinación y mezclado. España: Universidad de alicante, 2012. p.48. ISBN: 978-84-9717-232-5. Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/16369158.pdf>

por enlaces covalentes o si el polímero es altamente cristalino este tiende a no plastificarse. De acuerdo al modelo de Moorshead, indica que para que el polímero y la sustancia se mezclen apropiadamente, las fuerzas de atracción deben ser del mismo orden, de no ser así, las cadenas del polímero actuarían entre sí para no permitir el paso del plastificante.⁵⁸

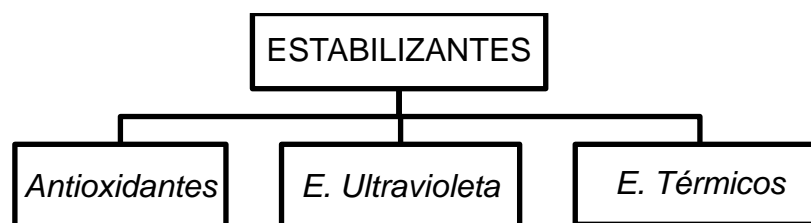
Figura 7. Intervención del plastificante en el polímero



Fuente: MEXPOLIMEROS Aditivos. [Página Web] 2002. Disponible en: <https://www.mexpolimeros.com/plastificante.html>

1.6.2 Estabilizantes. El uso de polímeros se ha tornado más interesante cada vez para las industrias, por lo que se busca aumentar la resistencia de estos a factores externos. La función de este tipo de aditivos es extender el tiempo de degradación de los plásticos y además de ello, demostrar compatibilidad con el polímero, no modificar las características de este y que a pequeñas concentraciones manifiesten un efecto de mejora en algunas propiedades.⁵⁹

Cuadro 5. Tipos de estabilizantes



Fuente: elaboración propia basada en: BELTRÁN, Maribel; MARCILLA, Antonio. Tecnología de polímeros: Tipos de plásticos, adivinación y mezclado. España: Universidad de alicante, 2012. 276 p. ISBN: 978-84-9717-232-5.

⁵⁸ *Ibíd.* p. 49

⁵⁹ *Ibíd.* p.52

Como se muestra en el cuadro 5 los estabilizantes se clasifican de acuerdo a su función. A continuación, se muestra una breve explicación de estos.

- **Antioxidantes:** frecuentemente este tipo de estabilizador es usado para aquellos polímeros que se exponen al aire libre y tienden a oxidarse y a su vez generar la rotura de sus cadenas, ocasionando así la degradación del material lo cual no lo hace benefactor para sus múltiples aplicaciones.⁶⁰
- **E. Ultravioleta:** este tipo de aditivos es usado para evitar el daño generado por los rayos ultravioleta del sol, ya que, si estos presentan una radiación electromagnética alta, puede ocasionar rotura de los enlaces covalentes del polímero y por consiguiente la pérdida de propiedades por lo que tenderá a tornarse de color amarillento en su superficie. La función de este aditivo es absorber la longitud de onda ultravioleta y transformarla en una longitud diferente que no sea perjudicial para el polímero.⁶¹
- **E. Térmicos:** se usan para aquellos polímeros que tienden a descomponerse a una temperatura inferior de su temperatura de procesamiento, por lo que este tipo de aditivo es imprescindible para su buen funcionamiento. Son empleados usualmente para polímeros halogenados.⁶²

1.6.3 Lubricantes. Este aditivo es utilizado para disminuir la fricción y desgaste entre dos cuerpos que se rozan entre sí. Es frecuente que en el procesamiento del polímero se generen algunas problemáticas como es en el caso de la fricción del polímero fundido con la superficie metálica lo que ocasionaría dificultades en el flujo de fundido y por lo cual originaría efectos indeseables en la producción ya sea aumentó de los costos, baja calidad o pérdida de material. Se pueden encontrar lubricantes internos y externos, pero esta no es su clasificación ya que estos actúan de las dos maneras dependiendo la necesidad del material.⁶³

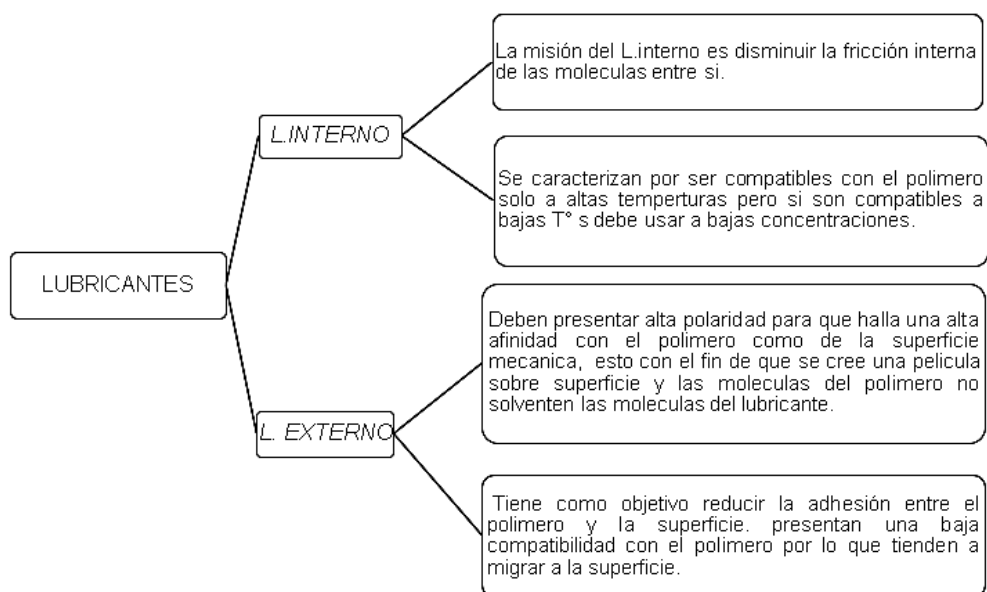
⁶⁰ Ibíd. p. 52

⁶¹ Ibíd. p. 52

⁶² Ibíd. p. 53

⁶³ Ibíd. p. 54

Cuadro 6. Clasificación según el tipo de lubricante



Fuente: elaboración propia basada en: BELTRÁN, Maribel; MARCILLA, Antonio. Tecnología de polímeros: Tipos de plásticos, adición y mezclado. España: Universidad de Alicante, 2012. 276 p. ISBN: 978-84-9717-232-5.

1.6.4 Cargas. Este aditivo se caracteriza por estar frecuentemente en forma sólida al momento de mezclarse con el polímero, generalmente es usado para disminuir los costos de producción y el peso del producto debido a su bajo peso molecular. Esta clase de aditivos no modifican las propiedades del polímero, sino que tienen una alta dispersión en su matriz superficial.⁶⁴

A continuación, en el cuadro 7 se muestra la clasificación de los aditivos de carga tanto inorgánica como orgánica.

⁶⁴ *Ibíd.* p. 55

Cuadro 7. Clasificación de cargas orgánicas e inorgánicas

Cargas Orgánicas	Cargas Inorgánicas
Celulosa, almidón, cascara de almendra, entre otras.	Carbonato de calcio, sulfato de metales alcalinotérreos, silicatos, sílices y otros óxidos, micro esferas de vidrio cerámica, entre otras.

Fuente: elaboración propia basada en: BELTRÁN, Maribel; MARCILLA, Antonio. Tecnología de polímeros: Tipos de plásticos, adivinación y mezclado. España: Universidad de alicante, 2012. 276 p. ISBN: 978-84-9717-232-5.

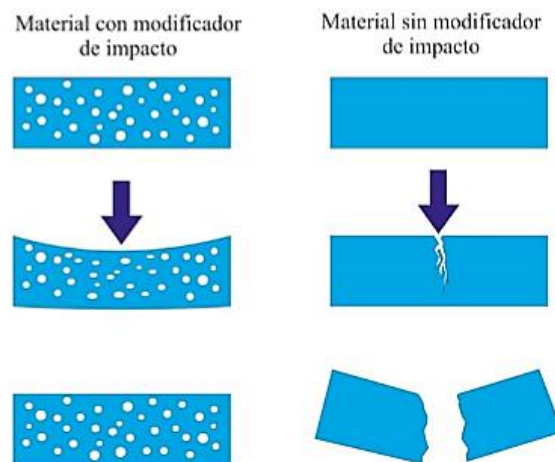
Esta clase de materiales se emplean para aplicaciones de baja necesidad, debido a que estos aditivos presentan algunas problemáticas en sus propiedades mecánicas como la tracción al impacto y a su vez presentan dificultades en sus propiedades ópticas ya que se blanquean al realizar algún esfuerzo.

1.6.5 Modificadores de impacto. Estos son empleados para mejorar la resistencia al impacto, generalmente se hacen a partir de una mezcla donde se emplean dos tipos de polímeros: un termoplástico y el otro un elastómero, donde esto hará que haya una mejora significativa en las propiedades del polímero de interés. Usualmente, la mayoría de polímeros son compatibles entre sí pero de una manera muy limitada por lo que la compatibilidad entre las dos matrices no se presenta de forma homogénea.⁶⁵

Al momento de llevar al material al ensayo de impacto, la energía mecánica generada es consumida por la matriz rígida del polímero; si lo que se busca es eliminar la fractura del material, la energía mecánica será transmitida a la matriz elastómera, si esto no fuera posible ocasionaría tensiones en el material que a su vez se visualizarían fracturas en el material. Este efecto se ilustra en la figura 8.

⁶⁵ Ibíd. p. 57

Figura 8. Efecto de materiales con modificadores de impacto



Fuente: BELTRÁN, Maribel; MARCILLA, Antonio. Tecnología de polímeros: Tipos de plásticos, adición y mezclado. España: Universidad de Alicante, 2012. 276 p. ISBN: 978-84-9717-232-5.

1.6.7 Pigmentos y colores. Son empleados generalmente para mejorar las propiedades ópticas del material, es decir buscar el color deseado del polímero. Este tipo de aditivo se pueden encontrar los pigmentos que son de inorgánicas e inmiscibles con el polímero donde se encuentra el óxido de titanio para una tonalidad blanca, negro de humo para el negro, cromatos de hierro para amarillo y de zinc para verde, entre otros más. Los colores por su parte son orgánicos y miscibles con el polímero y a diferencia de los pigmentos presentan acabados con mayor delicadeza, pigmentación y traslucidos, en esta clasificación encontramos la quinacridona para un color violeta magenta, la ftlocianina para tonos azules, entre otros.⁶⁶

1.6.4 Refuerzos y rellenos. Esta clase de aditivos son muy usados para mejorar las propiedades del polímero tales como consistencia o volumen a la mezcla, biodegradabilidad, elasticidad, rigidez, resistencia y otros. Según la literatura los materiales de origen natural más utilizados que se han reportado son: materiales basados en celulosa, gomas, polímeros derivados de plantas y de animales (proteínas y otros). Sin embargo, también se han usado pequeñas cantidades de polímeros sintéticos hidrofóbicos como PP y PET, en cantidades no superiores al 5 % del peso de la composición.⁶⁷ Gran parte de las mezclas

⁶⁶ *Ibíd.* p. 57

⁶⁷ ENRIQUEZ Mario, VELAZCO Reinaldo, ORTIZ Vicente. composición y procesamiento de películas biodegradables basadas en almidón).2012.Vol. 10 No. 1. 182 – 192p. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/bsaa/v10n1/v10n1a21.pdf>

con este tipo de aditivos se ha llevado a cabo por el método “solvent casting” o mezclado fundido, esto con el fin de que se genere una asociación de las matrices poliméricas.

Según los aditivos vistos anteriormente, para la elección de los materiales y teniendo en cuenta el objetivo del proyecto, se consideran aquellos aditivos que sean de origen natural y algunos sintéticos que mejoraran las propiedades fisicoquímicas del P3HB, por lo que se eligieron plastificantes y aditivos de relleno o refuerzo, debido a que estos presentan una mejora en características de elongación, biodegradabilidad, elasticidad, rigidez, resistencia entre otras.

2. SELECCIÓN DE ADITIVOS Y CONDICIONES PARA REALIZAR LAS MEZCLAS CON P3HB

En este capítulo se dan a conocer los diferentes parámetros a tener en cuenta para llevar a cabo las mezclas con polihidroxitirato. Se evaluaron los aditivos que tengan mayor compatibilidad con el P3HB y cuáles de estos según el análisis bibliográfico presenta una mejora significativa en las propiedades térmicas y mecánicas del polímero.

2.1 BLENDS O MEZCLAS POLIMERICAS

Como bien se sabe, el polihidroxitirato es una alternativa muy comprometedor para reemplazar el plástico convencional, pero uno de sus dificultades es el déficit de propiedades mecánicas y térmicas que este presenta. Por ello, en el transcurso del tiempo se han llevado a cabo investigaciones de mezclas poliméricas las cuales se caracterizan por ser combinaciones completamente físicas, es decir que no se presenta ninguna reacción química. Este método tiene ventajas bastante llamativas ya que, al hacer dichas mezclas, disminuyen los costos de la producción del biopolímero y aumenta las cantidades de este, además que no modifica notoriamente las propiedades fisicoquímicas del material.⁶⁸ Generalmente, este tipo de mezclas pueden presentarse de forma miscible o inmiscible, pero siempre se busca que haya alta compatibilidad y homogeneidad de los dos materiales. La miscibilidad de la mezcla depende del cambio en la energía libre de Gibbs del proceso de mezclado a presión y temperatura constantes:

Ecuación 1: Energía libre de Gibbs

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Fuente: GARRITIZ. Energía, termoquímica y espontaneidad, Primera parte manifestaciones de la materia. [En Línea]. 2005. Capítulo 8.

Dónde:

ΔH : es la entalpía del sistema.

ΔS : es la entropía del sistema.

$T\Delta S$: representa el desorden del sistema cuando ocurre el cambio.

Para que la mezcla sea miscible la energía libre de gibbs debe ser igual a un valor negativo, frecuentemente aquellos polímeros que presentan alto peso molecular no generan un cambio notorio de la entalpía por lo que no se logra

⁶⁸ MISHRA, TIWARI, ABOLHASANI, et al. Fundamental of polymer blends and its thermodynamics, de Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) for Polymer Blends. Elsevier 2017. pp. 27 - 55.

obtener un valor negativo, por ello, lo más recomendable para este tipo de biopolímeros es una mezcla exotérmica para mejorar la miscibilidad.

En relación con lo anterior, el método es muy eficaz para mejorar dichas propiedades y además el método es bastante sencillo, este se basa en el uso de solventes para mezclar los polímeros de una manera homogénea y luego de ello, evaporar el solvente; esta táctica es bastante llamativa ya que se puede llevar a cabo a escala laboratorio. En el Instituto de Biotecnología de la Universidad Nacional en el laboratorio de Fermentaciones es muy usado este método “solvent casting” para realizar las disoluciones. Generalmente es usado como disolvente el cloroformo debido a que investigaciones revelan que el parámetro de solubilidad para el cloroformo es similar al del P3HB, de hecho, se demostró que los parámetros de Hansen presentaban menor distancia desde los centros de solubilidad para el cloroformo.⁶⁹

Para calcular la cantidad de cloroformo para cada disolución, el laboratorio de fermentaciones llevo a cabo un diseño experimental en MiniTab en el cual se variaron la concentración del disolvente para indicar en que rango se presentaba mayor miscibilidad del P3HB, esto con el fin de encontrar una solución homogénea y disminuir el índice de viscosidad de la mezcla.⁷⁰

2.2 REVISIÓN BIBLIOGRAFICA DE LOS ADITIVOS

Para la selección de los aditivos que son factibles incorporar en la matriz polimérica del P3HB se tuvo en cuenta la revisión bibliográfica que se llevó a cabo en el capítulo anterior, donde se clasificaron de los aditivos según su estructura o función. Se observó que para mejorar las propiedades mecánicas, físicas y térmicas de nuestro polímero de interés que es el Polihidroxibutirato, las mejores opciones son los plastificantes, las cargas y materiales de relleno y de refuerzo, que además de mejorar las características del polímero disminuyen los costos de este. No se tuvieron en cuenta los otros aditivos presentados, ya que estos tienen como función mejorar otras características diferentes a las requeridas para el proyecto: Propiedades mecánicas y térmicas.

En ese mismo sentido, se tuvo en cuenta los plastificantes ya que son esenciales para los polímeros debido a que disminuyen notoriamente la fragilidad de las películas poliméricas del P3HB, esto se debe a que disminuyen la rigidez de las estructuras y mejoran el movimiento de las cadenas poliméricas. Por otra parte, este tipo de aditivo mejora notoriamente la

⁶⁹ TERADA, Mikio; MARCHESSAULT, R.H Determination of solubility parameters for poly (3-hydroxyalkanoates). International Journal of Biological Macromolecules. [En línea]. 1999. vol. 25, no 1-3, pp. 207-215. [Consultado 30-03-19]. Disponible en : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813099000367>

⁷⁰ RAMOS, Andrés. Extracción, purificación y modificación de un biopolímero del tipo Poli(3-hidroxibutirato) obtenido de la fermentación de ácidos grasos con Burkholderia cepacia B27. [En línea]. Universidad Nacional. Bogotá 2019. [Consultado 24-05-2019]

flexibilidad del polímero y a su vez afecta propiedades del polímero como la densidad, la resistencia a la fractura, el grado de cristalinidad, la transparencia óptica, la conductividad eléctrica, resistencia a la degradación biológica, entre otras propiedades físicas según Seoane.⁷¹ Generalmente, para la obtención de estas películas poliméricas se buscan plastificantes económicos como glicerina oxipropilada (o laprol), triacetina, glicerol, triacetato de glicerol, acetil tributil citrato y polietilenglicol.⁷² Igualmente, para el P3HB se busca un plastificante con poca movilidad en la matriz polimérica para impedir la migración del aditivo a la superficie del material.

De igual forma, los materiales de relleno representan una gran alternativa para el P3HB ya que, según investigaciones, este tipo de aditivos extienden las aplicaciones del polímero generalmente para biomateriales y además de ello mejora las propiedades mecánicas del material.⁷³ En este tipo de aditivos se encuentran los nanomateriales, polímeros, biopolímeros, fibras naturales entre otros. Uno de los materiales más estudiados en este tipo de aditivos es el ácido poliláctico donde presenta una mejora en la flexibilidad y degradación del material.⁷⁴ Otro polímero que ha sido bastante estudiado es el almidón ya que es un polímero muy económico y abundante en la naturaleza, al hacer mezcla del almidón con P3HB se manifiesta una disminución en el rendimiento de las propiedades mecánicas.

En ese mismo sentido, los aditivos de refuerzo encontramos los nanomateriales, que generalmente lo que se busca es que sean biodegradables y de fuente renovable. En esta clasificación de aditivos se encuentran el grafeno, óxido de grafeno, grafeno reducido, los nanotubos de carbono y las nanofibras de carbono, celulosa, arcilla.⁷⁵ Según diferentes estudios la celulosa se puede comportar como aditivo de refuerzo o como carga ya que ayuda a disminuir los costes de producción. Este biopolímero presenta características que se destacan como estabilidad, bajo coeficiente de

⁷¹ SEOANE, Irene, MANFREDI Liliana and CYRAS Viviana. Effect of two different plasticizers on the properties of poly(3-hydroxybutyrate) binary and ternary blends. Applied polymer. [En línea]. Argentina 2017. vol. 135, no. 12, p. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.46016>

⁷² Ibid. p.2.

⁷³ KVIEN, Ingvild ; PETERSSON, L. ; et al. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. Composites Science and Technology.[en línea]. 2007. vol. 67, pp 2535-2544 [consultado 30-03-19] Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0266353807000061#!>.

⁷⁴ GERARD, Thibaut; BUDTOVA, Tatiana. Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoate blends. European Polymer Journal. [en línea] 2012. vol.48, pp.1110-1117. consultado 30-03-19. Disponible en : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305712000936>

⁷⁵ RIVERA Ariagna, SERRANO Ángel. Métodos de refuerzo mecánico del poli (3-hidroxi butirato-co-3- hidroxi valerato) para aplicaciones industriales avanzadas. [En línea], Valencia España 2017. [Consulta 23-05-2019]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/326741441_Metodos_de_refuerzo_mecanico_del_poli3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato_para_aplicaciones_industriales_avanzadas. ISSN 1888-8550

expansión térmica, baja densidad, mejora de estabilidad térmica, mayor transparencia entre otras.

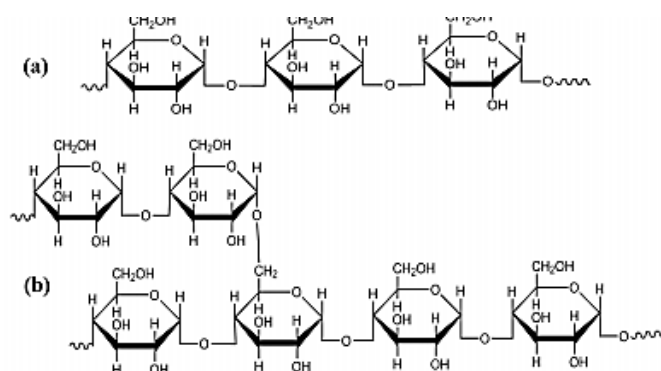
En atención a todo lo dicho anteriormente, se puede ver que los plastificantes, cargas, materiales de relleno y refuerzo son aditivos con alto potencial para llevar a cabo el estudio ya que mejora las propiedades del polihidroxitirato, esto con el fin de que dicho polímero tenga mayores oportunidades en el mercado con la adición de materiales que pueden favorecer la producción, elaboración, propiedades y costos de este material.

2.2.1 Almidón. El almidón es un polisacárido constituido principalmente por dos homopolímeros de D-glucosa: Amilasa y amilopectina como se muestra en la figura 16, lo que difiere una sustancia de la otra es su estructura debido a que la primera se presenta con una estructura lineal unida por enlaces a 1-4, en el caso de la segunda presenta una estructura ramificada por los enlaces a 1-6 que la constituyen⁷⁶. Se sintetiza naturalmente en forma de gránulos discretos ya que las cadenas de amilopectina ramificadas cortas son capaces de formar estructuras helicoidales que cristalizan, en el proceso los vegetales como el maíz, la papa, la yuca, el arroz y la avena que lo sintetizan a partir del dióxido de carbono de la atmosfera y agua del suelo, absorben la energía del sol y la almacenan en forma de glucosa formando largas cadenas de aproximadamente 2000 a 3000 unidades dando lugar a él almidón.⁷⁷

⁷⁶ NING-XU Xiao. Starh-based completely biodegradable polymer materials. [en línea]. China 2009. Vol.3, No.6. [consultado 8-03-2019].Pag.366-375.

⁷⁷ RAGEL DE LA TORRE, Paula. Identificación y caracterización de los elementos implicados en el inicio de la síntesis de almidón en plantas. Trabajo para optar al grado de doctor [en línea]. España: Universidad de Sevilla por la Licenciada, s.f. 276 p. Disponible en: <https://idus.us.es/xmlui/bitstream/handle/11441/55115/2012ragelident.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

Figura 9. Estructura química de la amilasa y la amilopectina, principales componentes del almidón.



Fuente : AMAYA Jorge. Estudio de la dosificación del almidón extraído del banano en un polímero de tipo termoplástico. [En línea]. Revista Colombiana de Química, vol. 48, núm. 1, 2019.

Estos gránulos presentan propiedades hidrófilas gracias a los enlaces hidrogeno formados por los grupos hidroxilo. Debido a su hidrofiliidad, la interacción interna y la morfología del almidón cambiarán fácilmente por las moléculas de agua y, por lo tanto, su temperatura de transición vítrea (T_g), la dimensión y las propiedades mecánicas dependerán del contenido de agua. Por otro lado, la hidrofiliidad del almidón se puede utilizar para mejorar la velocidad de degradación de algunos polímeros hidrófobos.⁷⁸

Es un biopolímero económico que se obtiene de recursos renovables además ser biodegradable en muchos ambientes⁷⁹ por lo que muchas investigaciones se han enfocado en usarlo para formas películas poliméricas al mezclarlo con otros biopolímeros. Las mezclas de P3HB con almidón pueden ser preparadas mediante dos técnicas: La primera es por medio de Solvent Casting y la segunda técnica es por moldeo por compresión o inyección. Gracias a la investigación que llevo a cabo Zhang y sus colaboradores en la que se mezcló P3HB y acetato de almidón (SA) en concentraciones de 40 y 60 wt% se pudo concluir por medio de una prueba FTIR y SEM que la interacción específica

⁷⁸ CHOI Eui Jun., KIM Choing., PARK Kimju.: Synthesis and characterization of starch-g-polycaprolactone copolymer. [en línea]. Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology 1999 [Consultado 8-03-2019]. Disponible en : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma981453>

⁷⁹ ZHAI, Maolin; ZHAO, Long; et al. Study on antibacterial starch/chitosan blend film formed under the action of irradiation. Carbohydrate Polymers [en línea]. 2004. Vol.57, pp. 83-88. Consultado 30-03-19. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861704000918>

entre los polímeros es casi inexistente además de que la dispersión de SA en la matriz era mala, lo que se traduce en que una mezcla inmiscible⁸⁰.

Generalmente cuando una mezcla de polímeros son inmiscibles se forman dos fases: una que se comporta como fase matriz y la otra como fase dispersa, es decir una fase va mecánicamente dispersa dentro de la otra. Esta morfología de separación de fases afecta ampliamente las propiedades fisicoquímicas de la mezcla y compromete la calidad del producto.⁸¹

Según los autores T.Bourtoom y M. Chinnan al mezclar el almidón con quitosano las propiedades como la resistencia a la tracción (TS), el alargamiento en la rotura (E), y la solubilidad de la película (FS) aumentaron aunque mientras que la permeabilidad al vapor de agua (WVP) disminuyó además de mostrar un color más claro mejorando el aspecto físico, siendo afectadas estas propiedades por las proporciones de cada polímero en la matriz final.

Los films formados por almidón presentan aplicaciones prometedoras en el envasado de alimentos gracias a entre varias características que presenta una baja permeabilidad al oxígeno lo cual lo hace apto para proteger a los alimentos de la oxidación durante la conservación, estas películas presenta un gran problema debido a que son frágiles y quebradizos además de ser susceptibles al envejecimiento por procesos de retrogradación⁸² por lo cual investigadores M. Vieira y colaboradores buscaron incorporar plastificantes de base natural como el glicerol en la formula logrando concluir que las propiedades mecánicas mejoran al evidenciar que la flexibilidad y la resistencia de los films comparadas con otros sin plastificantes aumentaban⁸³, al

⁸⁰ZHANG, Lianlai; DENG, Xianmo; ZHAO, Shujie; et al. Biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and starch acetate. *Polymer International*, [En línea]. [Consultado 04-03-2019]. vol. 44. 1997 p. 104. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291097-0126%28199709%2944%3A1%3C104%3A%3AAID-PI812%3E3.0.CO%3B2-%23>

⁸¹ GONZÁLEZ, Liliana. Mezclas multicomponentes de poliolefinas/ps sin compatibilizar: reología, procesamiento y caracterización morfológica y mecánica. Trabajo de grado presentado para optar al título de Magister en Ingeniería. [en línea]. Medellín: Universidad EAFIT, 2012. 98 p. Disponible en: https://repository.eafit.edu.co/bitstream/handle/10784/208/Liliana_GonzalezGomez_2012.pdf;jsessionid=270C51D856C17F3E555757E44A621854?sequence=1

⁸² PERIS, Raquel; COLÁS, María; BOIX, Amparo. Propiedades mecánicas de films de almidón obtenidos por moldeo por compresión. efecto de los plastificantes. [en línea]. [consultado 10-03-2019]. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/57702/TM%20Raquel%20Requena.pdf?sequence=1>

⁸³ VIEIRA, Melissa GURGEI Adeodato, et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. En: EUROPEAN POLYMER JOURNAL. Mar. vol. 47, no. 3. [en línea]. 2010. [consultado 12 de marzo de 2019]. p. 254-263.

incorporar a estas películas ácidos grasos (SA,PA y OA) la resistencia mecánica disminuyo al igual que la transparencia y brillo⁸⁴.

Finalmente, en algunos trabajos lo que se ha buscado es incorporar otro tipo de polímeros de origen bacteriano como los PHA, estos últimos se han caracterizado por ser una alternativa amigable con el medioambiente aunque muy costosa, los films de PHAs son pobres frente a otros respecto a las propiedades mecánicas debido a que por ejemplo el porcentaje de elongación en el momento de la rotura (5%) es mucho menor que el del polipropileno (400%) lo que muestra las dificultades para su uso industrialmente.

2.2.2 PLA (Ácido poliláctico). El PLA es un biopolímero cuya unidad monomérica es el ácido láctico, es un polímero degradable al obtenerse de recursos renovables como maíz, celulosa, caña de azúcar y remolacha azucaradas. Cuenta con propiedades similares a algunos polímeros sintéticos como PET y PVC, por lo cual es uno de los biopolímeros con más crecimiento a nivel ya que en la actualidad lo podemos encontrar en empaques, cubiertos, botellas e impresiones en 3D. Es claro y brillante como el poliestireno (se utiliza para fabricar baterías y juguetes). Resistente a la humedad y a la grasa. Tiene características de barrera del sabor y del olor similares al plástico de polietileno tereftalato, usado para las bebidas no alcohólicas y para otros productos no alimenticios. La fuerza extensible y el módulo de elasticidad del PLA es también comparable al polietileno. Pero es más hidrofílico que el polietileno, tiene una densidad más baja. Es estable a la luz U.V., dando como resultado telas que no se decoloran.⁸⁵

Al encontrarse en materiales de un solo uso pueden desecharse fácilmente y pasar por procesos de triturado para ser incorporados en biomasa o desechos orgánicos para su degradación rápida⁸⁶. La síntesis del PLA no se realiza por polimerización directa del ácido láctico debido a que en el proceso se genera una molécula de agua que a su vez desintegra el polímero de cadena corta de bajo peso molecular⁸⁷. En consecuencia, se sintetiza por polimerización directa

⁸⁴ JIMÉNEZ, Alberto; Fabra, Maria Jose; et al. Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids.2012. FOOD HYDROCOLLOIDS. [en línea] vol. 26, no. 1, p. 302-310. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X11001834>

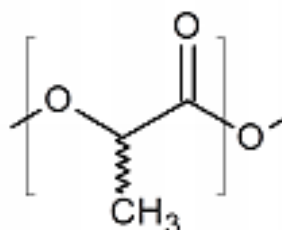
⁸⁵MOLINA, Jaime. La fuerza extensible y el módulo de elasticidad del PLA es también comparable al polietileno. Tesis para la obtención del grado de magister [en línea]. Ecuador: Escuela politécnica nacional,2016. 196 p. Disponible en: <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/13064/1/CD-6693.pdf>.

⁸⁶ ARRIETA, Marina; PARES, Francisco; et al. Pyrolysis of bioplastic waste: Obtained products from Poly (Lactic acid)(PLA). [en línea] .2012.Pág.395-399. [Consultado 28-03-2019]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/233751304_Pyrolysis_of_bioplastics_waste_Obtained_products_from_polylactic_acid_PLA. DOI: 10.6036/4673

⁸⁷KOLLER, Martin; SALERNO, Anna; et al. Modern Biotechnological Polymer Synthesis: A Review. Food Technology and Biotechnology [en línea]. 2010. Vol.48, pp 255-268. [Consultado 2-04-19]. ISSN 1330-9862. Disponible en: <https://pdfs.semanticscholar.org/8613/5e2c15abee06911dd235cdf84ac8d7252529.pdf>

por condensación del ácido láctico (2-hidroxi ácido propanoico), por condensación azeotrópica deshidratante o por polimerización de apertura del anillo de lactida.

Figura 10. Unidad repetitiva del PLA



Fuente: Arrieta Marina. Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación. Pág.85

El polímero puede ser procesado mediante formación de films, moldeo por soplado o inyección⁸⁸. La presencia de humedad es un factor determinante para el procesado, ya que altos niveles de humedad pueden disminuir el peso de la cadena⁸⁹. La temperatura de procesado por su parte depende de cada tipo de polímero, por ejemplo, para el PLA la temperatura debe ser inferior a la temperatura vítrea (Tg), que para el caso es próxima a 58°C⁹⁰. Entre las propiedades del PLA se encuentra que la elongación es de 4 %⁹¹ además es

⁸⁸ CORDOBES, Paola. Diseño de producción de Film biodegradable para el sector agrícola [en línea]. Tesis pregrado Ingeniería Química. 2017. [Fecha de consulta: 07 abril 2019]. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/91262/CORDOB%C3%89S%20-%20DISE%C3%91O%20DE%20PRODUCCI%C3%93N%20PROTOTIPO%20DE%20FILM%20BIODEGRADABLE%20PARA%20EL%20SECTOR%20AGR%C3%8DCOLA.pdf?sequence=1>

⁸⁹ CARRASCO, Felix; SANTANA, Orlando; et al. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. Polymer Degradation and Stability [en línea]. 2013.vol. 95, pp 116-125. [Consultado 10-04-19]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139100900408X>

⁹⁰ JAMSHIDIAN, Majid; TEHRANY Elmira; et al. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety [en línea], 2010. pp 552-571. [Consultado 10-04-19]. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>

⁹¹ HWANG, Sung; SHIM, Jin; et al. Poly(Lactic acid) with added α -tocopherol and resveratrol: optical, physical, thermal and mechanical properties. Polymer International SCI [en línea], 2012. Vol.61, pp 418-425. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pi.3232>

un material quebradizo y frágil para ser procesado solo en forma de films, tiene propiedades de barrera pobres⁹².

Mezclar diferentes polímeros con PLA ha resultado de mucho interés para las investigaciones ya que se puede obtener un nuevo copolímero con mejores propiedades que los polímeros constituyentes. La composición del copolímero resulta importante debido a que esta va a determinar la matriz polimérica que se obtiene, la distribución y del mismo modo las propiedades finales⁹³. Este tipo de copolímeros se puede obtener por la técnica blending.

La mezcla de P3HB/PLA ha sido estudiada desde los años 90 para encontrar mejorar las propiedades de sus componentes, desde entonces se han preparado las películas poliméricas por blending, esto consiste en diluir los dos polímeros en cloroformo, esto debido a que tanto el P3HB como el PLA son solubles en solventes orgánicos. Con esto se pudo concluir que la interacción de los polímeros es buena si se prepara por fundición a altas temperaturas, adicional a esto el biopolímero logro mejorar la cristalización de P3HB, potencializando las propiedades mecánicas, en especial en los casos que tienen un porcentaje mayor a 40 % en peso de PLA, la desventaja que presento el material es que al mezclar los polímeros se le otorga susceptibilidad a la descomposición hidrolítica⁹⁴.

Como se mencionó anteriormente, la miscibilidad de estos polímeros se ve afectada por la masa molar, la temperatura utilizada durante el proceso de mezclado y la proporción de cada biopolímero en la mezcla^{95,96}, argumentando que de estos factores el de mayor relevancia es la temperatura ya que en

⁹² BURGOS, Nubia. Desarrollo de bionanocompuestos en base a poli (ácido láctico) y plastificantes de alta compatibilidad para el envasado de alimentos: University of Alicante. Tesis doctoral [en línea]. España: Universidad de Alicante, 2013. p.36. Disponible en: https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/31986/1/tesis_nuriaburgosbolufer.pdf

⁹³ LLORENTE, Miguel; HORTA, Arturo. Técnicas de Caracterización de Polímeros. 1º ed. Madrid: UNED; 1991. 378 p. ISBN 10: 8436226100

⁹⁴ ZHANG, Lianlai; DENG, Xianmo. Miscibility, crystallization and morphology of poly(beta-hydroxybutyrate)/poly(d,l-lactide) blends. Polymer [en línea]. 1996. vol. 37, p 237. [Consultado 10-04-19]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386196810937>

⁹⁵ BARTCZAK, Zbigniew; GALESKI, Andrzej, et al. Tough blends of poly(lactide) and amorphous poly([R,S]-3-hydroxy butyrate) - Morphology and properties. European Polymer Journal [en línea]. 2013. vol. 2013, pp 3630-3641. [Consultado en 10-04-2019]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001430571300390X>

⁹⁶ HU, Yun; SATO Harumi; et al. Crystallization behavior of poly(l-lactic acid) affected by the addition of a small amount of poly(3-hydroxybutyrate). Polymer [en línea], 2008. Vol. 49, pp 4206. [Consultado 11-04-19]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386196810937>

estado fundido son totalmente miscibles, esto sustentado con la idea de que a altas temperaturas se favorece la transferencia entre las cadenas poliméricas⁹⁷.

Por lo anterior, Zhang y colaboradores estudiaron el efecto de la temperatura preparando films de PLA/P3HB a temperatura ambiente y temperaturas elevadas (60°C-200°C) logrando concluir por medio de un análisis FTIR que los films preparados a elevadas temperaturas son totalmente miscibles y los preparados a temperatura ambiente para el rango de composición estudiado (80/20 Y 60/40) mostraron miscibilidad casi nula⁹⁸.

Otros científicos como Koyama y Doi estudiaron el efecto del peso molecular del PLA en copolímeros obtenidos por técnica de fundición, encontrando que la miscibilidad es mejor para cadenas de bajo peso⁹⁹. En otro estudio, Zhang y Thomas en 2011 estudiaron esta mezcla obtenida por moldeo en disolvente (cloroformo) variando la composición 100/0, 75/25, 50/50 encontrando que para la proporción 75/25 (PLA/PHB) se logra una óptima miscibilidad y esto se refleja en que las propiedades mecánicas mejoran con respecto al PLA puro debido a los cristales en fase dispersa que se encuentran en matriz final¹⁰⁰.

Al estudiar las mezclas de PLA-P3HB se logró identificar que las propiedades mecánicas como módulo de ruptura mejoran, sin embargo, en algunos casos estas blendas presentan características muy rígidas por lo que es necesario utilizar algunas sustancias adicionales para ser modificadas, generalmente las sustancias que se utilizan para mejorar esta característica son los plastificantes debido a que van a otorgar flexibilidad a el producto final además de mejorar la movilidad de los componentes en la matriz polimérica. Marina P. Arrieta y colaboradores estudiaron las mezclas ternarias enfocadas a empaques de alimentos, se buscaron sustancias que no afectaran el aspecto físico del material como color debido a que esto afecta la manera en que los consumidores de alimentos ven el producto.

Estudiaron la incorporación de Limoneno debido a que es un terpeno económico y de fácil absorción por lo polímeros además de ser proveniente de

⁹⁷ BLÜMM E; OWEN AJ. Miscibility, crystallization and melting of poly(3-hydroxybutyrate)/ poly(l-lactide) blends. *Polymer* [en línea]. 1995. Vol.36, pp 4077-4081. [Consultado 11-04-19]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003238619590987D#!>

⁹⁸ ZHANG, Lianlai. Op. Cit., p.236.

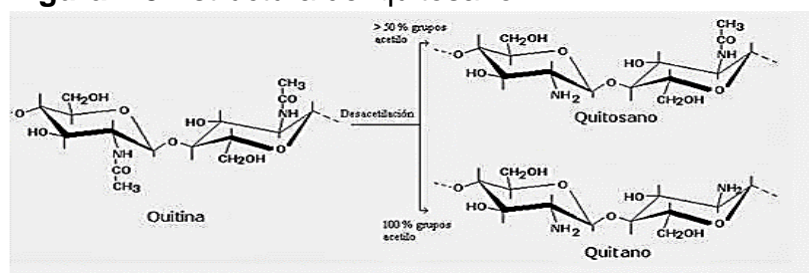
⁹⁹ KOYAMA, Naoyuki; DOI, Yoshiharu. Miscibility of binary blends of poly(R-3-hydroxybutyric acid) and poly((s)-lactic acid). *Polymer* [en línea], 1998. vol. 38, p.1590. [Consultado 13-04-19]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386196006854>

¹⁰⁰ ZHANG, Min; THOMAS Noreen. Blending Polylactic Acid with Polyhydroxybutyrate: The Effect on Thermal, Mechanical, and Biodegradation Properties. *Advances in Polymer Technology*[en línea], 2011.vol.30,p 75. [Consultado 13-04-19]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/230381413_Blending_Polylactic_Acid_with_Polyhydroxybutyrate_The_Effect_on_Thermal_Mechanical_and_Biodegradation_Properties

recursos renovables. Las blendas fueron preparadas en un Haake PolyLab mixer a 180°C en proporciones de 75 wt%-25 wt% de PLA-P3HB respectivamente, luego se procedió a agregar D-Limoneno en 15 wt%. Se evaluaron sus propiedades térmicas, físicas entre otras logrando concluir que la mezcla de ternaria mejoró su cristalización además de mostrar un aumento de la característica hidrofóbica del material. El material que se obtuvo mostro una buena transparencia y flexibilidad por lo que su uso adecuado va enfocado al envase de alimentos.¹⁰¹

2.2.3 Quitosano. La quitina es un biopolímero presente tanto en el reino animal como en el vegetal, además es el segundo polímero más abundante en la tierra después del almidón lo que lo convierte en un importante recurso renovable. De la quitina se puede obtener dos compuestos: Por un lado, está el quitano que se obtiene del desacetilado completo de la molécula de quitina y por otro lado se encuentra el quitosano es un polisacárido lineal que se obtiene por desacetilación extensiva de la quitina, está compuesto por dos tipos de unidades estructurales (N-acetil-Dglucosamina y la D-glucosamina) distribuidas de manera aleatoria a lo largo de la cadena¹⁰².

Figura 2.3 Estructura del quitosano



Fuente: PIQUERO, Javier. Preparación y caracterización mecánica de hidrogeles de quitosano para soporte de células de cartílago. PROYECTO DE FIN DE CARRERA [en línea]. España: Escuela universitaria ingeniería técnica industrial, 2010. 50 p.

¹⁰¹ ARRIETA, Marina. Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación. Tesis doctoral. [en línea]. España: universidad politécnica de valencia, 2014.345 p. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/39338/Arrieta%20-%20Films%20de%20PLA%20y%20PLA/PHB%20plastificados%20para%20su%20aplicaci%C3%B3n%20en%20envases%20de%20alimentos.%20Caract....pdf?sequence=1>

¹⁰² PIQUERO, Javier. Preparación y caracterización mecánica de hidrogeles de quitosano para soporte de células de cartílago. PROYECTO DE FIN DE CARRERA [en línea]. España: Escuela universitaria ingeniería técnica industrial, 2010. 50 p. Disponible en: <https://zaguan.unizar.es/record/5434/files/TAZ-PFC-2010-378.pdf>

El quitosano es una sustancia bastante viscosa e insoluble en agua y solventes orgánicos como el cloroformo, algunas de sus características principales es su biodegradabilidad, biocompatibilidad y no toxicidad.¹⁰³ Para extraer esta sustancia es necesaria la presencia de quitina que se encuentra en hongos *zygomycetes*, del exoesqueleto de los artrópodos, de las quetas de los anélidos y de los perisarcos de los cnidarios*.

Por sus propiedades en la actualidad se ha visto el interés en la investigación para la incorporación del quitosano en mezclas poliméricas. Ikejima por su parte adelanto una investigación con las mezclas de P3HB/Quitosano para estudiar el comportamiento de las propiedades térmicas y de cristalización. Las mezclas se realizaron usando diferentes proporciones de los polímeros, se pudo concluir por medio de DSC y FT-IR que la mezcla 50/50 wt% presento una temperatura de cristalización (T_m) inferior comparada con el P3HB puro. La insuficiencia de cristalización e inflexibilidad se atribuyó a las interacciones intermoleculares del hidrogeno con los grupos carbonilo de P3HB. Además, se pudo evidenciar que las mezclas con un porcentaje de 10 a 25 wt % de P3HB mostraban un comportamiento inferior debido a su espesor de lámina por lo que se analizó que para realizar mezclas con el quitosano era necesario trabajar en proporciones no mayores al 50% wt¹⁰⁴.

Hu estudio la biodegradación de las mezclas P3HB injertado con quitosano mediante tratamiento con ozono¹⁰⁵. Las membranas injertadas se colocaron en un medio que contenía *Alcaligenes faecalis* observando que la superficie con quitosano era más hidrofilia además de mostrar reducción de la tasa de biodegradación. Gracias a los análisis físico químicos que se realizaron a la muestra se indicó que el copolímero y el quitosano son miscibles en todas las proporciones. Finalmente se pudo concluir que con el aumento del porcentaje de quitosano se aumentó la rugosidad del material debido al tamaño de poro.

2.2.4 CNC (Celulosa nanocrystalina). En el transcurso del tiempo los materiales de origen natural han sido de gran interés para usarlos en diferentes aplicaciones; uno de ellos es la celulosa debido a que se encuentra ampliamente en la naturaleza y presenta un gran interés en la industria debido a sus múltiples usos y por sus buenas propiedades como alta resistencia, área

¹⁰³ BERGHOFF Carla. Desarrollo Y Caracterización De Matrices Compuestas Quitosano/Polímero Sintético Para Regeneración De Tejido Óseo [en línea]. Tesis doctoral Universidad Nacional de la Plata .2011. [Consultado 18-05-2019]. Disponible en:

http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2769/Documento_completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y

¹⁰⁴ RAMACHANDRAN, Hema; KANNUSAMY, Shantini. Blends of polyhydroxyalkanoates (PHAs). En: Polyhydroxyalkanoate (PHA) based Blends, Composites and Nanocomposites [en línea]. London: Editorial Royal Society of chemistry, 2015. p 66-95. ISBN 978-1-78262-231-4

¹⁰⁵ HU. Op.cit. p.4207

de superficie, mejora de propiedades ópticas y su alto grado de biodegradabilidad lo que lo hace un material muy favorable.¹⁰⁶

Varias investigaciones que se han llevado a cabo para estudiar la mezcla de celulosa nanocristalina (CNC) con P3HB demuestran que las propiedades fisicoquímicas (solubilidad, rigidez entre otras) de la mezcla van a variar dependiendo la forma de obtención de la CNC. García. D llevo a cabo un estudio de la mezcla P3HB-CNC, donde la CNC es obtenido a partir de pino, se observó que presentaba un refuerzo en términos de cristalinidad y resistencia térmica; este es un factor de gran importancia ya que la influencia de la interfaz matriz-refuerzo y la compatibilidad es de Importancia primordial para el rendimiento resultante del compuesto materiales.

Para esta investigación García vario las concentraciones de CNC en 3%, 5% y 7% peso, estas son bajas debido a que, si bien la celulosa nanocristalina presenta propiedades atractivas para mejorar la transparencia de los empaques y ejercer una función de refuerzo en termoplásticos, se debe tener cuidado con la cantidad de nanopartículas que se agrega en la matriz ya que de esta depende la capacidad de dispersión en otro material. El principal problema a superar con los materiales de CNC está relacionado con la poca interacción de superficie que tiene en polímeros hidrófobos debido a su alta naturaleza hidrófila.¹⁰⁷ Las respectivas mezclas se hicieron mediante el método solvent casting donde se analizó que a una incorporación del 3% wt de CNC presenta una mayor dispersión y adherencia entre el polímero; mientras que a una concentración del 5% y 7% tienden a formar agregados, lo que resulta en una pérdida de transparencia y propiedades mecánicas más pobres. También se analizó que al agregar la celulosa nanocristalina aumentaba la humedad del polímero.¹⁰⁸

Además de la investigación mencionada anteriormente, se han llevado a cabo otras con este nanocompuesto. Bhardwaj. U estudio la dispersión y migración del CNC hidrofílico en una matriz de P3HB hidrófoba, donde la nanocelulosa cristalina fue extraída de los tallos de bambú. Posteriormente, se prosiguió a la fabricación de las películas de P3HB/CNC mediante la técnica de intercambio por solventes para proporcionar una mejora en la dispersión de las

¹⁰⁶ DHAR, Prodyut; Bhardwaj, Umesh; et al. Poly (3-hydroxybutyrate)/cellulose nanocrystal films for food packaging applications: Barrier and migration studies. En: POLYMER ENGINEERING & SCIENCE. Junio 2015. vol. 55, no. 10, p. 2388-2395

¹⁰⁷ ARIAS, Andrea; HEUZEY, Marie Claude; HUNEAULT, Michael, et al. Enhanced dispersion of cellulose nanocrystals in melt-processed polylactide-based nanocomposites. En: Cellulose. JUNIO 2015. Vol. 22. No.1; p. 483–498. ISSN 0969-0239

¹⁰⁸ GARCIA, Daniel; MARTINEZ, Juan; et al. Reinforcing capability of cellulose nanocrystals obtained from pine cones in a biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ϵ -caprolactona) (PHB/PCL) thermoplastic blend. EUROPEAN POLYMER JOURNAL [en línea]. vol. 104, p. 10-18. [Consultado 15-04-19]. Disponible en : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305718300107>

nanopartículas en la matriz del polímero, esto con el fin de que no se genere una modificación en ninguna propiedad del P3HB¹⁰⁹.

Como se mencionó anteriormente, para la fusión de los materiales Bhardwaj. U llevó a cabo un intercambio en disolventes, por lo cual se dispersó CNC en cloroformo seguido de agua y acetona de una forma secuencial para lograr el intercambio de solventes. Luego se llevó a centrifugación el cloroformo a 10000 rpm. Luego de tener la solución de CNC lo más homogénea posible, se mezcló con la solución de P3HB a altas temperaturas durante 20 min. Al tener la mezcla de los dos materiales fusionada, la muestra fue llevada a cajas Petri donde se dejaron secar en secadores en campana para humos a una temperatura de 50°C durante aproximadamente 2 días para secar completamente los disolventes. Al tener la muestra ya hecha se realizó la respectiva caracterización del material para ver el comportamiento de las propiedades térmicas y mecánicas. Para estas pruebas se usó concentraciones de CNC de 1% 2% 3% y 5%. Según la caracterización de la prueba de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se observó que disminuyó la cristalinidad, lo cual permite que las películas presenten un comportamiento con mayor flexibilidad y transparencia.¹¹⁰

Otros estudios se enfocaron en incorporar CNC a otros biopolímeros. Fortunati con colaboradores en el año 2014 realizaron el proceso para la síntesis de cristales de celulosa, posterior a eso mediante la técnica de colado mezclaron PLA con el nanocompuesto a temperatura ambiente y estudiaron los efectos físicos y químicos en la matriz polimérica. También se vio la necesidad de evaluar los efectos al realizar mezclas ternarias incorporando nanopartículas de plata a la matriz CNC-P3HB. Las conclusiones que se obtuvieron de la investigación fue que la incorporación del CNC en pequeñas cantidades puede mejorar las propiedades de barrera, a pesar de esto mediante los análisis de superficie se evidencio que la miscibilidad de los biopolímeros no era buena y que al incorporar nanocompuesto de Ag se mejorar esta característica, además el Ag ejerce una mejora de la actividad microbiana del material y reduce los tiempos de degradación. Las aplicaciones más prometedoras del material son la industrial para el empaqueo de alimentos frescos.¹¹¹

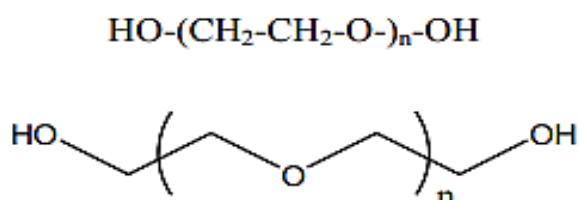
¹⁰⁹ DHAR. Op. Cit., p.2389.

¹¹⁰ DHAR. Op. Cit., p.2391.

¹¹¹ FORTUNATI, Elena; BLOISE, Nora; et al. Nano-Biocomposites films with modified cellulose nanocrystals and synthesized silver nanoparticles. Carbohydrate polymers [en línea], 2014. vol. 101, p. 1122-1133. [Consultado 15-0419]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171301076X>

2.2.5 PEG (Polietilenglicol). El polietilenglicol es un poli éter que se forma por la condensación de polímeros de óxido de etileno y agua. Su fórmula estructural consiste en $C_{2n+2}H_{4n+6}O_{n+2}$ con peso molecular $(44n + 62)$ donde n es el grado de polimerización. Tiene muchas aplicaciones en diferentes industrias como la medicina o manufacturera¹¹²

Figura 11. Formula estructural del PEG



Fuente: MORALES Jaime. Estudio termodinámico de sistemas ternarios sal + PEG 4000 + agua a las temperaturas de 288.15, 298.15 y 308.15 K. Doctorado de Ingeniería de minerales.[en línea]. Chile. Universidad de Antofagasta. 2011. p. 28

Es un polímero sintético biodegradable muy soluble en agua (hidrofílico) y disolventes orgánicos, no tóxico, no inflamable, de fácil manipulación. Su punto de fusión por lo general es bajo, aunque varía dependiendo el peso molecular de la estructura. En el mercado se encuentra una gran variedad de pesos moleculares, desde 300 g/mol a 10.000 g/mol que le otorgan diferentes propiedades físicas al polímero debido a la longitud de cadena, y a su vez la pureza del polímero afecta directamente la estructura molecular del mismo, por ejemplo, el PEG de alta pureza ha demostrado ser cristalino lo que se ve reflejado en el costo del mismo ya que PEG poli disperso tiene un costo mucho menor en el mercado.¹¹³

Gracias a sus propiedades plastificantes se ha despertado un interés por utilizar este material en matrices poliméricas ya que mejora la flexibilidad del material. Al mezclar el PEG con P3HB muestra mejor miscibilidad aquellos que tienen menor peso molecular, por lo general el polietilenglicol de bajo peso molecular cuenta con un punto de fusión menor (10- 50 °C), al contar con un punto de fusión menor la temperatura de procesamiento¹¹⁴ debe ser menor para evitar la pérdida por migración del plastificante.

¹¹² MORALES Jaime. Estudio termodinámico de sistemas ternarios sal + peg 4000 + agua a las temperaturas de 288.15, 298.15 y 308.15 K. Doctorado de Ingeniería de minerales.[en línea].Chile. Universidad de Antofagasta. 2011.p. 1-216

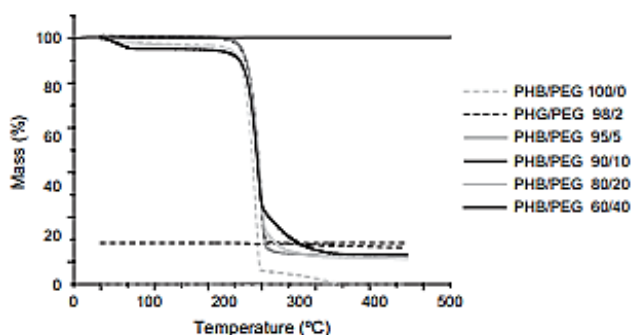
¹¹³ ARRIETA. Op.cit. p.397

¹¹⁴PAN, Pengju; ZHAO,Li ; et al. Fractionated Crystallization and Self Nucleation Behaviour of Poly(ethylene oxide) in Its Miscible Blends with Poly(3-hydroxybutyrate). 2009 Journal of Applied Polymer Science[en línea]. vol. 117, pp. 3013 – 3021. [Consultado 15-04-19].

Richard D. Ashby y colaboradores estudiaron el uso del PEG (PEG-106 a PEG-10,000) como proteína lipídica en el medio de cultivo de *Alcaligenes latus* con el fin de medir los efectos que este presentaba en la formación del PHB, logrando concluir que al agregar altas concentraciones de PEG con bajos pesos moleculares se perjudica el rendimiento y productividad del P3HB.¹¹⁵

Por otra parte, Parra y sus colegas investigaron el efecto de la adición de PEG con Mw= 300 g/mol en las propiedades mecánicas, térmicas, biodegradación y transición de vapor de agua. Las mezclas se realizaron bajo la técnica “solvent casting”, la cual consistía en disolver los polímeros por aparte en cloroformo a temperatura de 60 °C durante 10 minutos utilizando las proporciones 100/0 (P3HB puro), 98/2, 95/5, 90/10, 80/20 and 60/40 (wt%). Los resultados del TGA se muestra en la figura 11 donde se evidencia que la integración del PEG en la matriz polimérica del P3HB no tuvo efecto sobre la estabilidad térmica ya que la temperatura de degradación se mantuvo casi constante.¹¹⁶

Figura 12. Curvas de descomposición para el P3HB y mezclas de P3HB/PEG



Fuente: PARRA D, FUSAROJ. Influence of poly(ethylene glycol) on the thermal, mechanical, morphological, physical.chemical and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate), 2019

Durante la investigación Parra también observó que la temperatura de fusión y cristalización disminuyó mientras se aumentaba la cantidad del plastificante ya

¹¹⁵ ASHBY, Richard; SHI, Fengying ; et al. Use of poly(ethylene glycol) to control the end group structure and molecular weight of poly(3-hydroxybutyrate) formed by *Alcaligenes latus* DSM 1122. *Tetrahedron* [en línea]. 1997. vol. 53, no. 45, p. 15209-15223. [Consultado 15-04-19]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402097009587>.

¹¹⁶ PARRA Duclerc, FUSARO, Jennifer, et al. Influence of poly(ethylene glycol) on the thermal, mechanical, morphological, physical.chemical and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91 [en línea]. 2006 [consultado 20-03-2019]. Pág. 1954 – 1959.

que esto afecta la interacción molecular como se muestra en la tabla 2. En cuanto a las propiedades mecánicas como la elongación a la ruptura que se muestra en la tabla 3 se beneficia a medida que se aumentó la concentración del plastificante ya que para el P3HB puro se obtuvo un valor de 9% y para la mezcla 40/60 wt% se obtuvo un valor 31%.¹¹⁷ La naturaleza hidrofílica del PEG mejoró la permeabilidad del vapor de agua, mejorando los tiempos de degradación del material además de mejorar la apariencia física ya que el P3HB al conceder una apariencia transparente y flexible.

Tabla 2. Resultados de la prueba DSC para las diferentes mezclas de P3H/PEG.

Película	T_{m1} (°C)	T_c (°C)	T_{m2} (°C)	Cristalinidad %
P3HB/PEG 100/0	178.7	91.3	171.0	30.7
P3HB/PEG 98/2	175.5	79.9	169.4	32.0
P3HB/PEG 95/5	174.3	77.3	164.6	31.5
P3HB/PEG 90/10	167.0	74.2	150.1	25.0
P3HB/PEG 80/20	166.2	64.8	152.4	26.1
P3HB/PEG 60/40	173.4	72.8	159.1	29.8

Fuente: PARRA Duclerc, FUSARO, Jennifer, et al. Influence of poly(ethylene glycol) on the thermal, mechanical, morphological, physical, chemical and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91 [en línea]. 2006 [consultado 20-03-2019]. Pág. 1954 – 1959.

¹¹⁷ Ibid. p. 1955.

Tabla 3. Prueba de tensión de las mezclas P3HB/PEG.

Película	Fuerza de tensión máxima (Mpa)	Alargamiento a la Ruptura (%)
P3HB/PEG 100/0	26±3	9±3
P3HB/PEG 98/2	26±8	25±6
P3HB/PEG 95/5	11±3	25±10
P3HB/PEG 90/10	12±3	25±8
P3HB/PEG 80/20	13±8	32±8
P3HB/PEG 60/40	13±4	31±10

Fuente: PARRA Duclerc, FUSARO, Jennifer, et al. Influence of poly(ethylene glycol) on the thermal, mechanical, morphological, physical, chemical and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91 [en línea]. 2006 [consultado 20-03-2019]. Pág. 1954 – 1959.

Otras investigaciones como la que se llevó a cabo por Sara EM Catoni y colaboradores consistía en reparar mezclas por la misma técnica “solvent” con poli (3 hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) - PHBV para analizar el comportamiento mediante las técnicas de calorimetría de barrido diferencial (DSC), microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), cromatografía de exclusión de tamaño (SEC). Las mezclas de PHBV / PEG mostraron un alto grado de cristalinidad, medido por XRD con valores que oscilan entre 60 y 90% según la concentración de PEG. También se confirmó que la temperatura de fusión disminuyó al aumentar la concentración del plastificante. Con la prueba SEM se mostró que para la mezcla de 50/50 % la mezcla presentaba dos fases (heterogénea).¹¹⁸

Marina Patricia Arrieta buscó aumentar la plastificación y cristalinidad de la mezcla de P3HB y PLA, estas películas se obtuvieron mediante la fusión a 180°C y posterior compresión, la mezcla que se evaluó presentó concentraciones de 63,75 wt%, 21,25 wt% 15 wt% para PLA PHB Y PEG respectivamente. Lo que concluyeron fue que las películas mostraron mejores

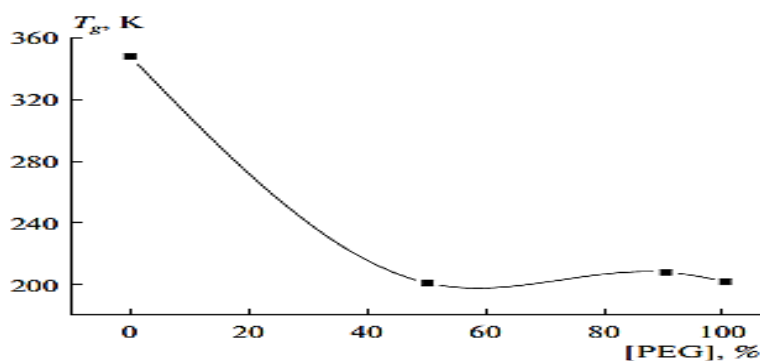
¹¹⁸ CATONI, Sara; TRINDADE, Ketlyn; et al. Influence of poly(ethylene glycol) – (PEG) on the properties of influence of poly(3-hydroxybutyrate-CO-3-hydroxyvalerate) – PHBV. *Polímeros* [en línea]. 2013. vol. 23, nro 3, p. 323. [consultado 20-04-19]. Disponible: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282013000300006

propiedades de barrera de oxígeno y menor permeabilidad de agua que aquellas películas formadas por solo dos componentes, esto debido a que un tercer componente plastificante logra incorporarse homogéneamente y otorgando nuevas propiedades al material.¹¹⁹

Rodríguez Juliana, et al, estudiaron dos materiales de P3HB/PEG 300, la diferencia entre estas fue la concentración de PEG ya que para el primer material se usó 2% y para el material 2 se usó 5%. Estas películas se formaron con la técnica Casting usando como disolvente el cloroformo a 60°C y se usó un molde de vidrio donde se dejaron las muestras para evaporar el cloroformo y obtener un medio seco. Con la prueba de DSC se pudo concluir que el PEG es totalmente miscible con el P3HB y al combinarlos represento una disminución en la cristalización del material y en la temperatura de transición vítrea y fusión, es decir que a mayor concentración de PEG mayor seria la disminución en las propiedades térmicas, esto debido a que la adición del plastificante afecta la interacción intermolecular de las cadenas. En cuanto a las propiedades físicas se ven afectadas por la disminución de la cristalización por lo que mejora la permeabilidad del agua y la flexibilidad del material.¹²⁰

En el trabajo “Formation of Complexes in Polyhydroxybutyrate–Polyethylene Glycol Mixtures” a cargo de A. A. Ol’khova y colegas, se evaluó el comportamiento de 4 materiales: PHB, PEG, PHB/50 wt%PEG, y PHB/ 90 wt% PEG.

Gráfica 4. Comportamiento de la temperatura vitrea al agregar PEG 400 al P3HB



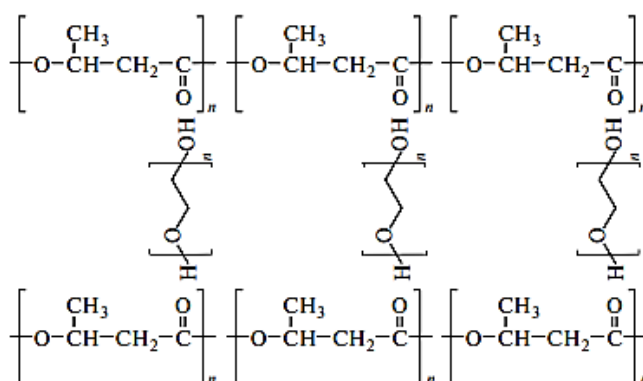
Fuente: OL’KHOV, A., et al. Formation of complexes in polyhydroxybutyrate–polyethylene glycol mixtures. En: RUSSIAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B. Abril 2015. Vol. 9, no. 6, p. 966.

¹¹⁹ ARRIETA, op. cit. p.219

¹²⁰ RODRIGUES, Juliana; PARRA, Duclerc; et al. Crystallization on films of PHB/PEG blends. Journal of thermal analysis and calorimetry [en línea]. 2005. vol. 79, nro. 2, p. 380. [Consultado 16-04-19]. Disponible en : https://www.researchgate.net/publication/226464637_Crystallization_on_films_of_PHB_PEG_blends

En la gráfica 4 se evidencia como al agregar el aditivo PEG 400 la temperatura transición vítrea decrece. Se encontró que los grupos hidroxilos del PEG logran formar enlaces de hidrogeno con algunas unidades del P3HB organizando complejos como se observa en la figura 13.¹²¹

Figura 13. Formación de enlaces de hidrogeno entre PEG y P3HB

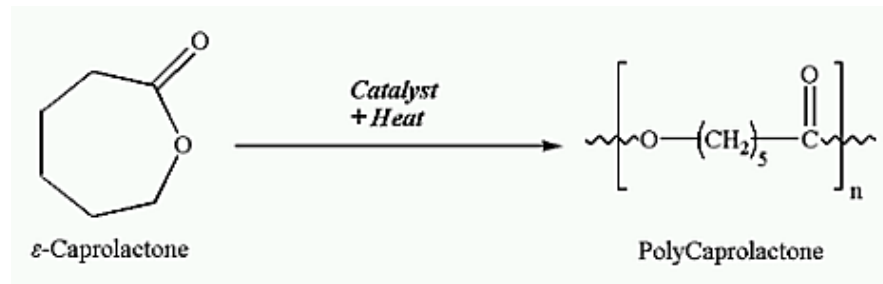


Fuente: OL'KHOV, A., et al. Formation of complexes in polyhydroxybutyrate–polyethylene glycol mixtures. En: RUSSIAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B. Abril 2015. Vol. 9, no. 6, p. 966.

2.2.6 PCL (Policaprolactona). Es un polímero sintético biodegradable. Poliéster semicristalino conformado por unidades de metileno que forman grupos éster, posee un punto de fusión bastante bajo (aproximadamente de 60 °C). Su estructura lo caracteriza por ser hidrofóbico y por ende en solventes orgánicos es bastante soluble. Tiene un tiempo de degradación bajo en comparación con otros polímeros como el PLA siendo de tan solo de 2 a 3 años.

¹²¹ OL'KHOV, A., et al. Formation of complexes in polyhydroxybutyrate–polyethylene glycol mixtures. En: RUSSIAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B. Abril 2015. Vol. 9, no. 6, p. 961.

Figura 14. Estructura del PLC



Fuente : AMAYA, Jorge. Estudio de la dosificación del almidón extraído del banano en un polímero de tipo termoplástico. Revista Colombiana de Química [en línea]. 2018. vol. 48, nro. 1, p 4. ISSN 0120-2804

Se obtiene a partir de ϵ -caprolactona mediante varias rutas: Condensación directa, Polimerización ROP con catalizador aniónico o Polimerización por coordinación e inserción empleando catalizadores organometálicos como el isopropóxido de aluminio.¹²²

El PCL a menudo es utilizado como aditivo (plastificante) y gracias a su bajo punto de fusión facilita la manipulación por moldeo para la creación de prototipos. Su viscosidad es baja a temperatura ambiente, es amorfo por lo que es blando y gomoso, sin embargo, se cristaliza fácilmente y en esta forma se puede comparar en su estructura al polietileno. Es altamente miscible en algunos polímeros como la lignina y almidón. No es tóxico y su fundición es sencilla.¹²³

Por las propiedades descritas anteriormente se vio el interés de algunos investigadores como Chee en estudiar la incorporación del biopolímero con P3HB, por medio de una prueba de viscosimetría se analizó la miscibilidad de la mezcla de P3HB con PCL. El estudio mostró la inmiscibilidad de la mezcla, esto debido a las fuerzas de repulsión existentes entre las moléculas¹²⁴. Por otro parte Antunes y Felisberti decidieron estudiar la miscibilidad de la mezcla variando la proporción de PCL entre los valores de 5 a 30 wt %, se informó que las mezclas en ninguna proporción mostraron miscibilidad, además en un análisis DSC las curvas no mostraron un cambio con el plastificante comparadas con el P3HB puro. En cuanto a las propiedades mecánicas se observó una disminución en la resistencia, pero por otra parte se vio una notoria mejoría en el alargamiento a la ruptura pasando de un valor de 18% a

¹²² LABEAGA, Aitziber. Polímeros biodegradable. Importancia y potenciales aplicaciones [en línea]. UNED, 2018. p 31. Disponible en: http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Alabeaga/Labeaga_Viteri_Aitziber_TFM.pdf

¹²³ Ibíd. p.31

¹²⁴ RAMACHANDRAN. Op Cit. pp- 81-82

87%¹²⁵. Gassner y Owen en 1994 evaluaron las propiedades físicas de la mezcla, el material fue preparado por moldeo a compresión. Los autores constataron la existencia de inmiscibilidad a nivel molecular de la mezcla en estado amorfo, aunque sustentaron que el material tenía propiedades mecánicas adecuadas para determinadas aplicaciones a nivel industrial¹²⁶

2.3 SELECCIÓN DE LOS ADITIVOS

Después de hacer la revisión bibliográfica fue necesario seleccionar los aditivos que se implementarían en la elaboración de las mezclas poliméricas. Para selección de los aditivos se empleó una matriz de criterios, ya que esta permite la comparación de las opciones con un conjunto de específico de criterios.

Para el desarrollo de la matriz se dividió en dos pasos el procedimiento como se desarrolla a continuación:

2.3.1 Desarrollo de la matriz de criterios. Establecer los criterios con que se evaluarían las opciones y el peso que cada criterio tendría dentro de la matriz:

1. Miscibilidad en el P3HB: En este aspecto se tuvo en cuenta la compatibilidad del aditivo dentro de la matriz polimérica del P3HB, debido a que es muy importante contar con una fase homogénea para que en el material final no se formen agregados.
2. Solubilidad en cloroformo: Es importante que el aditivo sea soluble en cloroformo, ya que este es el solvente que se utiliza para hacer las mezclas debido a su disponibilidad en el laboratorio y además de que es el solvente que presenta mejor solubilidad para el P3HB.
3. Se puede formar por solvent casting: Esta es la técnica que se ha venido desarrollando en el laboratorio del IBUN para la formación de las películas poliméricas ya que es económica y sencilla, por lo que es importante considerar que los aditivos se puedan moldear mediante esta técnica.
4. Precio: Se consideró que el precio de los aditivos también se debía tener en cuenta, ya que lo que se busca es seleccionar aditivos que represente una ventaja económica en la producción de material a base de P3HB.

¹²⁵ ANTUNES, Maria; FELISBERTI, Maria. Blends of poly(hydroxybutyrate) and poly(epsilon-caprolactone) obtained from melting mixture. Mezclas de poli (hidroxibutirato) y poli (epsilon-caprolactona) obtenidas de la mezcla de fusión. *Polímeros* [en línea]. 2005, vol.15, n.2, p.135. ISSN 0104-1428. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282005000200014>.

¹²⁶ GASSNER F, OWEN AJ. Physical-properties of poly(beta-hydroxybutyrate)/poly(epsilon-caprolactone) blends. *Polymers* [En línea]. 1994. Vol. 35, n.10, p.2234. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386194902585#!>

Para los criterios se implementó la tabla 4, donde se exponen los valores ponderados que puede tomar cada criterio dependiendo su importancia. El valor total de la suma del valor ponderado de todos los criterios debe dar 1.

Tabla 4. Valores de ponderación dependiendo su importancia

Valor	Importancia
0,45	Muy importante
0,325	Importante
0.225	Moderadamente importante
1	

Fuente: elaboración propia

Establecer los valores que cada criterio podía tomar para cada aditivo:

Tabla 5. Valores para la miscibilidad en el P3HB

Total	3
Parcial	2
Inmiscible	1

Fuente: elaboración propia

Tabla 6. Valores para la solubilidad del cloroformo

Total	3
Parcial	2
Insoluble	1

Fuente: elaboración propia

Tabla 7. Valores de compatibilidad con el método solvent casting

Si se puede formar por esta técnica	3
Se puede formar por esta técnica, aunque se recomiendan otras técnicas	2
No se puede formar por esta técnica	1

Fuente: elaboración propia

Tabla 8. Valores para el criterio del precio

Alto	1	200,000 en adelante COP
Medio	2	100,000-200,000 COP
Bajo	3	0-100,000 COP

Fuente: elaboración propia

Para el criterio de precio fue necesario hacer una previa cotización de los aditivos. Los precios se exponen en la siguiente tabla.

Tabla 9. Costo de aditivos por Kg y Lt

PLA	10,820/ Kg
PEG	400,000/L
CNC	22,000/Kg
Almidón	10,000/Kg
PCL	65,000/Kg
Quitosano	700,000/Kg

Fuente: Quimicos.Net. [En línea] [2017]. Disponible en internet: <https://www.quiminet.com/productos/precios.htm>

A partir de la revisión bibliográfica y en compañía del director del proyecto se establecieron los valores para los cuatro criterios correspondientes a cada aditivo y la importancia de estos. Los valores se exponen en la matriz de criterios de la tabla 10.

Tabla 10. Comparación de diferentes aspectos para cada uno de los aditivos

Aditivo (b)	PLA	Almidón	CNC	PCL	Quitosano	PEG
Criterio (a)						
Miscibilidad en el P3HB (0.45)	3	1	2	1	2	3
Solubilidad en cloroformo (0.325)	3	1	1	3	1	3
Se puede formar por solvent casting (0.325)	3	3	3	2	3	3
Precio (0.225)	3	3	3	3	1	1

Fuente: elaboración propia

Para poder realizar la comparación de criterios es necesario primero multiplicar el valor ponderado de cada uno de estos por el valor de cada aditivo, en otras palabras, se multiplica la columna a por cada fila b correspondiente. Luego se realiza un promedio ponderado sumando todos los valores obtenidos para cada aditivo y se divide en la cantidad de criterios, que para el caso es 4. Los valores que se obtuvieron se exponen la tabla 11.

Tabla 11. Comparación del ponderado de cada criterio

	PLA	Almidón	CNC	PCL	Quitosano	PEG
	1,35	0,45	0,9	0,45	0,9	1,35
	0,975	0,325	0,325	0,975	0,325	0,975
	0,975	0,975	0,975	0,65	0,975	0,975
	0,675	0,675	0,675	0,675	0,225	0,225
PROMEDIO	0,99375	0,60625	0,71875	0,6875	0,60625	0,88125

Fuente: elaboración propia

De la tabla de comparación de criterios se buscaron los puntajes más altos de promedio, estos representan los mejores aditivos debido a que en los criterios se dio mayor valor a los que presentaban mejor miscibilidad, solubilidad y menor precio. Se puede observar que los aditivos con mayor promedio son: PLA (0,99375), PEG (0,71875) y CNC (0,88125) por lo que estos aditivos fueron los escogidos para realizar las blendas.

2.4 SELECCIÓN DE CONDCIONES

La revisión del estado del arte muestra que la composición es el factor más importante, puesto de que de él depende la compatibilidad de la fase polímero-aditivo. En la matriz final es importante que el polímero se encuentre en mayor proporción relativa para que así el comportamiento del producto final este determinado por él y de esta manera se determine la disposición de los comonomeros. Por otro lado, la temperatura es una propiedad de la cual depende la miscibilidad, en este caso es importante controlarla y evaluar su efecto sobre el comportamiento de la mezcla. Los valores que tome esta variable no deben estar por encima de la temperatura de ebullición del cloroformo ni la temperatura de fusión del polímero/aditivo, para evitar la migración de los aditivos o la evaporación del disolvente.

Las variables para realizar las mezclas poliméricas se seleccionaron a partir del análisis bibliográfico: La temperatura y la concentración son las variables independientes para esta investigación, y el tiempo es una variable dependiente de la temperatura.

Para poder hacer la selección de las condiciones a las que se llevó acabo el procesado de las mezclas poliméricas, fue necesario el desarrollo de los

cuadros 8, 9 y 10, donde se condensaron los valores a los que trabajaron la concentración y temperatura en las investigaciones expuestas en la revisión bibliográfica para los aditivos PLA, PEG Y CNC, ya que estos fueron los seleccionados para hacer la matriz polimérica con P3HB.

Cuadro 8. Recopilación de datos bibliográficos para la selección de condiciones para el aditivo PLA

Autores	Concentración (wt%)	Temperatura de procesado	Técnica
Zhang, L., Xiong, C., & Deng, X.	0,20,40,60,80,100	Temperatura ambiente a temperaturas de 2000°C	Solvent Casting
Thibaut Gérard, Tatiana Budtova, Aleksander Podshiv alov, Sergei Bronnikov	0,10,20,30,40,50,60,70,80,90	165°C	En un mezclador se derriten los componentes
Koyama, N., & Doi, Y.	0,25,50,75,100 Diferentes pesos moleculares	Temperatura ambiente	Solvent Casting
Min Zhang, Noreen L. Thomas	100, 75, 50, 25, 0	Se secaron a 60°C. En un reómetro se procesó a 175°C.	Prensado

Fuente: elaboración propia

Cuadro 9. Recopilación de datos bibliográficos para la selección de condiciones para el aditivo CNC

Autores	Concentraciones (wt%)	Temperatura de procesado	Técnica
Daniel Garcia-Garciaa, Juan Lopez-Martinez, Rafael Balarta , Emma Strömbergc , Rosana Moriana	3, 5, 7	Temperatura ambiente y 50°C	Solvent Casting usando sonicador
Prodyut Dhar, Umesh Bhardwaj, Amit Kumar, Vimal Katiyar	1,2,3,5	60°C	Solvent Casting
*Fortunati, E., Rinaldi, S., Peltzer, M., Bloise, N., Visai, L., Armentano, I., Kenny, J. M.	5	Temperatura ambiente	Colada con disolventes (Solvent Casting)

Fuente: elaboración propia

Cuadro 10. Recopilación de datos bibliográficos para la selección de condiciones para el aditivo PEG

Autores	Composición	Temperatura de procesado	Técnica de
Parra, D. F., Fusaro, J., Gaboardi, F., & Rosa, D. S.	0,2,5,10,20,40	60°C	Solvent Casting
Sara E. M. Catoni, Ketlyn N. Trindade, Caio A. T. Gomes, Andréa L. S. Schneider, Ana P. T. Pezzin	0,2,5,10,20,50,80,100	80°C PHBV 25°C PEG	Solvent Casting
Marina Patricia Arrieta	15%	180°C	Fusión en mixer
Juliana A. F. R. Rodrigues, D. F. Parra and A. B. Lugao	2% y 5%	60°C	Solvent Casting

Fuente: elaboración propia

Para cada variable se asignaron niveles (valores que toma la variable), se decidió manejar 3 niveles en el caso de la concentración y 3 para la temperatura. En la siguiente tabla se muestran las variables y los niveles.

Tabla 12. Concentraciones establecidas para cada aditivo

Concentración	C1	C2	C3
Aditivo			
PLA	5%	30%	50%
PEG	5%	30%	50%
CNC	2%	4%	10%

Fuente: elaboración propia

Debido a que la mayoría de películas conformadas por el método solvent casting se realizaron a temperatura ambiente se situó el primer nivel de temperatura en 25°C. Teniendo en cuenta que en el proceso se utiliza como solvente el cloroformo es necesario referir que la temperatura de ebullición del mismo se sitúa en 61°C a 760 mm de Hg, este dato es relevante ya que durante la formación de las películas las temperaturas a las que se va a trabajar no se puede permitir la evaporación del solvente antes de tiempo, pues esto no permitiría garantizar las proporciones adecuadas de los biopolímeros y por lo tanto el segundo nivel de temperatura se ubicó a 60° C. Para el tercer nivel de temperatura se realizó un promedio entre el nivel superior e inferior, que por efectos de programación del equipo se situó en 43°C.

Para la concentración de los aditivos se tuvo en cuenta que el componente en esencia para el material compuesto era P3HB, por lo que la composición para los aditivos PLA Y PEG no supero 50 wt%. En el caso del CNC se manejaron concentraciones muchos menores debido a que este presento mejores resultados en el P3HB cuando sus proporciones se encuentran no mayores al 10 wt%, ya que este biopolímero presenta dificultades con la dispersión homogénea y la interacción de su superficie con el P3HB. Toda la selección de los niveles para las variables de concentración y temperatura estuvieron apoyadas por el director del proyecto, las decisiones estuvieron basadas en su conocimiento y la revisión bibliográfica.

3. METODOLOGIA

En este capítulo se describen los pasos que se llevaron a cabo para conformar las mezclas P3HB/ADITIVO, teniendo en cuenta las condiciones y variables mencionadas en el capítulo. Al mismo tiempo, se formula y explica el diseño experimental escogido para las mezclas, considerando siempre un duplicado de cada una de las muestras.

3.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para realizar cada una de las mezclas se implementó un diseño experimental, donde se consideraron las variables del sistema mediante matrices, para ello se tuvo en cuenta un diseño factorial que se basa en arrojar todas las posibles combinaciones entre los factores; de igual modo, este tipo de diseño se caracteriza por permitir el estudio de cada factor sobre la variable respuesta y así como la interacción entre factores sobre dicha variable. El diseño experimental se realizó en el programa Minitab y el tamaño de este depende la cantidad de variables que este maneje. Para la investigación se tuvieron en cuenta tres variables: el aditivo, la temperatura y la concentración. Para las variables se asignaron tres niveles como se presenta en la tabla 12. El diseño experimental se planteó considerando un duplicado para tener precisión con los resultados. En general, el programa arrojó 27 experimentos. A continuación se muestra la tabla 13 donde se muestra de forma resumida las 27 blendas.

Tabla 13. Diseño experimental para el análisis térmico de cada blenda a sus correspondientes condiciones

OrdenEst	Orden Corrida	TipoPt	Bloques	Temperatura	Concentración	Aditivos
1	1	1	1	25	C1	PLA
2	2	1	1	25	C1	PEG
3	3	1	1	25	C1	CNC
4	4	1	1	25	C2	PLA
5	5	1	1	25	C2	PEG
6	6	1	1	25	C2	CNC
7	7	1	1	25	C3	PLA
8	8	1	1	25	C3	PEG
9	9	1	1	25	C3	CNC
10	10	1	1	43	C1	PLA
11	11	1	1	43	C1	PEG
12	12	1	1	43	C1	CNC
13	13	1	1	43	C2	PLA
14	14	1	1	43	C2	PEG
15	15	1	1	43	C2	CNC
16	16	1	1	43	C3	PLA
17	17	1	1	43	C3	PEG
18	18	1	1	43	C3	CNC

Tabla 13. (Continuación)

OrdenEst	Orden Corrida	TipoPt	Bloques	Temperatura	Concentración	Aditivos
19	19	1	1	60	C1	PLA
20	20	1	1	60	C1	PEG
21	21	1	1	60	C1	CNC
22	22	1	1	60	C2	PLA
23	23	1	1	60	C2	PEG
24	24	1	1	60	C2	CNC
25	25	1	1	60	C3	PLA
26	26	1	1	60	C3	PEG
27	27	1	1	60	C3	CNC

Fuente: elaboración propia

3.2 TÉCNICA SOLVENT CASTING

Este tipo de técnica es bastante conocida debido a que es usada para producir bajas cantidades de algún producto en especial. Primordialmente este proceso se caracteriza por utilizar algún disolvente en el material polimérico, donde luego de tener un mezcla en estado líquido es vertida en un molde esto con el fin de evaporar el disolvente y a su vez la obtención de una película.¹²⁷

Después de plantear el tamaño del diseño experimental se prosiguió a la formación de las películas poliméricas.

Materiales

- Pipeta de 10 ml
- Pipeteador
- Espátula
- Recipientes de vidrio de 20 ml con tapa
- P3HB
- Aditivos *
- Papel aluminio
- Cajas Petri
- Viales

¹²⁷ RAMOS Andrés, MORENO, Nubia. Purification of Poly(3-hydroxybutyrate) Produced by Fatty Acid Fermentation Using Organic Polar Solvent. Chemical Engineers Transactions [en línea], 2018. Vol. 67, pp. 667-672. Disponible en: https://www.researchgate.net/profile/Daniel_Mendez4/publication/333211517_Purification_of_Poly_3-hydroxybutyrate_Produced_by_Fatty_Acid_Fermentation_Using_Organic_Polar_Solvents/links/5ce29992299bf14d95a9c013/Purification-of-Poly-3-hydroxybutyrate-Produced-by-Fatty-Acid-Fermentation-Using-Organic-Polar-Solvents.pdf

*Los aditivos que se utilizaron para esta investigación estaban en diferentes estados: PEG estado líquido, PLA estado sólido en forma esférica y CNC estado sólido en forma de polvo.

Equipos

- Sonicador Branson
- Balanza analítica
- Cámara de extracción para humos

3.2.1 Procedimiento para la formación de las blendas

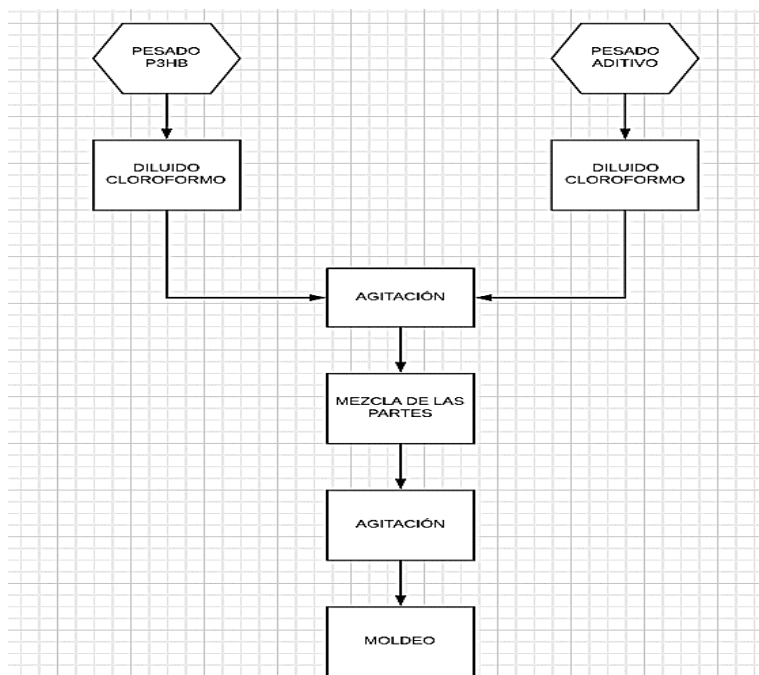
1. Pesaje del Polihidroxi-butilato y de cada uno de los aditivos.
 2. Transferir el aditivo y de P3HB pesado a recipientes de vidrio diferentes.
 3. Añadir cloroformo al polímero teniendo en cuenta que por cada gramo de P3HB se utilizan 6 ml de cloroformo. De igual forma se tiene presente para cada uno de los aditivos:
 - PLA: por 0,05g se agrega 1 ml; por 0,1g se agrega 1,2 ml. Si la cantidad de aditivo esta entre 0,05g y 1,2 gramos se multiplica la cantidad de gramos por 8 para obtener la cantidad exacta de cloroformo.
 - PEG: se agrega 1 ml; por 0,1g se agrega 1,2 ml. Si la cantidad de aditivo esta entre 0,05g y 1,2 gramos se multiplica la cantidad de gramos por 5 para obtener la cantidad exacta de cloroformo.
 - CNC: se agrega 1 ml; por 0,1g se agrega 1,2 ml. Si la cantidad de aditivo esta entre 0,05g y 1,2 gramos se multiplica la cantidad de gramos por 5 para obtener la cantidad exacta de cloroformo
- Estas cantidades de Cloroformo fueron determinadas por el laboratorio de Fermentaciones en investigaciones desarrolladas anteriormente¹²⁸.
4. Tapar los recipientes y sellar con un rectángulo de papel aluminio para evitar la evaporación del cloroformo.
 5. Llevar las soluciones al sonicador que mezclara cada una de las soluciones a 450 revoluciones por minuto. En este equipo se establece la temperatura a la que se llevara a cabo las soluciones.
 6. Al tener las soluciones homogéneas, se prosigue a mezclar cada una de las disoluciones del aditivo con el P3HB.

¹²⁸ Ibíd. p.668

7. Se lleva nuevamente esta solución al sonicador a la misma temperatura aproximadamente por 10 min, esto con el fin de que se genere una mezcla miscible y haya una interacción entre las matrices de los materiales.
8. Al tener la solución homogénea se pasan las mezclas a cajas Petri y estas se dejan en la caja de extracción por 24h para que se evapore completamente el cloroformo.
9. Pasadas las 24 h se prosigue a empacarlas en viales.
10. Este método se realiza para las 54 muestras planteadas en el diseño experimental

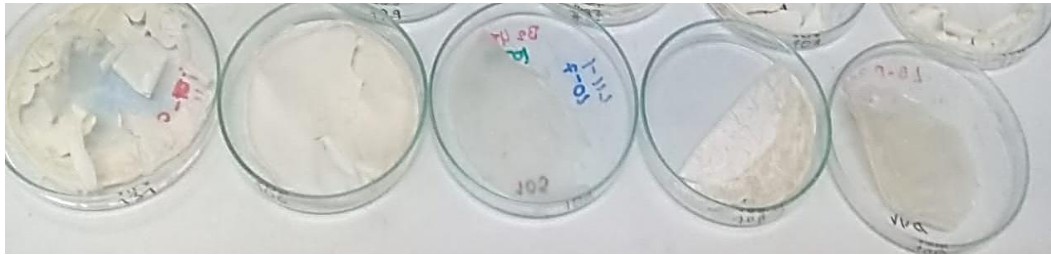
El procedimiento descrito anteriormente fue establecido por el grupo de investigación de fermentaciones para la elaboración de mezclas a partir del método solvent casting. En la figura 14 se muestra el diagrama correspondiente al procedimiento descrito anteriormente.

Figura 15. Metodología implementada para la producción de las blends poliméricas



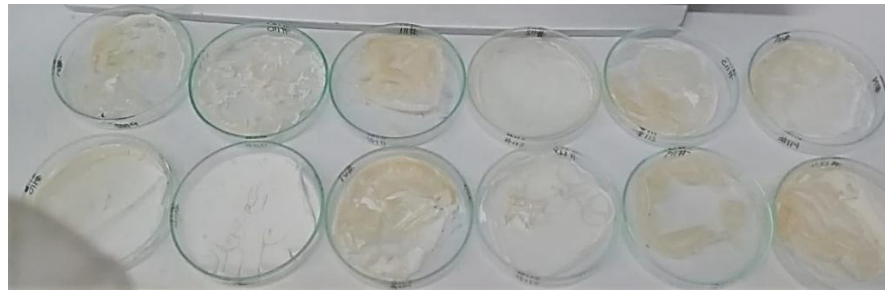
Fuente: elaboración propia

Figura 16. Mezcla P3HB/PLA a 60 °C con concentraciones de 5%, 10%, 20%,30%,40%, 50% de P3HB



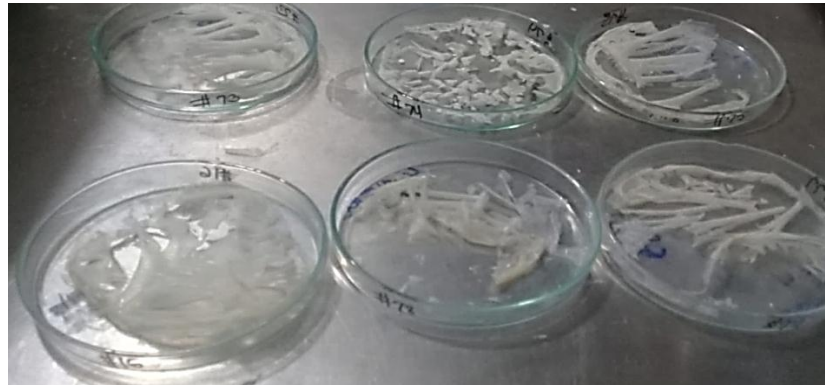
Fuente: elaboración propia

Figura 17. Mezcla P3HB/PEG 400 a 60°C con concentraciones de 5%, 10%, 20%,30%,40%, 50% de P3HB



Fuente: elaboración propia

Figura 18. Mezcla P3HB/CNC a 60°C con concentraciones de 1%, 2%, 4%,6%,8%, 10% de P3HB



Fuente: elaboración propia

Figura 19. Empacado de muestras en viales



Fuente: elaboración propia

4. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS P3HB/ ADITIVO

En este capítulo se expondrán los resultados de cada una de los ensayos realizados al material, teniendo en cuenta un diseño experimental con las mejores muestras que fueron escogidas cualitativamente; además, se llevó a cabo el respectivo análisis tanto de las pruebas mecánicas como de las térmicas; Igualmente, se hace una breve explicación tanto de la prueba de DSC y TGA para mejor comprensión de estas.

4.1 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

4.1.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Este tipo de técnica es de gran utilidad para caracterizar polímeros, esto con el fin de proporcionar un análisis cuantitativo de las propiedades finales del material. La técnica DSC permite estudiar aquellos procesos donde se presenta una variación de entalpía como calores específicos, puntos de ebullición y fusión, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden. Este tipo de prueba permite ver u observar hasta que temperatura el material alcanza su T° Vitria, T° de cristalización y $^{\circ}T$ de fusión¹²⁹.

Ahora bien, para las muestras obtenidas se le realizo este tipo de prueba con el fin de observar las transiciones térmicas, teniendo en cuenta las mejores condiciones para este. Cabe agregar que, al analizar estas transiciones térmicas del material, afectan directamente las propiedades mecánicas, esto debido a que estos puntos críticos de temperatura que presenta el polímero generalmente están relacionados a la estructura molecular del mismo.

Agregando a lo anterior, este tipo de prueba se lleva a cabo con una referencia y una muestra, donde estas se mantienen a la misma temperatura para medir la diferencia de calor, esto con el fin de determinar los cambios de estado del material. Para este caso se generó un incremento de 30°C hasta 180°C a una velocidad de 30°C/min, esto con el objetivo de borrar la huella térmica del material. Luego, se disminuyó la temperatura de 180 °C hasta -50 °C a una rapidez de -20 °C/min y en seguida se hace nuevamente un incremento de la temperatura de 200°C con una rampa de 10 °C/min. La prueba duró 50 minutos por muestra.

Materiales

- 4 a 7 mg de la mezcla polimérica.
- 2 crisoles de alúmina.
- Flujo de N₂ de 15 ml / minuto

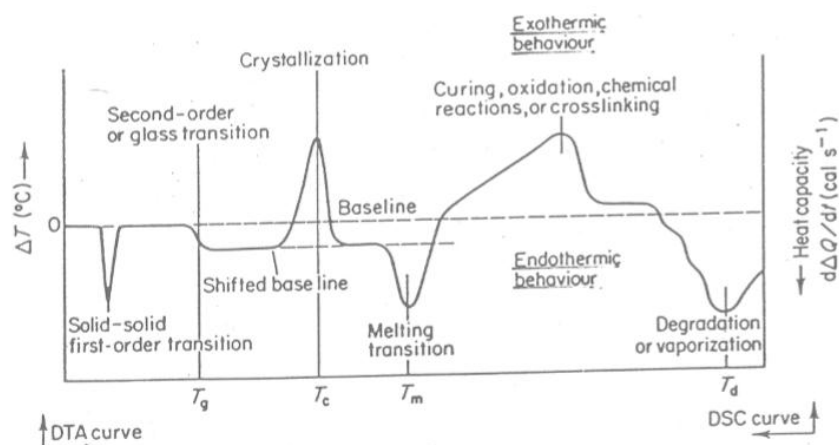
¹²⁹ SURIÑACH, Santiago; BARO, S; et al. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. [En línea] 1992. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Universidad Autónoma de Barcelona. Disponible en: <http://boletines.secv.es/upload/199231011.pdf>

Equipos

- 1 star system de Mettler Toled

4.1.1.1 Lectura de un diagrama DSC. Para la adecuada lectura de la muestra es necesario que tanto la muestra como el material de referencia presenten la misma temperatura, esto se logra mediante el controlador del equipo.

Gráfica 5. Termograma DSC para polimeros



Fuente: RABEK, Jan. Experimental methods in polymer chemistry. New York, 1980, Citado por Gugliotta. Métodos de Análisis Térmico Diferencial. p.18. Disponible en: <http://www.gp.santafe-conicet.gov.ar/cursos/a/a.07.pdf>

El área de un pico entre la curva y la línea de base es proporcional al cambio de entalpia de la muestra. Una variación de la línea de base se produce debido a un cambio de la capacidad calorífica o en la masa de la muestra. Dependiendo el comportamiento de la muestra, RABEK lo clasifica en:

1. Transiciones de primer orden se generan picos angostos. En polímeros, las transiciones físicas dan lugar a espectros con picos más anchos que las correspondientes a compuestos de bajo peso molecular.¹³⁰
2. Transiciones de segundo orden o transiciones vítreas dan lugar a cambios abruptos en la forma de la curva. La muestra absorbe más calor debido a su mayor capacidad calorífica.¹³¹
3. Las reacciones químicas tales como las de polimerización, curado, oxidación o entrecruzamiento dan lugar a picos anchos.¹³²

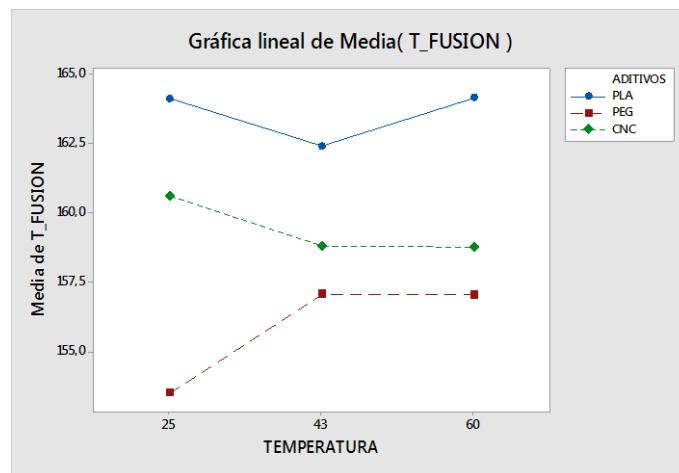
¹³⁰ RABEK, Jan. Experimental methods in polymer chemistry. New York, 1980, Citado por Gugliotta. Métodos de Análisis Térmico Diferencial. p.18. Disponible en: <http://www.gp.santafe-conicet.gov.ar/cursos/a/a.07.pdf>

¹³¹ Ibíd. p.19

¹³² Ibíd. p.19

4.1.1.2 Análisis de resultados del DSC. Con la prueba DSC se observó el punto de cristalización y punto de fusión de cada una de las mezclas presentadas anteriormente, no fue posible obtener la T° vítrea debido a la alta fracción rígida del P3HB por lo que no se visualizaba claramente este punto en la mayoría de pruebas que se realizaron¹³³, en consecuencia, no fue viable tomarlo en cuenta. Se evidencio, que el PLA es uno de los aditivos que proporciona mejores características térmicas al P3HB como se muestra en figura 6 y 7, ya que comparándolo con el CNC este no mostraba gran diferencia modificando las variables de temperatura y concentración.

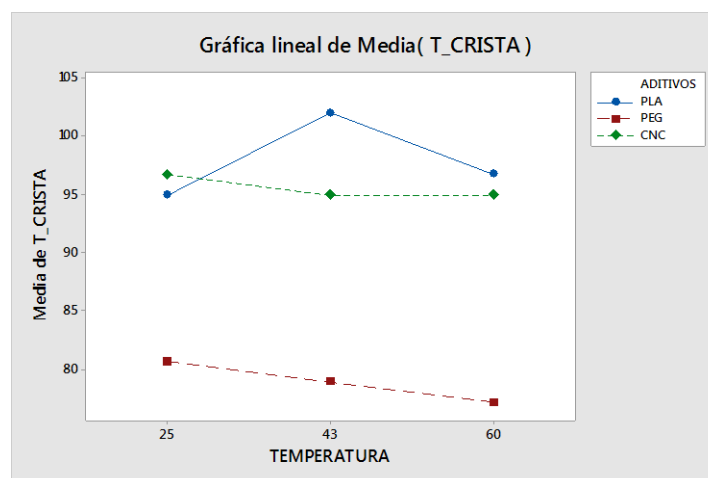
Gráfica 6. Media de la T° de fusión respecto a la temperatura y aditivos



Fuente: elaboración propia

¹³³ MENČÍK Přemysl, PRIKRYL Radek; STEHNOVA Ivana; et al. Effect of Selected Commercial Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Poly(3-hydroxybutyrate)/Poly(lactic acid)/Plasticizer Biodegradable Blends for Three-Dimensional (3D) Print. En: MATERIALS (BASEL, SWITZERLAND).[en línea], 2018.vol. 11, no. 10, p. 1893

Gráfica 7. Media de la T° de Cristalización respecto a la temperatura y aditivos



Fuente: elaboración propia

Como se observa en las gráficas presentadas anteriormente, se evidencia que la mezcla de P3HB/PLA muestra mejores puntos de transición térmica para el polímero, donde indica un crecimiento en el punto de fusión a mayores temperaturas a comparación de los otros aditivos, esto se debe a que a altas temperaturas se genera mayor miscibilidad entre las mezclas y esto ocasionado por una reacción de transesterificación entre las cadenas de los dos polímeros;¹³⁴ por otro lado, el punto de cristalización disminuye a una temperatura de mezcla de 60°C, pero manifiesta un incremento a una temperatura de mezcla de 43°C, donde la diferencia es de aproximadamente 7 °C de la T_{cc}, por lo que se considera un cambio insignificante, esto da a entender que a mayores temperaturas a comparación de la temperatura ambiente, esta mezcla presenta mayor miscibilidad, por lo que a su vez genera mejores propiedades térmicas.

Ahora bien, analizando otra mezcla como el plastificante (PEG) con P3HB muestran descendencia de la temperatura de cristalización, esto se ocasiona debido a que a elevadas T° produce mayor movimiento en las cadenas del polímero, pero a diferencia de la T_{cc}, la T_m aumentó hasta un punto y luego tomo un comportamiento lineal. Por otro lado, la nanocelulosa cristalina no genera cambios significativos en las transiciones térmicas del P3HB variando la temperaturas o concentración de la mezcla, por lo que esto es ocasionado por la poca miscibilidad que presenta dichas blendas; varios estudios han demostrado que al usar surfactante en las mezclas de P3HB/CNC mejora la compatibilidad de las matrices poliméricas de estos biopolímeros¹³⁵; teniendo

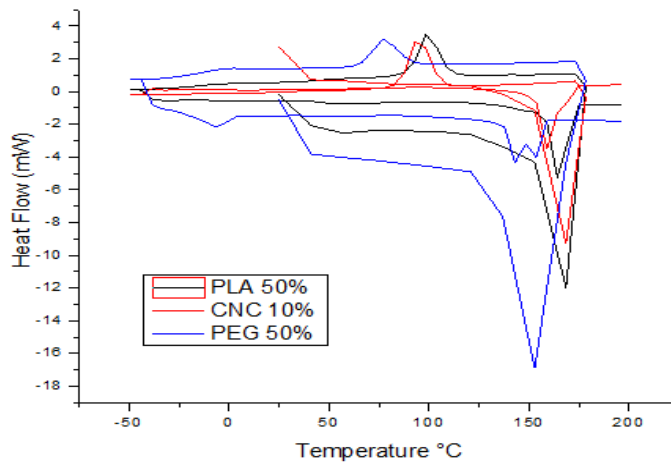
¹³⁴ ZHANG, Min. Development of Polyhydroxybutyrate Based Blends for Compostable Packaging. Tesis Doctoral[en línea].London: Loughborough University, 2010.191 p. Disponible en:

<https://pdfs.semanticscholar.org/68b1/46fb1bf56d28a1fea9c9ebf16ff120bc9205.pdf>

¹³⁵ ARRIETA. Op.cit. p. 206

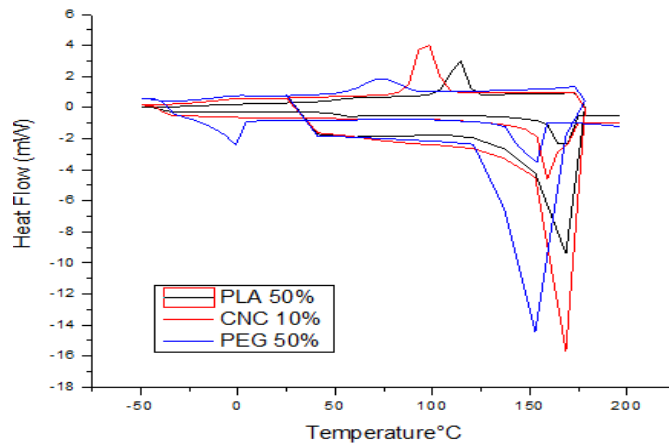
en cuenta que en este caso no se usó dicha sustancia, y se evidencia que el CNC no es compatible con el P3HB se empieza a descartar de los aditivos que puedan mejorar las propiedades de nuestro material polimérico deseado.

Gráfica 8. Termograma DSC correspondiente a concentraciones C3 de cada uno de los aditivos con T° de 25°C



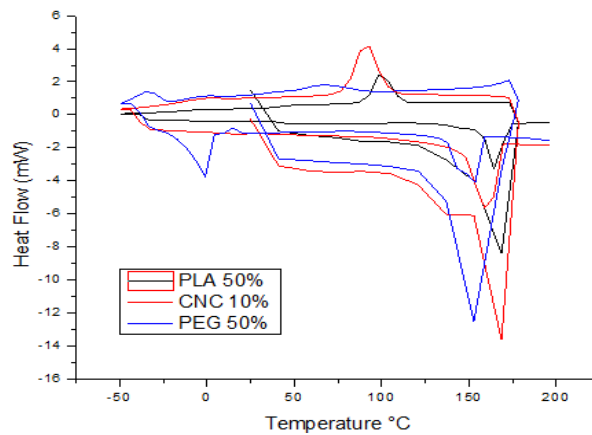
Fuente: elaboración propia

Gráfica 9. Termograma DSC correspondiente a concentraciones C3 de cada uno de los aditivos con T° de 43°C



Fuente: elaboración propia

Gráfica 10. Termograma DSC correspondiente a concentraciones C3 de cada uno de los aditivos con T° de 60°C



Fuente: elaboración propia

Ahora bien, en la gráficos 8, 9 y 10 se visualizan los picos de cristalización y fusión de cada una de las mezclas realizadas, donde la curva de cristalización presenta una transición exotérmica en frío y por otro lado, se generan dos curvas de fusión debido a una transición endotérmica; este doble pico de fusión ocurre por la formación de estructuras cristalinas con diferente ordenamiento molecular y estabildades termodinámica, es decir, se presenta una formación de cristales en arreglo aleatorio y generan movimientos libremente¹³⁶; otra causa por la que es posible la formación de dos picos de fusión es por el P3HB al ser un polímero semicristalino, presenta un separación de fases causada por la fusión/recristalización¹³⁷, donde el primer pico que se presenta indica el material cristalizado y el segundo indica la recristalización del material que se da a partir del recalentamiento.¹³⁸

A partir de este tipo de análisis, se puede hallar el grado de cristalinidad de cada de una de las mezclas, la cual permite evidenciar la fracción cristalina de la totalidad del polímero. Este se calcula con la siguiente ecuación:

¹³⁶ CESÀRO Attilio, et al. Structural and thermodynamic features of the polyhydroxybutyrate physical gels. *Macromolecular Symposia*, [en línea] 2011. Vol. 138, nro. 1, pp. 165-174

¹³⁷ BIAN Yijie, et al. Intriguing crystallization behavior and rheological properties of radical-based crosslinked biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *CrystEngComm*, [en línea], 2014. Vol. 16, nRo. 13, pp. 272-2714

¹³⁸ LAN Zhiyuan, et al. Miscibility and crystallization behaviors of poly(3-hydroxybutyrate-co-11%-4-hydroxybutyrate)/Poly(3-hydroxybutyrate-co-33%-4-hydroxybutyrate) blends. *Journal Of Applied Polymer Science*, [en línea], 2010. vol. 119, no. 6, pp. 3467-3475.

Ecuación 2: Porcentaje del Índice de Cristalinidad

$$IC = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_o \times w} * 100\%$$

Fuente: ABDELWAHAB Mohamed A., et al. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends. En: POLYMER DEGRADATION AND STABILITY. Sep.vol. 97, no. 9, p. 1822-1828

Donde:

IC: índice de cristalinidad

ΔH_m : entalpia de fusión de la muestra

ΔH_o : entalpia del PHB cristalino al 100% (146 J/g)¹³⁹

W: fracción en peso de la muestra.

Tabla 14. Resultados de la prueba DSC

Temperatura °C	Concentración	Aditivos	T _{cc} °C	T _m °C	IC %
25	C1	PLA	93,2237	169,409	66,19
25	C1	PEG	87,7562	164,178	41,491
25	C1	CNC	103,864	169,479	47,8
25	C2	PLA	93,1731	158,742	70,7
25	C2	PEG	77,105	153,465	58,391
25	C2	CNC	93,1271	158,803	40,9
25	C3	PLA	98,4607	164,096	81,55
25	C3	PEG	77,1071	142,815	56,515
25	C3	CNC	93,1092	158,844	38,3
43	C1	PLA	98,5033	164,099	50,52
43	C1	PEG	87,7919	158,833	40,972
43	C1	CNC	93,1644	158,79	49,9
43	C2	PLA	93,1437	158,808	52,83
43	C2	PEG	77,1088	153,439	68,41
43	C2	CNC	93,1572	158,775	51,8
43	C3	PLA	98,4226	164,229	32,36
43	C3	PEG	71,7274	153,512	46,423
43	C3	CNC	98,4796	158,794	44,8
60	C1	PLA	98,5703	164,055	66,06

¹³⁹ ABDELWAHAB, Mohamed, et al. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, [en línea], 2010. Vol 97, nro. 9, p. 1822-1828

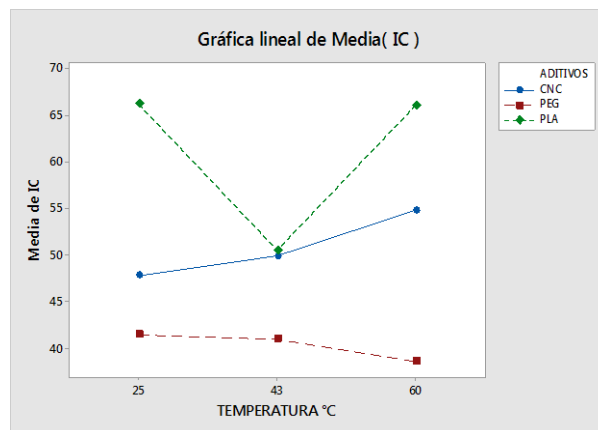
Tabla 14. Continuación

Temperatura °C	Concentración	Aditivos	T _{cc} °C	T _m °C	IC %
60	C1	PEG	87,7997	158,816	38,608
60	C1	CNC	98,5004	158,81	54,8
60	C2	PLA	93,1816	165,2	70,89
60	C2	PEG	77,1081	158,779	68,884
60	C2	CNC	93,1721	158,667	63,6
60	C3	PLA	114,45	167,3	50,41
60	C3	PEG	66,3911	153,488	60,058
60	C3	CNC	93,1487	158,749	54,7

Fuente: elaboración propia

De igual modo, el IC es un factor de gran relevancia para la caracterización del material polimérico, por ello se tiene en cuenta que este depende tanto de la concentración o masa de este, como de la pureza que presenta el material. Analizando los porcentajes de IC se demuestra que aquellos con valores altos presentan menor transparencia a aquellos con valores bajos de IC, por lo que el grado de cristalinidad afecta directamente las propiedades ópticas que presenta el polímero.¹⁴⁰ Del mismo modo, este coeficiente de cristalinidad afecta las propiedades de barrera del polímero, en este caso aquellos valores con un índice de cristalinidad mayor se considera que tendrá una mejora de la permeabilidad o permeanza del material.

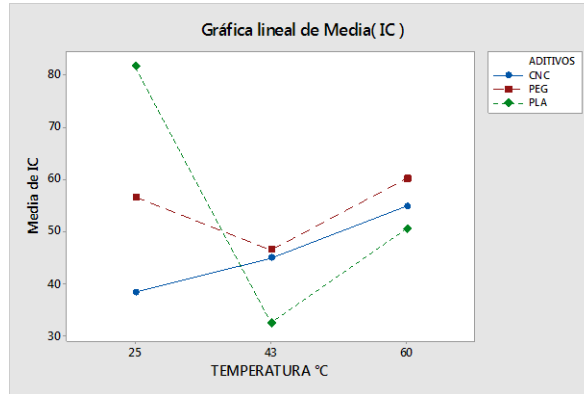
Gráfica 11. Media del IC de cada uno de los aditivos a C1 de PLA-PEG-CNC con sus respectivas temperaturas.



Fuente: elaboración propia elaborado en Matlab

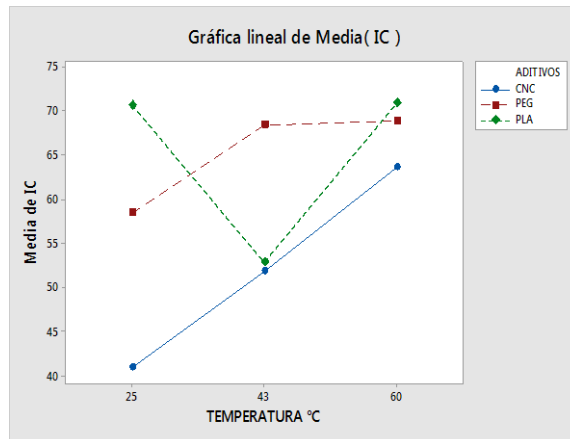
¹⁴⁰ DHAR. Op.cit p. 2393.

Gráfica 12. Media del IC de cada uno de los aditivos a C2 de PLA-PEG-CNC con sus respectivas temperaturas.



Fuente: elaboración propia elaborado en Matlab

Gráfica 13. Media del IC de cada uno de los aditivos a C3 de PLA-PEG-CNC con sus respectivas temperaturas.



Fuente: elaboración propia elaborado en Matlab

Analizando los datos de IC registrados a partir de la prueba DSC realizada, como se muestra en las figuras 11, 12 y 13, el comportamiento de las blendas de P3HB-PLA en las tres temperaturas muestra un cambio significativo puesto que se ve un pico en el que logra su mínimo IC, este comportamiento corresponde a una estructura más amorfa en la que las cadenas no permite un arreglo cristalino esto ocasionado por la temperatura, por lo que las propiedades térmicas como físicas se ven afectadas.

Ahora bien, viendo el comportamiento que presenta el P3HB con CNC, se evidencia que presenta un aumento de su IC a medida que incrementa la temperatura sin importar la concentración que este tenga y esto es causado porque a medida que incrementa la T° presenta mayor miscibilidad las mezclas y a su vez genera mayor compatibilidad sus cadenas poliméricas entre sí. A diferencia de las blendas con CNC, las de P3HB-PEG si presentan un cambio notorio dependiendo la concentración de plastificante que se le agregara a estas, donde a medida de que la cantidad de este es mayor, el IC de cristalización aumenta en casi todas las pruebas y esto es principalmente por la interacción intermacromolecular entre el polímero y el plastificante, esta interacción se explica mediante la unión de los grupos carbonilo del P3HB con los grupos OH terminales del PEG provocando una plastificación en el material final.¹⁴¹

4.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA). Este tipo de estudio consiste en comprender la capacidad de descomposición de un material polimérico, es decir, identifica un cambio físico como químico que se presenta en este¹⁴². En otras palabras, este análisis o prueba termo gravimétrica se basa en la variación másica de un material a medida que se altera la temperatura, generalmente este cambio de T° que se realiza es lineal o mejor dicho a un tasa de T° constante.

Materiales

- 15 y 20 mg de la mezcla polimérica
- Flujo de N₂ de 15 ml / minuto

Equipos

- 1 star system de Mettler Toledo

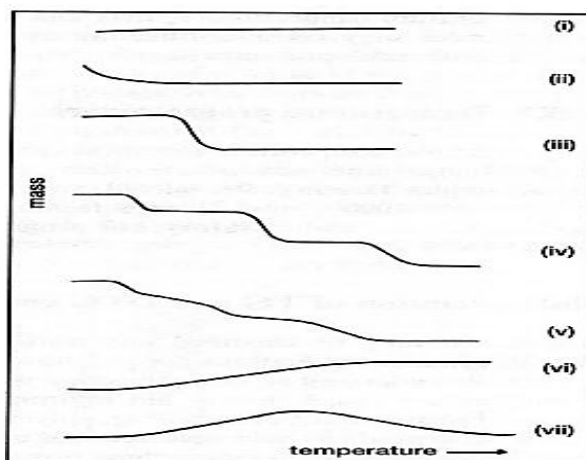
4.1.2.1 Lectura de TGA. Para la lectura de estas pruebas lo más recomendable es realizar muestras que no tengan altos contenidos de masa en consecuencia a que pueden generar que la temperatura en la probeta no sea homogénea. En consideración a que la temperatura es la variable de mayor relevancia en la muestra, esta presenta un valor menor a la temperatura del horno donde es procesada por lo que ocasiona que la toma de datos no sea rápida. A continuación, se presenta el comportamiento másico de las muestras a medida que en que varía la temperatura.¹⁴³

¹⁴¹ ASHBY. Op.cit. p. 15218

¹⁴² GRANADOS Yenny. Importancia De Los Ensayos TGA y DSC en el Estudio de las Propiedades Térmicas de Mezclas Asfálticas. Facultad Del Medio Ambiente Y Recursos Naturales. Universidad Distrital Francisco José De Caldas, [en línea]. Bogotá, 2015. p.22. Disponible en: <http://repository.udistrital.edu.co/bitstream//311349709/1/GranadosCristanchoYennyAl ejandra2015.pdf>

¹⁴³ Ibíd. P.23

Gráfica 14. Termograma TGA para polímeros



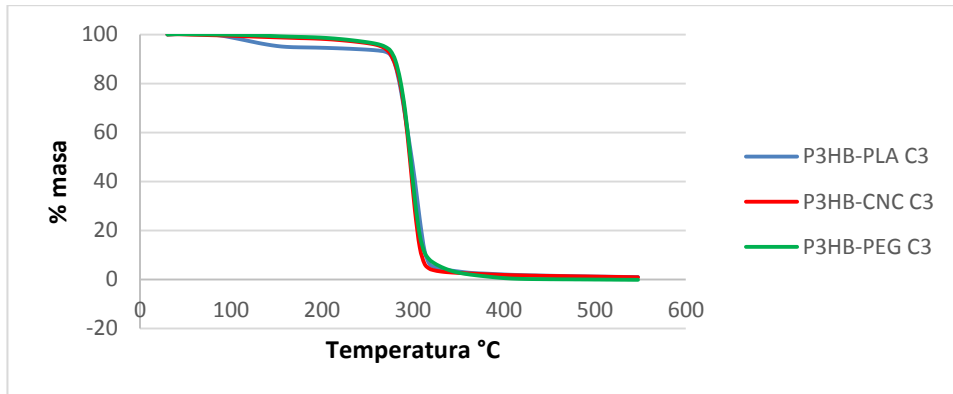
Fuente: GRANADOS Yenny. Importancia De Los Ensayos TGA y DSC en el Estudio de las Propiedades Térmicas de Mezclas Asfálticas. Facultad Del Medio Ambiente Y Recursos Naturales. Universidad Distrital Francisco José De Caldas, [en línea]. Bogotá, 2015. p.22.

En la muestra con comportamiento (I) hace referencia a que el material no presenta descomposición en el rango de su temperatura. Con (II) se de una pérdida másica inicial generada por procesos de secado. (III) muestra un comportamiento de descomposición en una etapa. (IV) Se genera descomposición del material en varias etapas ocasionando una desestabilidad del material. (V) De igual manera que la anterior se presenta descomposición multi etapa generando así desestabilidad donde se dan los picos intermedarios. (VI) se evidencia un acrecimiento másico generado por el medio en el que se realiza la muestra. (VII) El material se descompone a altas temperaturas.¹⁴⁴

4.1.2.2 Análisis de resultados TGA. Con base en la prueba TGA, se determinó la capacidad de resistencia al calor, que establece la temperatura a la que el material alcanza su degradación y la estabilidad térmica la cual permite evidenciar en qué momento se da la pérdida másica total de la muestra, en este caso de las probetas realizadas a partir de P3HB con su respectivo aditivo. Por tanto, se sometió cada muestra a temperaturas en un rango de 30 °C hasta 547,333 °C, donde se fue variando con una velocidad de 5,333 °C/min. La prueba duro 1h 40 minutos por muestra.

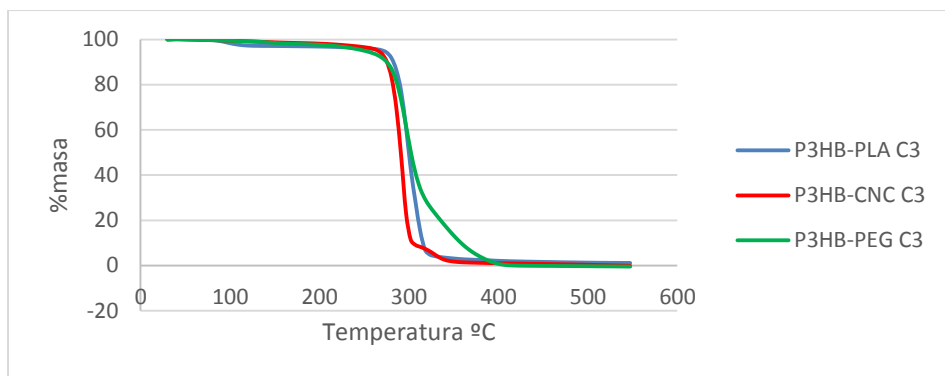
¹⁴⁴ Ibid. P.23

Gráfica 15. Resultados de la prueba TGA para las mezclas de P3HB con PLA-PEG-CNC a 60°C a concentraciones c3.



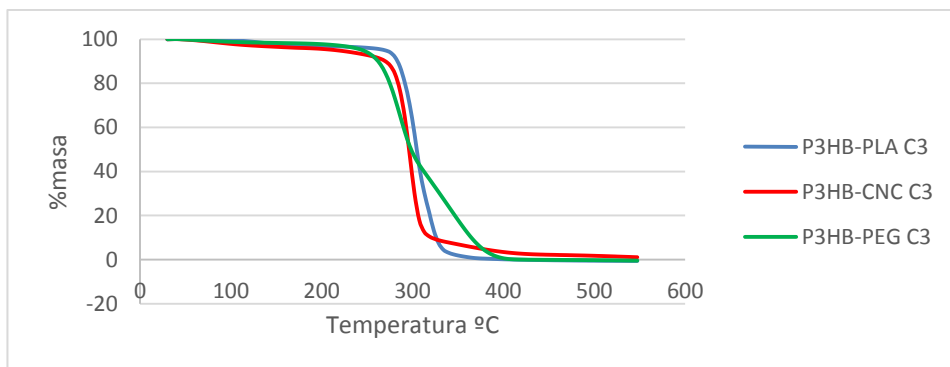
Fuente: elaboración propia

Gráfica 16. Resultados de la prueba TGA para las mezclas de P3HB con PLA-PEG-CNC a 43 °C a concentraciones C3.



Fuente: elaboración propia

Gráfica 17. Resultados de la prueba TGA para las mezclas de P3HB con PLA-PEG-CNC a 25°C a concentraciones C3.



Fuente: elaboración propia

Como se indica en las figuras 15, 16 y 17 mostrados anteriormente, se observa que presenta una variación significativa a medida que se altera la concentración de los aditivos. Sin embargo, analizando los datos obtenidos de todas las muestras se encontró que su temperatura de degradación se encuentra en un rango de 286 °C a 302 °C de todas las probetas las que se realizó la prueba, por tanto, a temperaturas menores a 286 °C se podría decir que el material se mantiene intacto, en otras palabras, no presenta deformación alguna. No obstante, la mezcla con más favorabilidad a la resistencia al calor fue P3HB-PLA con concentración 50/50 esto debido a que el PLA se caracteriza por ser un biopolímero con alto grado de cristalinidad y resistencia al calor; por el contrario, a bajas concentraciones de PLA no mostro resultados tan favorables.

Del mismo modo, el CNC mostro comportamientos similares a las blendas realizadas con PLA, alcanzando temperaturas de 296,67 °C donde se evidencio un comportamiento medianamente lineal, ya que las mezclas realizadas a T° de 25°C y 60°C mostro una T° de degradación del valor mencionado anteriormente, mientras que a T° de 43°C a concentraciones de P3HB-CNC a 96/4 y 90/10 respectivamente, genero una disminución en su resistencia calorífica, por lo que puede ser ocasionado por la baja relación entre las nano fibras del CNC y el P3HB, incluyendo también que a concentraciones mayores al 5% de CNC, la interacción entre los polímeros puede ser sinérgica o que se presente agregados aislados de CNC en la matriz de P3HB.¹⁴⁵

De igual manera, se detalló las mezclas con el plastificante, donde esta fue la que presento resultado más variables entre los 3 aditivos usados, esto ocasionado a que a diferencia de las mezclas con PLA y CNC que generaba una pérdida de peso en un solo paso que era visible en las gráficas, las blendas con el PEG 400 presentaba una pérdida de peso en dos etapas, donde la primera de ella es la degradación de volátiles es decir se empieza a degradar el plastificante debido a que estos se caracterizan por ser componente que tienden a pasar a su fase vapor, mientras que la segunda etapa se presenta la degradación del P3HB. A continuación, la tabla 15 muestra la T° de descomposición de cada blenda realizada.

¹⁴⁵ DHAR, Prodyut; KUM, Sai; et al. Thermal Degradation Kinetics of Poly (hidroxibutirate)/Cellulose Nanocrystals based Nanobiocomposite. Journal of biofertilizers & biopesticides.2014. vol. 5, no. 1,p 4. Disponible en : <https://www.longdom.org/open-access/thermal-degradation-kinetics-of-poly-hydroxybutyratecellulose-nanocrystals-based-nanobiocomposite-2157-7544.1000134.pdf>

Tabla 15. Resultados de la prueba TGA

	C1	C2	C3
P3HB-PLA 25 °C	286,00	286,00	302,00
P3HB-PLA 43 °C	291,00	286,00	296,67
P3HB-PLA 60 °C	291,00	286,00	302,00
P3HB-PEG 25 °C	296,67	296,67	286,00
P3HB-PEG 43 °C	296,67	296,67	286,00
P3HB-PEG 60 °C	296,67	296,67	286,00
P3HB-CNC 25°C	296,67	296,67	296,67
P3HB-CNC 43°C	296,67	291,33	291,33
P3HB-CNC 60 °C	296,67	296,67	296,67

Fuente: elaboración propia

4.1.3 Análisis térmico de blendas ternarias. Mediante los resultados obtenidos de las pruebas térmicas de las mezclas binarias con el polímero de interés, se logró observar como cada uno de los aditivos tenía un efecto en las propiedades del P3HB. En consecuencia, con los datos obtenidos se planteó realizar mezclas ternarias donde se agregarán dos aditivos en la mezcla con P3HB. Según revisiones bibliográficas fue posible ver como al mezclar P3HB-PLA a altas concentraciones de aditivo la miscibilidad entre estos no era tan buena, por lo que al agregar la plastificante mejora la movilidad de las cadenas del PLA lo cual permite mayor movilidad de las cadenas del PLA mejorando la miscibilidad de este.

Además de las mezclas de P3HB/PLA/PEG, se han implementado de mezclas de P3HB/PLA/CNC donde a partir del CNC se veía un incremento en la estabilidad térmica, propiedades de resistencia y de barrera del P3HB; además al agregar el CNC en la matriz de estos dos biopolímeros se registró una mejora significativa en la cristalización del P3HB como del PLA; sin embargo por la baja compatibilidad al ser un material hidrofílico lo recomendable es agregar en bajas proporciones.¹⁴⁶

También se han llevado a cabo mezclas del polímero con PEG y CNC, donde el plastificante al ser un aditivo de refuerzo permite la compatibilidad logrando que el CNC presente mayor afinación con el P3HB. Asimismo, la hidrofiliidad de los materiales es de gran relevancia para la miscibilidad entre ellos, por lo que al mezclar el PEG y el CNC que son materiales hidrofílicos mejora la humectabilidad del material esto ocasionado por la interacción que presentan los enlaces de hidrogeno de los aditivos; adicional a esto, la homogeneidad y el área superficial presenta mejores resultados.¹⁴⁷

¹⁴⁶ ARRIETA. Op. cit. p.189

¹⁴⁷ HOU-YONG Yu; WHANG; CHUANG. Cellulose nanocrystals/polyethylene glycol as bifunctional reinforcing/compatibilizing agents in poly(lactic acid) nanofibers for controlling long-term in vitro drug release Crossmark. 2017. Celulosa 2017 v.24 no.10 pp. 4461-4477. ISSN. 0969-0239

De acuerdo a lo anterior se evidencia que es posible realizar mezclas ternarias, por lo que se planteó elaborar mezclas de P3HB/PLA/PEG, P3HB/PLA/CNC y P3HB/PEG/CNC. Para establecer las concentraciones de cada uno de los componentes de la mezcla fue necesario revisar aquellas mezclas que proporcionaron buenos resultados de TGA y DSC. Para las mezclas de P3HB/CNC se obtuvieron buenos resultados de temperatura de degradación del material a concentraciones del 10% del aditivo y 2% para la temperatura de cristalización y fusión. Las blendas de P3HB/PLA se evidenciaron buenos resultados a concentraciones por debajo del 50% ya que a concentraciones altas se dificultaba la miscibilidad entre las matrices de los materiales; de igual manera sucedió con el PEG, a concentraciones menores al 50% demostró tener valores más altos de T° de degradación y a concentraciones de 30% manifestó tener IC altos. En la siguiente tabla se establecen los % de concentración de cada una de las mezclas:

Partiendo de los resultados suministrados en la sección 4.1.1.2 y 4.1.2.2 se consideró hacer mezclas entre dos aditivos con el polímero de interés, teniendo en cuenta los aspectos y datos que podrían mejorar las características del material; por lo que se plantearon las siguientes mezclas

Tabla 16. Mezclas ternarias establecidas

Blendas	Concentración %
P3HB/PEG/PLA	50/15/35
P3HB/PEG/PLA	70/25/5
P3HB/PEG/PLA	70/5/25
P3HB/PEG/PLA	50/35/15
P3HB/PLA/CNC	50/48/2
P3HB/PLA/CNC	70/28/2
P3HB/PEG/CNC	50/40/10
P3HB/PEG/CNC	70/28/2
P3HB/PEG/CNC	50/48/2

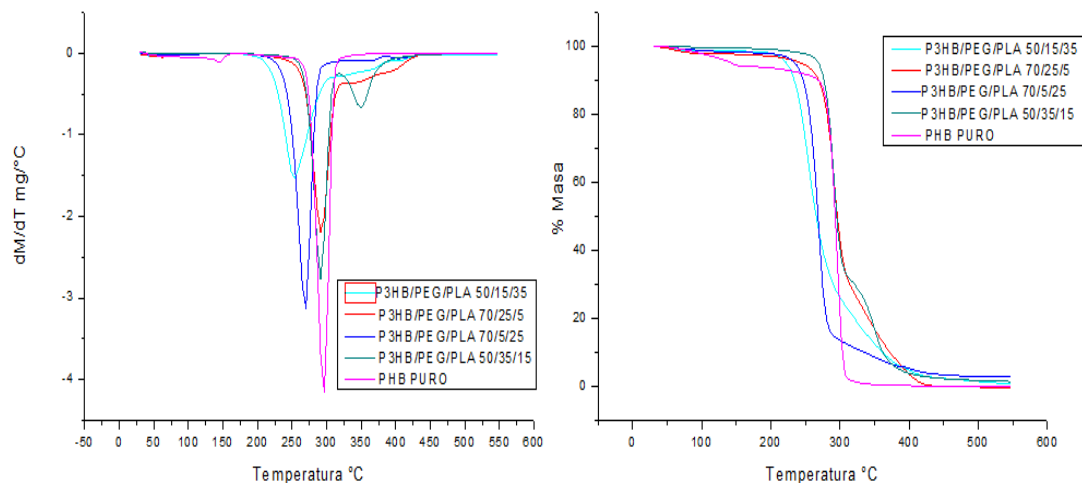
Fuente: elaboración propia

Dichas mezclas se prepararon a una temperatura de 60°C en el sonicador, esto debido a que presentan mayor homogeneidad las mezclas; de igual manera que las anteriores se realizaron considerando que las concentraciones de cada una de ellas dieran una totalidad de cinco gramos; después de tener las películas, se les hizo el análisis termo gravimétrico como el análisis diferencial de barrido, para ver si optimizaba la T° de degradación, fusión y cristalización.

Según el estudio a partir de la prueba TGA y comparando con las mezclas binarias con las ternarias, se observa que, al realizar blendas con tres componentes, las temperaturas de degradación disminuyen notoriamente.

Además, se observa que el comportamiento que presentan las mezclas entre los 3 aditivos es bastante variable a las propiedades térmicas que cada aditivo suministra al material de interés. Como se observa en la gráfica 18 se muestra el comportamiento del P3HB con los aditivos PEG y PLA evidencian resultados satisfactorios, donde a menor cantidad de plastificante, la mezcla presentaba mejor comportamiento, se observó una descomposición en un solo paso, mientras que aquellas con mayor cantidad presenta 2 etapas donde como en las anteriores se presenta la descomposición del material volátil; por otra parte, aquellas que presentan mayor concentración de PEG que de PLA, su temperatura de degradación inicial disminuye.

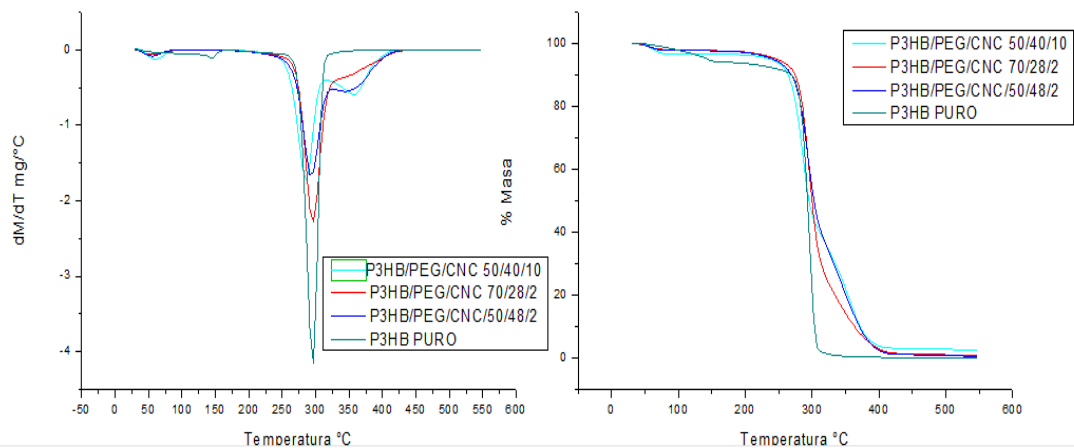
Gráfica 18. Comportamiento de degradación del P3HB con los aditivos PEG/PLA



Fuente: elaboración propia

Así mismo, aquellas mezclas que se realizaron con los aditivos PEG 400 y CNC, genero mayor estabilidad térmica a aquellas que tenían menor proporción de CNC y mayor cantidad de plastificante; de igual manera, al presentar altas concentraciones de plastificante y de CNC como se evidencia en la gráfica 19 en la mezcla P3HB/PEG/CNC 50/40/10, el comportamiento de la mezcla tiende a ser de 2 pasos la cual es bastante notorio comparándolo con el resto de los datos, mientras que a menor concentración de CNC la degradación del material tiende a aumentar y a su vez, representada por un comportamiento de aproximadamente un solo paso.

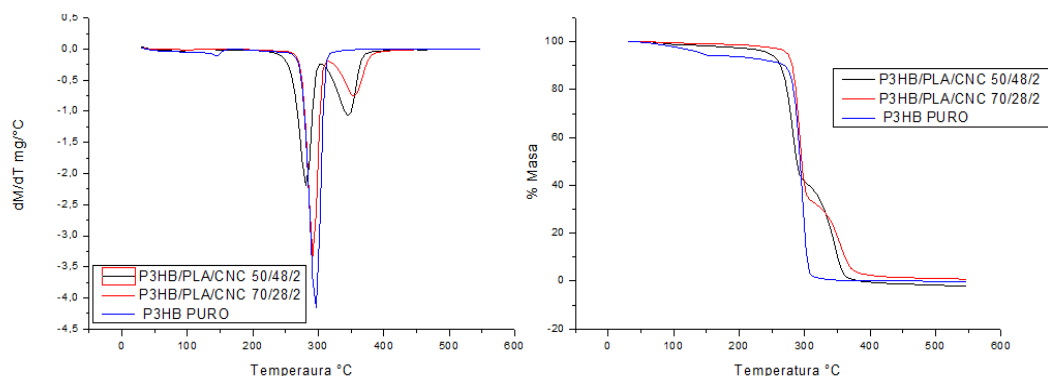
Gráfica 19. Comportamiento de degradación del P3HB con los aditivos PEG/CNC



Fuente: elaboración propia

Por otra parte, las mezclas a partir de PLA y CNC no generaron resultados tan favorables comparando con las blendas de P3HB/PLA, debido que al agregar o al implementar CNC, disminuye la compatibilidad entre P3HB con el PLA. Como se observa en la gráfica 20, se evidencia la presencia de 2 picos en vez de uno a comparación de las mezclas con P3HB/PLA que tenía un comportamiento lineal de degradación; esta conducta que presenta el material puede ser ocasionado a su mínima capacidad de dispersión en la matriz polimérica y sus dificultades al momento de interactuar con otra superficie. Adicionalmente, el polímero se ve afectado por el CNC debido a que el P3HB al ser mayormente hidrófobo y el CNC por ser un material con una naturaleza hidrofílica, su compatibilidad es mínima, por lo que el aditivo CNC es favorable para polímeros con características altamente hidrofílicas para la dispersión de sus nanopartículas.¹⁴⁸

Gráfica 20. Comportamiento de degradación del P3HB con los aditivos PLA/CNC.

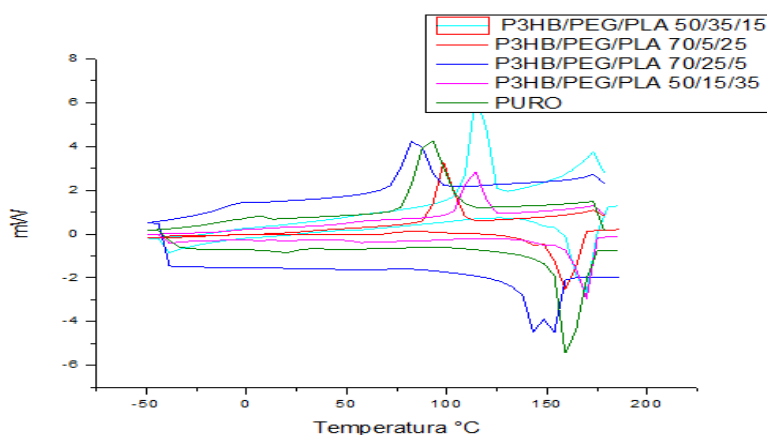


Fuente: elaboración propia

¹⁴⁸ ARRIETA. Op. Cit. p.204

Después del análisis de la temperatura de degradación del material con diferentes composiciones, se realizó el respectivo estudio de temperatura de fusión y cristalización a partir de la prueba DSC, pues como ya se mencionó anteriormente, son puntos críticos que a partir de estos pueden variar las propiedades mecánicas del material.

Gráfica 21. Resultados de la prueba DSC para las mezclas de P3HB/PEG/PLA a diferentes concentraciones

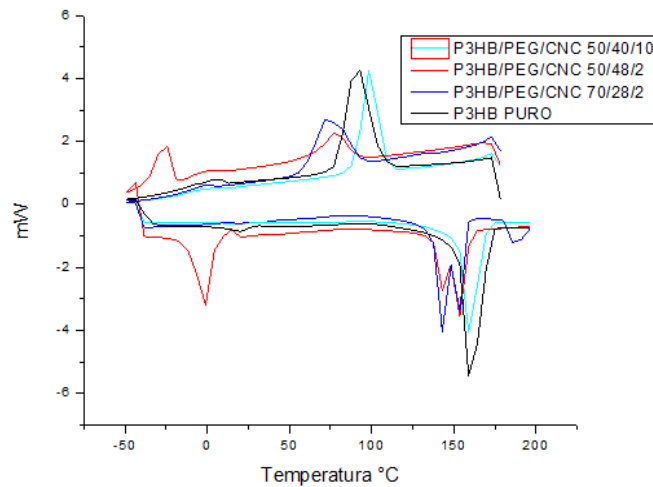


Fuente: elaboración propia

A partir de la prueba DSC se observa en la gráfica 21 un aumento de temperatura de cristalización comparandola con los resultados obtenidos de las mezclas binarias de P3HB/PLA, además, se evidencia una variación de los picos de cada una de las blendas realizadas, la cual nos indica que a mayor altura de pico, el material tiende a tener un índice de cristalinidad mayor, por lo que de este factor dependen bastante las propiedades mecánicas del material.¹⁴⁹ Por otro lado, se observa las temperaturas de fusión de cada una de las blendas realizadas, donde la que mejores resultados muestra es la mezcla de P3HB/PEG/PLA 50/15/35 de aproximadamente T_m 169,5 °C al igual que la mezcla con proporciones de 50/35/15 respectivamente.

¹⁴⁹ RAMOS. Op.cit. p.18

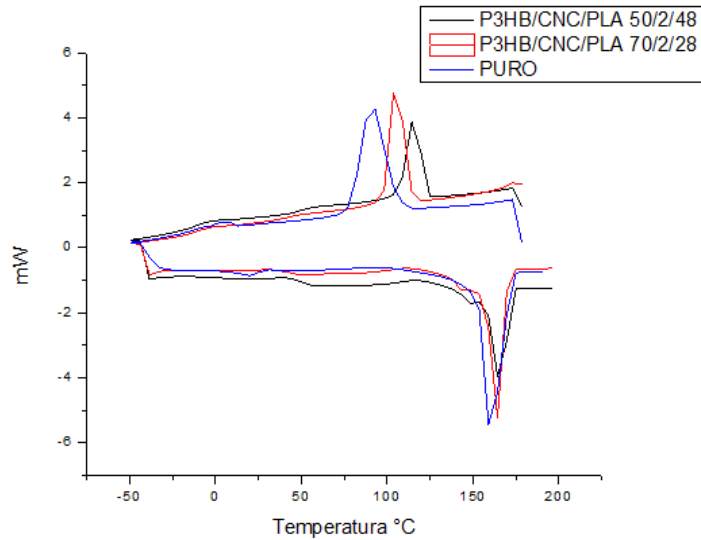
Gráfica 22. Resultados de la prueba DSC para las mezclas de P3HB/PEG/CNC a diferentes concentraciones.



Fuente: elaboración propia

Para las mezclas de P3HB/CNC con una proporción del plastificante, se observa en la gráfica 22 que no presenta un gran cambio comparandolo con el P3HB puro, estudiando el comportamiento de la T_m ninguna supera al polimero en su estado de mayor pureza, además que aquellas con contenidos bajos de CNC generan doble pico en su temperatura de fusión y a concentraciones altas los picos son más grandes por lo que está directamente relacionado con las propiedades mecánicas; de igual manera pasa con su T_{cc} donde con concentraciones de 2% al iniciar el proceso presenta dos picos que no indican estabilidad en las películas.

Gráfica 23. Resultados de la prueba DSC para las mezclas de P3HB/CNC/PLA a diferentes concentraciones



Fuente: elaboración propia

Por ultimo, se realizo el comportamiento de las mezclas de P3HB/PLA con CNC, donde muestra resultados bastante similares al polimero P3HB puro. Se evidencia en la gráfica 23 que a concentraciones altas de PLA, aumenta su temperatura de cristalización y a su vez su indice de cristalinidad es menor, de igual manera su temperatura de fusión es mayor a la del Polimero de interes. Por otro lado, se observa que las temperaturas de cristalización del material se encuentra en el rango entre 100°C y 118 °C por lo que se podria decir que las blendas realizadas presentan una estructura cristalina α y β donde muestran estructuras ordenadas y desordenadas, si estas fueran mayores a 120 °C seria una estructura con mayor homogeneidad y su estructura seria mas estable, mientras que a $T < 100$ °C seria una estructura con baja estabilidad termica y estructuras desarregladas.⁸³ A continuación se presenta la tabla 17 con los resultados termicos de cada una de las blendas llevadas a cabo.

Tabla 17. Resultados de las mezclas ternarias y binarias organizadas por las temperatura más altas de fusión

Temperatura °C	Concentración	T _{cc}	T _m °C	IC %	T _d Máx. °C
60	P3HB/CNC/PLA (70/2/28)	116,4	169,6	52,18	291,3
60	P3HB/PEG/PLA (50/15/35)	114,4	169,5	51,91	291,3
60	P3HB/PEG/PLA (50/35/15)	114,6	169,5	35,95	264,7
25	P3HB/CNC(98/2)	103,86	169,48	47,8	296,7
25	P3HB/PLA (95/5)	93,224	169,41	66,19	286
60	P3HB/PLA (50/50)	114,45	167,3	50,41	302
60	P3HB/PLA (70/30)	93,182	165,2	70,89	286
43	P3HB/PLA (50/50)	98,423	164,23	32,36	296,7
60	P3HB/CNC/PLA (50/2/48)	114,5	164,2	50,16	280,7
25	P3HB/PEG(95/5)	87,756	164,18	41,49	296,7
43	P3HB/PLA (95/5)	98,503	164,1	50,52	291
25	P3HB/PLA (50/50)	98,461	164,1	81,55	302
60	P3HB/PLA (95/5)	98,57	164,06	66,06	291
60	P3HB/PEG/PLA (70/5/25)	101,5	158,9	52,42	291,3
25	P3HB/CNC(90/10)	93,109	158,84	38,3	296,7
43	P3HB/PEG(95/5)	87,792	158,83	40,97	296,7
60	P3HB/PEG(95/5)	87,8	158,82	38,61	296,7
60	P3HB/CNC(98/2)	98,5	158,81	54,8	296,7
43	P3HB/PLA (70/30)	93,144	158,81	52,83	286
25	P3HB/CNC(98/4)	93,127	158,8	40,9	296,7
60	P3HB/PEG/CNC (50/40/10)	98,5	158,8	55,78	280,7
43	P3HB/CNC(90/10)	98,48	158,79	44,8	291,3
43	P3HB/CNC(98/2)	93,164	158,79	49,9	296,7
60	P3HB/PEG(70/30)	77,108	158,78	68,88	296,7
43	P3HB/CNC(98/4)	93,157	158,78	51,8	291,3
60	P3HB/CNC(90/10)	93,149	158,75	54,7	296,7
25	P3HB/PLA (70/30)	93,173	158,74	70,7	286
60	P3HB/CNC(98/4)	93,172	158,67	63,6	296,7
43	P3HB/PEG(50/50)	71,727	153,51	46,42	286
60	P3HB/PEG/CNC (50/48/2)	77,08	153,5	55,71	291,3
60	P3HB/PEG(50/50)	66,391	153,49	60,06	286
25	P3HB/PEG(70/30)	77,105	153,47	58,39	296,7

Tabla. 17 Continuación

Temperatura °C	Concentración	T _{cc}	T _m °C	IC %	T _d Máx. °C
43	P3HB/PEG(70/30)	77,109	153,44	68,41	296,7
25	P3HB/PEG(50/50)	77,107	142,82	56,52	286
60	P3HB/PEG/CNC (70/28/2)	71,76	142,8	60,01	291,3
60	P3HB/PEG/PLA 70/25/5	98,5	142,8	35,63	248,7

Fuente: elaboración propia

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla anterior, se podría decir que la mezcla con aditivos CNC y PLA es una de las más favorables contemplando el factor de T_m, sin embargo, estas al momento de hacer las películas en las cajas Petri, eran muy frágiles por lo que su aplicación sería limitada y además no serían funcionales al momento de realizarle pruebas mecánicas. De igual manera cada mezcla realizada presento mayor factibilidad en alguna de los factores estudiados ya sea su cristalinidad, degradación, entre otras, sin embargo aquellas que presentaban buenas características en cada una de las variables estudiadas fueron las blends binarias de P3HB/PEG (50/50 y 70/30 respectivamente) y ternarias de P3HB/PLA/PEG (70/25/5 y 70/35/15)

4.2 CARACTERIZACION DE PROPIEDADES MECANICAS

Para el análisis de las pruebas mecánicas, se tuvieron en cuenta aquellos aditivos que presentaron mejores propiedades térmicas para el P3HB, como fue el ácido polilactico que generaba grado de cristalinidad altos, temperatura de fusión, cristalización y degradación altas, en concentraciones y T° elevadas de la mezcla. Por otra parte, se tuvo en cuenta el plastificante, que, aunque presentaba comúnmente un comportamiento lineal sin importar la concentración y T° de mezcla. El PEG, presenta propiedades destacadas como su baja toxicidad y permeabilidad hidrofiliidad, flexibilidad y buena biocompatibilidad. Para estas pruebas no se consideró la CNC debido a su baja compatibilidad con el P3HB y a que a partir del análisis cualitativo mostraba un alto grado de fragilidad.

De acuerdo a lo anterior, para la caracterización mecánica se llevaron a cabo diferentes mezclas entre los dos aditivos y el P3HB, se consideró una combinación de P3HB/PLA (50/50 y 70/30) y P3HB/PLA/PEG (70/25/5 y 50/35/15 respectivamente), donde cada mezcla representaba un peso de 4g en total. Se tuvo en consideración una baja proporción del plastificante debido a

que en varias investigaciones a mayor cantidad de PEG disminuye la fuerza de tracción del material pero mejora la ductilidad del material.¹⁵⁰

4.2.3 Determinación de las propiedades de tensión.

Materiales

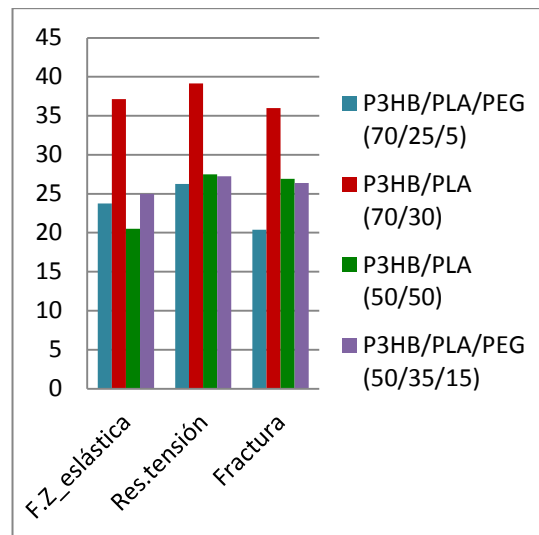
- Probetas del material polimérico

Equipos

- Maquina Universal SHIMADZU Modelo AGS-50kNX

Para analizar esta propiedad, se realizó en la maquina universal de ensayos de la Fundación Universidad de América, donde se implementó la norma ASTM 882 para llevar a cabo la forma y estructura adecuada de las probetas. Se utilizó una velocidad de estiramiento de 0,1 In/min y las probetas presentaron una longitud de calibración de 2,125 In, espesor 0,19 In y un ancho de 0,78 In, donde se realizaron en formas rectangulares; se llevó a cabo 4 ensayos para cada una de las mezclas realizadas para tener una medida más exacta de las propiedades, donde los resultados obtenidos se presentan en las gráficas como promedio. Con esta prueba se tuvo en cuenta la Fuerza de fluencia, máxima y de ruptura; de igual manera se estudió la fuerza máxima de tensión, fractura y desplazamiento máximo

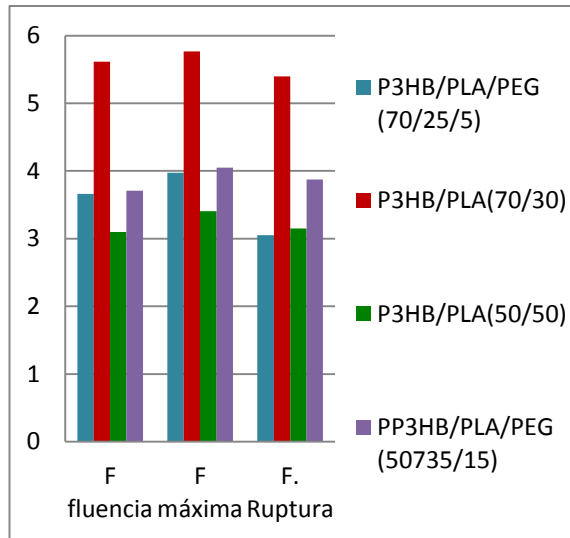
Gráfica 24. Propiedades mecánicas; fuerza elástica, máxima tensión y de fractura de cada mezcla



Fuente: elaboración propia

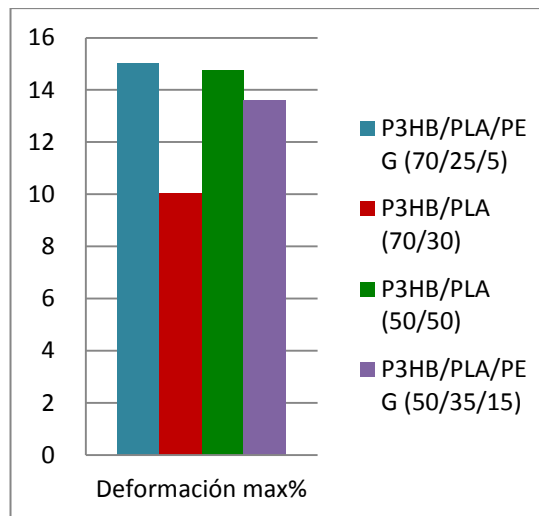
¹⁵⁰ ENČÍK, PŘEMYSL, et al. Effect of Selected Commercial Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Poly(3-hydroxybutyrate)/Poly(lactic acid)/Plasticizer Biodegradable Blends for Three-Dimensional (3D) Print. MATERIALS.2018.Vol. 11, nro. 10.

Gráfica 25. Propiedades mecánicas; fuerza de fluencia, máxima y ruptura de cada mezcla



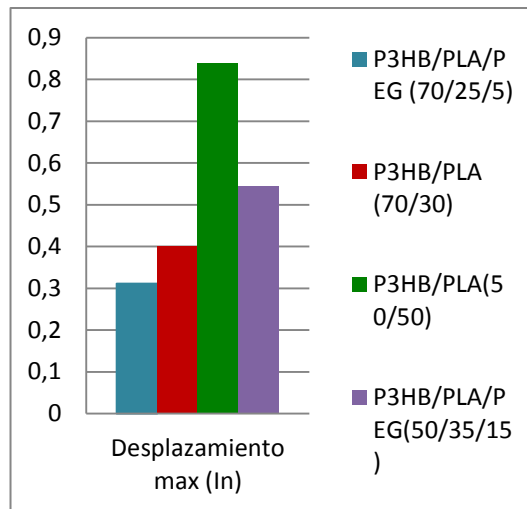
Fuente: elaboración propia

Gráfica 26. Propiedades mecánicas; deformación % de cada mezcla



Fuente: elaboración propia

Gráfica 27. Propiedades mecánicas; desplazamiento máximo de cada mezcla



Fuente: elaboración propia

Ahora bien, con estos datos, se pretende observar la influencia que tiene cada uno de los aditivos en la matriz del P3HB. Por ello se tiene en cuenta factores como el módulo de Young que permite medir la capacidad elástica del material, así mismo el factor de la tenacidad la cual permite ver la energía necesaria para la deformación del material, entre otros elementos. En la siguiente tabla se muestran dichos resultados.

Tabla 18. Resultados de las pruebas mecánicas

Mezcla	F. fluencia (LbF)	F. máxima (LbF)	F. ruptura (LbF)	Desplazamiento (In)	F. Elástica (LbF)	F.Max tensión (LbF)	Deformación (%)	Fractura (LbF)	Modulo Young (LbF)	Alargamiento (In)	Tenacidad (LbF)	Energía
70-25-5	3,6625	3,975	0,31125	3,05	23,75	26,25	15	20,375	14,17910448	2,875	13,8380208	0,9493125
70-30	5,61666667	5,76666667	0,4	5,3966667	37,1333333	39,1666667	10,0333333	36	30,94444444	2,750833333	64,5847176	2,1586667
50-50	3,1	3,405	0,84	3,15	20,5	27,5	14,75	26,9	9,761904762	2,86875	24,5291525	2,646
50-35-15	3,7075	4,05	0,545	3,875	25	27,25	13,6	26,375	20	2,84	25,575023	2,111875

Fuente: elaboración propia

Según la necesidad de los materiales plásticos enfocados en los embalajes de alimentos la relación desplazamiento deformación debe ser menor, es decir que a una mayor fuerza de tensión haya una menor deformación esto con el fin de que el material sea más resistente a los impactos. Este comportamiento se demuestra en las grafica 27, donde las blendas P3HB/PLA 70/30 cumplen con este requisito.

Según la tabla mostrada anteriormente, se evidencia que el material que mejores propiedades es aquel con composición de PLA/P3HB (70/30), donde alcanza una fuerza máxima de resistencia de 39,1666 Lbf/in², al comparar con

los otros valores presenta un aumento aproximadamente del 34%, este valor nos indica la tensión máxima que puede presentar el material antes de llegar a una deformación. Ahora bien, si se analiza los materiales que se les agrego plastificante se observa que presenta valores más bajos en el módulo de Young que la mezcla de P3HB/PLA (70/30) y esto se debe a que generalmente se agregan este tipo de plastificantes para mejorar el procesado y la flexibilidad del material, pero a su vez este disminuye el módulo de elasticidad; para aumentar esta característica del material es conveniente agregar aditivos de relleno y refuerzo.

Figura 20. Prueba de tensión para muestras de P3HB/PLA (50/50)



Fuente: elaboración propia

Por otra parte, al analizar la mejor mezcla se observa que alcanza un alto grado de tenacidad de aproximadamente 65Lbf/in^2 donde se relaciona la deformación y el esfuerzo de la probeta, la cual indica la capacidad que presenta el material para almacenar energía al momento que se le realiza una actividad de impacto, se evidencia que la que menor % de tenacidad presenta es una de las mezclas que contiene baja concentración de plastificante generando alrededor de una quinta parte de la mezcla ideal.

Figura 21. Rompimiento de probeta 70/30 en maquina Universal



Fuente: elaboración propia

5. SIMULACIÓN DE COSTOS A PARTIR DE LA PRODUCCIÓN DEL MATERIAL POLIMÉRICO A ESCALA PILOTO

En esta sección se hace una breve descripción del proceso solvent casting a escala piloto y como este varia los equipos dependiendo la cantidad a procesar. Además de ello, se presentan los costos de materia prima, equipos y consumo energético, para la mezcla de P3HB-PLA 70/30 y se compara con la producción de películas de P3HB puro.

5.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

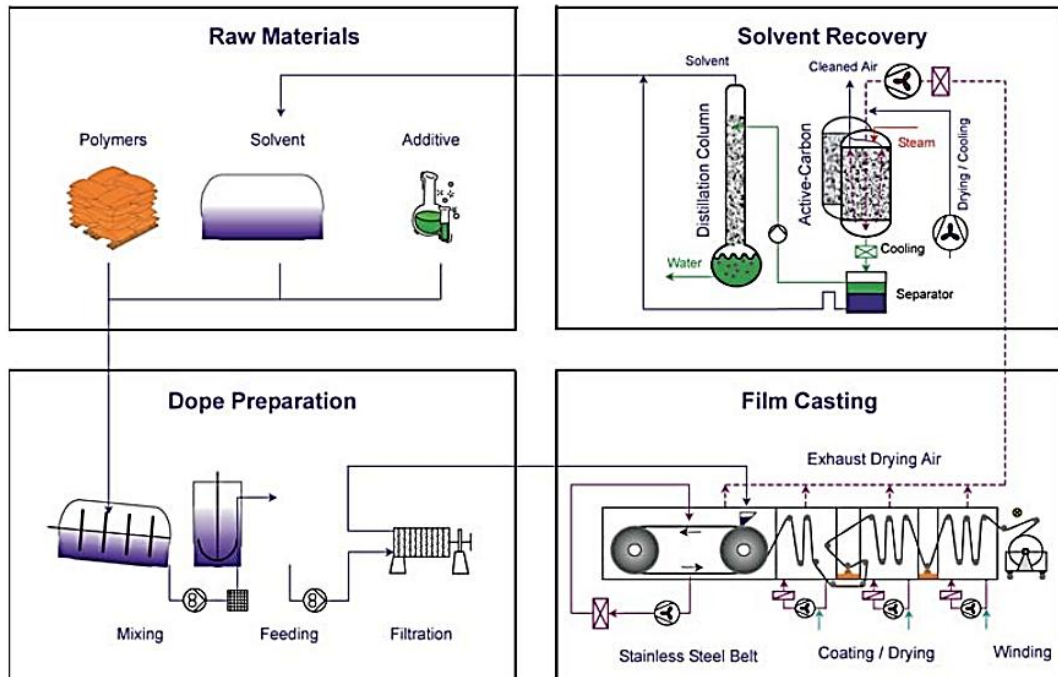
En cuanto a los criterios a tener en cuenta para la producción del material polimérico fue necesario revisar cuál de las mezclas binarias como ternarias demostró tener buenas propiedades térmicas y mecánicas; a partir de su caracterización se evidencio que la mezcla de P3HB/PLA 70/30 fue la que proporciono mejores resultados. Ahora bien, con la elección de la mezcla ideal se continuó a realizar el estudio de costos donde se siguió usando el método solvent casting, pero este fue planteado a escala piloto (técnica de colado de películas), la cual se caracteriza por ser un procedimiento sencillo para realizar diferentes elementos de plástico, sin embargo, su restricción es que su producción debe ser a bajas cantidades.¹⁵¹

El método de colado de partículas consiste en la mezcla del polímero (P3HB), con la adición de un aditivo (PLA) a sus concentraciones establecidas, esta mezcla generalmente se realiza con un disolvente que sea afín con los dos materiales, donde en este caso se implementa el cloroformo como se venía desarrollando a escala de laboratorio. Seguido de esto es pasada por un proceso de filtración para eliminar las impurezas y partículas que no se disolvieron; posteriormente la mezcla es vertida en una banda transportadora de acero inoxidable con el fin de que se solidifique el material en forma de lámina y que se evapore el contenido del solvente por adición de calor. Teniendo el material en la banda se le realiza la operación de secado mediante aire caliente y se extrae el aire cargado de solventes por ventiladores donde dichos vapores son dirigidos a la unidad de recuperación de solventes para reutilizar en las mezclas; el material ya solidificado es enfriado mediante rodillos con el fin de reducir la sensibilidad de la superficie y aumentar la fuerza de mecánica de la película.¹⁵² En la figura 21 se muestra el proceso para la producción de láminas a partir del método con solventes.

¹⁵¹LABORATORIO DE PRODUCCIÓN. Plásticos Protocolo Curso de Procesos de Manufactura. Escuela de Ingeniería Julio Garavito. Colombia EDICION 2007. Disponible en: https://www.escuelaing.edu.co/uploads/laboratorios/2734_plimeros.pdf

¹⁵² PAPANAKIS, SCHMIDT, KREMER. Progress in Colloid and Polymer Science, [en línea], 2005. Vol. 131. Springer, Solvent cast technology – a versatile tool for thin film Production.

Figura 22. Proceso de solvent casting a escala piloto



Fuente: PAPADAKIS, SCHMIDT, KREMER. Progress in Colloid and Polymer Science, [en línea], 2005. Vol. 131. Springer, Solvent cast technology – a versatile tool for thin film Production.

Ahora bien, conociendo el proceso de producción se estableció la cantidad a procesar de P3HB y PLA, para ello fue necesario considerar la capacidad de producción de P3HB en el IBUN ya que será el proveedor del material mientras que para el PLA se obtendrá de proveedor. Se estableció que se elaborarían 6kg de mezcla donde 4,2 kg son de P3HB y 1,8 kg serán del PLA. La planta piloto trabaja por 8 horas, es decir que por hora se requerirá 0,525 kg de P3HB y de PLA 0,225 kg. Para la producción de dichas cantidades de material fue necesario calcular la cantidad de cloroformo requerido para la mezcla, donde se mantuvo la relación planteada a escala laboratorio donde para el P3HB se requerían 6ml/ g, mientras que para PLA se requerían 8 ml/g; considerando esto se requieren 4,95 Lt/h, para lograr la disolución completa del polímero y el aditivo.

Para el procesamiento del material se continuo las mismas condiciones que se establecieron para el método solvent casting a escala de laboratorio, es decir que el mezclado se hizo a 60°C aproximadamente por una hora. Al momento en el que es llevado a la banda transportadora se seca por aire a temperatura ambiente, los vapores generados por el cloroformo son extraídos y son llevados a la unidad de recuperación del solvente; cabe recalcar que al ser el solvente un componente bastante volátil este se evapora bastante rápido, por lo que no es necesario aumentar la temperatura de secado del material.

5.2 SELECCIÓN DE EQUIPOS

En esta sección es de gran relevancia el material con el que se trabaja, debido a que cada uno presenta características y requerimientos puntuales por lo que se debe hacer una elección de los equipos y su dimensionamiento cuidadosamente.

5.2.1 Mezcladora. Para la combinación del P3HB con PLA se consideró un molino mezclador o también conocido como molino de bolas, debido a que este equipo se caracteriza por procesar pequeñas cantidades por lo cual es apto para nuestro procedimiento. De igual manera en el grupo de procesos de polimerización y materiales de la Universidad Nacional se investigó sobre el procesamiento de biopolímeros mediante la técnica Tape casting a bajas concentraciones, donde se obtuvieron mezclas homogéneas entre el polímero y los aditivos con el uso del molino mezclado.¹⁵³

Figura 23. Molino mezclador TMAX-DSP-GB80



Fuente: XIAMMEN TMAX Battery Equipments. Fujian, China. [En línea].[Consultado 29-10-19]. Disponible en internet: https://www.alibaba.com/product-detail/Laboratory-Vibration-Ball-Mill-for-Lithium_60594371247.html?spm=a2700.7724838.normalList.2.49497707LTGb2E

Mediante la búsqueda del equipo se consideró el TMAX-DSP-GB80 es un molino de bolas vibratorio compacto de alta velocidad debido a que tiene la

¹⁵³ VOGELSANG David. Análisis del flujo de un biopolímero soluble en agua durante el procesamiento por moldeo y análisis de las propiedades de las películas resultantes. Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental Bogotá, Colombia. 2013

capacidad de trabajar durante 72 horas continuas, además presenta un mezclado de 1200 RPM si la sustancia es viscosa para que esta presente mayor grado de homogeneidad. Tiene un consumo energético de 180W.

5.2.2 Máquina de recubrimiento de cinta de laboratorio para elaboración de películas.

Figura 24. Máquina de recubrimiento de cinta para la elaboración de películas



Fuente: XIAMMEN TMAX Battery Equipment's. Fujian, China. [En línea]. [Consultado 29-10-19]. Disponible en internet: https://www.alibaba.com/product-detail/Lab-Tape-Casting-Coater-Coating-Machine_62354395428.html?spm=a2700.7724838.normalList.25.46b37852hnlHB5&s=p

En este equipo es donde se da la mayor parte del proceso, debido a que en este se vierte la mezcla con el fin de que se produzca la película del material.

En el cuadro 11 se presentas las condiciones del equipo:

Cuadro 11. Condiciones y dimensionamiento de la máquina de recubrimiento de cinta para la elaboración de películas.

Rango de recubrimiento	Los 100-500MM
Ascensor túnel de secado	elevador eléctrico
Eje de descarga	Eje manual de 3 pulgadas
Control de la tensión	tensión ajustable
Dispositivo de laminación	con película automática
Dispositivo de túnel de secado	1 metro de longitud, aire caliente cargado
Temperatura de calentamiento	temperatura ambiente - 180 grados
Método de recubrimiento	hoja doctor
Volumen de la máquina	longitud 2000 * ancho 600 (referencia)
Fuente de alimentación del equipo	220V 50Hz
Potencia del equipo	5000W

Fuente: XIAMMEN TMAX Battery Equipment's. Fujian, China. [En línea]. [Consultado 29-10-19]. Disponible en internet: https://www.alibaba.com/product-detail/Lab-Tape-Casting-Coater-Coating-Machine_62354395428.html?spm=a2700.7724838.normalList.25.46b37852hnlHB5&s=p

5.2.3 Equipo de destilación. Se consideró este equipo para la adsorción de los vapores generados a partir del cloroformo esto con el fin de que los gases sean nuevamente usados en el proceso al momento de realizar las mezclas. Se eligió la máquina de reciclaje de solvente A40-EX, se caracteriza por lograr una recuperación del solvente mediante la condensación de los vapores. El equipo presenta una capacidad de 40L, su ciclo tarda en un rango de 2,5 horas a 3 horas. Cabe aclarar que debido a las condiciones del equipo su filtración es automática por lo que no requiere de un material que adsorbente como se muestra en la figura 24.

Figura 25. Equipo de destilación



Fuente: SHENZHEN
KUANBAO EQUIPO
AMBIENTAL CO., LTD.
Calstar. Shenzhen, China. [En
línea]. [Consultado 29-10-19].
Disponible en internet:
[https://www.calstarkb.com/full-
automatic-solvent-recovery-
machine/36948542.html](https://www.calstarkb.com/full-automatic-solvent-recovery-machine/36948542.html)

5.3 COSTOS DE PRODUCCIÓN DEL MATERIAL POLIMÉRICO A ESCALA PILOTO

En esta sección se consideraron aspectos tales como las materias primas requeridas, gasto energético y maquinaria utilizada; esto con el fin de hacer una estimación cercana de los gastos que se generan al momento de producir el material de interés.

5.3.1 Materias primas. Para determinar los costos de la materia prima necesaria para la producción de 6 kg/día del material polimérico, se consideró que el P3HB se produciría en la IBUN por lo que el costo de este disminuirá; mientras que el PLA si será obtenido a partir de un proveedor. En tabla 19 se muestran los costos de estos por Kg.

Tabla 19. Costos de materia prima

Producto	Unidad	Cantidad	Precio. Unidad (COP)	Total	Referencia
Ácido Polilactico	Kg	1,8	\$10.820	\$19.476	QUIMICOS.NET EN LINEA [2017] Disponible en internet: https://www.quiminet.com/productos/acido-polilactico-70833440425/precios.htm
Polihidroxi butirato	Kg	4,2	\$18.003	\$75.613	IBUN
Cloroformo	Lt	39,6	\$22.399	\$887.000	MEZLA PERFECTA. Productos químicos y aditivos. En línea. Disponible en internet: https://mezclaperfecta.com/product-quimicos-y-aditivos/12293-cloroformo-5000-ml.html
Total	-----	-----	\$51.222	\$962.632	

Fuente: elaboración propia

5.3.2 Maquinaria/ equipos. En este apartado se tomó en consideración los equipos descritos en la sección 5.2 que son de mayor relevancia para la producción de nuestro material. Se tuvo en cuenta su potencia, capacidad y 8por supuesto su costo. Cabe aclarar que la conexión entre equipos se da a partir de tuberías.

Tabla 20. Costos de equipos

Equipo	Cantidad	Potencia (KW)	Precio
Mezcladora	1	1,8	\$6'113.700
Máquina de Recubrimiento para películas	1	5	\$21'397.950
Recuperador de solvente	1	9,2	\$50'913.535
Total	3	15,7	\$78'425.185

Fuente: elaboración propia

De acuerdo con el costo total de equipos se realiza el respectivo estudio del valor de la instalación de la maquinaria, esto debido a que el costo de equipos no considera la entrega, el cableado, la ingeniería, entre otras variables. Para calcular este factor se considera el tipo de producto que se realizara ya que este varía dependiendo el sector y material que se quiera ejecutar; en este caso que es plástico, el costo de instalación es el 6% del valor total de la maquinaria,¹⁵⁴ es decir de \$4'705.511 COP. Además de los costos de instalación fue necesario calcular el valor de mantenimiento que es anualmente, donde se estima el 2% del coste de equipos + instalación¹⁵⁵, por lo que el costo de este es de \$1'662.633 COP.

5.3.3 Coste energético. En esta sección se integra los servicios de electricidad necesarios para el proceso. Para la estimación del coste energético se examinó cada uno de los equipos a utilizar y el consumo eléctrico que cada uno presentaba. Según la comisión de regulación de energía, al ser la implementación de la maquinaria en la Universidad Nacional se estableció que era un sector no residencial, industrial y comercial con contribución y propiedad compartida, donde el KWh sale a \$ \$608,3327 COP.¹⁵⁶

¹⁵⁴ ANÓNIMO. CHAPTER 9: Asset valuation (Equipment). Pag- 208.

¹⁵⁵ RENOVETEC EDITORIAL. Costo de mantenimiento de equipos. [en Línea 2013]. Disponible en internet: <http://ingenieriadelmantenimiento.com/index.php/26-articulos-destacados/10-el-presupuesto-de-mantenimiento>

¹⁵⁶ ENER, CODENSA. Tarifas De Energía Eléctrica (\$/Kwh) Reguladas Por La Comisión De Regulación De Energía y Gas (Creg) Abril De 2019

Tabla 21. Costo energético generado por el equipo

Equipo	Cantidad	Potencia (Kw)	Horas	Tarifa	Costo
Mezcladora	1	1,8	8	\$608,3327	\$8.759,99
Equipo de recubrimiento de películas	1	5	8	\$608,3327	\$24.333,308
Recuperador de solvente	1	9,2	8	\$608,3327	\$44.773,28
Total	3	16	-----	\$1.824,99	\$77.866,578

Fuente: elaboración propia

A parte de los costos de producción se tuvo en cuenta el personal a trabajar en la producción del material, se consideró que solo una persona se encarga del proceso, debido a que gran parte de la maquinaria es automática, por lo que solo se encargaría de la dosificación del material. Se estableció que el operador va a devengar \$1'200.000 mensualmente.

A continuación, se presenta la inversión inicial de todos los costes de producción tanto de las materias primas, gasto energético, equipos, mantenimiento, instalación y personal requerido.

Tabla 22. Costo total de producción

Materia prima	\$962.632
Consumo Energético	\$77.866,578
Equipos	\$78'425.185
Instalación de equipos	\$4'705.511
Nómina de personal	\$1'200.000
Total	\$85'371.195

Fuente: elaboración propia

Es necesario recalcar que esta es la inversión inicial para la elaboración del material, por lo que se estimaron costos fijos como variables. Sin embargo, al no considerar los costos de equipo, mantenimiento e instalación (Costos fijos), la producción del material tiene un valor de \$373.416 COP/Kg. Cabe mencionar que al analizar los costos de materia prima es evidente que el cloroformo es bastante costoso, por lo que al usar el equipo de recuperación de solvente disminuirá los precio de este, lo cual servirá para aumentar la capacidad de producción.

Como resultado del análisis financiero se demuestra que el método por colado de películas para el material de P3HB/PLA es muy costoso comparado con la cantidad a procesar; sin embargo, cabe resaltar que este material es biodegradable sin importar que estos dos materiales sean hidrofóbicos, ya que su degradación se da a partir de enzimas en un tratamiento de compost, la cual el tiempo de descomposición del material es de aproximadamente 35 días como lo menciona Labeaga.A.¹⁵⁷

¹⁵⁷ LABEAGA Aitziber. Polímeros biodegradables. Importancia y potenciales aplicaciones. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA E INGENIERÍA QUÍMICA. 2018

6. CONCLUSIONES

- A partir de la revisión bibliográfica se pudo concluir que el PLA, PEG y CNC eran los aditivos más favorables para las blendas con P3HB, mediante la técnica solvent casting; además para las variables a trabajar se eligieron niveles de temperatura inferiores a la temperatura de ebullición del cloroformo, esto con el fin de que no hubiera migración del solvente al momento de realizar las mezclas.
- Con el análisis cualitativo de las mezclas llevadas a cabo, se dedujo que las diferentes concentraciones y temperaturas a las que se realizaban las blendas tenía un efecto óptico en el material final. Para el caso del CNC se observó unas blendas de un tono blanco y una precipitación del aditivo en la matriz polimérica, por lo que se veía la poca miscibilidad de los materiales, volviéndolas frágiles y quebradizas.
- Mediante de las pruebas DSC y TGA fue posible observar como cada una de las variables planteadas para el diseño experimental generaban un cambio notorio en los resultados. Las mezclas a concentraciones altas de PLA mostraron un comportamiento inmisible, esto ocasionado por la estructura amorfa del PLA. Por otra parte, aquellas mezclas realizadas con CNC, no mostraron gran compatibilidad con el P3HB, por lo que no generaba una mejora significativa en la caracterización térmica, esto debido a que las partículas de CNC tienen gran dificultad para dispersarse en matrices de materiales hidrófobos como lo es el P3HB. Por otro lado, el plastificante presentaba un alto grado de compatibilidad con el P3HB, pero al momento de observar la temperatura de degradación esta se presentaba en dos etapas lo cual genera desestabilidad térmica, lo más conveniente al usar el plastificante es disminuir la concentración, ya que a mayor cantidad de PEG se genera una degradación prematura del material por su volatilidad.
- De las mezclas a las que se le realizaron pruebas mecánicas se concluyó que la que mejor comportamiento presentó fue la mezcla 70/30 P3HB y PLA respectivamente, la cual demostró tener una mejor elasticidad, resistencia a la tensión y fluencia a la ruptura, ya que logro valores mayores en 8 puntos aproximadamente. Por el contrario, para las propiedades de deformación máxima y desplazamiento máximo la mezcla muestra unos valores menores, lo que indica que la muestra es más resistente a la fuerza que se le aplica. Además de los resultados obtenidos de las pruebas mecánicas se evidencio que las blendas de P3HB/PLA 70/30 presentaron un alto grado de estabilidad térmica.
- La técnica solvent casting a escala piloto evidencio un costo elevado ya que el cloroformo presenta un alto costo y para producir 6kg de la mezcla polimérica se requieren 39,6Lt. En el planteamiento del proceso se estableció que el disolvente evaporado es reutilizado en el proceso mediante el equipo recuperador para lograr la disminución de costos de materia prima

- Con la revisión bibliográfica se enfocó que el material a producir se utilizaría en la industria alimenticia (embalaje), esto debido a que las características de material permiten un polímero con alta resistencia a la degradación térmica y la resistencia a la fuerza aplicada, ya que para los alimentos es importante garantizar la hermeticidad del producto y que esto se logre con una capa mínima de polímero para reducir costos.

7. RECOMENDACIONES

- Es necesario comparar que otros tipos de técnicas pueden ser utilizadas para el procesamiento de mezclas poliméricas a partir de P3HB, ya que en el presente proyecto solo se expone el método de solvent casting a escala piloto.
- Estudiar la posibilidad del uso de surfactantes a diferentes concentraciones para las mezclas de P3HB-CNC esto para que disminuya la tensión superficial entre los polímeros y a su vez mejorar la miscibilidad entre estos.
- Para futuras investigaciones se puede evaluar la degradación del material P3HB/PLA mediante pruebas en diferentes ambientes y compararlo con sus materias primas u otro de polímeros sintéticos.
- La característica óptica del material obtenido no presenta las mejores condiciones para poder ser usado en embalaje de comidas debido a que el color amarillento le otorga una apariencia de envejecimiento, lo que hace menos atractivo el producto a empacar. Por esta razón se puede investigar otro tipo de sustancias que se agregan a la matriz polimérica ya seleccionada que ayuden a mejorar la apariencia del mismo.
- Investigar que otros tipos de solventes más económicos y menos contaminantes con los que se puedan realizar las mezclas poliméricas a partir de P3HB.

BIBLIOGRAFIA

ABDELWAHAB, Mohamed, et al. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA–PHB blends. *POLYMER DEGRADATION AND STABILITY*, [en línea], 2010. Vol 97, nro. 9, p. 1822-1828

ÁLVAREZ DA SILVA, Laura. Bioplásticos: obtención y aplicaciones de polihidroxialcanoatos [en línea]. Trabajo fin de grado. Universidad de Sevilla, Sevilla: 2016. [Consultado 12-05-2019]. Disponible: <https://idus.us.es/xmlui/bitstream/handle/11441/54517/BIOPL%C3%81STICOS.pdf?sequence=1>. p. 38.

Analysis and Applications. Canada: Apple Academic Press, 2015. 364 p. ISBN: 9781771881289

ANÓNIMO. CHAPTER 9: Asset valuation (Equipment). Pag- 208.

ANTUNES, Maria; FELISBERTI, Maria. Blends of poly(hydroxybutyrate) and poly (epsilon-caprolactone) obtained from melting mixture. Mezclas de poli (hidroxibutirato) y poli (e -caprolactona) obtenidas de la mezcla de fusión. *Polímeros* [en línea]. 2005, vol.15, n.2, p.135. ISSN 0104-1428. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282005000200014>.

ARDILA, Kathy; VILORIA, Camilo. Evaluación Del Escalamiento De La Producción De Polihidroxialcanoatos (Pha) Por Fermentación A Partir De La Bacteria Mutante Burkholderia Cepacia B27 A Nivel Semi-Industrial. [En línea]. Tesis pregrado Ingeniería Química. Fundación Universitaria de América. Bogotá, 2017. [Consultado 05-03.2019]. Disponible en: <http://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/6325/1/6121850-2017-1-IQ.pdf>

ARIAS, Andrea; HEUZEY, Marie Claude; HUNEAULT, Michael, et al. Enhanced dispersion of cellulose nanocrystals in melt-processed polylactide-based nanocomposites. En: *Cellulose*. JUNIO 2015. Vol. 22. No.1; p. 483–498. ISSN 0969-0239

ARRIETA, Marina. Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación. Tesis doctoral. [en línea]. España: universidad politécnica de valencia, 2014.345 p. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/39338/Arrieta%20-%20Films%20de%20PLA%20y%20PLA/PHB%20plastificados%20para%20su%20aplicaci%C3%B3n%20en%20envases%20de%20alimentos.%20Caract....pdf?sequence=1>

ARRIETA, Marina; PARRES, Francisco; et al. Pyrolysis of bioplastic waste: Obtained products from Poly (Lactic acid)(PLA). [en línea] .2012.Pág.395-399. [Consultado 28-03-2019]. Disponible en:

https://www.researchgate.net/publication/233751304_Pyrolysis_of_bioplastics_waste_Obtained_products_from_polylactic_acid_PLA. DOI: 10.6036/4673
ASHBY, Richard; SHI, Fengying ; et al. Use of poly(ethylene glycol) to control the end group structure and molecular weight of poly(3-hydroxybutyrate) formed by *Alcaligenes latus* DSM 1122. *Tetrahedron*[en línea].1997. vol. 53, no. 45, p. 15209-15223.[Consultado 15-04-19]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402097009587>.

BARTCZAK, Zbigniew; GALESKI, Andrzej, et al. Tough blends of poly(lactide) and amorphous poly([R,S]-3-hydroxy butyrate) - Morphology and properties. *European Polymer Journal* [en línea]. 2013.vol.2013, pp 3630-3641. [Consultado en 10-04-2019]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001430571300390X>

BELTRÁN, Maribel; MARCILLA, Antonio. Tecnología de polímeros: Tipos de plásticos, adivinación y mezclado. España: Universidad de alicante, 2012. p.48. ISBN: 978-84-9717-232-5. Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/16369158.pdf>

BERGHOFF Carla. Desarrollo Y Caracterización De Matrices Compuestas Quitosano/Polímero Sintético Para Regeneración De Tejido Óseo [en línea]. Tesis doctoral Universidad Nacional de la Plata .2011. [Consultado 18-05-2019]. Disponible en: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2769/Documento_completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y

BERLIN, Alexander; ROGOVINA Svetlana; et al. Additives in Polymers. BIAN Yijie, et al. Intriguing crystallization behavior and rheological properties of radical-based crosslinked biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *CrystEngComm*, [en línea], 2014. Vol. 16, nRo. 13, pp. 272-2714

BLÜMM E; OWEN AJ. Miscibility, crystallization and melting of poly(3-hydroxybutyrate)/ poly(l-lactide) blends. *Polymer* [en línea]. 1995. Vol.36, pp 4077-4081. [Consultado 11-04-19]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003238619590987D#>

BURGOS, Nubia. Desarrollo de bionanocompuestos en base a poli (ácido láctico) y plastificantes de alta compatibilidad para el envasado de alimentos: University of Alicante.Tesis doctorla [en línea]. España: Universidad de alicante, 2013. p.36. Disponible en: https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/31986/1/tesis_nuriaburgosbolufer.pdf

CARDONA Duvan, VALENCIA Yider. Análisis del sector plástico colombiano y sus exportaciones a la-UE. ED.2. Institución Universitaria Esumer Facultad de Estudios Internacionales. Medellín: 2014. [02-01-2019]. p. 79. ISSN 2322-6331.

CARRASCO, Felix; SANTANA, Orlando; et al. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability* [en línea]. 2013.vol. 95, pp 116-125. [Consultado 10-04-19]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139100900408X>

CATONI, Sara; TRINDADE, Ketlyn; et al. Influence of poly(ethylene glycol) – (PEG) on the properties of influence of poly(3-hydroxybutyrate-CO-3-hydroxyvalerate) – PHBV. *Polímeros* [en línea].2013. vol. 23, nro 3, p. 323. [consultado 20-04-19].Disponible: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282013000300006

CESÀRO Attilio, et al. Structural and thermodynamic features of the polyhydroxybutyrate physical gels.*Macromolecular Symposia*, [en línea] 2011.Vol. 138, nro. 1, pp. 165-174

CHOI Eui Jun., KIM Choing., PARK Kimju.: Synthesis and characterization of starch-g-polycaprolactone copolymer. [en [línea]. Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology1999 [Consultado 8-03-2019] .Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma981453>

COLOMBIA. CONGRESO DE LA REPUBLICA COLOMBIA. Proyecto de ley. 2018.

CORDOBES, Paola. Diseño de producción de Film biodegradable para el sector agrícola [en línea]. Tesis pregrado Ingeniería Química. 2017.[Fecha de consulta: 07 abril 2019]. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/91262/CORDOB%20C3%89S%20-%20DISE%20C3%91O%20DE%20PRODUCCI%20C3%93N%20PROTOTIPO%20DE%20FILM%20BIODEGRADABLE%20PARA%20EL%20SECTOR%20AGR%20C3%8DCOLA.pdf?sequence=1>

COREÑO, Juan; MÉNDEZ, Teresa, et al. Relationship between structure and properties of polymer, En: *education Química* Vol. 21, no.4. México: Abril 2010. ISSN 0187-893-X. Disponible en: <http://www.scielo.org.mx/pdf/eq/v21n4/v21n4a6.pdf>

CRIADO Miguel. Los humanos ya han generado 8.300 millones de toneladas de plástico, [Sitio web]. Bogotá: 2017. [07-02-2019]. Disponible en : https://elpais.com/elpais/2017/07/19/ciencia/1500451864_107312.html

DAÉ AGUILAR Alejandro. Manual de inyección de plásticos [En línea].sf. [12-02-219]. Disponible en: <http://imagenes.mailxmail.com/cursos/pdf/0/manual-inyeccion-plasticos-11460-completo.pdf>. p.3.

DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO NACIONAL DE ESTADISTICA [en línea]
DANE. Revisión 4 adaptada para Colombia, fabricación de formas básicas de
plástico. Colombia: 2018. Disponible en:
http://recursos.ccb.org.co/ccb/flipbook/2012/cartilla_DANE_ciu/files/assets
DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO NACIONAL DE ESTADISTICA. [sitio
web]. Bogotá: DANE. [consultada: 21-04-219]. Comunicado de prensa.
Disponible en:
https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/boletines/ipc/cp_ipc_ago19.pdf

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PLANEACIÓN. Petroquímica y plásticos y
fibras sintéticas. Colombia: sf. [En línea]. [Consultado en 07-02-2019].
Disponible en:
<https://colaboracion.dnp.gov.co/CDT/Desarrollo%20Empresarial/Plasticos.pdf>

DHAR, Prodyut; Bhardwaj, Umesh; et al. Poly (3-hydroxybutyrate)/cellulose
nanocrystal films for food packaging applications: Barrier and migration studies.
En: POLYMER ENGINEERING & SCIENCE. Junio 2015. vol. 55, no. 10, p.
2388-2395

DHAR, Prodyut; KUM, Sai; et al. Thermal Degradation Kinetics of Poly
(hidroxibutirato)/Cellulose Nanocrystals based Nanobiocomposite. Journal of
biofertilizers & biopesticides.2014. vol. 5, no. 1,p 4. Disponible en :
[https://www.longdom.org/open-access/thermal-degradation-kinetics-of-poly-
hydroxybutyratecellulose-nanocrystals-based-nanobiocomposite-2157-
7544.1000134.pdf](https://www.longdom.org/open-access/thermal-degradation-kinetics-of-poly-hydroxybutyratecellulose-nanocrystals-based-nanobiocomposite-2157-7544.1000134.pdf)

ECOEMBES. Proyecto de análisis de plástico, resumen ejecutivo anual
2009.España:2009 .p.22.

ENČÍK,PŘEMYSL, et al. Effect of Selected Commercial Plasticizers on
Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Poly(3-
hydroxybutyrate)/Poly(lactic acid)/Plasticizer Biodegradable Blends for Three-
Dimensional (3D) Print. MATERIALS.2018.Vol. 11, nro. 10.

ENER, CODENSA. Tarifas De Energía Eléctrica (\$/Kwh) Reguladas Por La
Comisión De Regulación De Energía y Gas (Creg) Abril De 2019

ENRIQUEZ Mario, VELAZCO Reinaldo, ORTIZ Vicente. composición y
procesamiento de películas biodegradables basadas en almidón).2012.Vol. 10
No. 1. 182 – 192p. Disponible en:
<http://www.scielo.org.co/pdf/bsaa/v10n1/v10n1a21.pdf>

FORTUNATI, Elena; BLOISE,Nora; et al. Nano-Biocomposites films with
modified cellulose nanocrystals and synthesized silver
nanoparticles.Carbohydrate polymers[en línea], 2014. vol. 101, p. 1122-1133.
[Consultado 15-0419]. Disponible en:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171301076X>

GAMBA, Ana, FONSECA, Juan. Assessment of Different Plasticizer–Polyhydroxyalkanoate Mixtures to Obtain Biodegradable Polymeric Films: CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS. 2017. VOL. 57. p. 1363. ISSN 2283-9216

GARCIA, Daniel; MARTINEZ, Juan; et al. Reinforcing capability of cellulose nanocrystals obtained from pine cones in a biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ε-caprolactona) (PHB/PCL) thermoplastic blend. EUROPEAN POLYMER JOURNAL [en línea]. vol. 104, p. 10-18. [Consultado 15-04-19]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305718300107>

GARCÍA, Laura, et al. Síntesis De Polímeros. Pesos Moleculares: Conformación Y Configuración [en línea]. s.d. Universidad de Coruña, 1997. [Consultado en 07-02-2019]. pp. 25-28 Disponible en https://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/9638/CC_32_art_1.pdf;sequence=1

GASSNER F, OWEN AJ. Physical-properties of poly(beta-hydroxybutyrate)/poly(epsilon-caprolactone) blends. *Polymers* [En línea]. 1994. Vol. 35, n.10, p.2234. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386194902585#>

GERARD, Thibaut; BUDTOVA, Tatiana. Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoate blends. *European Polymer Journal*. [en línea] 2012.vol.48,pp.1110-1117.consultado 30-03-19. Disponible en : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305712000936>

GOMEZ Silvia. [sitio web]. Bogotá: El espectador. ¿Cuántos kilos de plástico se consume en Colombia? [10-03-2019]. Colombia. Noviembre 2018.Disponible en: <https://www.elespectador.com/noticias/actualidad/cuantos-kilos-de-plastico-se-consumen-en-colombia-articulo-823132>

GONZÁLEZ Yolanda, Meza Juan, et al. Síntesis y biodegradación de polihidroxialcanoatos: plásticos de origen microbiano.[En línea]. México 2013. REVISTA INTERNACIONAL DE CONTAMINACIÓN AMBIENTAL.Vol. 29, no. 1, p. 77-115

GONZÁLEZ, Liliana. Mezclas multicomponentes de poliolefinas/ps sin compatibilizar: reología, procesamiento y caracterización morfológica y mecánica. Trabajo de grado presentado para optar al título de Magister en Ingeniería. [en línea]. Medellín: Universidad EAFIT, 2012. 98 p. Disponible en: https://repository.eafit.edu.co/bitstream/handle/10784/208/Liliana_GonzalezGomez_2012.pdf;jsessionid=270C51D856C17F3E555757E44A621854?sequence=1

GOODFOLLOW.POLYDROXYBUTIRATE- BIPOLIMER MATERIAL INFORMATION. [Sitio web].2008.Goodfollow. Disponible en: <http://www.goodfellow.com/A/Polyhydroxybutyrate-Biopolymer.html.2008>

GRANADOS Yenny. Importancia De Los Ensayos TGA y DSC en el Estudio de las Propiedades Térmicas de Mezclas Asfálticas. Facultad Del Medio Ambiente Y Recursos Naturales. Universidad Distrital Francisco José De Caldas, [en línea]. Bogotá, 2015. p.22. Disponible en: <http://repository.udistrital.edu.co/bitstream//311349709/1/GranadosCristanchoYennyAlejandra2015.pdf>

GREEN PEACE. Un millón de acciones contra el plástico. GREEN PEACE: 2018. Madrid España: San Bernardo, 107 1ª planta 28015 Madrid.

GUAPISACA Camilo, PINTADO Fabián. Valoración de métodos químicos para obtener ácido Tereftálico a partir del tereftalato de polietileno PET [en línea]. Tesis de pregrado. Universidad politécnica salesiana, Ecuador: 2019. [Consultado 10-05-2019]. Disponible en: <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/17631/1/UPS-CT008380.pdf>. p.1

GUTIERREZ, Sandra. Los aditivos en los materiales plásticos. SENA CDT - ASTIN. INFORMADOR TECNICO 65; 2002, p. 32

HERMIDA, Helida. Ministerio de Educación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica. Polímeros. 9 ed. Ciudad Autónoma De Buenos Aires, Argentina 2011.p.15.

HOU-YONG Yu; WHANG; CHUANG. Cellulose nanocrystals/polyethylene glycol as bifunctional reinforcing/compatibilizing agents in poly(lactic acid) nanofibers for controlling long-term in vitro drug release Crossmark. 2017. Celulosa 2017 v.24 no.10 pp. 4461-4477. ISSN. 0969-0239 [http://www.funcex.org.br/material/redemercosul_bibliografia/biblioteca/ESTUDO S_ARGENTINA/ARG_26.pdf](http://www.funcex.org.br/material/redemercosul_bibliografia/biblioteca/ESTUDO_S_ARGENTINA/ARG_26.pdf)

HU, Yun; SATO Harumi; et al. Crystallization behavior of poly(l-lactic acid) affected by the addition of a small amount of poly(3-hydroxybutyrate). Polymer [en línea], 2008. Vol.49, pp 4206. [Consultado 11-04-19]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386196810937>
HU. Op.cit. p.4207

HWANG, Sung; SHIM, Jin; et al. Poly(Llactic acid) with added α -tocopherol and resveratrol: optical, physical, thermal and mechanical properties. Polymer International SCI [en línea],2012. Vol.61, pp 418-425. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pi.3232>

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Compendio de normas para trabajos escritos NTC-1486-6166. Bogotá DC. El instituto,2018. ISBN 1789588585673 153p.

JAMSHIDIAN, Majid; TEHRANY Elmira; et al. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety[en línea],2010. pp 552-571. [Consultado 10-

04-19]. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>

JIMÉNEZ, Alberto; Fabra, Maria Jose; et al. Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. 2012. FOOD HYDROCOLLOIDS. [en línea] vol. 26, no. 1, p. 302-310. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X11001834>

KOESSL Manfred. El sector de las manufacturas de plástico en la Argentina. Centro de Estudios para la Producción [en línea]. Argentina. Sf. [02-01-2019]. Disponible en:

KOLLER, Martin; SALERNO, Anna; et al. Modern Biotechnological Polymer Synthesis: A Review. Food Technology and Biotechnology [en línea]. 2010. Vol.48, pp 255-268. [Consultado 2-04-19]. ISSN 1330-9862. Disponible en: <https://pdfs.semanticscholar.org/8613/5e2c15abee06911dd235cdf84ac8d7252529.pdf>

KOYAMA, Naoyuki; DOI, Yoshiharu. Miscibility of binary blends of poly(R-3-hydroxybutyric acid) and poly((s)-lactic acid). Polymer [en línea], 1998. vol. 38, p.1590. [Consultado 13-04-19]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386196006854>

KVIEN, Ingvild ; PETERSSON, L. ; et al. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. Composites Science and Technology.[en línea]. 2007. vol. 67, pp 2535-2544 [consultado 30-03-19] Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0266353807000061#>

LABEAGA, Aitziber. Polimeros biodegradable. Importancia y potenciales aplicaciones [en línea]. UNED, 2018. p 31. Disponible en: http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Alabeaga/Labeaga_Viteri_Aitziber_TFM.pdf

LABORATORIO DE PRODUCCIÓN. Plásticos Protocolo Curso de Procesos de Manufactura. Escuela de Ingeniería Julio Garavito. Colombia EDICION 2007. Disponible en: https://www.escuelaing.edu.co/uploads/laboratorios/2734_plimeros.pdf

LAN Zhiyuan, et al. Miscibility and crystallization behaviors of poly(3-hydroxybutyrate-co-11%-4-hydroxybutyrate)/Poly(3-hydroxybutyrate-co-33%-4-hydroxybutyrate) blends. Journal Of Applied Polymer Science, [en línea], 2010. vol. 119, no. 6, pp. 3467-3475.

LLORENTE, Miguel; HORTA, Arturo. Técnicas de Caracterización de Polímeros. 1° ed. Madrid: UNED; 1991. 378 p. ISBN 10: 8436226100

LÓPEZ, Fabiola; JIMÉNEZ, Cristian. Películas Biopoliméricas: Aplicaciones para Envases y otros Productos. En: Ramírez-Ortiz, M.E.(Ed.). España, 2015. [

Consultado en 20-02-2019]. Disponible en: <https://docplayer.es/34607258-Películas-biopoliméricas-aplicaciones-para-envases-y-otros-productos-fabiola-lopez-garcia-cristian-jimenez-martinez.html>

MENČÍK Přemysl, PRIKRYL Radek; STEHNOVA Ivana; et al. Effect of Selected Commercial Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Poly(3-hydroxybutyrate)/Poly(lactic acid)/Plasticizer Biodegradable Blends for Three-Dimensional (3D) Print. En: MATERIALS (BASEL, SWITZERLAND).[en línea], 2018.vol. 11, no. 10, p. 1893 ZHANG, Min. Development of Polyhydroxybutyrate Based Blends for Compostable Packaging. Tesis Doctoral[en línea].London: Loughborough University, 2010.191 p. Disponible en: <https://pdfs.semanticscholar.org/68b1/46fb1bf56d28a1fea9c9ebf16ff120bc9205.pdf>

MINISTERIO DE COMERCIO EXTERIOR Y TURISMO. Guía de envases y embalajes. [En línea]. Perú: 2009. Disponible en: https://www.mincetur.gob.pe/wp-content/uploads/documentos/comercio_exterior/Sites/ueperu/consultora/docs_taller/envases%20y%20embalajes.pdf

MISHRA, TIWARI, ABOLHASANI, et al. Fundamental of polymer blends and its thermodynamics, de Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) for Polymer Blends.Elsevier 2017. pp. 27 - 55.

MITCHELL Daniel, CARDENAS Ana, et al DANE. Las industrias química, petroquímica, del plástico, caucho, fibras, pinturas y tintas de 2015 a 2017.Pag 28-70. Colombia 2019.

MOLINA, Jaime. La fuerza extensible y el módulo de elasticidad del PLA es también comparable al polietileno. Tesis para la obtención del grado de magíster [en línea]. Ecuador: Escuela politécnica nacional,2016. 196 p. Disponible en: <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/13064/1/CD-6693.pdf>.

MORALES Jaime. Estudio termodinámico de sistemas ternarios sal + peg 4000 + agua a las temperaturas de 288.15, 298.15 y 308.15 K. Doctorado de Ingeniería de minerales.[en línea].Chile. Universidad de Antofagasta. 2011.p. 1-216

MORENO, Nubia; VILORIA, Andrés; et al. Volumetric Oxygen Mass Transfer Coefficient Determination and Hydrodynamic Optimization of Polyhydroxyalkanoate Production with Vegetal Oil as Carbon Source. Chemical Engineering Transactions [en línea]. Bogotá D.C., 2017.vol. 57, pp. 1304-1308.ISSN 2283-9216

MUNDOPLAST. [sitio web]. Europa: 2017. El mercado global de bioplásticos crecerá un 20% en cinco años. Disponible

en: <https://mundoplast.com/mercado-global-bioplasticos-crecera-20-proximos-cinco-anos/>.

NARANJO, Javier. Producción de polihidroxibutirato a partir de residuos agroindustriales. [En línea]. Tesis para Magister de Ingeniería. Universidad de Colombia. Manizales, 2010. [Consultado 03-05-2019]. Disponible en: <http://bdigital.unal.edu.co/2315/1/javiermauricionaranjovasco.2010.pdf>

NAVARRO, Cristina. Análisis del sector del plástico en la Comunidad Valenciana [en línea]. Tesis pregrado. Universidad politécnica de valencia. 2018. [consultado 14-02-2019] Disponible en internet :<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/110550/Navarro%20-%20An%C3%A1lisis%20del%20sector%20del%20pl%C3%A1stico%20en%20la%20Comunidad%20Valenciana.pdf?sequence=1&isAllowed=y>GARCIA, José. La Edad de los Polímeros. Un mundo de plástico. Universidad de Burgos. [en línea]. Burgos, 2014. [consultado 14-02-2019]. Disponible en : https://www.researchgate.net/publication/273057579_La_Edad_de_los_Polimeros_Un_mundo_de_plastico

NING-XU Xiao. Starh-based completely biodegradable polymer materials. [en línea]. China 2009. Vol.3, No.6. [consultado 8-03-2019]. Pag.366-375.

OL'KHOV, A., et al. Formation of complexes in polyhydroxybutyrate–polyethylene glycol mixtures. En: RUSSIAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B. Abril 2015. Vol. 9, no. 6, p. 961.

PAN, Pengju; ZHAO, Li ; et al. Fractionated Crystallization and Self Nucleation Behaviour of Poly(ethylene oxide) in Its Miscible Blends with Poly(3-hydroxybutyrate). 2009 Journal of Applied Polymer Science [en línea]. vol. 117, pp. 3013 – 3021. [Consultado 15-04-19].

PAPADAKIS, SCHMIDT, KREMER. Progress in Colloid and Polymer Science, [en línea], 2005. Vol. 131. Springer, Solvent cast technology – a versatile tool for thin film Production.

PARRA Duclerc, FUSARO, Jennifer, et al. Influence of poly(ethylene glycol) on the thermal, mechanical, morphological, physical.chemical and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91 [en línea]. 2006 [consultado 20-03-2019]. Pág. 1954 – 1959.

PEREZ Luis. Biopolímeros como una alternativa de sustitución de polímeros sintéticos [en línea]. Trabajo de grado. Instituto Politécnica Nacional, México: 2010. [20-06-2019]. Disponible en: <https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/24982/Biopolimeros%20como%20una%20alternativa%20de%20sustitucion%20de%20polimeros%20sinteticos.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

PERIS, Raquel; COLÁS, María; BOIX, Amparo. Propiedades mecánicas de films de almidón obtenidos por moldeo por compresión. efecto de los

plastificantes. [en línea]. [consultado 10-03-2019]. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/57702/TM%20Raquel%20Requena.pdf?sequence=1>

PIQUERO, Javier. Preparación y caracterización mecánica de hidrogeles de quitosano para soporte de células de cartílago. PROYECTO DE FIN DE CARRERA [en línea]. España: Escuela universitaria ingeniería técnica industrial, 2010. 50 p. Disponible en: <https://zagan.unizar.es/record/5434/files/TAZ-PFC-2010-378.pdf>

RABEK, Jan. Experimental methods in polymer chemistry. New York, 1980, Citado por Gugliotta. Métodos de Análisis Térmico Diferencial. p.18. Disponible en: <http://www.gp.santafe-conicet.gov.ar/cursos/a/a.07.pdf>

RAGEL DE LA TORRE, Paula. Identificación y caracterización de los elementos implicados en el inicio de la síntesis de almidón en plantas. Trabajo para optar al grado de doctor [en línea]. España: Universidad de Sevilla por la Licenciada, s.f. 276 p. Disponible en: <https://idus.us.es/xmlui/bitstream/handle/11441/55115/2012ragelident.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

RAMACHANDRAN, Hema; KANNUSAMY, Shantini. Blends of polyhydroxyalkanoates (PHAs). En: Polyhydroxyalkanoate (PHA) based Blends, Composites and Nanocomposites [en línea]. London: Editorial Royal Society of chemistry, 2015. p 66-95. ISBN 978-1-78262-231-4

RAMOS Andrés, MORENO, Nubia. Purification of Poly(3-hydroxybutyrate) Produced by Fatty Acid Fermentation Using Organic Polar Solvent. Chemical Engineers Transactions [en línea], 2018. Vol. 67, pp. 667-672. Disponible en: https://www.researchgate.net/profile/Daniel_Mendez4/publication/333211517_Purification_of_Poly_3-hydroxybutyrate_Produced_by_Fatty_Acid_Fermentation_Using_Organic_Polar_Solvents/links/5ce29992299bf14d95a9c013/Purification-of-Poly-3-hydroxybutyrate-Produced-by-Fatty-Acid-Fermentation-Using-Organic-Polar-Solvents.pdf

RAMOS Andrés. Extracción, purificación y modificación de un biopolímero del tipo poli(3-Hidroxibutirato) obtenido a partir de la fermentación de ácidos grasos con Burkholderia cepacia B27. Tesis para Magister. Bogotá, 2019. Universidad Nacional. Pag 1-18.

REDACCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE. [sitio web]. Bogotá: El espectador, Los humanos hemos generado 8.300 millones de toneladas de plástico. [10-03-2019]. Disponible en: <https://www.elespectador.com/noticias/medio-ambiente/los-humanos-hemos-generado-8300-millones-de-toneladas-de-plastico-articulo-704029>

RENOVETEC EDITORIAL. Costo de mantenimiento de equipos. [en Línea 2013]. Disponible en internet: <http://ingenieriadelmantenimiento.com/index.php/26-articulos-destacados/10-el-presupuesto-de-mantenimiento>

RIVERA Ariagna, SERRANO Ángel. Métodos de refuerzo mecánico del poli (3-hidroxi-butirato-co-3- hidroxivalerato) para aplicaciones industriales avanzadas. [En línea], Valencia España 2017. [Consulta 23-05-2019]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/326741441_Metodos_de_refuerzo_mecanico_del_poli3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxivalerato_para_aplicaciones_industriales_avanzadas. ISSN 1888-8550

RODRIGUES, Juliana; PARRA, Duclerc; et al. Crystallization on films of PHB/PEG blends. Journal of thermal analysis and calorimetry [en línea]. 2005.vol. 79, nro. 2, p. 380. [Consultado 16-04-19]. Disponible en : https://www.researchgate.net/publication/226464637_Crystallization_on_films_of_PHBPEG_blends

SALAZAR Diana. Estudio del desarrollo industrial en la producción de polihidroxialcanoatos en la primera década del siglo XXI [en línea]. Trabajo de grado. Pontificia universidad javeriana, Bogotá: 2010. [20-06-2019]. Disponible en: <https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/8461/tesis427.pdf;jsessionid=931068B7E944109237DE8FDAEB16B96D?sequence=1>. p. 7.

SEOANE, Irene, MANFREDI Liliana and CYRAS Viviana. Effect of two different plasticizers on the properties of poly(3-hydroxybutyrate) binary and ternary blends. Applied polymer. [En línea]. Argentina 2017. vol. 135, no. 12, p. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.46016>

SHANKAR, SHIV; RHIM, JONG- WHAN. Bionanocomposite Films for Food Packaging Applications. Food science Direct. 2018, p. 12. ISBN: 9780081005965. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/323385773_Bionanocomposite_Films_for_Food_Packaging_Applications

SIRACUSA Valentina, ROCULI Pietro, et al, "Biodegradable polymers for food packaging: A review," Food Science & Technology, 2008 vol. 19, p. 634
SOSA Ana María. Los plásticos: materiales a la medida: CIENEC. 2003. sd. Disponible en: http://www.cientec.or.cr/ambiente/pdf/plasticos_materiales2003-CIENTEC.pdf. p.2.

SURIÑACH, Santiago; BARO, S; et al. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. [En línea] 1992. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Universidad Autónoma de Barcelona. Disponible en: <http://boletines.secv.es/upload/199231011.pdf>

TERADA, Miki; MARCHESSAULT, R.H Determination of solubility parameters for poly (3-hydroxyalkanoates). International Journal of Biological Macromolecules. [En línea]. 1999. vol. 25, no 1-3, pp. 207-215. [Consultado 30-03-19]. Disponible en : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813099000367>

TORRES, Fernando. Polímeros: procesos de manufactura y diseño. Parte 1: termoplásticos. En: revista de química. 1999, vol. 13. nro.1.pp. 55-67.

UNIVIROMENT, ONU Medio Ambiente. Perspectiva del día mundial del y MEDIO AMBIENTE, 2018. EL ESTADO DE LOS PLÁSTICOS.2018. [en línea] Disponible en: https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/25513/state_plastics_WED_SP.pdf?isAllowed=y&sequence=5. p. 5.

VALDIVIESO, Manuel; ORTEGÓN Yamileth; et al. Biopolímeros: avances y perspectivas. Revista Universidad Nacional. [En línea]. 2013, Vol. 80, nro. 181, pp. 171-180. ISSN electrónico 2346-2183.

VERLINDEN, R.A.J; Hill, D.J.; et al. Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates. Journal of Applied Microbiology. En: University of Wolverhampton, UK: 2007.pp. 1437-1449. SSN 1364-5072

VIEIRA, Melissa GURGEI Adeodato, et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. En: EUROPEAN POLYMER JOURNAL. Mar.vol. 47, no. 3. [en línea].2010.[consultado 12 de marzo de 2019]. p. 254-263.

aVOGELSANG David. Análisis del flujo de un biopolímero soluble en agua durante el procesamiento por moldeo y análisis de las propiedades de las películas resultantes. Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental Bogotá, Colombia. 2013

ZHAI, Maolin; ZHAO, Long; et al. Study on antibacterial starch/chitosan blend film formed under the action of irradiation. Carbohydrate Polymers [en línea]. 2004. Vol.57, pp. 83-88. Consultado 30-03-19. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861704000918>

ZHANG, Lianlai; DENG, Xianmo. Miscibility, crystallization and morphology of poly(beta-hydroxybutyrate)/poly(d,l-lactide) blends. Polymer [en línea]. 1996. vol. 37, p 237. [Consultado 10-04-19]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386196810937>

ZHANG, Min; THOMAS Noreen. Blending Polylactic Acid with Polyhydroxybutyrate: The Effect on Thermal, Mechanical, and Biodegradation Properties. Advances in Polymer Technology [en línea], 2011.vol.30,p 75. [Consultado 13-04-19]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/230381413_Blending_Polylactic_Acid_with_Polyhydroxybutyrate_The_Effect_on_Thermal_Mechanical_and_Biodegradation_Properties

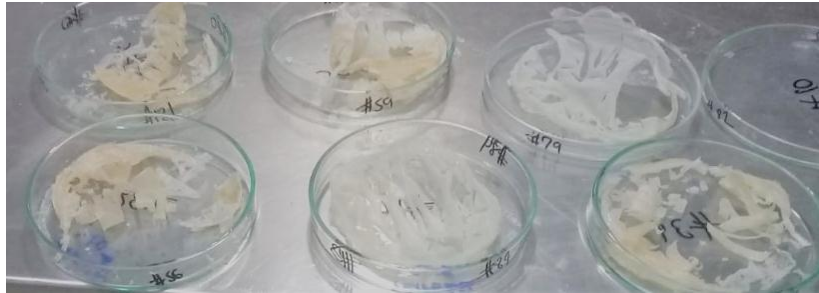
ZHANG,Lianlai; DENG, Xianmo; et al.Biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and starch acetate. *Polymer International*, [En línea]. [Consultado 04-03-2019].vol. 44. 1997 p. 104. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291097-0126%28199709%2944%3A1%3C104%3A%3AAID-PI812%3E3.0.CO%3B2-%23>

ANEXOS

ANEXO. A

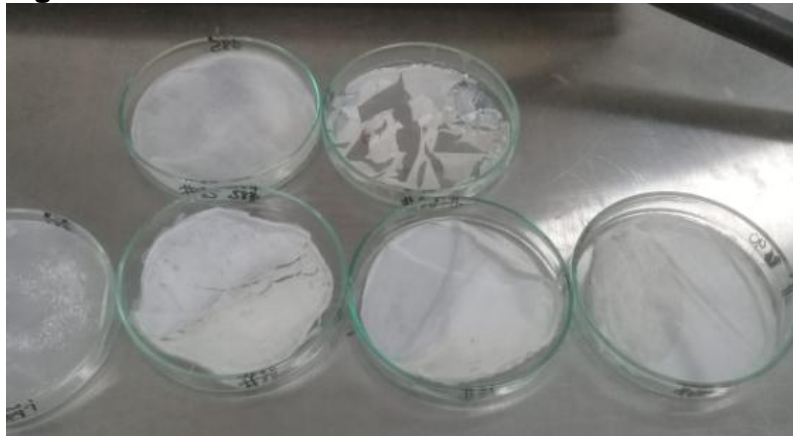
MEZCLAS POLIMERICAS DE P3HB CON ADITIVOS A DIFERENTES TEMPERATURAS Y CONCENTRACIONES

Figura 26. Mezcla P3HB/CNC a 60°C con concentraciones de 5%, 10%, 20%,30%,40%, 50% de P3HB



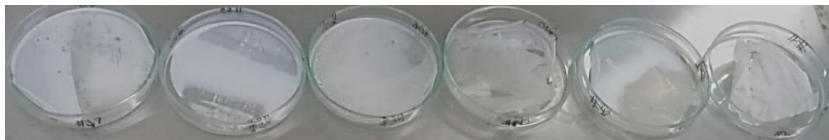
FUENTE: elaboración propia

Figura 27. Mezcla Ternarias de P3HB/CNC/PLA a 60°C



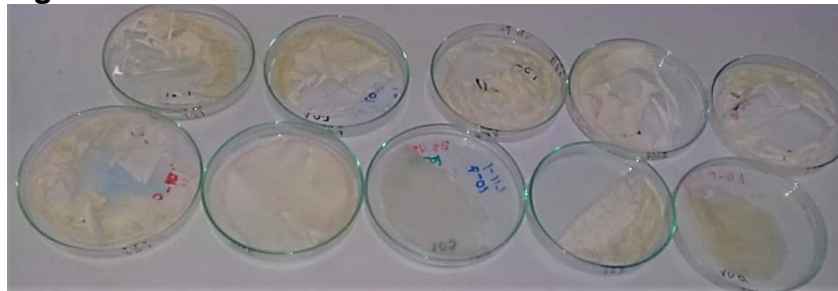
FUENTE: elaboración propia

Figura 28. Mezcla P3HB/PEG a 60°C con concentraciones de 5%, 10%, 20%,30%,40%, 50% de P3HB



FUENTE: elaboración propia

Figura 29. Mezclas ternarias de P3HB/PLA/CNC a 60°C



FUENTE: elaboración propia

Figura 30. Mezclas ternarias de P3HB/PLA/PEG a 60°C



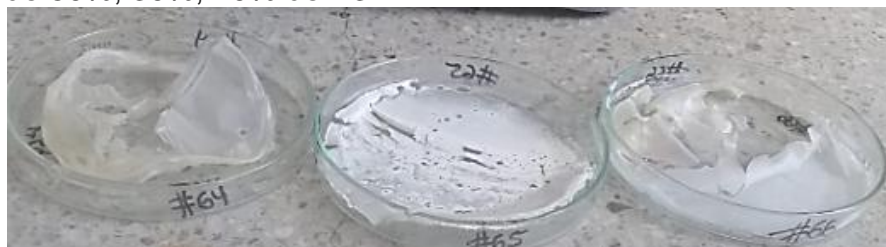
FUENTE: elaboración propia

Figura 30. Mezcla P3HB/CNC a 25 °C con concentraciones de 99%, 98%, 96%,94%,92%, 90% de P3HB



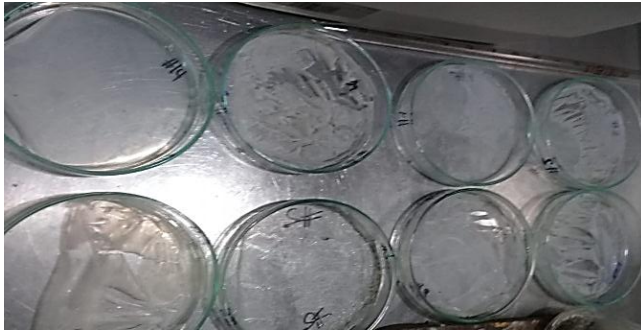
FUENTE: elaboración propia

Figura 31. Mezcla P3HB/PEG a 43 °C con concentraciones de 50%, 30%, 10% de P3HB



FUENTE: elaboración propia

Figura 32. Mezcla ternaria de P3HB/PEG/CNC a 60°C

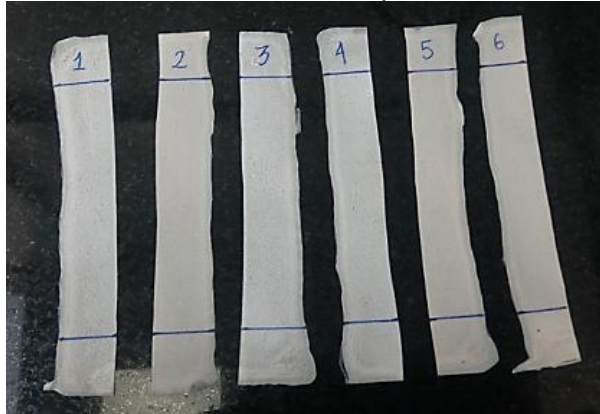


FUENTE: elaboración propia

ANEXO. B

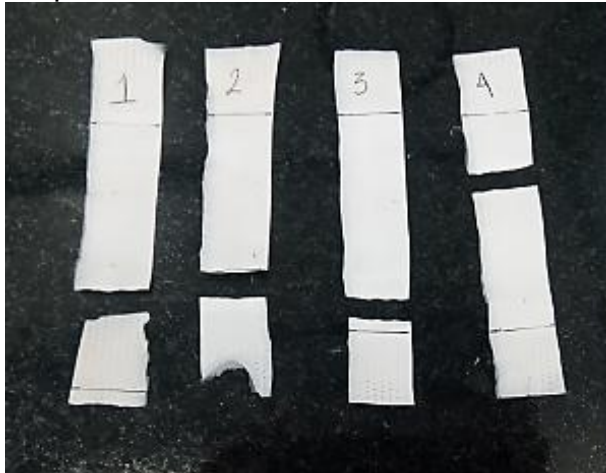
PROBETAS PARA PRUEBAS MECANICAS

Figura 33. Probetas de P3HB/PLA con concentraciones 70/30 respectivamente.



FUENTE: elaboración propia

Figura 34. Probetas de P3HB/PLA/PEG con concentraciones 50/35/15 respectivamente.

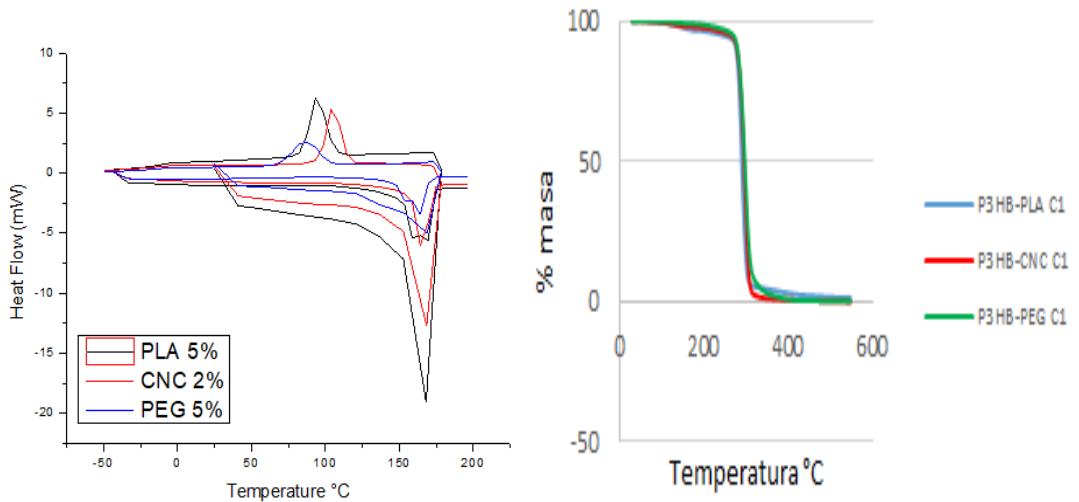


Fuente: elaboración propia

ANEXO. C

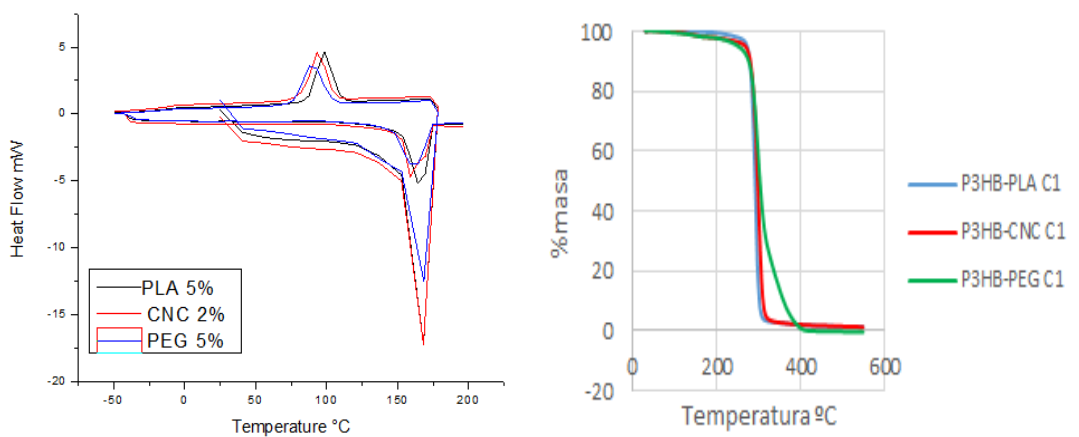
TERMOGRAMAS DE PRUEBAS DSC Y TGA

Gráfica 28. DSC y TGA, Termogramas correspondiente a concentraciones C1 de cada uno de los aditivos con T° de 25°C



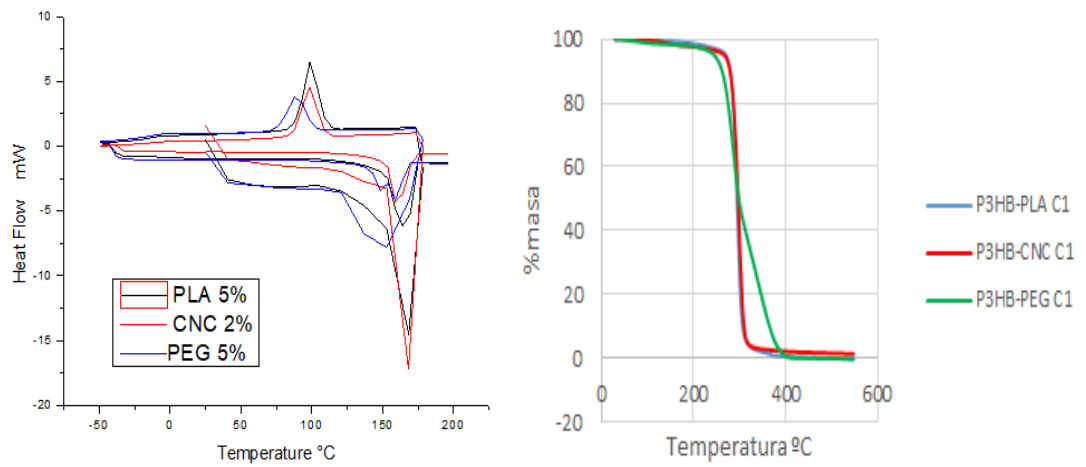
FUENTE: elaboración propia

Gráfica 29. DSC y TGA, Termogramas correspondiente a concentraciones C1 de cada uno de los aditivos con T° de 43°C



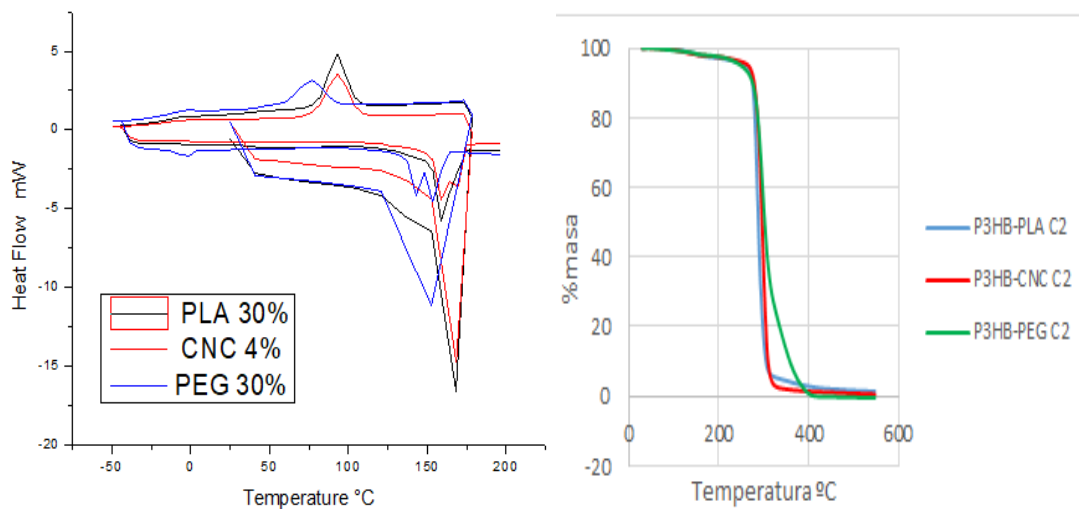
FUENTE: elaboración propia

Gráfica 30. DSC y TGA, Termograma correspondiente a concentraciones C1 de cada uno de los aditivos con T° de 60°C



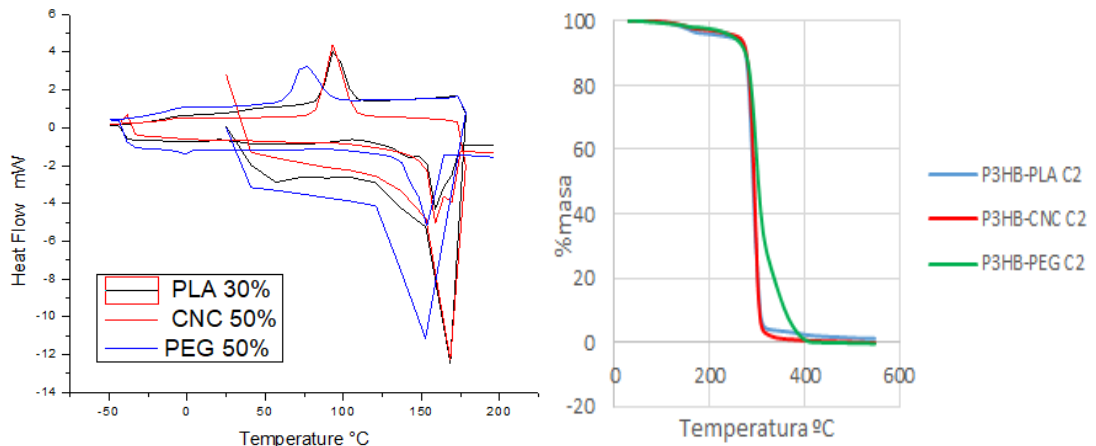
FUENTE: elaboración propia

Gráfica 31. DSC y TGA, Termogramas correspondiente a concentraciones C2 de cada uno de los aditivos con T° de 25°C



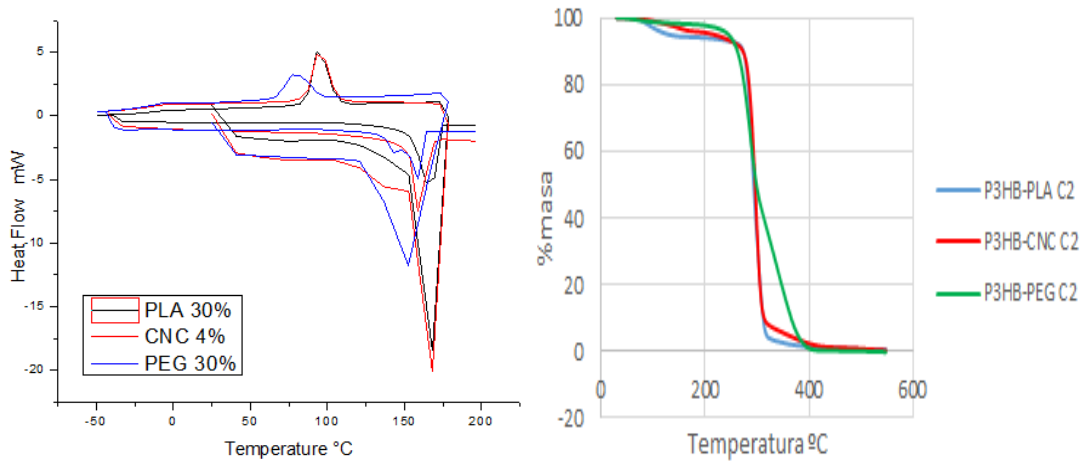
FUENTE: elaboración propia

Gráfica 32. Termograma correspondiente a concentraciones C2 de cada uno de los aditivos con T° de 43°C



FUENTE: elaboración propia

Gráfica 33. DSC, Termograma correspondiente a concentraciones C2 de cada uno de los aditivos con T° de 60°C



FUENTE: elaboración propia