

SEP

SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

**“EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS,  
TÉRMICAS Y ESTRUCTURALES DE NANOCOMPUESTOS  
BASE DE POLI ÁCIDO LÁCTICO GRADO  
EXTRUSIÓN/NANOPARTÍCULAS DE PLATA (PLA/NP-Ag)”**

**T E S I S**

Para obtener el grado de:  
**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta:  
**Ing. Jesús Eduardo Bautista Del Ángel**

Directora de Tesis:  
**Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda**

Co-Director de Tesis:  
**Dr. Tomás Lozano Ramírez**

CD. MADERO, TAM., MÉXICO.

NOVIEMBRE 2014



“2014, Año de Octavio Paz”

Cd. Madero, Tamps; a **30 de Octubre de 2014.**

OFICIO No.: U1.630/14  
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. ING. JESÚS EDUARDO BAUTISTA DEL ÁNGEL**  
**NO. DE CONTROL G06070768**  
**PRESENTE**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

- |              |  |
|--------------|--|
| PRESIDENTE : | DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA            |
| SECRETARIO : | DR. TOMÁS LOZANO RAMÍREZ                   |
| VOCAL :      | DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR           |
| SUPLENTE:    | DRA. MARISELA ESTEFANÍA ÁNGELES SAN MARTÍN |

DIRECTOR DE TESIS : DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS, TÉRMICAS Y ESTRUCTURALES DE NANOCOMPUESTOS BASE POLI ÁCIDO LÁCTICO GRADO EXTRUSIÓN/NANOPARTÍCULAS DE PLATA (PLA/NP-Ag)”**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**  
“POR MI PATRIA Y POR MI BIEN”®

*M. P. María Yolanda Chávez Cinco*  
**M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO**  
**JEFA DE LA DIVISIÓN**



**S.E.P.**  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN  
ITCM

c.c.p.- Minuta  
Archivo  
MYCHC 'TLR' jar



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz, Col. Los Mangos, CP. 89440 Cd. Madero, Tam.  
Tel. (833) 357 48 20, Fax, Ext. 1002, e-mail: itcm@itcm.edu.mx  
[www.itcm.edu.mx](http://www.itcm.edu.mx)



A Dios, autor de toda creación

A mis padres, Alonso Bautista Juana Del Angel

A mis hermanos, en especial mi hermana

A mis amigos de la DEPI y

fuera de la DEPI

¡Gracias!

## Agradecimientos

Primeramente a Dios y al Señor Jesús por haberme permitido continuar en esta etapa del conocimiento, ya que el conocimiento, la sabiduría y el entendimiento son suyos. A Dios por haberme tenido en su mano, mi escudo y fortaleza. Por haberme dado unos padres únicos, Alonso Bautista Martínez y Juana Margarita Del Angel Anastacio, que me apoyaron a lo largo de la vida y en mi desenvolvimiento profesional, quienes me guiaron por caminos rectos. Además de permitirme conocer a las personas que conocí durante la carrera.

A la Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda quien estuvo a cargo del proyecto de investigación moviendo los recursos, guía durante el periodo de estudio y persona profesional y esforzada en su ramo. Al Dr. Tomas Lozano Ramírez co-asesor que estuvo atento a la finalización en tiempo de la tesis, estableció contacto con otras instituciones para incrementar la calidad de la investigación. Al Dr. Hugo de Alva Salazar y la Dra. Estefanía Ángeles San Martin quienes participaron dentro del comité de evaluación. Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, apoyo como profesora y amiga en los tiempos de trabajo y recreo en el Campus 3 del ITCM.

Al Maestro Homero Salas P. amigo y apoyo del durante el desarrollo del proyecto. A mis compañeros y amigos, los I. Q.'s Juan Rafael García Flores, Jaime Sosa Sevilla, Claudia María De León Almazán con quienes compartí momentos agradables.

Al Dr. Saúl Sánchez y la Dra. Adriana Berenice por auxiliarme en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). El Dr. Pierre G. Lafleur y al Maestro Shahir Karami, asesores y contactos especializados en polimeros en el École Polytechnique de Montreal.

A los técnicos que operaron los equipos Brabender, de extrusión en el CIQA y los demás mencionados en el desarrollo de la tesis.

A las instituciones como CONACyT por el apoyo otorgado durante la maestría. A las instituciones como el ITCM, CIQA, École Polytechnique y CICATA donde se trabajo mezclado compuestos o realizando pruebas de caracterización. Para finalizar al Ing. Keese Joziase de Corbion Purac quien facilitó el polímero utilizado proveniente de la misma empresa.

# Índice

<b>Resumen</b> .....	iii
<b>Abstract</b> .....	iv
Índice.....	v
Índice de figuras.....	viii
Índice de tablas.....	xii
Índice de ecuaciones.....	xiii
<b>Introducción</b> .....	1
<b>1 Marco Teórico</b> .....	4
1.1 Polímeros.....	4
1.1.1 Clasificación de Polímeros.....	5
1.1.2 Polímeros Biodegradables.....	6
1.1.3 Biodegradabilidad.....	7
1.1.4 La química y biología de la degradación de polímeros.....	8
1.1.5 Compuestos poliméricos.....	8
1.2 Materiales Nano-compuestos.....	9
1.2.1 Nanocompuestos de matriz biopolimérica.....	11
1.2.2 Nanoenvasado: efectos sobre la comida.....	12
1.2.3 Inversión en nanotecnología y nanoalimentos.....	12

1.2.4 Nanopartículas inorgánicas.....	13
1.2.5 Nanotecnología de la plata.....	14
1.2.5.1 Plata.....	14
1.2.5.2 Nanopartículas de la plata.....	14
1.2.6 Regulación de las nanotecnologías en la industria de la comida.....	15
1.3 Poli Acido Láctico.....	16
1.3.1 Composición estructural.....	18
1.3.2 Comportamiento de la Cristalización.....	19
1.3.3 Degradación térmica.....	20
1.3.4 Secado y extrusión.....	21
1.3.5 Compuestos de PLA.....	23
1.3.6 Nanocompuestos de PLA.....	23
1.3.7 Las formas de la estructura cristalina del PLA.....	24
1.3.7.1 Forma $\alpha$ y $\alpha'$ .....	24
1.3.7.2 Forma $\beta$ .....	25
1.3.7.3 Forma $\gamma$ .....	26
1.4 Técnicas de Caracterización.....	27
1.4.1 Infrarrojo.....	27
1.4.2 TMDSC.....	28
1.4.3 WAXD.....	29
1.4.4 Prueba de Tensión.....	32

1.4.5 DMA.....	34
1.4.6 Reología.....	36
<b>2 Metodología.....</b>	<b>39</b>
2.1 Materiales y reactivos.....	39
2.2 Síntesis de nanopartículas.....	40
2.3 Diseño de experimentos.....	41
2.4 Preparación de los nanocompuestos.....	42
2.4.1 Extrusor doble husillo.....	42
2.4.2 Brabender-Mono husillo.....	43
2.5 Caracterización.....	46
2.5.1 Elaboración de probetas.....	46
2.5.2 IR.....	47
2.5.3 DRX.....	48
2.5.4 TMDSC.....	48
2.5.5 Reología.....	49
2.5.6 DMA.....	50
2.5.7 Resistencia a la tensión.....	51
<b>3 Resultados y discusión.....</b>	<b>52</b>
3.1 IR.....	52
3.2 TMDSC.....	56
3.3 Difracción de Rayos X en ángulo amplio (WAXD).....	66

3.4 Reología.....	71
3.5 DMA.....	79
3.6 Prueba de Tensión.....	83
4 Conclusiones.....	86
Bibliografía.....	89



## Índice de figuras

Figura 1.1.2.1	Clasificación de biopolímeros.....	7
Figura 1.3.1.1	Ruta de síntesis de PLA de ácido láctico D, L.....	18
Figura 1.3.4.1	Geometrías típicas de un husillo para un extrusor mono husillo.....	22
Figura 1.3.7.1.1	Estructura de cristal de la forma $\alpha$ del PLLA. Superior izquierda: proyección ac; superior derecha: proyección bc; inferior: proyección ab.....	24
Figura 1.3.7.3.1	a) Proyección del eje de cadena y (b) proyección del eje a de la estructura de cristal determinada por la fase $\gamma$ de PLLA producida por cristalización epitaxial en HMB a 140°C. La estructura corresponde a una energía de empaque mínimo.....	26
Figura 1.4.2.1	DSC de PET calentado hasta la fusión.....	29
Figura 1.4.2.2	Flujos de calor total, reversible, y no reversible derivados de las señales moduladas de PET.....	29
Figura 1.4.3.1	Geometría para-enfoque y algunos puntos esenciales de un difractor de Rayos X.....	30
Figura 1.4.3.2	Diagrama esquemático de la difracción de rayos X por un cristal (condición de Bragg).....	31
Figura 1.4.4.1	Probetas (“hueso de perro”) para pruebas de tensión.....	32
Figura 1.4.4.2	Máquina para pruebas cuasi-estáticas, incluyendo tensión, compresión, flexión en 3 o 4 puntos.....	33
Figura 1.4.4.3	Curvas de esfuerzo ingenieril contra deformación ingenieril. Los puntos A, C, E y F corresponden a la fuerza a la tensión y elongación a la ruptura, D y B a la cedencia. La curva finalizando en A representa un material frágil, aquellas que terminan en C y E son materiales flexibles y resistentes con punto de cedencia, mientras que la curva F muestra un material flexible y resistente sin punto de cedencia.....	33
Figura 1.4.5.1	Comportamiento del módulo de almacenamiento por efecto de la	

	temperatura, peso molecular, cristalinidad, y entrecruzamiento en los materiales poliméricos. ....	34
Figura 1.4.5.2	El retroceso en la fase de la deformación $\epsilon$ resultado de un esfuerzo senoidal aplicado $\sigma$ .....	35
Figura 1.4.5.3	Comportamiento de las transiciones de los polímeros y descripción de los respectivos movimientos en la estructura.....	36
Figura 1.4.6.1	Principio de las geometrías de cono-plato y placas paralelas.....	37
Figura 1.4.6.2	La ubicación de los puntos de cruz de $G'$ y $G''$ dan información acerca del peso molecular y distribución en el peso molecular.....	38
Figura 2.1.1	Estructura de la unidad repetitiva del poli etilenglicol.....	39
Figura 2.1.2	Estructura del poli ácido láctico.....	40
Figura 2.4.1.1	Sistema del extrusor doble husillo: interno, a) cañón y los filetes del husillo, y externo, b) sistema de enfriamiento con agua y secado con aire.....	42
Figura 2.4.1.2	a) Enfriamiento, secado y pelletizado del PLA y b) Salida de NC a través de un dado con un solo orificio, se observó el cambio de coloración a una tonalidad amarillo oscuro.....	43
Figura 2.4.1.3	Diagrama de las condiciones de operación del extrusor doble husillo.....	43
Figura 2.4.2.1	Mezclador interno tipo Brabender del Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA). ....	44
Figura 2.4.2.2	Izquierda, sistema de extrusión utilizado en los NC-BMH, extrusor mono husillo, bandeja de enfriamiento y pelletizadora. Derecha, alimentación manual del equipo mono husillo. Superior derecha, coloración de los NC antes de la segunda etapa del proceso.....	45
Figura 2.4.2.3	Condiciones de proceso de los NC-BMH durante la primera y segunda etapa.....	45
Figura 2.5.1.1	a) y b) Probetas hueso de perro (dogbone) para maquina universal; c) minidiscos para DRX y reología; y d) y e) placas para DMA.....	46
Figura 2.5.1.2	Prensa de hidráulica con placas de calentamiento marca Carver con atmosfera de nitrógeno.....	47

Figura 2.5.2.1	Módulo FT-IR Spectrum 100 de la empresa PerkinElmer con ATR punta de diamante.....	47
Figura 2.5.3.1	a) Exterior, e b) interior del equipo de Rayos X Philips.....	48
Figura 2.5.4.1	a) Equipo de cómputo, DSC Q2000 TA Instrument, y al fondo el equipo de suministro de nitrógeno, y b) acercamiento al horno y bandeja de las muestras.....	49
Figura 2.5.5.1	Reometro Anton Paar CTD 450 con cámara de flujo convectivo de aire y nitrógeno.....	50
Figura 2.5.6.1	Izquierda: Horno del módulo DMA; y derecha: panel de control para el encendido del horno y aplicación del esfuerzo.....	50
Figura 2.5.7.1	a) Ajuste de las mordazas de la maquina universal Instron y b), c), d) y e) fueron probetas analizadas en el equipo con distintas concentraciones obtenidas en el extrusor doble husillo.....	51
Figura 3.1.1	Espectro Infrarrojo en modo de transmitancia de los NC-DH.....	52
Figura 3.1.2	Espectro Infrarrojo en modo transmitancia de los NC-BMH.....	53
Figura 3.1.3	Espectro Infrarrojo en modo absorbancia de los NC-DH.....	55
Figura 3.1.4	Espectro Infrarrojo en modo absorbancia de los NC-BMH.....	55
Figura 3.2.1	Diagrama de Capacidad Calorífica Total del PLA, PLA-DH y NC-DH. ....	58
Figura 3.2.2	Diagrama de Capacidad Calorífica Total del PLA y NC-BMH.....	59
Figura 3.2.3	Diagrama de Capacidad Calorífica Reversible del PLA, PLA-DH y NC-BMH.....	60
Figura 3.2.4	Diagrama de Capacidad Calorífica Reversible del PLA y NC-BMH.....	61
Figura 3.2.5	Diagrama de Capacidad Calorífica No-Reversible del PLA, PLA-DH y NC-DH.....	64
Figura 3.2.6	Diagrama de Capacidad Calorífica No-Reversible del PLA y NC-BMH.....	64
Figura 3.2.7	Distribución de fracción de cristales $\alpha$ y $\alpha'$ en BMH y DH con la concentración.....	66
Figura 3.3.1	Patrón de difracción de rayos X de los NC-DH.....	67

Figura 3.3.2	Patrón de difracción de rayos X de los NC-BMH.....	68
Figura 3.3.3	Espaciamiento interplanar de los latices de los NC, se observa el cambio con el incremento de la concentración, disminuyen para los NC-DH.....	70
Figura 3.3.4	Diagrama que muestra el cambio de las fracciones de fase $\alpha$ y $\alpha'$ con la concentración.....	70
Figura 3.4.1	Viscosidad compleja a 180°C y 2% de deformación de los NC-DH.	72
Figura 3.4.2	Módulo de almacenamiento a 180°C y 2% de deformación de los NC-DH.....	73
Figura 3.4.3	Módulo de pérdida a 180°C y 2% de deformación de los NC-DH...	74
Figura 3.4.4	Viscosidad compleja a 185°C y 2% de deformación de los NC-DH.	75
Figura 3.4.5	Módulo de almacenamiento a 185°C y 2% de deformación de los NC-DH.....	76
Figura 3.4.6	Módulo de pérdida a 185°C y 2% de deformación de los NC-DH...	76
Figura 3.4.7	Viscosidad compleja a 185°C y 2% de deformación de los NC-BMH.....	77
Figura 3.4.8	Módulo de almacenamiento a 185°C y 2% de deformación de los NC-BMH.....	78
Figura 3.4.9	Módulo de pérdida a 185°C y 2% de deformación de los NC-BMH..	78
Figura 3.5.1	Módulo de almacenamiento a 1Hz desde -60 a 120°C de los NC-DH.....	80
Figura 3.5.2	Módulo de pérdida a 1Hz desde -60 a 120°C de los NC-DH.....	81
Figura 3.5.3	Factor de pérdida o $\tan \delta$ a 1Hz desde -60 a 120°C de los NC-DH...	82
Figura 3.6.1	Diagrama esfuerzo-deformación del a) PLA, b) PLA-DH, PLA con c) 0.1%, y d) 0.2% en DH.....	84
Figura 3.6.2	Diagrama esfuerzo-deformación a) PLA03-DH, y PLA con b) 0.1, c) 0.2 y d) 0.3 en BMH.....	85

## Índice de tablas

Tabla 2.3.1	Nanocompuestos elaborados con su respectiva nomenclatura y descripción.....	41
Tabla 3.1.1	Tabla de las interacciones y bandas de absorción del PLA y los NC.....	56
Tabla 3.2.1	Entalpías de cristalización y fusión Total, Reversible y No-Reversible, y recristalización y relajación de los NC en el componente No-Reversible.....	65
Tabla 3.2.2	Temperaturas a la que aparecen la cristalización de los NC y fusión de los cristales más grandes en los NC en los distintos componentes.....	65
Tabla 3.2.3	Porcentaje de cristalización total e inicial y fracción de cristalización $\alpha$ y $\alpha'$ .....	6
Tabla 3.3.1	Valor $2\theta$ de los picos de difracción de la fase $\alpha$ y $\alpha'$ , distancia interplanar y FWHM.....	69
Tabla 3.3.2	Fracción de la fase $\alpha$ y $\alpha'$ de los NC en los dos distintos tratamientos....	69
Tabla 3.5.1	Valores del módulo de almacenamiento de los NC-DH a diferentes temperaturas.....	82
Tabla 3.5.2	Porcentaje de incremento a diferentes temperaturas de los NC-DH con referencia al PLA-DH.....	82
Tabla 3.5.3	Transiciones de los NC-DH en DMA.....	83
Tabla 3.6.1	Principales características en pruebas de tensión de los NC.....	85

## Índice de ecuaciones

Ec. 1.4.2.1	Ecuación de temperatura en TMDSC.....	28
Ec. 1.4.2.2	Entalpía de flujo de calor total.....	28
Ec. 1.4.3.1	Ley de Bragg.....	30
Ec. 1.4.3.2	Ley de Bragg reescrita.....	31
Ec. 1.4.4.1	Esfuerzo ingenieril.....	32
Ec. 1.4.4.2	Deformación ingenieril.....	32
Ec. 1.4.5.1	Deformación senosoidal en DMA.....	35
Ec. 1.4.5.2	Valor absoluto del módulo dinámico.....	35
Ec. 1.4.5.3	Factor de pérdida mecánico.....	35
Ec. 1.4.6.1	Viscosidad como función del esfuerzo y la velocidad de corte....	36
Ec. 1.4.6.2	Módulo de almacenamiento de la viscosidad.....	37
Ec. 1.4.6.3	Módulo de pérdida de la viscosidad.....	37
Ec. 1.4.6.4	Viscosidad compleja.....	38
Ec. 3.2.1	Porcentaje de cristalinidad total.....	58
Ec. 3.3.1	Contenido relativo de fase $\alpha$ .....	68

## Resumen

En el presente trabajo se buscó mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del Poli ácido láctico. En trabajos elaborados por otros autores modificaron las propiedades térmicas y mecánicas con recocidos, o adición de agentes nucleantes como arcillas, nanoarcillas, cristales de celulosa, nanocristales de celulosa o incluso usando nanopartículas de plata con concentraciones del 1% en peso o superior. En la reciente investigación se disminuyeron las concentraciones de las nanopartículas de plata y fueron dispersadas en la matriz polimérica con un extrusor doble husillo como primer método y como segundo método en mezclador interno Brabender y posteriormente un extrusor mono husillo para observar el efecto del tipo de dispersión y la influencia en las propiedades mecánicas y térmicas.

Se elaboraron y estudiaron seis nanocompuestos con nanopartículas de plata, tres en extrusor doble husillo, tres en Brabender-extrusor mono husillo, además de Poli ácido láctico en doble husillo y poli ácido láctico puro. Los nanocompuestos fueron a 0.1, 0.2 y 0.3% peso de nanopartículas. Entre las técnicas ejecutadas se encuentran la espectroscopía de infrarrojo para comprobar las bandas de absorción; la calorimetría diferencial de barrido por temperatura modulada para determinar el porcentaje de cristalinidad, temperaturas cristalización, fusión, y de transición vítrea además de las fracciones de cristales  $\alpha$  y  $\alpha'$ ; difracción de rayos X de ángulo amplio para determinar el patrón de difracción de las formas  $\alpha$  y  $\alpha'$ ; reología para determinar la distribución de peso molecular y el comportamiento viscoso; análisis dinámico-mecánico para determinar el comportamiento visco-elástico, el módulo de almacenamiento; y prueba de tensión para medir el módulo elástico y la deformación en el punto de ruptura.

Se determinó que el tratamiento en doble husillo proporciona mejores resultados en el comportamiento visco-elástico en sus diferentes expresiones analizadas. Hubo un incremento en la cristalización con el aumento en la concentración. La concentración menor (0.1%) con el mismo tratamiento obtuvo el mejor desempeño en reología, análisis dinámico-mecánico y prueba de tensión.

## Abstract

The improvement of thermal and mechanical properties of Poly lactic acid was studied in this work. Many researches in previous works modified these properties by annealing, nucleating agents like clays, nanoclays, cellulose crystals, cellulose nanocrystals, or concentrations of silver nanoparticles higher than 1 weight percentage. In this work, silver nanoparticles were used lower than 1 wt% by two kinds of melt blending. The first one was by twin screw extruder and the second one by Brabender internal mixer coupled with single screw extruder for observing the dispersion and the influence in thermal and mechanical properties.

Six nanocompounds were performed and studied, three by twin screw extruder, three by Brabender-single screw extruder, poly lactic acid processed by twin screw extruder and poly lactic acid without processing. Were added 0.1, 0.2 and 0.3 wt% of silver nanoparticles to poly lactic acid. Nanocompounds, poly lactic acid processed by twin screw extruder and poly lactic acid without processing were characterized by Infrared spectroscopy to corroborate stretching and bending bands; temperature modulated differential scanning calorimeter for measuring crystallinity, melt, crystallization and glass transition temperatures, and  $\alpha$  y  $\alpha'$  crystallite fraction; wide angle X-ray diffraction to determine the diffraction pattern; rheology for establishing the molecular weight distribution and viscous behavior; dynamic mechanical analysis for the visco-elastic behavior, storage modulus; and tensile stress test to measure the elastic modulus and strain at break.

The treatment by twin screw extruder showed the best results in visco-elastic behavior of all kinds, there was high crystallization percentage when was used high concentration of silver nanoparticles. Nanocomposite with 0.1 wt% of silver nanoparticles performed by twin screw extruder exhibited the best behavior, highest results in rheology, dynamic-mechanical analysis and tensile stress test.



## Introducción

En las últimas décadas hubo un significativo incremento en la cantidad de plásticos usados en diversos sectores. La industria del empaçado es una de las más grandes industrias de los plásticos, y dentro de ella se encuentra el envasado y empaçado de comida suman las mayores demandas de aplicación. Los plásticos traen enormes ventajas como sellado al calor, flexibilidad en propiedades térmicas y mecánicas, integración de procesos completos, ligereza y bajo precio [35].

A pesar que el empaçado puede ayudar a reducir el desperdicio orgánico por la preservación de los alimentos, el incremento del uso de plásticos ha incrementado la preocupación ambiental hasta el punto de vista de generar una administración de desechos. Como resultado ha habido un fuerte interés de las autoridades a niveles nacional e internacional y en la actividad industrial en el desarrollo de materiales biodegradables [35].

Uno de esos polimeros es en PLA (Poli ácido láctico), biodegradable y bioabsorbible, derivado renovable de los poliésteres termoplásticos [63], y de fuentes renovables principalmente azúcar. Hasta la última década los principales usos habian sido limitados a aplicaciones médicas como aparatos de implantes, andamiaios de tejido, estructuras internas, debido a su alto costo, baja disponibilidad y limitado peso molecular. Recientemente, se elaboraron nueva técnicas que permitieron la producción de PLA de alto peso molecular incrementando sus usos. Ya que el PLA es compostable y derivado de recursos sustentables, ha sido visto como un material prometedor para reducir el problema social de disposición de desechos sólidos. Su baja toxicidad, además de sus características ambientalmente benignas lo hacen un material ideal para el empaçado de alimentos y otros productos dedicados al consumidor [41].

El PLA tiene propiedades ópticas, físicas, mecánicas, y de barrera razonablemente buenas comparado a los polimeros existentes base petróleo. En esta instancia los coeficientes de permeabilidad de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, y H<sub>2</sub>O de PLA son menores que los del Poliestireno (PS) pero mayores que el Poli (etilen tereftalato) (PET). Mecanicamente, el PLA desorientado es bastante quebradizo, pero posee buena resistencia, alto módulo y

rigidez. PLA orientado provee un mejor desempeño que PS orientado, comparable al PET. Sobre todo, el PLA posee propiedades mecánicas requeridas y propiedades de barrera deseables para un número de aplicaciones para competir con los termoplásticos base petróleo existentes [41].

Muchas aplicaciones, incluyendo producción de comida y su almacenamiento, requieren mejoras en las propiedades mecánicas, como la flexibilidad-rigidez, deformación, además de generar seguridad, economía, y un amplio espectro biocida dentro de los polímeros [56]. Hasta cierto punto, el PLA tiene limitaciones en cuanto a la flexibilidad, rigidez, deformación, por lo que es imperativo reducir lo quebradizo e incrementar otras propiedades del PLA con nanopartículas.

La nanotecnología es la creación y uso de estructuras con al menos una dimensión en la escala nanométrica (menor a los 100 nm) que crea nuevas propiedades y fenómenos que no se despliegan por moléculas aisladas o materiales a gran escala. El término nanocompuesto o material nanocompuesto se refiere a un material compuesto con algún tipo de nanopartículas. Para propósitos de refuerzo, una buena interacción entre la matriz y relleno es altamente deseada, la cual es frecuentemente uno de los mayores retos desarrollando materiales nanocompuestos (NC). La alta relación superficie-volumen de muchas estructuras en nanoescala favorece el desempeño de materiales compuestos [35].

La bioactividad de las nanopartículas de plata (NP-Ag) es un área de creciente interés. Las NP-Ag interactúan con el oxígeno incrementan su actividad antimicrobial al compararlas al sólido completo o al óxido de plata. La actividad antimicrobial de las NP-Ag es en relación a la superficie de oxidación, especialmente con la disponibilidad del oxígeno y las condiciones de los enlaces entre ellos. La actividad antimicrobial en aplicaciones donde existe contacto con la comida puede ser incrementado sin la migración de NP-Ag, en este caso las matrices poliméricas actúan como nanoreservorios de plata [43].

Se han elaborado investigaciones de PLA con NP-Ag en métodos evaporación de solvente [70], por mezclado por fusión [46], mezclas poliméricas con uretano, con rellenos de montmorillonita [22], arcillas, nanoarcillas [49, 50, 51], con zeolitas/NP-Ag [17], fibras de celulosa [31], nanofibras de celulosa [1, 31], microcristales de celulosa [47, 52],

nanotubos de carbono multipared [15], nanocristales de celulosa/NP-Ag [5, 18, 20], extrusión [68], y coextrusión [69], entre otros.

El proyecto describe la elaboración de un nanocompuesto de PLA como matriz con nanopartículas de plata como refuerzo y agente nucleante. El nanocompuesto fue realizado debido a la necesidad de un material capaz de prevenir el crecimiento bacteriano por acción de las NP-Ag, ampliamente estudiado, que actúe como refuerzo mecánico del PLA e incrementar la cristalinidad, además de representar una alternativa para reemplazar los polímeros derivados del petróleo. Las concentraciones empleadas fueron del 0.1, 0.2 y 0.3 % de NP-Ag, concentraciones relativamente bajas comparadas con otras investigaciones. Se analizaron dos métodos de dispersión de NP-Ag, extrusor doble husillo y mezclador Brabender-extrusor mono husillo, con el propósito de comparar el efecto.

En el capítulo 1 se describen los principales conceptos como polímeros, biopolímeros, materiales compuestos, nanopartículas inorgánicas y el biopolímero empleado. Se incluyen los materiales nanocompuestos y el relleno, además de unas regularidades de los nanoalimentos.

En el desarrollo del capítulo 2 se detalla la metodología empleada para la síntesis de las nanopartículas de plata, la preparación del nanocompuesto en extrusor doble husillo y mezclador Bradender-mono husillo, así como la descripción de las técnicas de caracterización.

Durante el capítulo 3 se discutieron los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización empleadas: incluyen la espectroscopía de infrarrojo, calorimetría diferencial de barrido por temperatura modulada, difracción de rayos X de ángulo amplio, reología, análisis dinámico-mecánico y prueba de tensión. Para finalizar, se realizaron las conclusiones de la investigación.

# I. Marco Teórico

## 1.1 Polímeros

El campo de los polímeros es uno de los campos más amplios en la actualidad por lo que se vio en la medida de elaborar una ciencia, la ciencia de los polimeros. Esta ciencia es una rama amplia que involucra ciencias tales como química, ingeniería química, materiales, entre otras.

Los polímeros son moléculas de gran extensión y elevado peso molecular. Algunas ocasiones los polímeros cuentan con cientos de miles de unidades, por esta razón son llamados “macromoléculas”, término utilizado para denominar a los materiales poliméricos.

Hasta el siglo XIX la estructura de los polímeros era desconocida, por lo que se consideraba a los polímeros dentro del campo de coloides como parte integral. Hasta 1920 Herman Staudinger postulo la Hipótesis Macromolecular. Estableció que ciertos tipos de coloides consistían en largas cadenas de moléculas. La Hipótesis Macromolecular originó la ciencia de polímeros, este acontecimiento llevo a la comprensión de cómo y porque tales materiales como el plástico y caucho tienen las propiedades que los caracterizan.

Los primeros polímeros empleados fueron productos naturales, entre ellos el algodón, almidón, proteínas y lana. A diferencia de los primeros, los polímeros sintéticos fueron elaborados a prueba y error. Sin embargo en el periodo comprendido entre finales de 1920 y 1930 Wallace Carothers quiso comprobar si la Hipótesis Macromolecular era correcta, con este razonamiento llegó a la conclusión que si mezclaba moléculas con grupos de terminación hidróxido con otras en terminación acida en relación uno a uno, los grupos permitirían la reacción con un producto lineal [73].

### **1.1.1 Clasificación de Polímeros**

Los polímeros pueden clasificarse en comerciales o estándar, son materiales ligeros, resistentes a la corrosión, y no son adecuados para su uso a alta temperatura. Sin embargo, son relativamente económicos y fácilmente conformables, desde formas como las bolsas hasta perfiles y formas más extravagantes como esculturas miniatura. Existen los llamados polímeros ingenieriles, estos están diseñados para dar una mejor resistencia o mejor rendimiento a temperaturas elevadas, su producción es relativamente más pequeña y a diferencia de los primeros su costo es más elevado.

Otra clasificación se basa en función de su comportamiento mecánico y térmico: los polímeros termoplásticos se componen de largas cadenas producidas al unir moléculas pequeñas o monómeros y típicamente se comportan de una manera plástica o dúctil. Al ser calentados a temperaturas elevadas, estos polímeros se ablandan y conforman por flujo viscoso.

Los polímeros termoestables están compuestos por largas cadenas de moléculas con fuertes enlaces cruzados entre las cadenas para formar estructuras de redes tridimensionales. Estos polímeros generalmente son más resistentes, aunque más frágiles, que los termoplásticos. Los termoestables no tienen una temperatura de fusión fija y es difícil reprocesarlos una vez ocurrida la formación de enlaces cruzados.

Los elastómeros, incluyendo el caucho, tienen una estructura intermedia en la cual se permite que ocurra una formación de enlaces cruzados entre las cadenas. Los elastómeros tienen la capacidad de deformarse elásticamente en grandes cantidades sin cambiar de forma permanentemente.

Otra de las clasificaciones se basa de la procedencia, sean sintéticos o naturales. Los polímeros sintéticos son basados en monómeros derivados de fuentes fósiles, el progreso asociado con ellos fue relativamente lento durante la Segunda Guerra Mundial y no afectó la producción de su contraparte natural. El avance petroquímico de la segunda mitad del siglo XX produjo una espectacular diversificación en las estructuras utilizadas en la

industria de la química orgánica. En la actualidad se emplean mayormente los polímeros sintéticos, entre los de mayor demanda están el Poli Etilen Tereftalato (PET), Poli Propileno (PP), Poli Etileno de Alta Densidad (HDPE), Poli Etileno de Baja Densidad (LDPE), Poli Estireno (PS) y Poli Cloruro de Vinilo (PVC) entre otros. Los polímeros mencionados en esta clasificación cuentan con un código de identificación el cual ayuda a su separación entre ellos para su posterior reciclado.

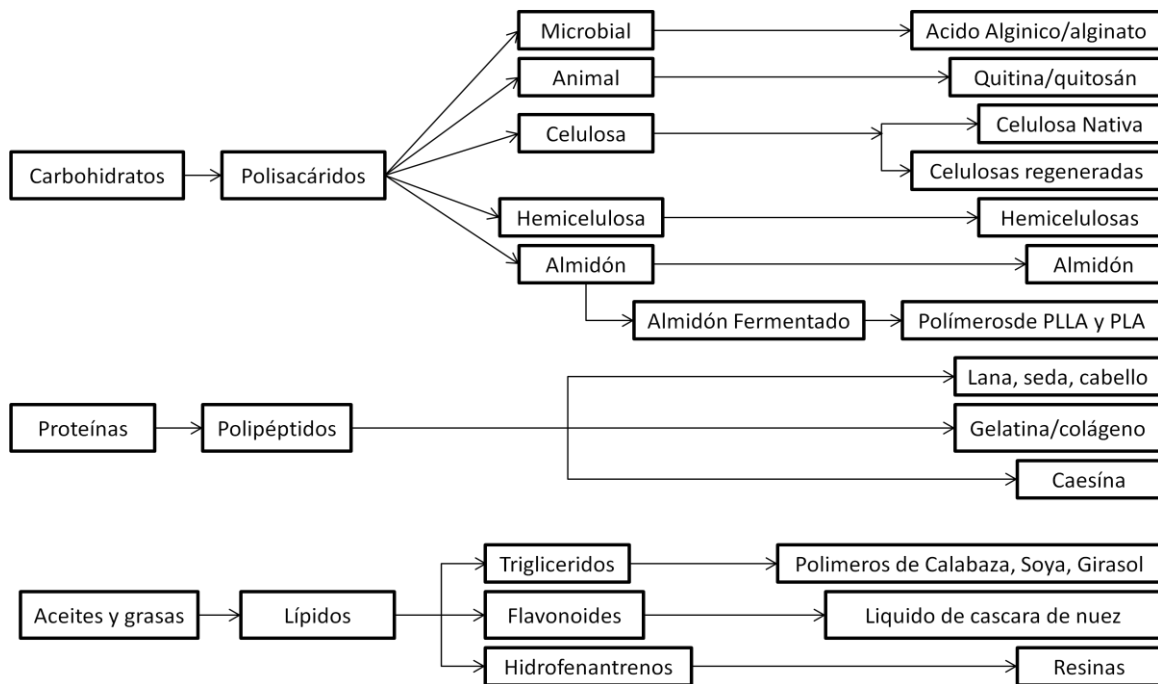
Los polímeros de recursos renovables han atraído la atención en las dos últimas décadas pasadas por dos razones: la primera es lo concerniente al ambiente y la segunda debido a que los recursos petroleros son finitos. Además, estos materiales proveerán adicionales ganancias a aquellos involucrados en la agricultura.

Los polímeros de fuentes renovables pueden ser clasificados en tres grupos: 1) Polímeros naturales como el almidón, proteínas y celulosa; 2) Polímeros sintéticos de monómero bioderivados como el Poli Ácido Lactico (PLA); y 3) Polímeros de fermentación microbiana tales como el Poli hidroxí butirato [73, 82].

### **1.1.2 Polimeros Biodegradables**

Los polímeros ambientalmente degradables o biopolímeros son polímeros que provienen de origen biológico, o son susceptibles para la digestión por microorganismos o por ruptura química en el ambiente (hidrólisis), idealmente provocada por ambos.

Los biopolímeros cubren un amplio rango de materiales: provenientes de crustáceos como el quitosano o la quitina, derivados de plantas como la goma, caucho natural o a base de almidón. La definición incluye proteínas como la caseína y la gelatina, con más de 100,000 toneladas a nivel mundial. Incluyen polisacáridos como la celulosa, almidón, carbohidratos producidos por bacterias y hongos, proteínas de origen animal como lana, seda, gelatina y colágeno. Otros polímeros son poli ácido láctico, propanodiol, poli hidroxí alcanosatos, la figura 1.1.2.1 muestra un diagrama con la clasificación de biopolímeros [33, 36].



**Figura 2.1.2.1.** Clasificación de biopolímeros.

### 1.1.3 Biodegradabilidad

Autoridades Europeas y americanas ofrecieron términos específicos como biopolímeros y tiempo de vida de desecho además de la biodegradabilidad. Este término es una de las características principales de los biopolímeros y se refiere al tiempo en el que un polímero degradable satisface la conversión al 60% de dióxido de carbono.

El bajo impacto ambiental de polímeros puede ser observado en el principio y final del ciclo de vida del producto. En el caso ideal un biopolímero debería ser hecho de materiales de biomasa (origen no fósil). Al final del ciclo de vida el biopolímero debe ser desintegrable y biodegradable, en otras palabras capaz de ser consumido por microorganismos, regresar a sus componentes originales y comenzar el proceso otra vez [33].

#### **1.1.4 La química y biología de la degradación de polímeros**

Existen varios factores que influyen la velocidad de degradación, incluyendo el tipo de enlace entre el la cadena del polímero, hidrofiliidad, peso molecular, cristalinidad, composición copolimérica, y la presencia de componentes de bajo peso molecular. Otros aspectos están relacionados a la pérdida de integridad mecánica de los polímeros durante la degradación, los cuales pueden ser indeseables y la toxicidad o biodegradación de los productos puede envenenar a los microbios responsables de la degradación causando el cese de biodegradación. Muchos polímeros biodegradables contienen algún tipo de enlace hidrolizable. Los polímeros que contienen enlaces anhídrido u orto-éster son los más reactivos con altas velocidades de degradación. Los enlaces éster permiten una degradación más lenta y los carbonatos son totalmente resistentes a la hidrólisis.

La degradación biológica está más relacionada con catalizadores enzimáticos los cuales requieren una menor energía de activación, esto induce un incremento en las velocidades de reacción en un ambiente desfavorable para reacciones químicas. La actividad enzimática puede ser optimizada por la presencia de materiales orgánicos o inorgánicos y cambiar la morfología de la enzima y el pH [33].

#### **1.1.5 Compuestos poliméricos**

Los modernos compuestos poliméricos se pueden rastrear hasta mediados del siglo XX con cuando investigadores de la Base de la Fuerza Aérea Wright-Patterson comenzaron a investigar las propiedades de plásticos con fibra de vidrio. La motivación de los investigadores fue mejorar el desempeño en la industria de la aviación. Más ligeros, fuertes y rígidos fueron los principios guía. En unión con otras compañías como Owens-Corning Fiberglas y Union Carbide fue desarrollado un compuesto de alto desempeño.



En 1960 las fibras compuestas por carbón orientado o grafito comenzaron a desarrollarse. En principio eran agencias dedicadas a la industria aérea, posteriormente a la aeroespacial. Hoy en día todos estos materiales compuestos por fibras de carbono son considerados de alto desempeño.

La definición de polímeros compuestos son como:

- Materiales hechos con diferentes partes o elementos.
- Una macroscópica combinación de dos o más distintos materiales, con una definida interface entre ellos.
- Mezcla de dos materiales previamente seleccionados con la finalidad de mejorar los resultados que pueden ser obtenidos que esos mismos componentes por si solos.

Los polímeros compuestos están formados por dos o más constituyentes uno en mayor llamado matriz o sistema resinoso y el otro en menor cantidad denominado refuerzo.

Comúnmente se utilizan fibras como refuerzo en los compuestos poliméricos entre las más utilizadas se encuentran fibras de vidrio y de carbono, así como aramida, cuarzo, boro, cerámico o polietileno [73, 85].

## **1.2 Materiales Nano-Compuestos**

Los materiales Nano-Compuestos (NC) son materiales multifase donde una de las fases tiene aditivos a nanoescala. Es esperado que los NC desplieguen inusuales propiedades emergentes de la combinación de cada componente. De acuerdo a las matrices materiales, los NC pueden ser clasificados como Nano-Compuestos de matriz cerámica (NCMC), Nano-Compuestos de matriz metálica (NCMM), y Nano-Compuestos de matriz polimérica (NCMP).

El nombre de estos materiales implica la sinérgicas ventajas de las dimensiones de la nanoescala (“nano-efecto”, debido a efectos cuánticos) donde el tamaño influye en las

propiedades de los materiales finales, y por el otro lado un polímero con las propiedades inherentes y su importancia en mercado global.

Muchos tipos de polímeros, llámense homo-polímeros, co-polímeros, mezclas de polímeros y polímeros modificados no son suficientes para compensar algunas de sus propiedades. Es por eso del uso de refuerzos como las fibras, tubos, alambres, partículas con forma de platos o partículas.

Los NC de matriz polimérica con nanopartículas inorgánicas han atraído la atención debido a las propiedades provenientes de la combinación por las aportaciones de ambos. Los NC despliegan propiedades ópticas, mecánicas, magnéticas y optoelectrónicas mejoradas. La efectividad de las propiedades de los compuestos son dependientes de las propiedades de los constituyentes, la fracción de volumen, forma y arreglo de inclusión e interacción interfacial. La nanotecnología no es nueva en la ciencia de polímeros pero no tenía el avance que ha tenido recientemente.

Los polímeros son de los más utilizados en el campo de textiles y empaçado por mencionar algunos de sus usos. El amplio uso de polímeros como poliolefinas, nylons, poliésteres y poliuretanos se basa en características como ligereza, fácil fabricación, excepcional procesabilidad, durabilidad y relativo bajo costo. Uno de los mayores cambios en la ciencia de polímeros es abarcar la ventana de aplicaciones conservando sus características y mejorando particulares características como módulo, fuerza, resistencia al fuego y al calor.

La incorporación de nanopartículas en una matriz polimérica permite similitudes a la cristalinidad confinada, existe como efectos de nucleación y cambios en los tamaños de las esferulitas. En la escala de nano-dimensión, la nanopartícula puede sustituir la ausencia de núcleos primarios y competir con la cristalización confinada. A mayor contenido de nanopartículas, el incremento de viscosidad puede llevar a una cinética de cristalización menor. Otro nano-efecto notado en la literatura es el cambio en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la matriz provocado por la adición de nanopartículas de plata.

Existen dos términos dados a la clasificación de manufactura de nanomateriales “Top down” y “bottom up”. La elaboración por Top Down involucra la ruptura de grandes partículas a partículas de solo unos nanómetros de dimensión. La reducción de tamaño por triturado es una de las técnicas Top Down. La homogeneización es otro mecanismo de reducción. El uso de laser y vaporización seguida por un rápido enfriamiento son otras técnicas para disminuir el tamaño de los materiales. La otra alternativa, Bottom-Up, incluyen la cristalización, deposición capa por capa, extracción de solventes/evaporación, el auto-ordenamiento, síntesis microbial y reacciones biomasa.

El uso de rellenos a nanoescala en materiales compuestos representa un gran cambio, una prometedora alternativa para los compuestos poliméricos convencionales [11, 36].

### **1.2.1 Nanocompuestos de matriz biopolimérica**

Los materiales Bio-Nano-Compuestos (BNC) usan materiales biodegradables e incorporan rellenos a escala nano para minimizar las desventajas de no usar un tradicional empaque material. No solo protegen la comida del ambiente circundante sino que prolongan la vida del material con ayuda del relleno, uno de los beneficios de los BNC es que reduce en uso de plásticos como empaque material, por lo que se requiere menor combustible fósil en la producción y biodegradado, haciendo el procedimiento mas amigable.

Los materiales orientados a la industria de envasado son capaces de liberar compuestos antimicrobiales a nanoescala. La incorporación de componentes activos dentro de materiales destinados a almacenar alimentos son mas comunes que aquellos para liberar nanoestructuras en la comida [11, 36].

### **1.2.2 Nanoenvasado: efectos sobre la comida**

El efecto que los nuevos materiales tienen sobre la comida depende de su ingrediente activo. La matriz polimérica puede jugar un papel importante en controlar la acción del nanomaterial; un ejemplo de ellos es la velocidad de liberación de partículas. Nanomateriales metálicos han recibido una mayor atención debido a su capacidad antimicrobiana tales como la plata y oro, además de otros óxidos metálicos con la misma característica.

La combinación de materiales para almacén de alimentos y sustancias activas es un nuevo camino para controlar la contaminación de la superficie de empaque por microbios. Estos materiales pueden extender la vida de anaquel del producto, mejorando las cualidades del producto, seguridad y generando menos comida de desecho [11, 36].

### **1.2.3 Inversión en Nanotecnología y Nanoalimentos**

En el año 2008 la nanotecnología demandó una cantidad de 15 billones de dólares alrededor del mundo en investigación y se desarrolló con más de 400,000 investigadores alrededor del globo. Las nanotecnologías proyectan tener un impacto de al menos \$3 trillones de dólares en la economía global para el 2020, la nanotecnología requerirá al menos 6 millones de trabajadores al final de la década.

Científicos y especialistas en la industria han identificado los usos de la nanotecnología en cada segmento de la industria de la comida, la agricultura (pesticidas, fertilizantes; detección de animales y plantas patógenas; y en ingeniería genética de objetivos); para procesar comida (encapsulación de sabores u olores; mejora en la calidad; nueva gelación o agentes promotores de viscosidad); empaque de alimentos (patógenos, sensores de gas, aparatos de difícil copiado, protección UV, más resistentes, películas

poliméricas mas impermeables); suplementos nutritivos (nutracéuticos con gran estabilidad y biodisponibilidad).

El área más activa de la nanociencia de alimentos es el empaquetado: la disponibilidad mundial de empaques para alimentos y bebidas fue de \$4.13 billones de dólares americanos en 2008 y fue proyectado a un crecimiento de 7.3 billones en este 2014, con una tasa de crecimiento anual de 11.65% [11].

#### **1.2.4 Nanopartículas Inorgánicas**

En comparación con las partículas en tamaño micrométrico, las nanopartículas tienen una mayor relación de superficie por unidad de volumen. A medida que las nanopartículas decrecen, el porcentaje de moléculas/átomos presentes en la superficie se incrementa drásticamente. Como resultado, las fuerzas interpartícula como las fuerzas de Van Der Waals y las electrostáticas, así como la atracción magnética se vuelve más fuerte. Sin el adecuado tratamiento químico para reducir la energía en la superficie, es común para las nanopartículas formar clusters o aglomerados.

Las nanotecnologías involucran materia a muy pequeña escala, generalmente de 1 a 100 nm. Explotan nuevas propiedades y funciones que ocurren en estas dimensiones. Los nanomateriales y las nanopartículas pueden incluir las siguientes formas: nanopartículas, nanotubos, fullerenos, nanofibras, nanolaminas, nanoalambres. Una nanopartícula es definida como una entidad discreta que tiene tres dimensiones del orden de 100 nm o menos.

Los nanotubos tienen un arreglo de lattice cilíndrico; los fullerenos tienen un arreglo molecular esférico; y las nanofibras tienen una relación longitud/diámetro 3:1. Los nanoalambres son finas fibras en el rango nano, tienen unas dimensiones de 5-20 nm en la sección transversal con longitudes de varios micrómetros. Las nanolaminas son arreglos de material donde una dimensión es del tamaño nano. Muchas de estas nanoformas están siendo estudiadas en la industria de alimentos [11, 36, 44, 67].

## **1.2.5 Nanotecnología de la plata**

### **1.2.5.1 Plata**

La plata iónica es conocida por tener el más amplio poder antibacterial y una gama de microorganismos, propiedades biocida, baja volatilidad con una baja toxicidad contra células eucariontes.

Bajas cantidades de plata, entre 50-100  $\mu\text{g Ag}^+/\text{Kg}$  son requeridas para efectos biocidas en soluciones buffer o agua; la capacidad decrece en presencia de proteínas, de tal manera que entre 10-100  $\text{mg Ag}^+/\text{Kg}$  son requeridos aplicaciones reales relacionadas a la comida.

Se han descrito distintos mecanismos para la plata iónica. Los iones de plata interactúan con los componentes citoplasmáticos y los ácidos nucleicos, y alteran las actividades enzimáticas de quelación por los grupos tiol de las proteínas. Los iones interactúan con los ribosomas e inhiben la expresión de enzimas, e interfieren con la permeabilidad de la membrana. Las bajas concentraciones de iones plata inducen un masivo anclaje de la membrana y retrasa los fenómenos de respiración y los mecanismos relacionados con la producción de energía en la célula [17, 44].

### **1.2.5.2 Nanopartículas de la plata**

La bioactividad de las nanopartículas de plata (NP-Ag) nanodimensionadas es un área de creciente interés científico. Las NP-Ag interactúan con el oxígeno e incrementan la actividad antimicrobial al compararlas al sólido completo o al óxido de plata.

Las NP-Ag no presentan actividad biológica, pero las parcialmente oxidadas presentan propiedades antibacteriales debido a las iones plata quimisorbidos en la superficie de las NP-Ag.

La actividad antimicrobial de las NP-Ag es en relación a la superficie de oxidación, especialmente con la disponibilidad del oxígeno y las condiciones de los enlaces entre ellos. La actividad antimicrobial en aplicaciones donde existe contacto con la comida puede ser incrementado sin la migración de NP-Ag, en este caso las matrices poliméricas actúan como nanoreservorios de plata.

Existen distintos tipos de síntesis de NP-Ag, como la reducción de iones plata provenientes plata en sales, nitrato de plata. Los agentes reductores pueden ser físicos (calor o radiación UV), o químicos (borohidruro, D-glucosa, L-ácido ascórbico, ácido láctico).

Las NP-Ag están siendo inmovilizadas en polímero cuya finalidad es el empaçado. Los biopolímeros y aquellos que vienen de recursos renovables están siendo usados como acarreadores de NP-Ag, los biopolímeros son sensibles a la humedad y plastifican fuertemente con debido a la absorción de agua, lo cual induce una liberación incontrolable de sustancias activas inmovilizadas; sin embargo la superficie de oxidación debida al oxígeno y el intercambio iónico son primordialmente para liberar los iones metálicos atrapados en las nanopartículas. Consecuentemente, la elevada absorción de agua por la naturaleza hidrofílica de la biobase promueve la actividad antimicrobial de las NP-Ag [17, 44, 76].

### **1.2.6 Regulación de las nanotecnologías en la industria de la comida**

La regulación de las nanotecnologías esta dentro del alcance de la legislación horizontal y vertical. La legislación horizontal es amplia y sucede en relación a los atributos de la nanotecnología a pesar de que no es su objetivo. La legislación vertical tiene como objetivo regular la nanotecnología y el área industrial, así como el uso de las mismas y su

vocabulario hace de la legislación más aplicable a enfrentar a los usuarios con la nanotecnología.

Las directivas creadas son:

- La Directiva 2001/95/EC o General Product Safety Directive (GPSD)
- La regulación REACH, (EC) No. 1907/2006
- Plan de Acción para Europa 2005-2009 (COM(2005)243)
- El Primer Reporte de Implementación (COM(2007) 505)
- Comunicado para Aspectos Regulatorios de Nanomateriales (COM(2008) 366)
- Segunda implementación (COM(2009) 607) en el “Plan de Acción para Europa 2005-2009”

En el sentido de legislación, se siguen renovando artículos debido al creciente desarrollo de la nanotecnología y la gran cantidad de campos que abarcan en específico en materia de salud y medio ambiente [11, 17, 44].

### **1.3 Poli Ácido Láctico**

Los polímeros termoplásticos exhiben propiedades ideales para el uso de empaque y otros productos, por lo general son ligeros en peso, baja temperatura de procesamiento (comparado a metales y vidrio), variaciones en las propiedades de barrera las relacionan con el uso final, sellable al calor, y fácil transformación a distintas formas (termoformable).

El Poli Ácido Láctico (PLA) es un polímero compostable derivado de fuentes renovables (principalmente almidón y azúcar). En la década pasada, los principales usos de PLA eran limitados a las aplicaciones médicas así como implantes, soporte de tejidos, suturas internas, debido a su alto costo, baja disponibilidad y limitado peso molecular. Recientemente, nuevas técnicas permiten una producción económica de alto peso molecular ampliando sus usos. El PLA es compostable y derivado de fuentes sostenibles, ha sido visto como un material prometedor para reducir el problema social de disposición de



desechos. Su baja toxicidad, junto con sus características positivas, ha hecho del PLA un material ideal para empaqueo de alimentos y otros productos para los consumidores.

El PLA pertenece a la familia de los poliésteres alifáticos derivados de los  $\alpha$ -hidroxi ácidos. El bloque principal de PLA, es el ácido láctico (ácido 2-hidroxi propiónico), pueden existir enantiómeros D o L ópticamente activos. Las propiedades de los materiales derivados dependen de la proporción de enantiómeros, lo que permite distintos desempeños del material. El PLA tiene razonablemente buenas propiedades ópticas, físicas, mecánicas y de barrera comparadas con los polímeros base petróleo.

Los coeficientes de permeabilidad de coeficientes de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, y H<sub>2</sub>O para el PLA son menores que los del Poli Estireno (PS), pero mayores que los del Poli Etilen Tereftalato (PET). Las propiedades de barrera del PLA contra orgánicos permeables como el acetato de etilo son comparables al PET. Mecánicamente, el PLA sin orientar es quebradizo, pero posee buena resistencia y rigidez. PLA orientado provee un mejor desempeño que el PS y comparable al PET. El PLA posee propiedades mecánicas y de barrera deseables por un número de aplicaciones para competir con los existentes termoplásticos a base de petróleo.

Hoy en día, los principales métodos de conversión para el PLA son basados en procesos de fundido. El proceso involucra calentamientos sobre el punto de fusión lo que permite dar la forma deseada y se emplea el enfriamiento para estabilizar sus dimensiones. Así, al comprender el comportamiento térmico, de cristalización, y fusión reológica es una tarea crítica para optimizar el proceso y calidad. Algunos de los ejemplos de del procesado del PLA son cubiertos elaborados por inyección, termoformado de contenedores y tazas, inyección-soplado de botellas, moldeo por extrusión y películas orientadas, textiles y alfombras, entre otros. El PLA también encuentra aplicación en aplicaciones menos convencionales, así como para productos electrónicos como computadoras. Recientemente el PLA ha sido procesado en conjunto con otros materiales de relleno para formar materiales compuestos (MC) [34, 58, 60, 83].

### 1.3.1 Composición estructural

La elemento básico de PLA, ácido láctico, puede ser producido por fermentación de carbohidratos o síntesis química. Frecuentemente, la mayor producción de ácido láctico es basada en la ruta de la fermentación. Una de los principales conductores a la expansión del uso de PLA puede ser atribuido a la producción económica de polímeros de elevado peso molecular ( $\geq 100,000$  Da). Estos polímeros pueden ser producidos a través de varias técnicas, incluyendo a condensación deshidratante azeotrópica, polimerización por condensación directa, y/o polimerización a través de formación de láctidos. La gran mayoría de las resinas de alto peso molecular son producidas por la ruta de polimerización de apertura de anillo (en la figura 1.3.1.1 se observan las rutas de síntesis del PLA) [7, 34, 58].

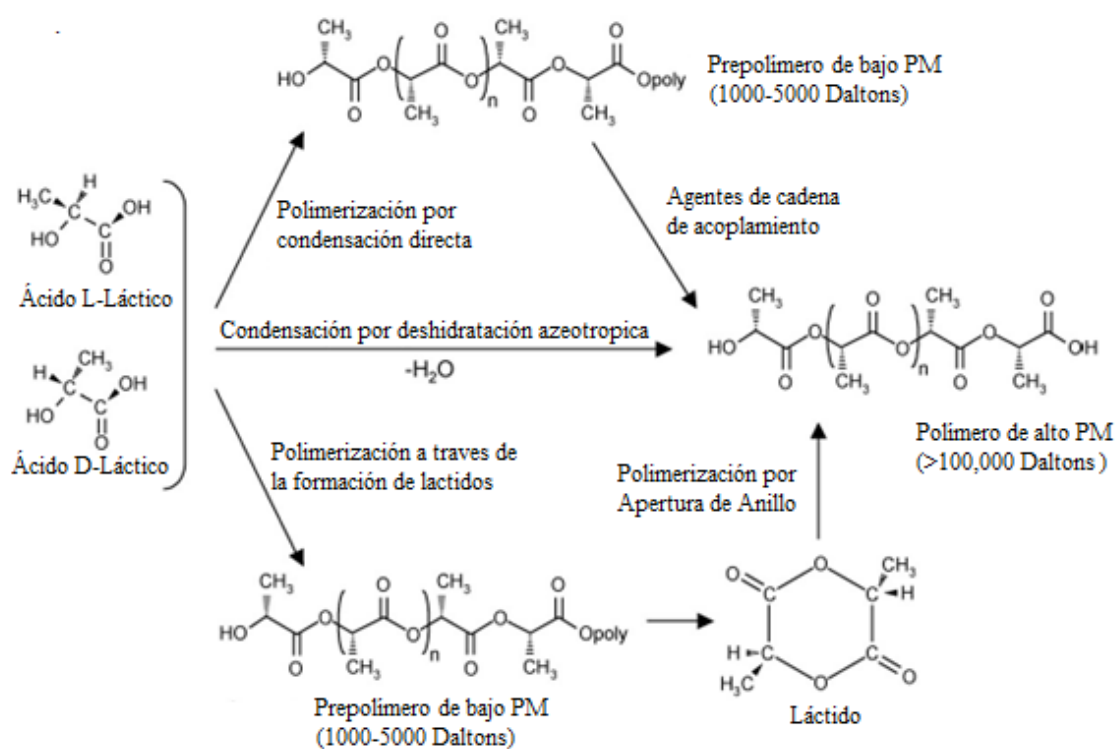


Figura 1.3.1.1. Ruta de síntesis de PLA de ácido láctico D, L.

El PLA comercial está formado por copolímeros de Poli Ácido L-Láctico (PLLA) y Poli Acido D-L-Láctico (PDLLA), los cuales son producidos a partir de L-Láctidos y D-L-Láctidos

Dependiendo de los elementos ópticamente activos, los enantiómeros D, L pueden cristalizar el PLA en tres diferentes formas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\alpha'$ ). La estructura  $\alpha$  es más estable y tiene una temperatura de fusión ( $T_f$ ) de 185° C en comparación de la  $\beta$ , con una  $T_m$  de 175°C. La pureza óptica del PLA tiene profundos efectos en las propiedades estructurales, térmicas, mecánicas y de barrera. Polímeros del PLA con un contenido del 90% de contenido PLLA tiende a ser cristalino mientras que aquellos con baja pureza óptica son amorfos [58].

### **1.3.2 Comportamiento de la Cristalización**

La cristalización puede ocurrir de dos maneras a una velocidad de nucleación baja o alta, ambas influenciadas por el peso molecular. Se obtiene por la medición del calor de fusión  $\Delta H_m$ , y el calor de cristalización  $\Delta H_c$ .

La formación de la cristalinidad puede ser o no favorable dependiendo del uso final de los artículos a base de PLA. En primera instancia, una alta cristalinidad no será óptima para preformas moldeadas por inyección los cuales necesitan un rápido enfriamiento y la rápida cristalización del polímero puede hacer más complicado el estiramiento de la preforma y la claridad óptica del producto final resultante. En contraste, incrementar la cristalinidad es deseable para artículos con buena estabilidad térmica.

La cristalinidad se puede inducir por recocido (annealing) a temperaturas mayores a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y debajo del punto de fusión para mejorar la estabilidad térmica. Después del recocido es bastante común la presencia de dos picos de fusión. La posición del pico de temperatura de fusión ( $T_f$ ) más baja se incrementa con el aumento de la velocidad de calentamiento. En contraste, al incrementar la velocidad de enfriamiento se reduce la  $T_f$  del pico menor, mientras la  $T_f$  del pico mayor se incrementa.

Durante este fenómeno cristales imperfectos y más pequeños cambian y se producen unos más estables [4, 66].

Otra estrategia para incrementar la cristalinidad del PLA es a través de la incorporación de agentes nucleantes durante la extrusión, esto disminuye la energía de superficie de barrera para la nucleación y permite la cristalización a altas temperaturas para llevarse a cabo en el enfriamiento. Se han empleado diversos nucleantes micrométricos [39] como el talco, cristales de celulosa [53], nanocristales de celulosa [19, 21] montmorillonita [23, 24] entre otros.

### **1.3.3 Degradación térmica**

Una de las desventajas de procesar el PLA en el estado fundido es la tendencia de degradarse, lo cual está relacionado a los procesos de temperatura y tiempo de residencia dentro del extrusor. La degradación térmica es atribuida a: a) hidrólisis por trazas de agua, b) ruptura por depolimerización, c) oxidación, cortes aleatorios de la cadena principal, d) transesterificación intermolecular a ésteres monoméricos y oligoméricos, y e) transesterificación intramolecular con formación de monómeros y oligómeros de bajo peso molecular (PM). Investigaciones proponen que sobre los 200°C, el PLA se puede degradar por cambio intra y extra molecular, eliminación cis, reacciones con radicales y concertadas sin radicales, formación de CO, CO<sub>2</sub>, acetaldehído, y 1-propen-1-ona. La degradación provocada por especies diferentes a los radicales, reacciones por ataque a los grupos éster involucra el final de la cadena –OH. Los productos obtenidos están en función de la parte de la cadena que sea atacada, el producto puede ser una molécula láctido, un anillo oligomérico, o un acetaldehído, además de dióxido de carbono. A temperaturas que exceden los 270°C, la homólisis de la cadena principal del polímero puede ocurrir. La formación de acetaldehído es esperada a incrementar con la temperatura debido a la velocidad de incremento de las reacciones de degradación. En el rango de 230-440 °C, el acetaldehído es formado en grandes proporciones a 230°C y se disminuye a 440°C, lo cual

se cree que causa degradación térmica de acetaldehído, y una cadena de reacciones complejas para formar metano y monóxido de carbono a altas temperaturas [42].

Desde el punto de vista de la producción, la formación de láctidos debido a la depolimerización es indeseable. Además de reducir la viscosidad del PLA y elasticidad, los láctidos formados pueden convertirse en vapores y ensuciar equipos de procesado como los rodillos para enfriar, moldes y superficies para herramientas. Para solucionar este problema, la temperatura del equipo es por lo general elevada para reducir la tendencia de condensación de láctidos [42].

#### **1.3.4 Secado y extrusión**

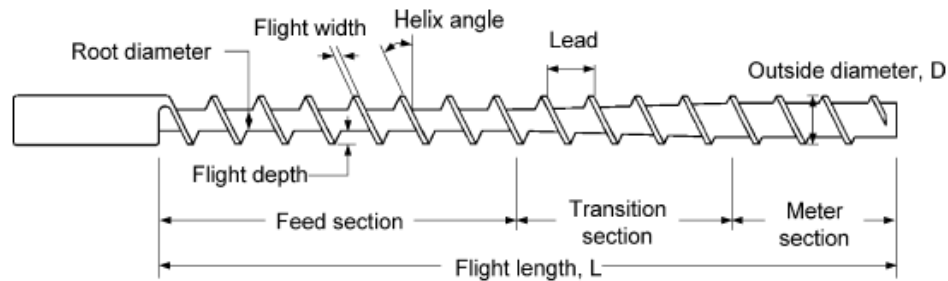
Antes del procesado por fusión del PLA, el polímero debe ser secado lo suficiente para prevenir una hidrólisis excesiva (caída de peso molecular) lo cual puede comprometer las propiedades físicas del polímero. Típicamente el polímero es secado a menos de 100 ppm (0.01% w/w). Natureworks LLC recomienda un secado a 250 ppm (.025% w/w) de contenido de humedad antes de la extrusión. Procesos que tienen largos tiempos de residencia o elevadas temperaturas, cercanas a 240°C deben secar las resinas bajo las 50 ppm para tener una máxima retención del peso molecular. El secado del PLA toma lugar en un rango de temperatura de 80-100°C. Los pellets de la resina de PLA grado comercial son usualmente cristalizados, lo que permite secar a altas temperaturas para reducir el tiempo de este proceso. Los pellets amorfos deben ser secados debajo de la  $T_g$ , para prevenir que los pellets se degraden. El PLA se degrada a elevada temperatura y una humedad relativa alta, las resinas deben ser protegidas de elevadas temperaturas y humedad.

La extrusión es la más importante técnica para la fusión continua de PLA. El extrusor plastificante puede ser parte del sistema de formado para moldeo por inyección y moldeo por soplado.

Un husillo común consiste de tres secciones: 1) sección de alimentación-recibe el polímero en forma de pellets lo lleva dentro del husillo; 2) sección de transición (también

conocida como sección de compresión o de fusión), la profundidad de los canales decrece gradualmente, lo que comprime los pellets, aumenta la fricción y el contacto con el barril en orden de agregar el polímero fundido o los pellets no fundidos; 3) sección de bombeo-caracterizada por canales constantes y poco profundos, lo cual actúa como una bomba para medir con exactitud la cantidad de polímero requerido.

La relación  $L/D$ , es la relación de la longitud de los canales del husillo con su diámetro externo, determina el esfuerzo y el tiempo de residencia en el extrusor. La resina de PLA grado comercial puede ser procesada en extrusor convencional equipado con un husillo para propósitos generales de relación  $L/D$  de 24-30. Los husillos para procesar PET (figura 1.3.4.1), usualmente son de un esfuerzo de corte bajo para un mezclado suave, minimizan la degradación de la resina y también la generación de acetaldehído, estos están disponibles para el procesamiento de PLA.



**Figura 1.3.4.1.** Geometrías típicas de un husillo para un extrusor mono husillo.

Durante el proceso de plastificación, los pellets de resina PLA son alimentados desde la tolva cerca del final del barril. El husillo, manejado por un motor eléctrico o hidráulico, rota y transporta el material al otro extremo del barril. El calor requerido para la fusión es provisto por bandas de calentamiento alrededor del barril. Al momento de que el husillo rota, el esfuerzo provisto por los canales empuja el polímero contra la pared del barril lo cual provee calor por fricción para la fusión del polímero. La energía térmica combinada del calentador y el calor debido a la fricción del plástico con el husillo y el barril, proveen el suficiente calor para incrementar el PLA a la temperatura de fusión (170-180°C) en el tiempo en el que llega al final del barril [42].

### **1.3.5 Compuestos de PLA**

El PLA tiene un modulo y una resistencia a la tensión comparada a los polímeros de base-petróleo. Sin embargo el PLA es quebradizo y tiene menor resistencia térmica y al impacto. Como ya se mencionó anteriormente es posible añadir otros polímeros, minerales o incluso biobases para vencer estas limitaciones. En particular bio-rellenos provenientes de fuentes naturales (fibras naturales, almidón, proteínas) han atraído un gran interés para el refuerzo de PLA debido a la sustentabilidad y la producción ambientalmente amigable [42].

La cantidad de refuerzo en compuestos de PLA es variada dependiendo la manera que se dispersa el material en la matriz PLA, la naturaleza de la interacción interfacial entre el relleno y la fase de PLA. Un extrusor monohusillo no provee una suficiente dispersión del material al momento de mezclar y romper los aditivos aglomerados. Un extrusor doble husillo es necesario para mejorar la dispersión de las partículas de relleno. Se han empleado diversos tipos de rellenos, como montmorillonita, celulosa microcristalina, pulpa y harina de madera, lino, fibras de lino, fibra de vidrio picada, fibras de celulosa de material reciclado y fibra de ábaca entre otros [42].

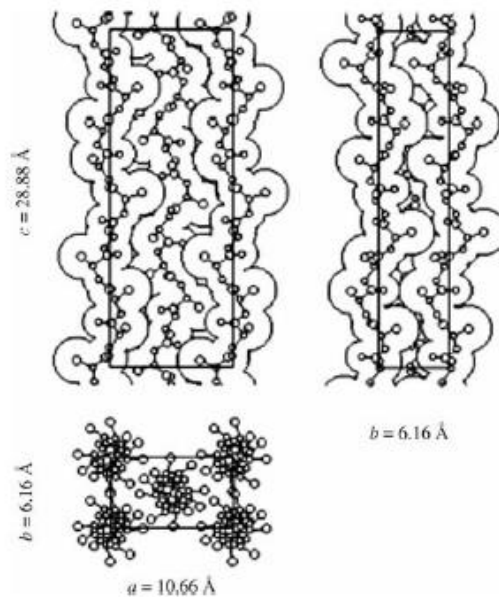
### **1.3.6 Nanocompuestos de PLA**

Nanopartículas orgánicas e inorgánicas han sido incorporadas para mejorar las propiedades mecánicas, de barrera y térmicas del PLA. A diferencia de las micropartículas y macropartículas, las nanopartículas pueden mejorar las propiedades a menores concentraciones. Algunos de los nanomateriales investigados son silicatos en capas, nanotubos de carbono, hidroxiapatita, titanio en capas, hidróxido de aluminio. El que se ha puesto mayor atención son los silicatos arcillosos. Las mejoras se han observado en propiedades mecánicas y de flexión, propiedades de barrera y un incremento en la biodegradación.

### 1.3.7 Las formas de la estructura cristalina del PLA

#### 1.3.7.1 Forma $\alpha$ y $\alpha'$

El PLLA (Poli Ácido L-Láctico) puede cristalizar en formas ( $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ ), generalmente referido como polimorfismo. El polimorfismo en ciencia de los materiales se refiere a la existencia de mas de una forma de estructura cristalina en un material solido con la misma composición química. La modificación mas comun es la forma  $\alpha$ , se cree que crece a bajo condiciones normales como fusión, enfriamiento o cristalización por solución. La forma  $\alpha$  es caracterizada por dos cadenas antiparalelas en una conformación empacada en helice de celda unitaria ortorrómbica (pseudoortorrómbica). La relación de los ejes a y b indica que existe un empaque hexagonal helicoidal. Esta estructura presenta una interacción electrostatica dipolo-dipolo con los dipolos asociados por los grupos esterres contribuyendo a la estabilización de la conformación de los cristales de la forma  $\alpha$  (figura 1.3.7.1.1).



**Figura 1.3.7.1.1.** Estructura de cristal de la forma  $\alpha$  del PLLA. Superior izquierda: proyección ac; superior derecha: proyección bc; inferior: proyección ab.



El arreglo y empaqueo de las cadenas moleculares en la fase cristalina, los cuales son el origen de las interacciones entre cadenas, son esenciales para la forma  $\alpha$  y juegan un papel importante en el polimorfismo.

A baja temperatura de cristalización es posible obtener predominantemente una diferente modificación cristalina de PLLA, llamada forma  $\alpha'$  (forma  $\alpha$  desordenada limitante). Las bandas características de absorción FTIR a  $922\text{ cm}^{-1}$  son presentadas en los cristales de forma  $\alpha$  como en la forma  $\alpha'$ . Debido a ello, análogo a la forma  $\alpha$ , la forma  $\alpha'$  posiblemente también tiene una celda unitaria de conformación ortorrómbica o pseudoortorrómbica. El espaciamiento entre latices de los planos de la forma  $\alpha'$  son más largos que su contraparte  $\alpha$ , esto indica que la forma  $\alpha'$  tiene ligeramente dimensiones de latices mas grandes.

El empaque molecular dentro de la celda unitaria de la forma  $\alpha$  es más grande y desordenada, correspondiente a una mayor dimensión y más débiles interacciones intercadena.

Con el incremento en la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), la fusión de PLLA cambia de una transición de fase polimórfica al usual mecanismo de fusión-recristalización y dos picos endotérmicos se presentan en las muestras cristalizadas a una región intermedia en la  $T_c$  ( $110\text{-}130^\circ\text{C}$ ). La transición de  $\alpha'$  a  $\alpha$  principalmente involucra el arreglo de empaque molecular dentro de la celda unitaria de mas estados de energia favorable, correspondientes a la reducción de las dimensiones de los latices [10, 58, 62, 83].

### **1.3.7.2 Forma $\beta$**

La forma  $\beta$  fue detectada en las fibras de hilado por fusión o de hilado por solución a altas relaciones de elaboración (DR, Draw Ratio). Los cristales de la forma  $\beta$  son generalmente preparados por estiramientos de sus contrapartes  $\alpha$  a altas temperaturas y altas DR. La forma  $\beta$  descansa en un empaqueo frustrado de tres cadenas helicoidales en una celda unitaria trigonal. Esta forma depende de la temperatura de extrusión o

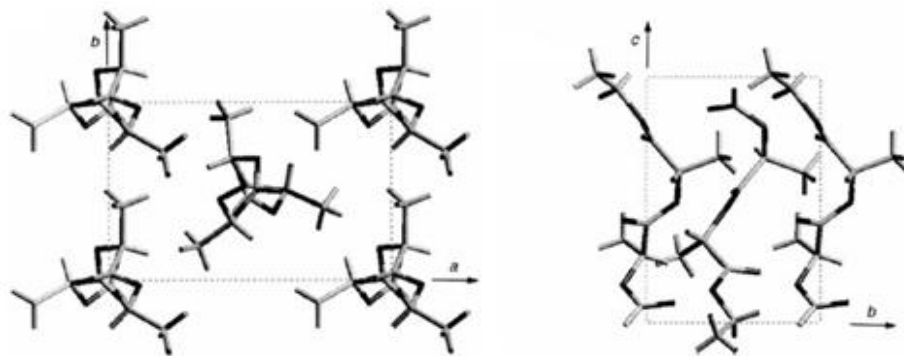
elaboración. La proporción de la forma  $\beta$  incrementa con el peso molecular bajo las mismas condiciones de procesamiento.

Esta estructura frustrada parece ser formada por acomodar aleatoriamente arriba-debajo de las cadenas vecinas asociadas con la rápida cristalización bajo estiramiento. Las conformaciones de las cadenas  $\alpha$  y  $\beta$  tienen unos ángulos conformacionales aproximadamente de la misma energía. Las similitudes son esperadas debido a que la conformación de la estructura  $\beta$  es ligeramente más extendida que la de  $\alpha$ . La principal diferencia estructural viene del empaque molecular dentro de la celda unitaria [68, 70].

Kanamoto y col. (2002) encontraron que las bandas de absorción de los cristales de la forma  $\alpha$  ( $922\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\beta$  ( $912\text{ cm}^{-1}$ ), se originan de la combinación de los modos de vibración de  $\text{CH}_3$  y  $(\text{C}-\text{COO})$ .

### 1.3.7.3 Forma $\gamma$

Se ha producido la forma  $\gamma$  (figura 1.3.8.3.1) a través de la cristalización epitaxial en un sustrato de hexametilbenceno (HMB). Las dos hélices antiparalelas fueron empacadas en una celda unitaria ortorrómbica [7, 58].



**Figura 1.3.7.3.1.** (a) Proyección del eje de cadena y (b) proyección del eje  $a$  de la estructura de cristal determinada por la fase  $\gamma$  de PLLA producida por cristalización epitaxial en HMB a  $140^\circ\text{C}$ . La estructura corresponde a una energía de empaque mínimo.

## **1.4 Técnicas de Caracterización**

### **1.4.1 Infrarrojo**

La técnica de Espectroscopía de Infrarrojo permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Esto debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. La región infrarroja se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR).

El espectrómetro de IR con transformada de Fourier permite la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones Señal/Ruido (S/N) elevadas.

El ATR (Attenuated Total Reflection) es una técnica de muestreo utilizada en el IR, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito.

La Espectroscopía de Infrarrojo es una de las técnicas espectroscópicas más versátiles y de mayor aplicación en la caracterización e identificación de materiales, análisis de productos farmacéuticos y de síntesis, análisis de contaminantes, ciencia forense, biomedicina, agricultura y alimentación entre otros.

## 1.4.2 TMDSC

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica muy empleada como técnica térmica analítica desde la farmacéutica hasta la de alimentos, la química y la física fundamental. El DSC involucra calentamientos y enfriamientos de una muestra a una velocidad constante y así medir las propiedades termodinámicas como la temperatura, la capacidad calorífica y cambios de entalpía. Esta técnica prevaleció desde los 60's y tres décadas posteriores, la figura 1.4.2.1 muestra un diagrama típico DSC de PET. A principios de los 90's se desarrolló el calorimetría diferencial de barrido de temperatura modulada (TMDSC).

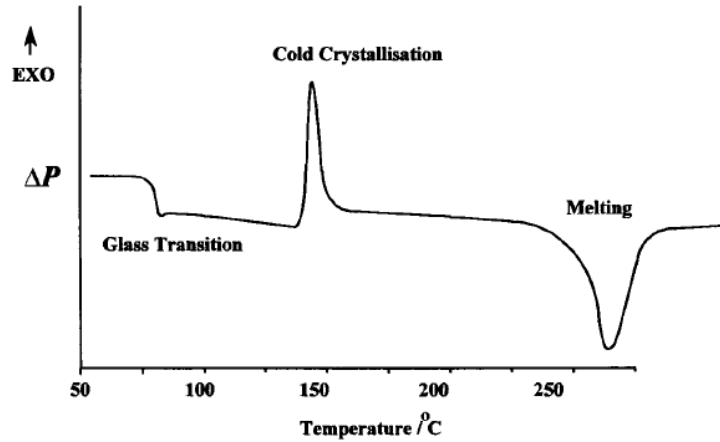
El principio básico del TMDSC es simple: la velocidad constante de incremento (o decremento) usada en un DSC convencional en modulada por superimposición de una temperatura modulada periódica de cierta amplitud y frecuencia (o periodo). El efecto es introducir un simultáneamente una escala larga de tiempo correspondiente a la velocidad de calentamiento y una escala de tiempo corta correspondiente al período de la modulación.

Una modulación de temperatura con amplitud  $A_T$  y frecuencia  $\omega$  es superimpuesta a una velocidad de calentamiento  $\beta$ . TMDSC ofrece la posibilidad de obtener información de procesos dinámicos dentro de la muestra. Si la temperatura inicial es  $T_0$ , entonces la temperatura a cualquier tiempo  $t$  esta dado por:

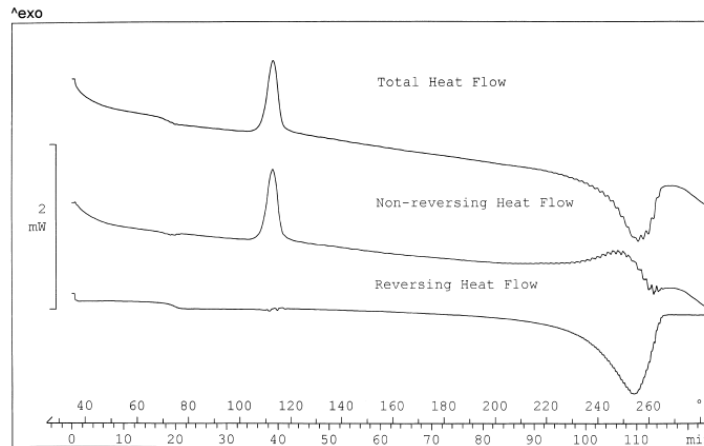
$$T = T_0 + \beta t + A_T \sin \omega t \quad \text{Ec. 1.4.2.1}$$

El TMDSC puede combinar la sensibilidad y resolución. La señal está compuesta por el calor reversible ( $HF_{rev}$ ) y el no-reversible ( $HF_{no-rev}$ ), estas señales son mostradas en los diagramas del equipo, figura 1.4.2.2 [6, 31, 68].

$$HF_{tot} = HF_{rev} + HF_{no-rev} \quad \text{Ec. 1.4.2.2}$$



**Figura 1.4.2.1.** DSC de PET calentado hasta la fusión.

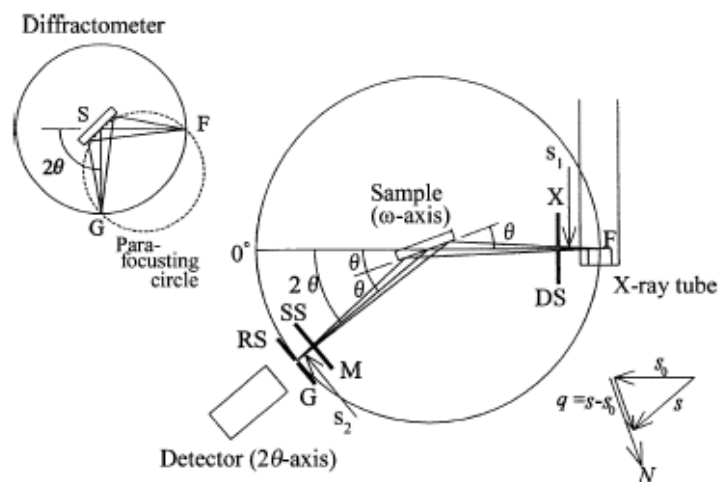


**Figura 1.4.2.2.** Flujos de calor total, reversible, y no reversible derivados de las señales moduladas de PET.

### 1.4.3 WAXD

El conocimiento de versátiles materiales poliméricos, son estudiados en la forma de plásticos, películas, recubrimientos y fibras, que crecen en complejidad con la organización estructural en estos materiales. La Difracción de Rayos X de Angulo Amplio (WAXD) ha sido exitosamente empleada en diversos aspectos de esta estructura en polímeros semicristalinos.

El equipo de rayos X posee un difractómetro, figura 1.4.3.1, instrumento con dos ejes de independiente rotación. Este componente permite obtener los valores de la intensidad o el haz de rayos X difractado como función del ángulo. Los tres componentes, la fuente de rayos X, posición de la muestra y detector permanecen sobre la circunferencia conocida como círculo de enfoque. Durante el curso de la medición, los ejes  $2\theta$  rotan dos veces así como los ejes  $\omega$ , por eso se le conoce frecuentemente el barrido theta-dos-theta.



**Figura 1.4.3.1.** Geometría para-enfoque y algunos puntos esenciales de un difractómetro de Rayos X.

El principal objetivo de la difracción de los rayos X es conocer la condición particular en el cual son dispersados los rayos X desde los átomos incidentes y los rayos X incidentes están completamente en fase y se refuerzan entre sí para producir un rayo de difracción detectable. Se trata de encontrar la relación común y las diferencias en la longitud del camino entre los rayos X dispersados desde los cristales y los rayos X incidentes como un entero múltiple de la longitud de onda  $\lambda$ .

Si los rayos X de longitud de onda ( $\lambda$ ) golpean un cristal donde los átomos son colocados en un arreglo periódico regular con un espaciamiento interplanar  $d'$ , el rayo de difracción de suficiente intensidad es detectado solamente cuando la condición de Bragg o ley de Bragg es satisfecha.

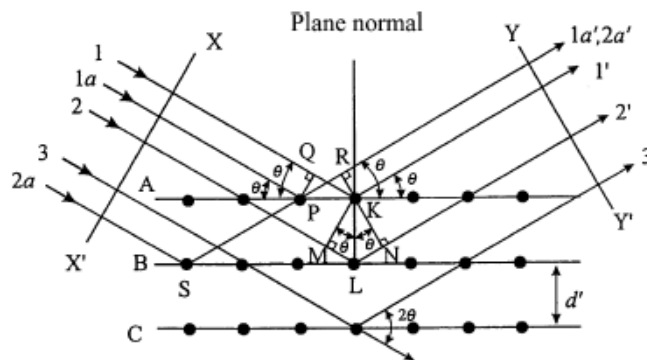
$$2d' \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ec. 1.4.3.1}$$

Donde  $n$  es llamado el orden de reflexión y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de los caminos entre los rayos X difractados desde planos cristalinos adyacentes.

Para los valores de  $\lambda$  y  $d'$ , la difracción ocurre en varios ángulos de incidencia como  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ , correspondiente a  $n=1, 2, 3, \dots$ . Los rayos X difractados (figura 1.4.3.2) de todos los átomos en todos los planos son considerados completamente en fase así como producir los rayos X difractados con apreciable intensidad en una particular dirección lo cual satisface la ley de Bragg, reescrita como

$$2d \sin \theta = \lambda \quad \text{Ec. 1.4.3.2}$$

Donde  $d=d'/n$ . Esta forma de la ley de Bragg es frecuentemente usada.

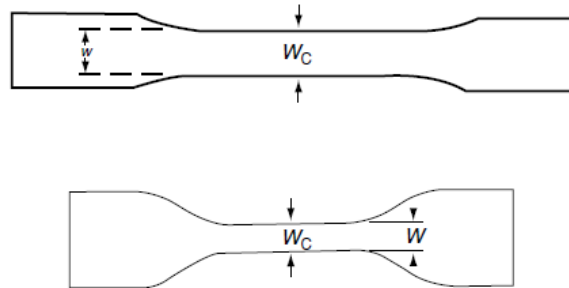


**Figura 1.4.3.2.** Diagrama esquemático de la difracción de rayos X por un cristal (condición de Bragg).

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\theta$  es el ángulo entre los rayos X y estos planos atómicos,  $n$  representa el orden de difracción, un número entero. La longitud de los rayos X y la distancia entre los planos de los cristales  $d$ , son del orden de  $1 \text{ \AA}$  [55, 73, 84].

### 1.4.4 Prueba de Tensión

Las pruebas de tensión son frecuentemente utilizadas para la caracterización de la resistencia de los materiales. La maquina utilizada debe ejecutar un movimiento a velocidad constante, compuesto de una parte móvil y una fija, ambos con la misma alineación de las mordazas, el equipo es el mostrada en la figura 1.4.4.2. Es empleado un extensómetro para determinar la distancia entre los puntos designados para la distancia de seguridad de los especímenes a ser deformados. Las velocidades varían de acuerdo al tamaño de los especímenes (tipo I, II, III, IV o V), en la figura 1.4.4.1 se observa una espécimen de este tipo.



**Figura 1.4.4.1.** Probetas (“hueso de perro”) para pruebas de tensión.

Hay dos propiedades esenciales para ser determinadas cada cierto tiempo. La primera es el esfuerzo ingenieril.

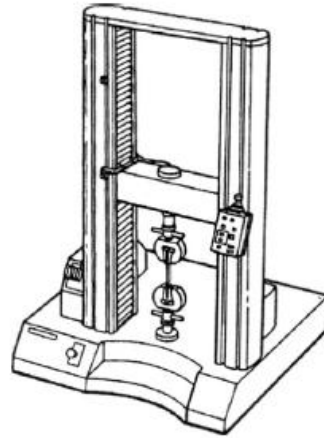
$$\sigma = F / A_0 \quad \text{Ec. 1.4.4.1}$$

Donde  $F$  es la fuerza aplicada y  $A_0$  es el área perpendicular a la posición del espécimen. La otra propiedad principal es la deformación ingenieril (conocida como deformación nominal ingenieril,  $\varepsilon$ ).

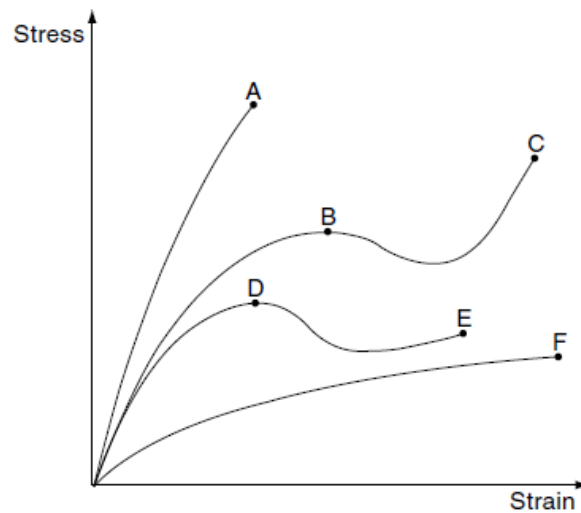
$$\varepsilon = (l - l_0) / l_0 = \Delta l / l_0 \quad \text{Ec. 1.4.4.2}$$



Aquí  $l$  es la exacta longitud del espécimen mientras  $l_0$  es la longitud original. La figura 1.4.4.3 muestra el comportamiento de distintos polimeros en una grafica esfuerzo-deformación [46].



**Figura 1.4.4.2.** Máquina para pruebas cuasi-estáticas, incluyendo tensión, compresión, flexión en 3 o 4 puntos.



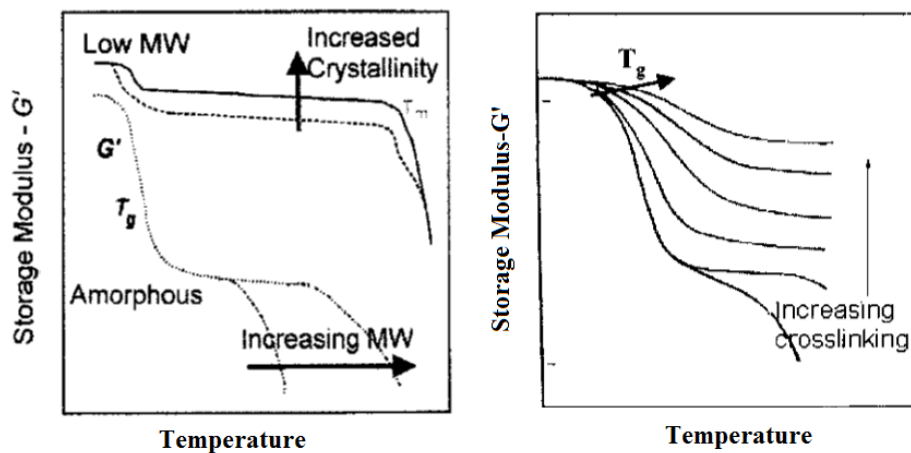
**Figura 1.4.4.3.** Curvas de esfuerzo ingenieril contra deformación ingenieril. Los puntos A, C, E y F corresponden a la fuerza a la tensión y elongación a la ruptura, D y B a la cedencia. La curva finalizando en A representa un material frágil, aquellas que terminan en C y E son materiales flexibles y resistentes con punto de cedencia, mientras que la curva F muestra un material flexible y resistente sin punto de cedencia.

### 1.4.5 DMA

La viscoelasticidad de los polímeros representa una combinación de las respuestas del flujo de material, elástica o viscosa. El Análisis Dinámico Mecánico (DMA, también llamado Análisis Térmico Mecánico Dinámico, DMTA). Determina la respuesta del espécimen a periódicas deformaciones o compresiones. Normalmente, el espécimen es colocado en un modo senoidal en corte, tensión, flexión o torsión. Si los experimentos son llevados a cabo en tensión, se determina el módulo de tensión elástico  $E'$  llamado módulo de almacenamiento y la correspondiente cantidad de flujo viscoso es la cantidad  $E''$  llamado módulo de pérdida.

Los diagramas muestran la dependencia de la temperatura o frecuencia de los módulos de almacenamiento o pérdida que pueden ser usados para localizar las regiones de transición como la transición vítrea.

Los datos del DMA son de importancia en el diseño de productos a ser usados en aislación de vibración. Los métodos de este tipo son altamente utilizados en estudios de separación en sistemas multicomponentes, los efectos de relleno y otros aditivos, variables de procesamiento distintas, el grado de cristalinidad, orientación molecular, y tensiones internas, figura 1.4.5.1.



**Figura 1.4.5.1.** Comportamiento del modulo de almacenamiento por efecto de la temperatura, peso molecular, cristalinidad, y entrecruzamiento en los materiales poliméricos.

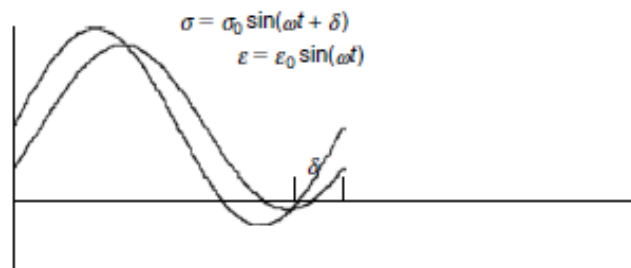
El principio se basa en sujetar a una oscilación de pequeña amplitud en el rango lineal de viscoelasticidad. La frecuencia angular de la oscilación senosoidal es  $\omega$ . Un esfuerzo senosoidal  $\sigma$  producirá una deformación senosoidal  $\varepsilon$  y viceversa. El componente viscoso será una fase entre el esfuerzo y la deformación, figura 1.4.5.2.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad \text{Ec. 1.4.5.1}$$

La descripción de la respuesta de un material viscoelástico para a la deformación de la tensión senosoidal requiere la introducción de dos módulos definidos como  $E'$  y  $E''$ .

$E_d$  es el valor absoluto del modulo dinámico.

$$E_d = \left[ (E')^2 + (E'')^2 \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 1.4.5.2}$$



**Figura 1.4.5.2.** El retroceso en la fase de la deformación  $\varepsilon$  resultado de un esfuerzo senosoidal aplicado  $\sigma$ .

La relación

$$\frac{E''}{E'} = \tan \delta \quad \text{Ec. 1.4.5.3}$$

Es el factor de pérdida mecánico. Expresa la medida de la energía disipada durante el ciclo de carga relacionado a la energía almacenada elásticamente en el material.

Las pruebas dinámico mecánicas permiten el uso de una variedad de instrumentos y un amplio rango de condiciones experimentales, la figura 1.4.5.3 presenta las transiciones de los polímeros. La temperatura puede estar en rango desde condiciones subambiente hasta niveles de la degradación, las frecuencias van desde 0.01 a 1 Hz [46, 47, 80].

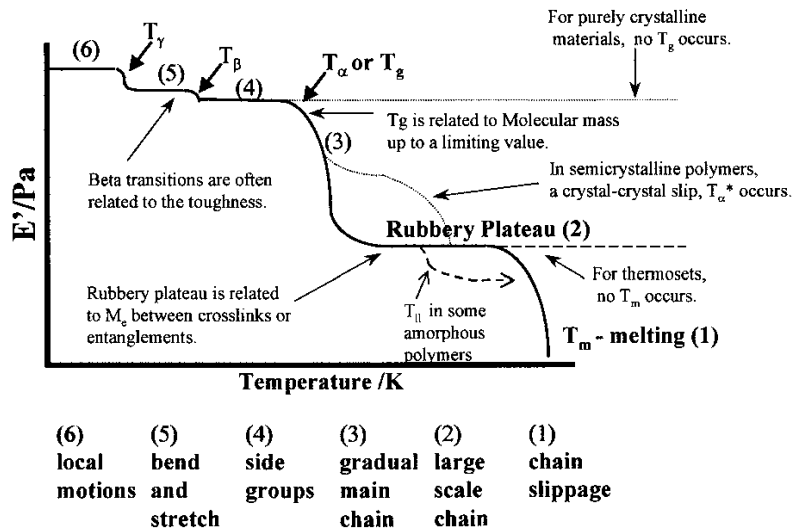


Figura 1.4.5.3. Comportamiento de las transiciones de los polímeros y descripción de los respectivos movimientos en la estructura.

### 1.4.6 Reología

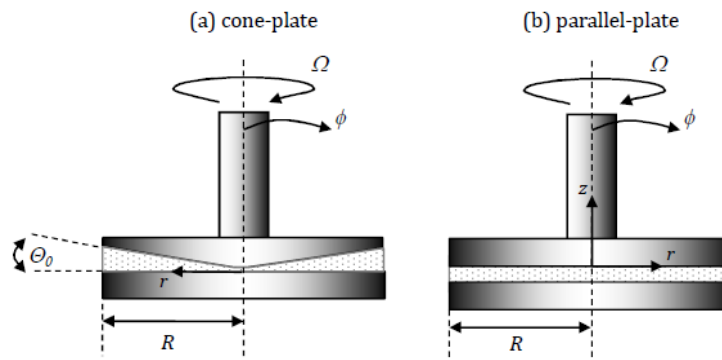
La reología es la ciencia de la deformación y flujo de los materiales. Lo que hace a los materiales poliméricos interesantes es que en periodos de tiempo muy cortos el polímero se puede comportar como un sólido, mientras que en largos tiempos del proceso el material puede comportarse como fluido. Esta naturaleza (sólido-fluido) es referida al comportamiento viscoelástico.

La viscosidad es la propiedad de flujo más importante. Representa la resistencia al fluir, estrictamente hablando a la resistencia al corte, en otras palabras el flujo de delgadas placas de fluido como el movimiento de cartas de un conjunto de ellas. La viscosidad se puede definir como la relación del esfuerzo de corte (fuerza aplicada tangencialmente dividida entre el área) y la velocidad de corte (velocidad dividida entre la distancia).

$$\eta = \frac{\text{Esfuerzo de corte}}{\text{Velocidad de corte}} = \frac{F/A}{V/h} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Ec. 1.4.6.1}$$

En los viscosímetros rotacionales (cono y plato y platos paralelos) el esfuerzo de corte es determinado del torque aplicado, la velocidad de corte desde la velocidad rotacional y el espacio donde el fluido es cortado.

Las mediciones dinámicas involucran la respuesta del material impuesto a un esfuerzo o deformación senosoidal en un instrumento de platos paralelos o plato y cono, figura 1.4.6.1.



**Figura 1.4.6.1.** Principio de las geometrías de cono-plato y placas paralelas.

Un fluido Newtoniano sujeto a una deformación senosoidal, el esfuerzo y deformación no estarán en fase debido al tiempo derivativo involucrado. Un fluido Newtoniano exhibe 90° de diferencia de fase entre el esfuerzo y la deformación. Los líquidos poliméricos que son parcialmente viscosos y parcialmente elásticos (visco elástico) estarán de  $0 \leq \phi \leq 90$  fuera de fase [2]. La figura 1.4.6.2 muestra la viscosidad cinemática, la distribución de peso molecular (PM).

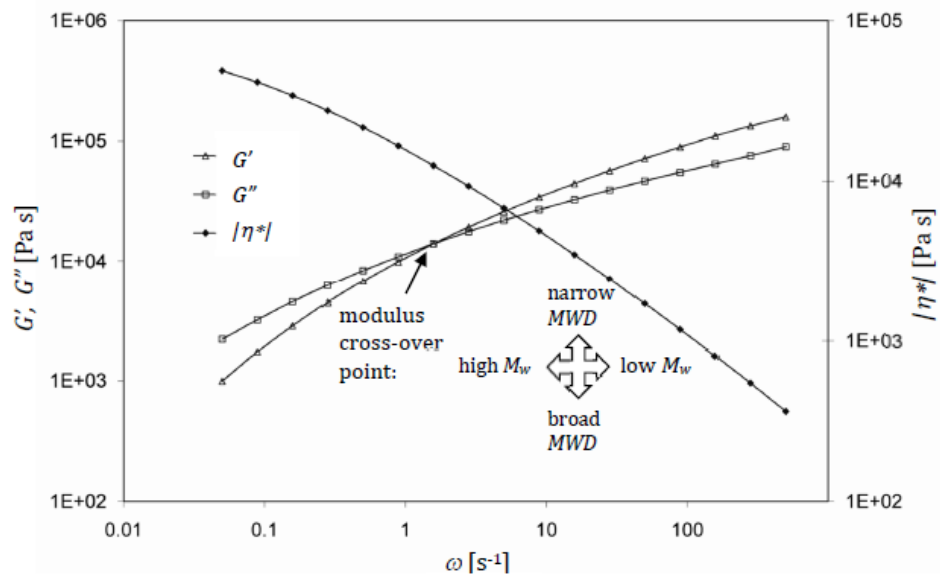
Se define:

$$G'(\omega) = \frac{\text{esfuerzo en fase}}{\text{max deformación}} \equiv \text{componente elástico} \quad \text{Ec. 1.4.6.2}$$

$$G''(\omega) = \frac{\text{esfuerzo fuera de fase}}{\text{max deformación}} \equiv \text{componente viscoso} \quad \text{Ec. 1.4.6.3}$$

Se puede definir la viscosidad compleja como:

$$|\eta^*| = (\eta'^2 + \eta''^2)^{1/2} = \left( \left( \frac{G'}{\omega} \right)^2 + \left( \frac{G''}{\omega} \right)^2 \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 1.4.6.4}$$



**Figura 1.4.6.2.** La ubicación de los puntos de cruz de  $G'$  y  $G''$  dan información acerca del peso molecular y distribución en el peso molecular.

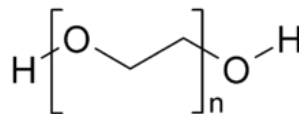
## 2. Metodología

### 2.1 Materiales y reactivos

Para la obtención de las nanopartículas de plata se emplearon diversos reactivos, los cuales se mencionan a continuación.

Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), peso molecular 169.89 g/gmol, pureza de >99%, punto de fusión 212°C, punto de ebullición a 444°C, pH 5.4 a 6.4, solubilidad de 2150 g/l de agua a 20°C, corrosivo, oxidante, inodoro y muy tóxico para los organismos acuáticos.

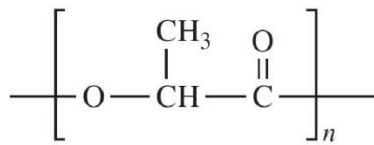
Poli (etilenglicol) (PEG), grado reactivo con peso molecular de 2050 g/mol, CAS 25322-68-3. Ambos provienen de la compañía Sigma-Aldrich. Es hidrofílico y de baja toxicidad para el cuerpo humano, lo que lo ha llevado a que sea empleado en investigaciones relacionadas con la salud y el tratamiento de enfermedades. Es soluble en agua, metanol, dicloroetano, diclorometano, benceno, pero es insoluble en dietilen-éter y hexano. Punto de fusión de 52 a 54°C. La estructura del PEG se muestra en la figura 2.1.1.



**Figura 2.1.1.** Estructura de la unidad repetitiva del poli etilenglicol.

Se utilizó Diclorometano (DCM) 84.9 g/mol de la compañía Fermont. Peso molecular 84.93 g/mol, líquido incoloro de olor característico. Tóxico (grado 2) e inflamable (grado 1). Densidad de 1.3266 g/ml a 25°C, fácilmente soluble en metanol, éter dietílico, n-octanol y acetona, parcialmente soluble en agua, punto de fusión de -96.7°C, punto de ebullición de 39.75°C.

El poli ácido láctico (PLA) proviene de la compañía Corbion-Purac (PLLA-L175), manufacturado para propósitos de tratamiento por fusión. Es un polímero termoplástico semicristalino que se produce principalmente de fuentes renovables como el azúcar. Presenta una temperatura de fusión entre 150 a 230 °C, comienza la degradación a los 230 °C de acuerdo a análisis de TGA. La mayoría de las aplicaciones se centran en el campo biomédico, alimenticio y como futuro sustituto de los polímeros provenientes de fuentes fósiles. La coloración es blanco opaco, la densidad es entre 1.2-1.3 g/cm<sup>3</sup> y es rígido, la figura 2.1.2 presenta la estructura del poli ácido láctico.



**Figura 2.1.2.** Estructura del poli ácido láctico.

## 2.2 Síntesis de nanopartículas

La síntesis de nanopartículas fue llevada a cabo por un método empleado por Luo y col. (2005). El método se basa en una reacción química en la cual el nitrato de plata es reducido por el PEG. El PEG actúa como reductor y como impedimento esteárico y evita la aglomeración de las NP-Ag.

La concentración empleada (AgNO<sub>3</sub> en PEG) en la presente investigación fue de 1.574% peso. Primeramente se colocó PEG en un baño maría a 80°C hasta que el PEG se fundió completamente y se mantuvo constante la temperatura. Posteriormente se agregaron 1, 2 y 3 g de AgNO<sub>3</sub> en distintas preparaciones y se mantuvieron una hora en reacción a 80 °C. Terminado este proceso se dejó enfriar a temperatura ambiente (23°C) hasta que solidificó el PEG y las NP-Ag quedaron dentro de la matriz. Como último paso, se agregaron 200 ml DCM para romper la estructura del PEG y concentrar las NP-Ag. Al cabo de 10 días se realizó una extracción de las NP-Ag por decantación hasta eliminar por completo el PEG dejando las NP-Ag con una cantidad aproximada de 10 ml de DCM.



## 2.3 Diseño de experimentos

En la industria se emplean dos tipos de extrusores, el extrusor mono husillo y el doble husillo, cada uno con sus respectivas ventajas, en este proyecto fueron empleados ambos con la finalidad de comparar su desempeño ante la dispersión de nanopartículas de plata.

El primer procedimiento implica el extrusor doble husillo. En el segundo método de mezclado se involucró un mezclador interno Brabender acoplado a un extrusor mono husillo, de manera tal durante la primera etapa se permita un correcto mezclado, debido a que todo tipo de nanopartículas es de difícil dispersión dentro de los polímeros.

La tabla 2.3.1 muestra los NC elaborados con sus respectivos métodos de dispersión, concentración de NP-Ag, nomenclatura y descripción.

**Tabla 2.3.1.** Nanocompuestos elaborados con su respectiva nomenclatura y descripción.

Dispersión de las NP-Ag	Conc. (% peso)	Nomenclatura	Descripción
PLA	-	PLA	PLA recibido de la empresa
	0	PLA-DH	PLA sometido a extrusión
Doble Husillo	0.1	PLA01-DH	PLA con 0.1% de NP-Ag por extrusión doble husillo.
NC-DH	0.2	PLA02-DH	PLA con 0.2% de NP-Ag por extrusión doble husillo.
	0.3	PLA03-DH	PLA con 0.3% de NP-Ag por extrusión doble husillo.
Brabender-Mono Husillo	0.1	PLA01-BMH	PLA con 0.1% de NP-Ag elaborado en Brabender y después en extrusor mono husillo.
	0.2	PLA02-BMH	PLA con 0.2% de NP-Ag elaborado en Brabender y después en extrusor mono husillo.
	0.3	PLA03-BMH	PLA con 0.3% de NP-Ag elaborado en Brabender y después en extrusor mono husillo.

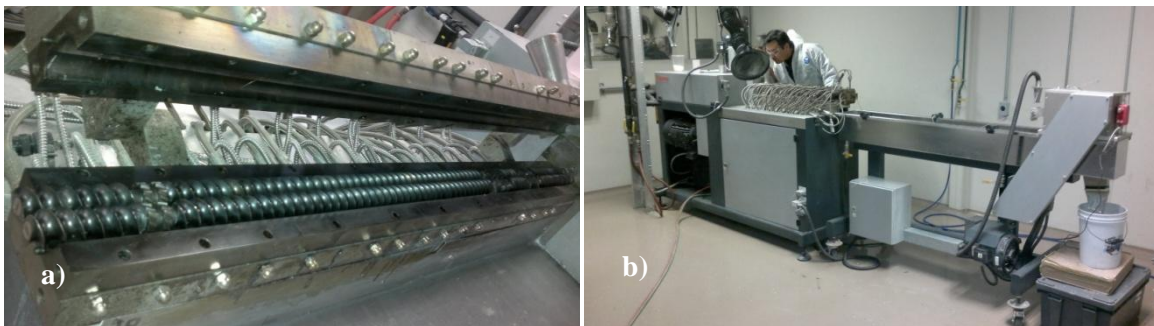
## 2.4 Preparación de los nanocompuestos

### 2.4.1 Extrusor doble husillo

El PLA es susceptible a degradación por hidrólisis, lo cual implica un secado del material antes de cada tratamiento térmico como se indica en los diagramas, la temperatura recomendada está en función del productor del polímero y varía con las condiciones de humedad. La temperatura de secado fue de 80 °C durante 3 horas, antes de comenzar el procesado en el extrusor doble husillo, figura 2.4.1.3.

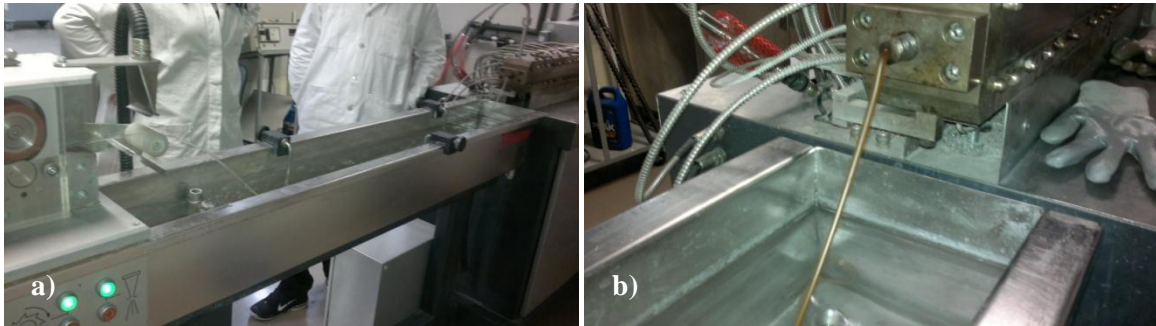
Se mezclaron en una bolsa plástica las NP-Ag con PLA de manera tal que quedarán en la superficie de los pellets y posteriormente comenzar con su mezclado.

La figura 2.4.1.1 muestra el sistema de extrusión doble husillo con sus respectivos componentes. Los componentes internos que se observan son: el cañón, los husillos (con secciones de transporte de polímero, sección de mezclado distributivo, y la sección de mezclado dispersivo), así como las respectivas zonas del extrusor (zona de alimentación, transición/fusión y la de medición de material); y los externos: resistencias de calentamiento, sistema de enfriamiento con agua y secado de aire. Tanto el extrusor doble husillo como el extrusor mono husillo tuvieron una limpieza previa.

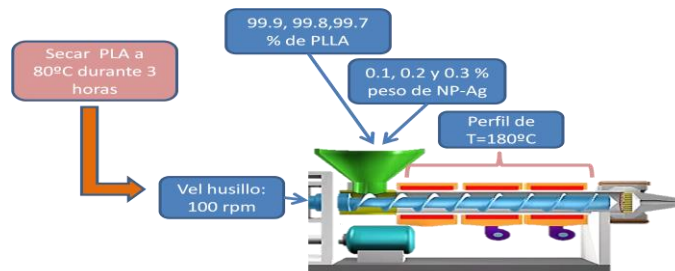


**Figura 2.4.1.1.** Sistema del extrusor doble husillo: interno, a) cañón y los filetes del husillo, y externo, b) sistema de enfriamiento con agua y secado con aire.

El extrusor doble husillo (Marca Thermo Scientific) fue ajustado a una velocidad de 100 rpm con un perfil plano de 180 °C. La alimentación del PLA fue de 2%, dentro del extrusor se alcanzaron temperaturas entre 190-193 °C y 27 bar. Las concentraciones de NP-Ag fueron 0.1, 0.2 y 0.3 % peso. El sistema de enfriamiento fue a base de agua, y fueron secados con aire antes de ser cortados y pelletizados, figura 2.4.1.2.



**Figura 2.4.1.2.** a) Enfriamiento, secado y pelletizado del PLA y b) Salida de NC a través de un dado con un solo orificio, se observó el cambio de coloración a una tonalidad amarillo oscuro.



**Figura 2.4.1.3.** Diagrama de las condiciones de operación del extrusor doble husillo.

## 2.4.2 Brabender-Mono husillo

Como ya se mencionó, primero se efectuó el secado del material a 80 °C durante 3 horas.

En la primera etapa de dispersión se agregaron las NP-Ag con 350 g de PLA en la cámara del mezclador Brabender (capacidad aprox. 275-300 cm<sup>3</sup>, al fondo de la figura 2.4.2.1) a 180°C, los tornillos mezcladores empleados en el sistema fueron los roller blades a una velocidad de 60 rpm durante 10 minutos para mejorar el mezclado de las nanopartículas.

Al finalizar el mezclado, se extrajeron los nanocompuestos con espátulas de bronce en trozos delgados de tal manera que en un molino de cuchillas fueran triturados hasta un tamaño adecuado para su tratamiento en el extrusor.



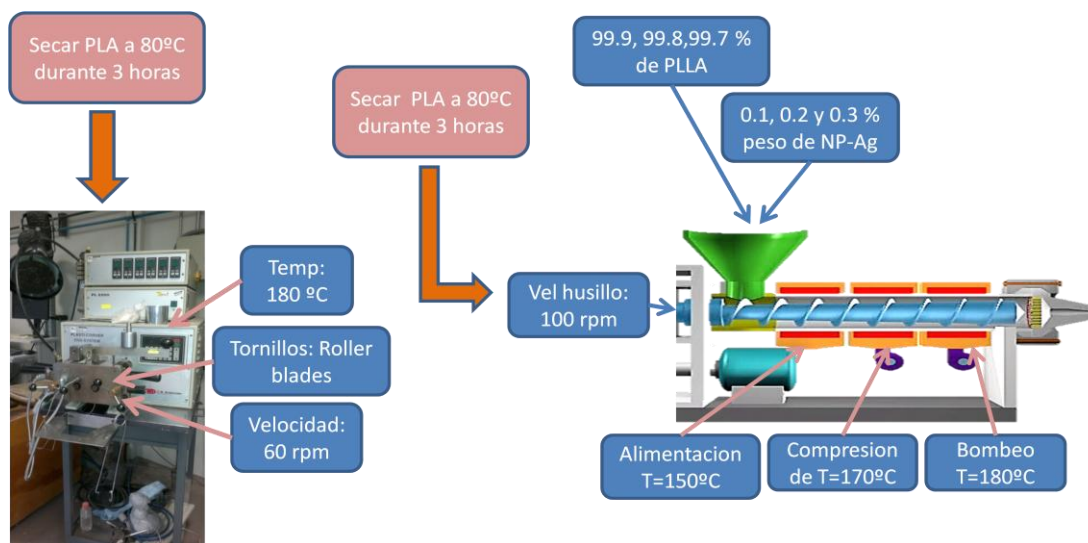
**Figura 2.4.2.1.** Mezclador interno tipo Brabender del Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA).

En la figura 2.4.2.2 se observa la segunda etapa de mezclado, se realizó en un extrusor mono husillo Beutelspacher. Se utilizó un perfil de temperatura de 150, 170 y 180°C en la zona de alimentación, compresión y bombeo respectivamente, a manera de garantizar que el material no se acumulara en la zona de alimentación. La velocidad del motor fue de 800 rpm, los extrusores tienen una relación de revoluciones-motor/revoluciones-husillo igual a 8, por lo que las revoluciones del husillo fueron 100 rpm, dato obtenido del equipo. En la tolva se agregaron los concentrados preparados previamente en el mezclador Brabender junto con el complemento de PLA para reducir las concentraciones a 0.1, 0.2 y 0.3%. El compuesto se enfrió en agua a temperatura ambiente. La figura 2.4.2.3 es una representación del proceso completo de los NC-BMH.

Antes de usar el mezclador Brabender, el extrusor mono husillo y el extrusor doble husillo se utilizaron entre 300 g y 500 g de PLA para purgar los equipos y asegurar la limpieza con el objetivo de obtener la mezcla PLA/NP-Ag, libre de suciedad o cualquier otro polímero.



**Figura 2.4.2.2.** Izquierda, sistema de extrusión utilizado en los NC-BMH, extrusor mono husillo, bandeja de enfriamiento y pelletizadora. Derecha, alimentación manual del equipo mono husillo. Superior derecha, coloración de los NC antes de la segunda etapa del proceso.

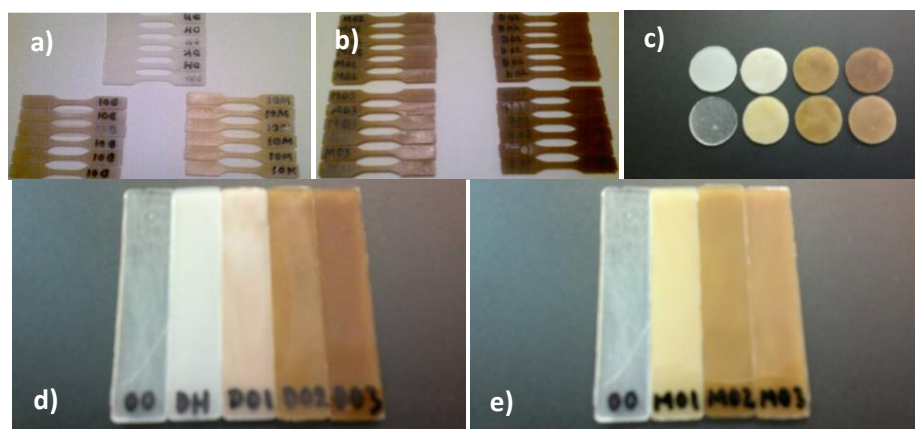


**Figura 2.4.2.3.** Condiciones de proceso de los NC-BMH durante la primera y segunda etapa.

## 2.5 Caracterización

### 2.5.1 Elaboración de probetas

Se elaboraron probetas para los distintos equipos de caracterización. Para la máquina universal, probetas tipo V de acuerdo a la norma ASTM D-638 con un espesor menor a 4 mm y características especificadas en dicha norma. Para DRX y reología, discos de 25 mm de diámetro y 2 mm de espesor. En el DMA se utilizaron placas rectangulares de 35 mm de longitud, 12.37 mm de ancho y espesor de 1.66 mm. La figura 2.5.1.1 presenta las distintas probetas analizadas distintos equipos de caracterización



**Figura 2.5.1.1.** a) y b) Probetas hueso de perro (dogbone) para maquina universal; c) minidisks para DRX y reología; y d) y e) placas para DMA.

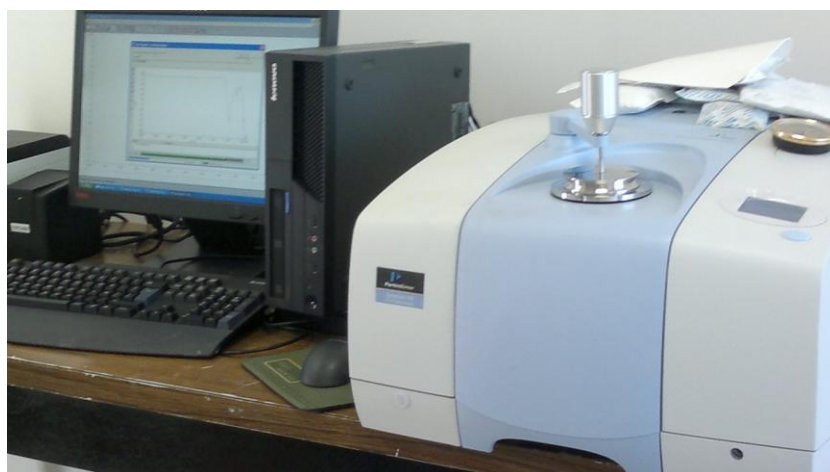
El procedimiento empleado en la prensa fue el siguiente: temperatura constante de 180°C, una presión de 0 Ton (sin presión) durante 5 minutos para la fusión del material; 1.5 Ton durante 1 minuto para acomodar las cadenas con la presión empleada; 0 Ton un minuto para que las macromoléculas se relajen, se acomoden y ocupen los espacios libres por sí mismas; compresión a 3 Ton para forzar a las moléculas a ocupar el volumen libre, esta parte del proceso fue en un ambiente de nitrógeno y una posterior liberación de la presión y enfriamiento a temperatura ambiente. La figura 2.5.1.2 fue la prensa utilizada en el proceso.



**Figura 2.5.1.2.** Prensa de hidráulica con placas de calentamiento marca Carver con atmosfera de nitrógeno.

## 2.5.2 IR

Los análisis IR se llevaron a cabo en un equipo FT-IR Spectrum 100 (PerkinElmer) con ATR punta de diamante, figura 2.5.2.1. Se realizaron minidisks entre dos portaobjetos y se ajustaron en el ATR para la caracterización. Un total de 12 escaneo fueron hechos por muestra, la resolución fue de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

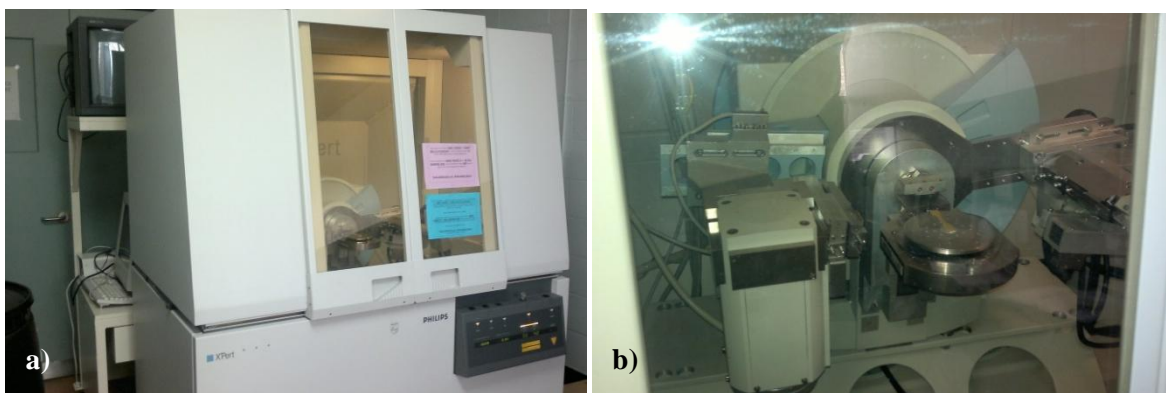


**Figura 2.5.2.1.** Módulo FT-IR Spectrum 100 de la empresa PerkinElmer con ATR punta de diamante

### 2.5.3 DRX

Los análisis se efectuaron en un difractómetro de Rayos X Philips X'Pert Pro (figura 2.5.3.1), modo  $\theta$ - $2\theta$ . Se utilizaron minidiscos elaborados por compresión, el intervalo fue 10 a  $35^\circ$  en  $2\theta$  a una velocidad de  $0.02^\circ/\text{min}$ , un tubo convencional de rayos X de cobre ( $\text{CuK}\alpha$  con  $\lambda=0.154 \text{ nm}$ ) con un generador de voltaje de 50 kV y una corriente de filamento de 40mA.

El tratamiento de los datos se realizó en dos software diferentes, X'Pert Data Collector para las gráficas y PeakFit para obtener el valor del FWHM.



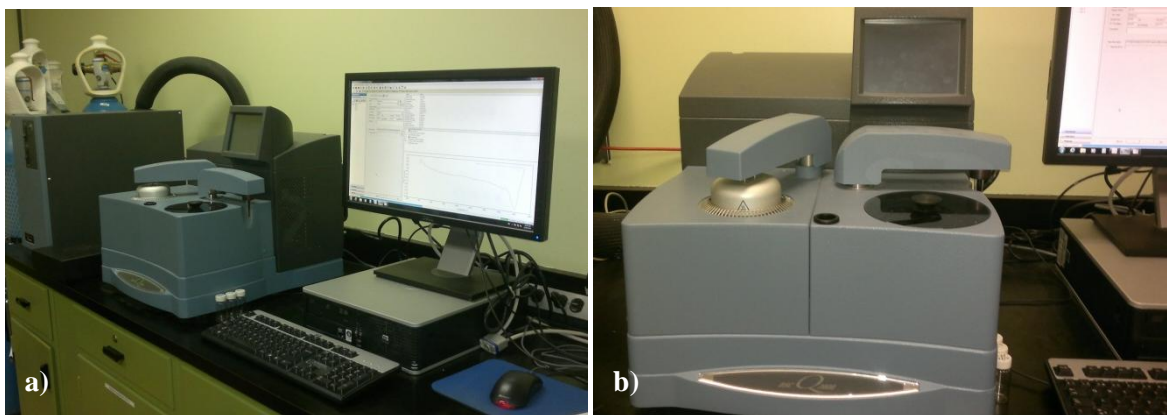
**Figura 2.5.3.1.** a) Exterior e b) interior del equipo de Rayos X Philips.

### 2.5.4 TMDSC

Los análisis de calorimetría se realizaron en DSC Q2000 TA Instrument (figura 2.5.4.1), el equipo cuenta el análisis de temperatura modulada para detectar los cambios que sufren las cadenas de polímero en ambiente de nitrógeno gaseoso. Como colector de datos se utilizó el software TA Universal Analysis, mediante este software se obtuvieron las  $\Delta H_f$  (entalpía de fusión),  $\Delta H_c$  (entalpía de cristalización), relajación del polímero,  $T_f$  (temperatura de fusión),  $T_c$  (temperatura de cristalización), y  $T_g$  (temperatura de transición vítrea) de los diagramas de capacidad calorífica total, reversible y no-reversible.



Se utilizó un programa para observar lo sucedido en el segundo calentamiento, el programa constó con una rampa de temperatura de 60°C/min hasta alcanzar 185°C, mantener la temperatura durante 3 minutos, enfriamiento a la misma velocidad hasta los 30°C, otro calentamiento isotérmico durante 3 minutos, y por ultimo rampa de 3°C/min hasta alcanzar los 190°C. La modulación de temperatura fue de  $\pm 0.5$  cada 60 s. Se emplearon entre 5-7 mg de muestra de polímero y nanocompuestos.



**Figura 2.5.4.1.** a) Equipo de cómputo, DSC Q2000 TA Instrument, y al fondo el equipo de suministro de nitrógeno, y b) acercamiento al horno y bandeja de las muestras.

## 2.5.5 Reología

Las pruebas reológicas se llevaron a cabo en un equipo Anton Paar CTD 450 con cámara de flujo convectivo, dos tipos de gases: aire y nitrógeno. Se ejecutaron a temperaturas de 180 y 185°C, con una geometría de plato y cono. Se determinó la deformación óptima para trabajar (2%) y se obtuvieron gráficos de viscosidad compleja, modulo de almacenamiento, y modulo de perdida contra frecuencia angular. La figura 2.5.5.1 muestra el reómetro mencionado con sus respectivos aditamentos y equipo de limpieza.

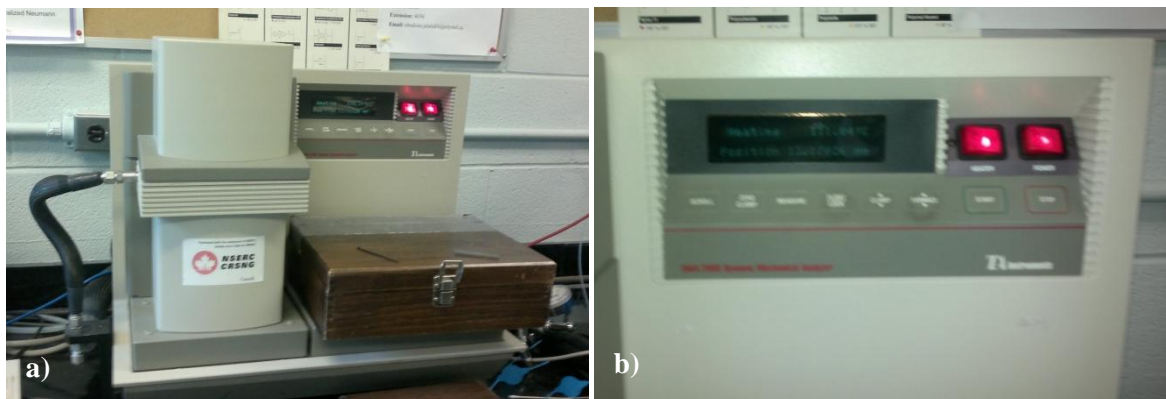
Las características del cono fueron 24.950 mm de diámetro, ángulo de 1.988°, truncado a 51  $\mu\text{m}$ .



**Figura 2.5.5.1.** Reómetro Anton Paar CTD 450 con cámara de flujo convectivo de aire y nitrógeno.

## 2.5.6 DMA

Los DMA se realizaron en un módulo DMA modelo 2980 de TA Instruments, multi frecuencia, doble mordaza (figura 2.5.6.1). Los análisis se aplicaron a una velocidad de calentamiento de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  entre los  $-60$  a  $120^{\circ}\text{C}$ , a una sola frecuencia, 1Hz.



**Figura 2.5.6.1.** Izquierda: Horno del módulo DMA; y derecha: panel de control para el encendido del horno y aplicación del esfuerzo.

## 2.5.7 Resistencia a la tensión

La prueba fue ejecutada en una máquina universal Instron 3365, figura 2.5.7.1. La norma revisada fue la ASTM D-638, las condiciones fueron a una velocidad de 5 mm/min y a temperatura de cuarto se utilizó un extensómetro con un límite máximo de 10 mm con sus respectivos ajustes en el software Blue Hill. Debido a las características del material se utilizaron las mordazas de ajuste manual separadas 25.4 mm de distancia.



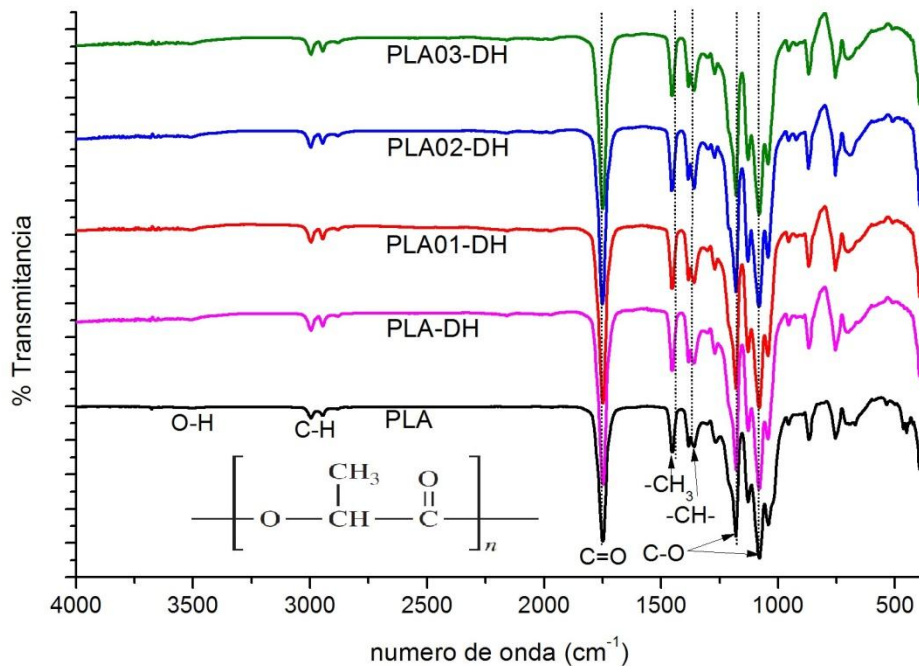
**Figura 2.5.7.1.** a) Ajuste de las mordazas de la máquina universal Instron y b), c), d) y e) fueron probetas analizadas en el equipo con distintas concentraciones obtenidas en el extrusor doble husillo.

### 3. Resultados y discusión

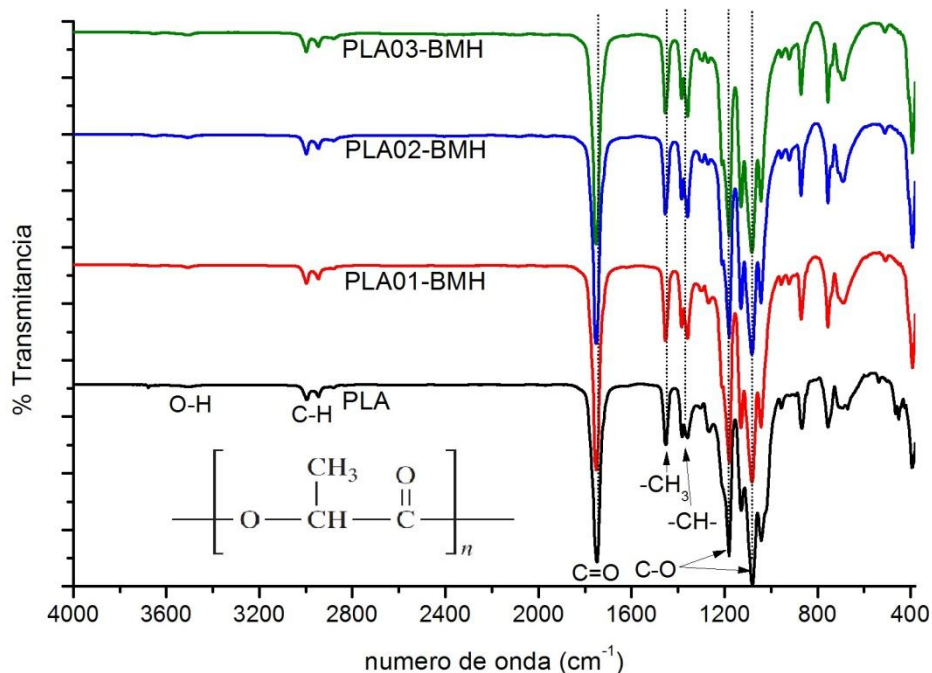
#### 3.1 IR

Se realizaron los análisis de IR de PLA y los materiales compuestos con la finalidad de comprobar los grupos funcionales de la matriz polimérica.

En las figuras 3.1.1 y 3.1.2 aparecen las gráficas de los NC, los picos 1180(1080)  $\text{cm}^{-1}$  se relacionan con los estiramiento C-O, 2995 (2945)  $\text{cm}^{-1}$  a los enlaces C-H y las bandas en 3506, 3508 y 3511  $\text{cm}^{-1}$  están relacionados con los estiramientos OH del PLA puro, PLA-B-MH y PLA-DH cada uno compone parte de la cadena  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-OH}$ . Las bandas a 1749 fueron asignados a la apertura por estiramiento C=O debido a la presencia del grupo  $\text{-CH-CO-O-}$ . A los 1453(1383) y 1358  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las flexiones  $\text{-CH}_3$  y CH-. Por su parte los picos a 869 a la sacudida CH, estos valores están especificados en la tabla 3.1.1 [86].



**Figura 3.1.1.** Espectro Infrarrojo en modo de transmitancia de los NC-DH.



**Figura 3.1.2.** Espectro Infrarrojo en modo transmitancia de los NC-BMH.

Se han realizado trabajos con este tipo de análisis (IR) con pre-tratamientos de recalentado desde temperaturas de 80 hasta 150°C.

La región de 990-810  $\text{cm}^{-1}$  fue graficada para todas las mezclas preparadas. Los compuestos de PLA/NP-Ag muestran una banda alrededor de los 921  $\text{cm}^{-1}$  ha sido asignado a los estiramientos (stretching) de la cadena en el acoplamiento C-C y los movimiento atrás-adelante (rocking) del  $\text{CH}_3$  en la conformación en cadena en hélice de los cristales  $\alpha$ , los estiramientos C-COO y O-CH presentan una menor contribución, figuras 3.1.3 y 3.1.4, estos crecen en la cristalización por fusión o enfriamiento, como ya se ha reportado en bibliografía (Tabla 3.1.1).

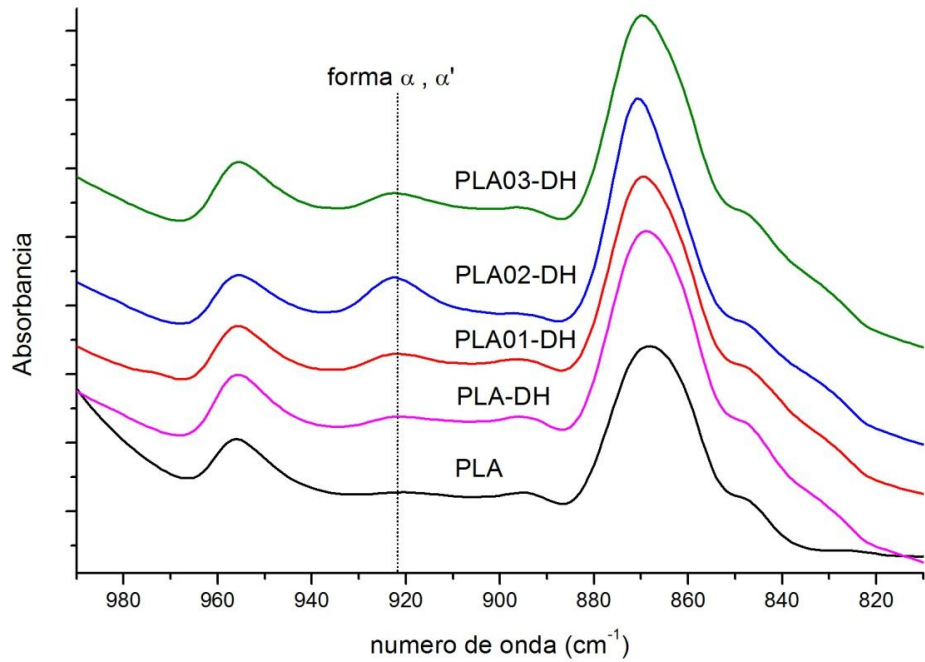
El diagrama del PLA puro se presenta un hombro cercano a los 1046  $\text{cm}^{-1}$  que no se presenta en los materiales compuestos. La banda localizada a los 955  $\text{cm}^{-1}$  es una banda que se presenta en el PLA amorfo.

Se observó que tanto la adición de las nanopartículas como calentamiento en extrusor doble husillo genera la fase  $\alpha$  y  $\alpha'$ , además de un incremento en la amplitud de la banda a los  $921\text{ cm}^{-1}$  provocado por las NP-A, y un incremento todavía mayor en los NC elaborados en Brabender-MonoHusillo (BMH) al mismo número de onda,

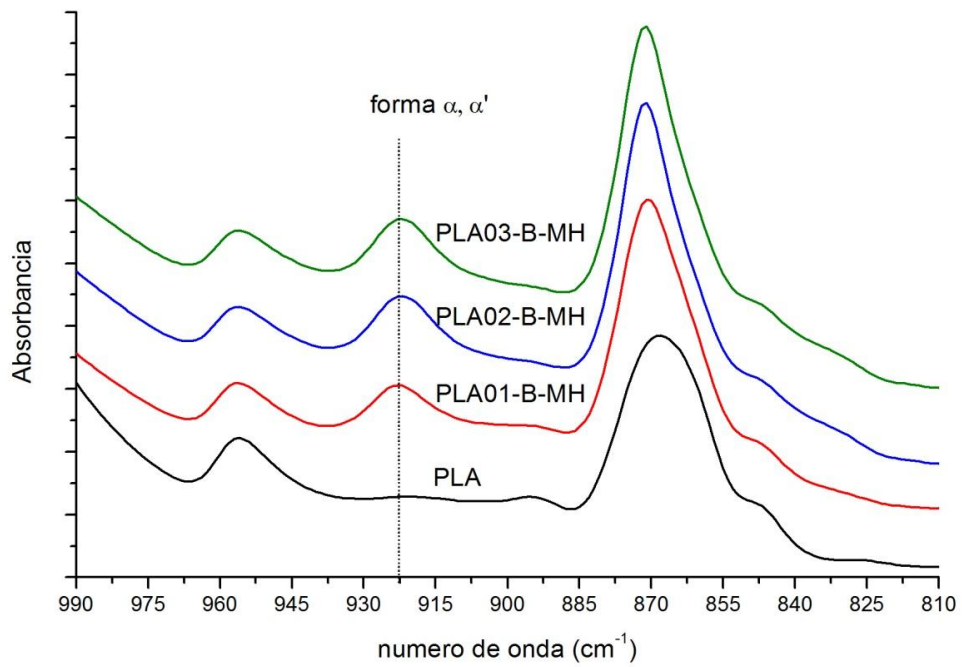
La fracciones de la forma  $\alpha$  y  $\alpha'$  no difieren significativamente para las diferentes concentraciones empleadas. Hay un desplazamiento en el espectro del PLA puro en comparación con el PLA-DH y los NC entre  $1\text{-}2\text{ cm}^{-1}$  en la región de las bandas de C-O y C=O. Las principales diferencias entre muestras con fase  $\alpha'$  y ricas en fase  $\alpha$  son observadas en vibraciones en el grupo carbonil. Las fracciones de las fases  $\alpha$  y  $\alpha'$  en los NC son muy similares por lo que el cambio en el número de onda es pequeño. Aunque las interacciones dipolo en la fase  $\alpha'$  son más débiles que en la fase  $\alpha$  es un factor no visible en los diagramas como influencia significativa [34].

Otro dato conocido es que las NP-Ag son afines a los oxígenos del PLA, entre ellos se genera una atracción debida a la carga parcialmente positiva de las NP-Ag con las cargas parcialmente negativas de los oxígenos del O=C y la nube electrónica en estos segmentos de polímero.

Cabe destacar que es beneficiosa la interacción NP-Ag con los oxígenos presentes en el C=O del PLA ya que permite una adecuada dispersión de las nanopartículas sin necesidad de emplear agentes de dispersión o compatibilizantes como regularmente sucede entre el PLA y arcillas de silicatos a través de cambios iónicos con cationes inorgánicos [42] o montmorillonitas previamente modificadas [22]. Otro material con modificaciones son los nanotubos de carbono (NTC) en los que se debe modificar químicamente la superficie a través de proceso de oxidación para mejorar la solubilidad de los NTC dentro de la matriz (PLA).



**Figura 3.1.3.** Espectro Infrarrojo en modo absorbancia de los NC-DH.



**Figura 3.1.4.** Espectro Infrarrojo en modo absorbancia de los NC-BMH.

**Tabla 3.1.1.** Tabla de las interacciones y bandas de absorción del PLA y los NC.

Numero de onda(cm <sup>-1</sup> ) [86, 70, 71]	Numero de onda(cm <sup>-1</sup> )	Interacciones
3502	3508 NC-BMH, 3511 NC-DH y PLA-DH 3506 PLA (Corbion)	O-H (estiramiento) de -CH(CH <sub>3</sub> )-OH
2989 (2936)	2995 (2945)	C-H (estiramiento) (doble)
1744	1749	C=O (estiramiento) debido a la presencia de -CH-CO-O-
1448	1453 (1383)	-CH <sub>3</sub> (flexión)
1356	1358	-CH- (flexión)
1177(1071)	1180 (1080)	C-O (estiramiento)
921	921	C-C (estiramiento), CH <sub>3</sub> (movimiento atrás y adelante)
-----	869	CH (sacudida)

### 3.2 TMDSC

Las figuras 3.2.1 y 3.2.2 muestran los termogramas de los NC procesados en el Extrusor doble husillo (DH) y Brabender-Mono husillo (BMH). En el diagrama de flujo de calor en capacidad calorífica total se observa un decremento de 17.7 °C en la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) tan solo por el tratamiento por DH. La  $T_c$  disminuyó entre 21.3 y 26.1 °C con la adición de las NP-Ag por el método 1 (DH) tomando como parámetro el valor del PLA sin tratamientos previos. Los rangos van desde los 104.8°C (PLA puro) hasta valores entre los 86.1 y 75.8 °C por el método de dispersión en BMH y entre 83.5 y 78.7 °C por el método de dispersión DH, sufrió un decremento de  $T_c$  significativo para las concentraciones máximas (tabla 3.2.2).

Los NC sufrieron decrementos en la entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ), lo que implica que la energía absorbida por ellos tuvo un reacomodo con una menor cantidad de energía conforme fue incrementando la concentración de NP-Ag (tabla 3.2.1). Una vez más se tomó como referencia al PLA sin tratamiento, el PLA-DH disminuyó 11.71 J/g por lo que el reacomodo del PLA requirió mayor energía; la diferencia se hizo mayor para los NC-DH, rangos entre 16.05-21.48 J/g. En el caso del tratamiento por BMH se tiene que a una concentración de 0.1 % se tiene una diferencia de 9.81 J/g con el PLA debido a que hubo



mezcla de un polímero previamente tratado en Brabender y otro recién sacado del empaque, y a la concentración del 0.3 % hubo un desprendimiento de energía de 5.58 J/g debido a un reacomodo de moléculas poliméricas con un requerimiento menor de energía en comparación a los demás NC.

Fortunati y col. (2012) trabajaron con un material compuesto por PLA/nanocristales de celulosa/NP-Ag, los valores de NP-Ag fueron del 1 % en peso para todas las mezclas que elaboraron (concentración de NP-Ag constante), varió la velocidad de calentamiento entre 2-10 °C/min lo que produjo un cambio en la temperatura de cristalización [23]. Fukushima y col. (2009) emplearon PLA con dos tipos de arcillas (Cloisite 30B y Nanofil 804) al 5 % en peso, la primera arcilla provocó el incremento en la temperatura de cristalización, mientras que la segunda disminuyó la  $T_c$  [22]. Las NP-Ag son totalmente diferentes en naturaleza a las arcillas y en el presente proyecto se definieron velocidades de calentamiento constantes por lo no se puede hacer una comparativa con los dos trabajos mencionados. Debido a lo anterior está definido que las NP-Ag contribuyen a la disminución en la  $T_c$  y el  $\Delta H$ .

Se conoce que el equipo TMDSC trata de mantener la muestra a la misma temperatura que la referencia pero al llegar al rango de la cristalización las NP-Ag actúan absorbiendo calor debido a su naturaleza metálica y no permiten la liberación de calor (flujo de calor exotérmico) solo hasta que la muestra sufre el reacomodo (cristalización) por lo que a concentraciones altas la liberación de calor aparece más temprano durante el análisis y a concentraciones bajas aparece un valor cercano al mostrado por el PLA-DH.

De la tabla 3.2.3 se observa que la cristalinidad total incrementó con la extrusión en DH hasta un 40.7% y con la adición de 0.1% de NP-Ag a un 42.9%. Los porcentajes de cristalinidad a 0.2 y 0.3% de NP-Ag son muy similares, 49% y 48.7% respectivamente. Retomando la figura 3.2.1 y la tabla 3.2.1 donde hubo un decremento en la  $\Delta H_c$ , esta disminución fue la respuesta a que el nanocompuesto fue ganando cristalinidad con la adición de NP-Ag por lo que es normal su comportamiento ya que los polímeros totalmente cristalinos no presentan la cristalización sino que se observa en esos diagramas una línea recta. En el segundo método (NC-BMH) se observa una cristalinidad mayor a la presentada por los NC-DH, puede ser debido a que los tratamientos térmicos generan mayor cantidad

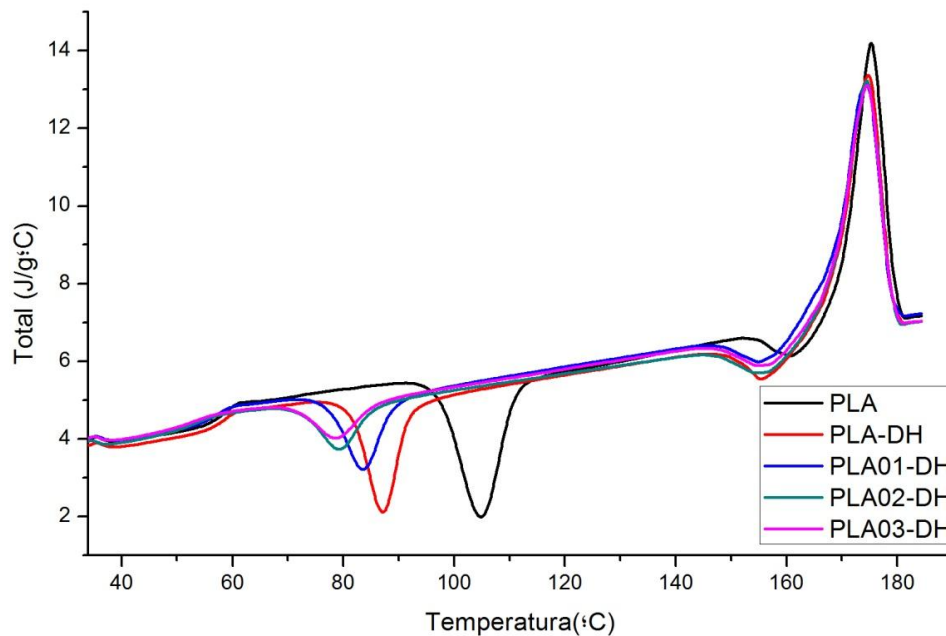
de cristales y hay que recordar que el segundo método de dispersión se realizó en dos pasos. La cristalinidad mejora la estabilidad térmica del material.

El porcentaje de cristalinidad se calculó por medio de la ecuación:

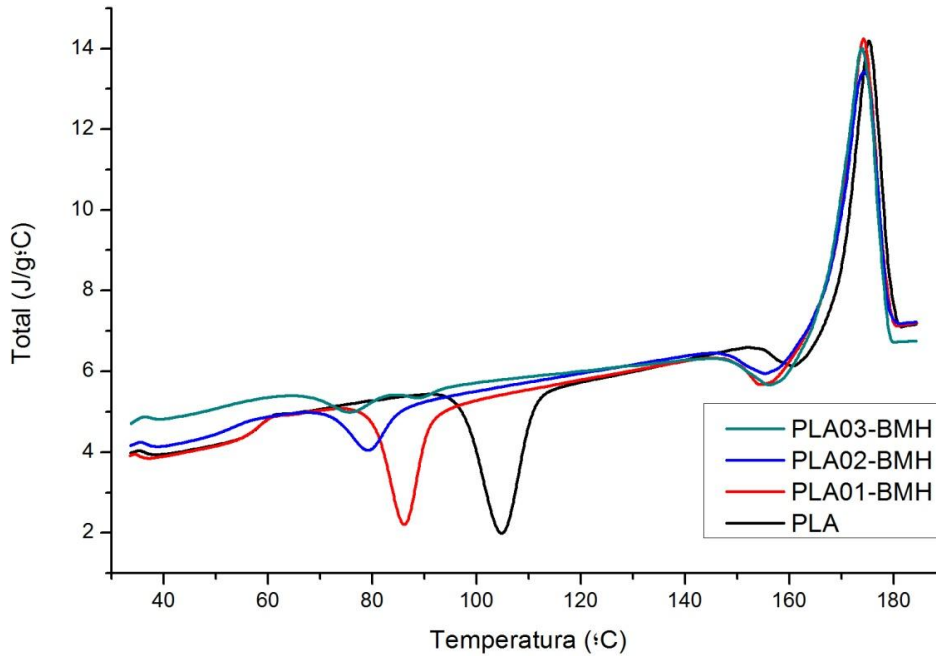
$$X_{cr} \% = \frac{\Delta H_f + \Delta H_c}{\Delta H_f^o} \times 100\% \quad \text{Ec. 3.2.1}$$

Donde  $\Delta H_f$ , y  $\Delta H_c$  son las entalpías de fusión y cristalización del polímero respectivamente, mientras que  $\Delta H_f^o$  es el calor del PLA perfectamente cristalino cuyo valor es 91 J/g.

La  $T_f$  del PLA puro es ligeramente mayor (entre 0.72 y 1.33 °C) que los NC (DH y BMH) y solo 0.5 °C de diferencia entre el mismo PLA puro y el PLA-DH. No hay que olvidar que este valor de  $T_f$  es la suma de los componentes reversibles y no-reversibles de los nanocompuestos.



**Figura 3.2.1.** Diagrama de Capacidad Calorífica Total del PLA, PLA-DH y NC-DH.



**Figura 3.2.2.** Diagrama de Capacidad Calorífica Total del PLA y NC-BMH.

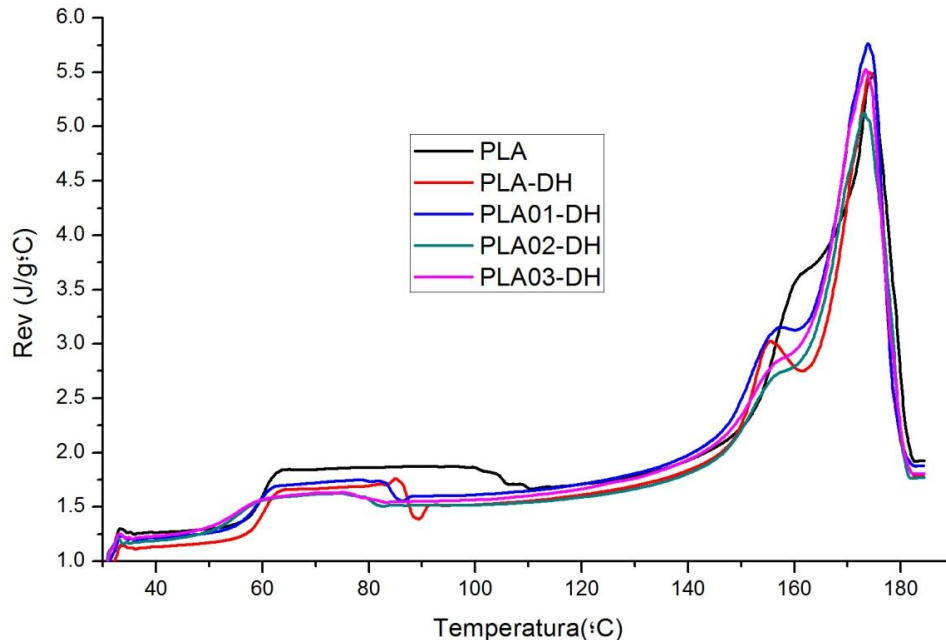
En los diagramas del componente reversible (figura 3.2.3 y 3.2.4), relacionado a la influencia de la temperatura sobre la muestra analizada, se observa la fusión de todos los cristales respecto a la temperatura mientras que en el componente no reversible (figura 3.2.5 y 3.2.6) están cristalizando/ordenando y posteriormente fusionando en el mismo rango de temperatura todos los nanocompuestos elaborados. Dos picos son visibles, implica la fusión de dos tipos de cristales unos más perfectos que los otros, de acuerdo a la literatura son cristales  $\alpha$  y  $\alpha'$ . La  $T_f$  reversible es menor en los NC que el PLA y PLA-DH, lo cual que los cristales presentes en los NC son más pequeños. El  $\Delta H_{Rev}$  de fusión para los NC-B-MH abarcan un amplio rango (46.04-61.2J/g), este es mayor que la del PLA (48.72 J/g); por otro lado el valor de  $\Delta H_{Rev}$  de los NC-DH (45.22-48.52 J/g) es muy similar entre ellos y el PLA puro, tabla 3.2.1.

Los cristales  $\alpha$  y  $\alpha'$  se forman por recalentamientos. Al agregar NP-Ag los cristales se perfeccionan y forman cristales  $\alpha$ , se calcularon las fracciones cristalinas con el Software Peak Fit y el método de Deconvolución Gaussiana dentro del mismo software [77], tabla

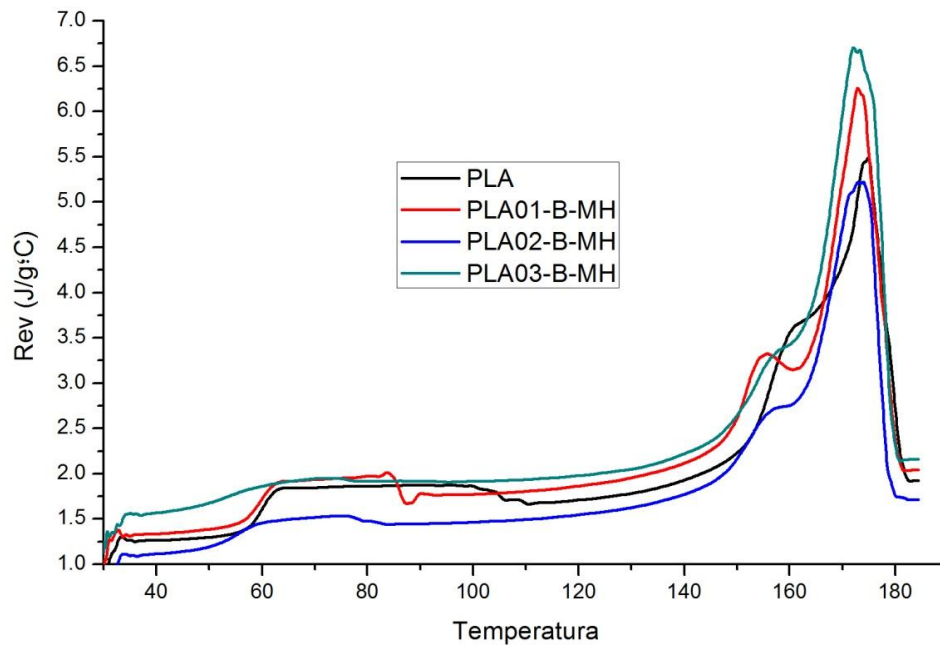
3.2.3. En la figura 3.2.7 se observa el cambio en la distribución de la fracción de cristales  $\alpha$  y  $\alpha'$  en cada uno de los métodos de dispersión.

Sanson y col. (2012) calcularon los cristales iniciales en el PLA como la diferencia de la entalpía de fusión endotérmica reversible ( $\Delta H_{Rev}$ ) y la entalpía exotérmica de organización/cristalización ( $\Delta H_{NRev}$ ).  $\Delta H_{Rev}$  está asociado a la fusión de todos los cristales mientras  $\Delta H_{NRev}$  está asociada a la fusión de los cristales formados durante el análisis calorimétrico. Determinaron un porcentaje de cristalización inicial de 25.3-25.8 para el PLA no tratado, además se hicieron tratamientos de añejado y pasteurizado entre 24.2 y 26.5 por ciento de cristalización y en esterilizado con porcentajes de hasta 29 por ciento.

En la presente tesis el valor de cristalización inicial del PLA y el PLA-DH fue de 28 % para ambos, a la concentración de 0.1 % en peso por DH se incremento hasta un 38 % y disminuyó hasta 30.5 y 32.5 % para 0.2 y 0.3 % en peso respectivamente por el mismo tratamiento (tabla 3.2.3).



**Figura 3.2.3.** Diagrama de Capacidad Calorífica Reversible del PLA, PLA-DH y NC-DH.



**Figura 3.2.4.** Diagrama de Capacidad Calorífica Reversible del PLA y NC-BMH.

El componente no-reversible, en las figuras 3.2.5 y 3.2.6, consta de 4 picos, tres de primer orden: la fusión, cristalización, y recristalización y una de segundo orden, la transición vítrea. Este componente (componente no-reversible) es principalmente cinético, controlado por la velocidad de calentamiento (3 °C/min).

La temperatura de transición vítrea depende de la flexibilidad de la cadena, peso molecular, ramas/entrecruzamiento, atracción intermolecular, efectos estéricos [26]. De la tabla 3.2.2, la  $T_g$  disminuye con el aumento de la concentración de NP-Ag. Los NC-DH y NC-BMH presentaron temperaturas de transición vítrea menores que la matriz de PLA puro con y sin tratamiento (valores de 59.8 y 59.6 °C respectivamente). Los NC-DH manifestaron  $T_g$  de 58.8, 55.4 y 55.2 °C con 0.1, 0.2 y 0.3 % en peso de NP-Ag respectivamente y los NC-BMH exhibieron  $T_g$  de 59.8, 55.3 y 51.3 °C para las mismas concentraciones.

La transición vítrea es quizá una de los parámetros más importantes que determina la aplicación de muchos polímeros no cristalinos disponibles [73]. Cadenas entre 10 y 50 átomos ganan suficiente energía térmica para moverse de manera coordinada en la región de transición vítrea lo que refleja una característica de movilidad molecular. Una de las ventajas de  $T_g$  bajas es que se pueden procesar materiales a bajas temperaturas.

El espectro de relajación también sufre un cambio, este valor está relacionado con el espacio libre en la matriz polimérica. El PLA tiene un valor mayor, lo cual implica que el espacio libre es mayor o no está compactado, conforme se agregan NP-Ag el polímero tiene un menor espacio libre o existe menor movilidad. También está relacionado con la cristalinidad del polímero ya que para polímeros amorfos el valor es grande comparado con polímeros con cierto grado de cristalinidad.

La cristalización, como se vio anteriormente en el diagrama de capacidad calorífica total, sufrió un decremento en la temperatura por lo que la cristalización fue más rápida conforme a la concentración y presentó una disminución en la energía absorbida. La recristalización no fue visible en los diagramas anteriores, pero en este (componente no-reversible) está bien definida, el polímero sufre otra reorganización, se encuentra en la zona de fusión de los cristales imperfectos ( $\alpha'$ ) del componente reversible. El  $\Delta H$  de las recristalizaciones disminuye con la cantidad de NP-Ag, el PLA y PLA-DH no sufren modificación significativa en la energía del reacomodo ya que presentan 14.3-14.5 J/g, a partir de la adición de NP-Ag sufrieron una disminución de aproximadamente 2 J/g por cada 0.1 % en peso. Con 0.1% de NP-Ag la energía en de reorganización es de 12.5 J/g, 10.5 J/g para 0.2 % de NP-Ag y 8.9 J/g para la concentración de 0.3% en DH. La temperatura a la que aparece la recristalización permanece constante (156.5 °C) con el tratamiento por DH y varía ligeramente (154-157 °C) con BMH.

Hasta el momento no se encontraron trabajos donde se mencionen recristalizaciones en matrices como el PLA en el componente no reversible de TMDSC.

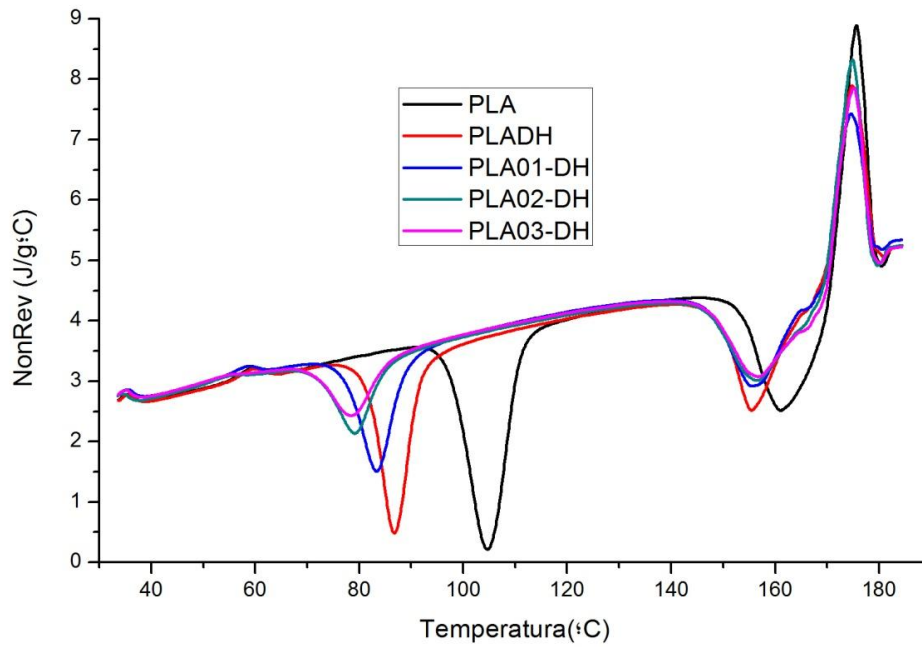
En la última zona del análisis se manifiesta la fusión de los cristales formados por la cinética (adición de calor a 3°C/min). Las temperaturas de fusión van desde los 174.08-

175.07 °C. La energía necesaria para fusionar estos cristales fue mayor para en el PLA03-DH, los cristales fueron de mayor de tamaño que en los otros análisis.

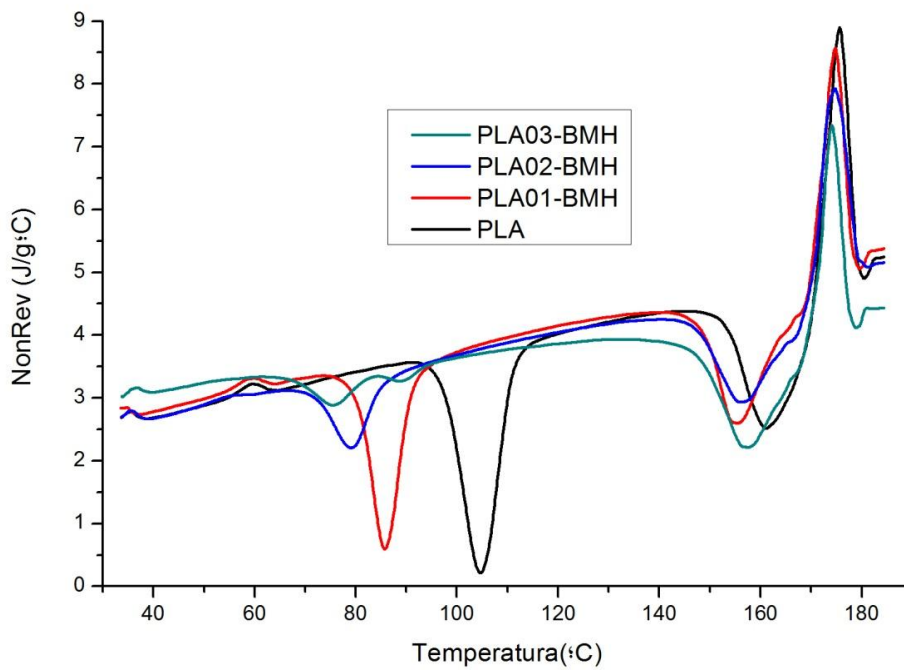
Hay una serie de investigaciones con concentraciones del 1% de NP-Ag en PLA, PLA con 1 % de Ag y 5% de nanocristales de celulosa (NCC) o NCC modificados con surfactante, las  $T_g$  de estas mezclas son 56, 54.7, 54.1y 59 °C para el PLA [20]. Se realizó una investigación con PLA/Nanofibras de celulosa (NFC) al 1, 3 y 5 % peso, la  $T_g$  varió desde los 57.5-58.9 °C [1].

Otros estudios con diferentes concentraciones de monmorillonita disminuyeron de 4-11°C la  $T_f$  (163.4°C), hubo decrementos de la  $T_c$  entre 12-22°C cuyo valor inicial fue 110.8 °C de y en la  $T_f$  en 6-12°C partiendo desde los 175.6 °C, las concentraciones fueron desde 2.14-5.79 % vol. [26]. Otros han trabajado con arcillas modificadas mezcladas con PLA proveniente de Natureworks, sus concentraciones son del 5% en relación peso/peso, con  $T_g$  de 59.9-60.7°C,  $T_c$  de 107-116.3°C y porcentajes de cristalinidad entre 23.83-28.56 [4].

De acuerdo a la aplicación final del polímero diversos investigadores buscan variar el porciento de cristalinidad y/o el valor de la  $T_g$ , los mencionados obtuvieron  $T_g$  similares a las de la del estudio en cuestión solo que con materiales distintos y con concentraciones mayores al 1% en peso de sus respectivos rellenos. La cristalinidad de los compuestos elaborados por los otros autores fue menor a los NC del estudio realizado en el presente trabajo, entre las razones fue que el PLA no proviene de la misma empresa, concentraciones y método de dispersión diferentes. La cristalinidad es deseable para artículos elaborados por moldeo por inyección ya que lo que se requiere es buena estabilidad térmica. Se conoce que hubo un cambio en la forma de los cristales por lo que los cristales dentro de la matriz polimérica son más estables al añadir concentraciones mayores de NP-Ag.



**Figura 3.2.5.** Diagrama de Capacidad Calorífica No-Reversible del PLA, PLA-DH y NC-DH.



**Figura 3.2.6.** Diagrama de Capacidad Calorífica No-Reversible del PLA y NC-BMH.



**Tabla 3.2.1.** Entalpías de cristalización y fusión Total, Reversible y No-Reversible, y recristalización y relajación de los NC en el componente No-Reversible.

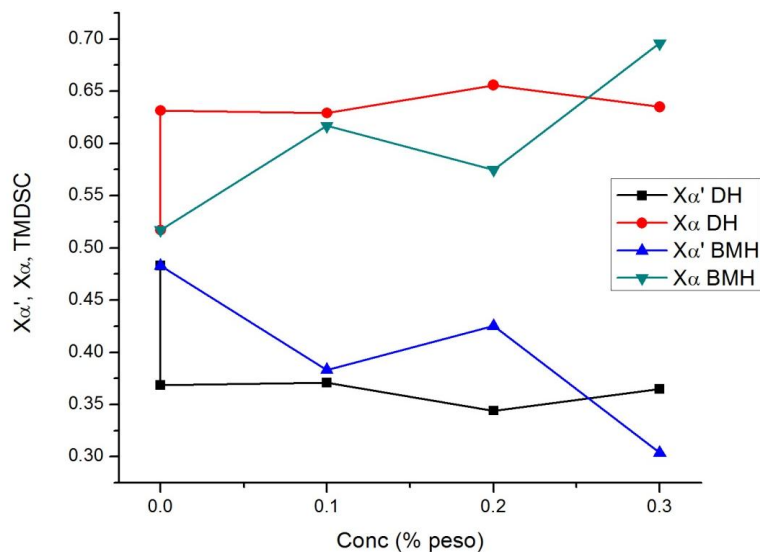
	$\Delta H_c$ (J/g)		$\Delta H_f$ (J/g)			Relajación (J/g)	Re- Cristalización (J/g)
	Total	N-Rev.	Total	Rev.	N-Rev.	N-Rev.	N-Rev.
<b>PLA</b>	28.290	29.350	49.270	48.730	21.890	0.743	14.310
<b>PLA-DH</b>	16.580	18.020	54.430	45.220	18.560	0.625	14.590
<b>PLA01-DH</b>	12.240	13.080	52.180	50.810	14.620	0.608	12.510
<b>PLA02-DH</b>	7.738	8.140	53.350	48.040	19.610	0.375	10.510
<b>PLA03-DH</b>	6.808	7.935	52.140	48.520	18.240	0.247	8.988
<b>PLA01-BMH</b>	18.480	18.890	59.390	53.760	19.290	0.784	15.140
<b>PLA02-BMH</b>	7.948	8.351	52.220	46.040	19.900	0.333	10.540
<b>PLA03-BMH</b>	5.558	6.668	60.730	61.200	16.170	0.169	13.690

**Tabla 3.2.2.** Temperaturas a la que aparecen la cristalización de los NC y fusión de los cristales más grandes en los NC en los distintos componentes.

	$T_c$ (°C)		$T_f$ (°C)			$T_g$ (°C)
	Total	N-Rev.	Total	Rev.	N-Rev.	
<b>PLA</b>	104.84	104.70	175.22	174.91	174.92	59.65
<b>PLADH</b>	87.11	86.69	174.71	174.19	174.74	59.79
<b>PLA01DH</b>	83.54	83.36	174.33	173.86	174.46	58.83
<b>PLA02DH</b>	79.34	79.19	174.42	173.06	174.83	55.46
<b>PLA03DH</b>	78.71	78.63	174.50	173.40	175.07	55.25
<b>PLA01BMH</b>	86.14	85.77	174.22	172.93	174.73	59.83
<b>PLA02BMH</b>	79.30	79.19	174.28	173.94	174.59	55.30
<b>PLA03BMH</b>	75.86	75.59	173.89	172.10	174.08	51.35

**Tabla 3.2.3.** Porcentaje de cristalización total e inicial y fracción de cristalización  $\alpha$  y  $\alpha'$ .

	% Xcr		% Xcr inicial	Xcr ( $\alpha'$ y $\alpha$ )	
	Total	$\Delta Rev. + \Delta NRev.$	Fusión ( $\Delta Rev. - \Delta NRev.$ )	$X\alpha'$	$X\alpha$
<b>PLA</b>	22.559	28.989	28.860	0.4830	0.5170
<b>PLA-DH</b>	40.699	33.516	28.667	0.3685	0.6315
<b>PLA01-DH</b>	42.946	42.839	38.914	0.3709	0.6291
<b>PLA02-DH</b>	49.045	52.688	30.570	0.3441	0.6559
<b>PLA03-DH</b>	48.744	53.588	32.559	0.3849	0.6151
<b>PLA01-BMH</b>	43.989	41.957	37.065	0.2831	0.7169
<b>PLA02-BMH</b>	47.604	50.590	28.108	0.4252	0.5748
<b>PLA03-BMH</b>	59.325	61.303	48.419	0.3040	0.6960



**Figura 3.2.7.** Distribución de fracción de cristales  $\alpha$  y  $\alpha'$  en BMH y DH con la concentración.

### 3.3 Difracción de Rayos X en ángulo amplio (WAXD)

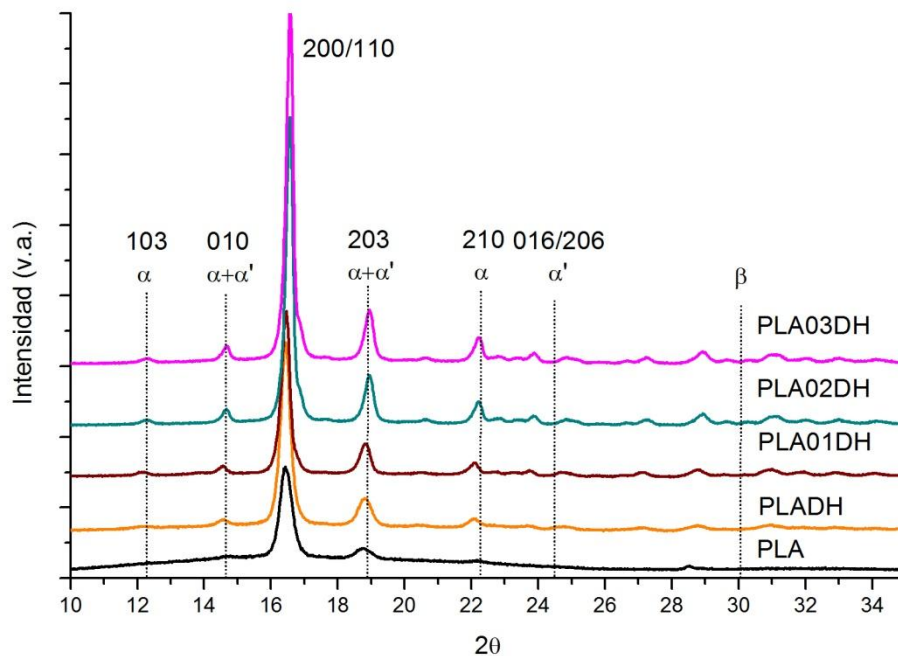
La técnica de Rayos X de ángulo amplio fue aplicada para determinar valor del ángulo en  $2\theta$  de los planos cristalinos del PLA y los NC. Anteriormente se mencionó el Programa Peak Fit, mediante este software se determinaron los valores el FWHM y la fracción de cristales  $\alpha$  y  $\alpha'$ .

De acuerdo a Stoclet y col. (2010) el estado semicristalino se presenta entre los valores de  $0.5^\circ$  (cristalino) y  $8^\circ$  (amorfo) de FWHM (full width at half maximum, amplitud a la mitad del máximo). De la tabla 3.3.1 se tiene que los valores de FWHM disminuyeron por acción de la nanopartículas en los NC-DH, en concordancia con el TMDSC la cristalinidad incrementó con la adición de NP-Ag, los valores FWHM son muy cercanos a 0.5. En contraste, con los NC-BMH el valor incrementó, reflejó que la cristalinidad es menor por lo que no hubo relación entre el TMDSC y estos valores.

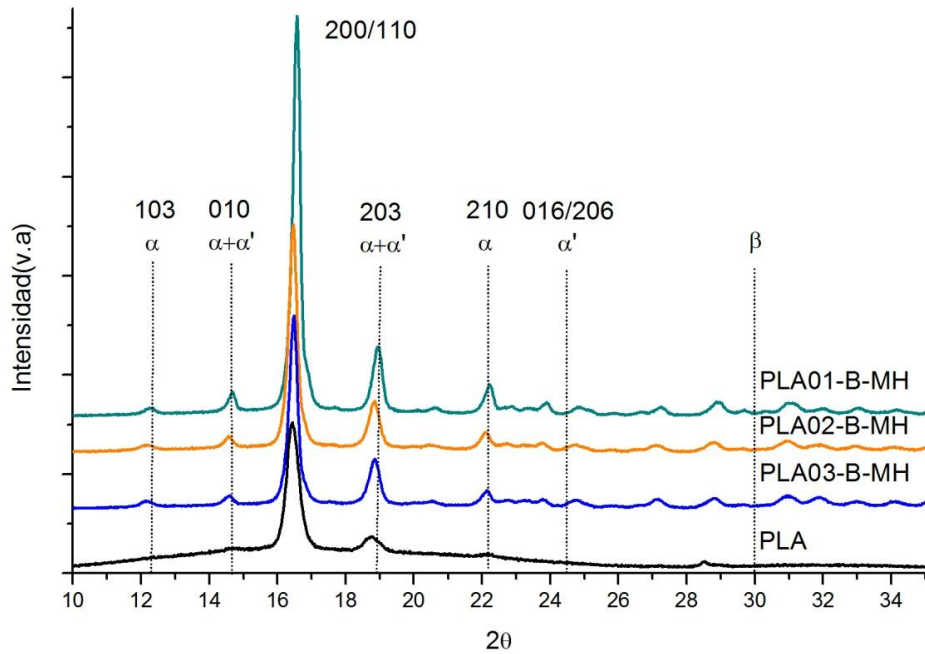
Los patrones de difracción a 12.27 (103) y 22.21 (210) son reflexiones características de la fase  $\alpha$ ; a valores  $2\theta$  de 16.5 (200/110), 14.6 (010) y 18.8 (203) aparecen las difracciones de la suma de  $\alpha$  y  $\alpha'$ , y las expresadas a 24.5 (016/206) y 30.0 pertenecen a  $\alpha'$  y  $\beta$  respectivamente (estos dos últimos patrones no se encontraron en las figuras 3.3.1 y

3.3.2, sin embargo se remarcaron para enfatizar la presencia de  $\alpha$  y  $\alpha'$ ) [58, 65, 86]. El PLA no presentó pico a 12.27 y el pico a 14.6 no se distingue claramente.

Huang y col. (2011) hacen mención que a ciertos rangos de temperatura de recocido conviven las fases  $\alpha$  y  $\alpha'$ , las NP-Ag provocan esta convivencia. En los análisis de IR se mencionó que tanto la celda unitaria de  $\alpha$  como  $\alpha'$  son similares, el TMDSC comprobó la fusión de dos tipos de cristales, unos más perfectos que otros. En los difractogramas NC-DH es visible un desplazamiento del pico 200/110 de los  $16.42^\circ$  a valores entre  $16.47^\circ$ - $16.57^\circ$ . Los valores del espaciamiento de los latices (tabla 3.3.1), calculados por la ley de Bragg, disminuyeron con el aumento de las NP-Ag debido a que se forman cristales más perfectos, empacados en forma más compacta y más estables. En la figura 3.3.3 se observa claramente este comportamiento en los dos tipos de tratamiento, se tomó como base el pico de difracción 200/110. Los latices de los NC-BMH son mayores con la concentración de las NP-Ag, representativos de la forma  $\alpha$ , por el contrario disminuyeron en los NC-DH con la concentración. De acuerdo Kalish y col. (2011) la transformación de fase  $\alpha'$  a fase  $\alpha$  es un proceso irreversible [10].



**Figura 3.3.1.** Patrón de difracción de rayos X de los NC-DH.



**Figura 3.3.2.** Patrón de difracción de rayos X de los NC-BMH.

Se utilizó la deconvolución Gaussiana con el propósito de obtener las fracciones de fase  $\alpha$  y  $\alpha'$  presentadas en la tabla 3.3.2 y graficadas en la figura 3.3.4. Las fracciones contribuyen al comportamiento mecánico del PLA, la forma  $\alpha$  incrementa el módulo elástico y la forma  $\alpha'$  la deformación del material. El contenido relativo de fase  $\alpha$  ( $X_\alpha$ ) en las muestras de PLA fue calculado con la ecuación:

$$X_\alpha = \frac{A_{203,\alpha}}{A_{203,\alpha} + A_{203,\alpha'}} \quad \text{Ec. 3.3.1}$$

donde  $A_{203,\alpha}$ ,  $A_{203,\alpha'}$  son las áreas de la reflexión 203 relacionada a las fases  $\alpha$  y  $\alpha'$  [10]. El NC llamado PLA01-DH tiene mayor fracción  $\alpha'$  que el PLA02-DH y PLA03-DH, el contenido de  $\alpha'$  disminuye con el aumento de la concentración. El NC que contiene el 0.1% elaborado por B-MH tiene una fracción de  $\alpha$  mayor a los otros NC-BMH, el contenido de  $\alpha$  disminuye con el aumento la concentración. La fracción de fase  $\alpha'$  en el PLA03-B-MH y el PLA-DH son similares.

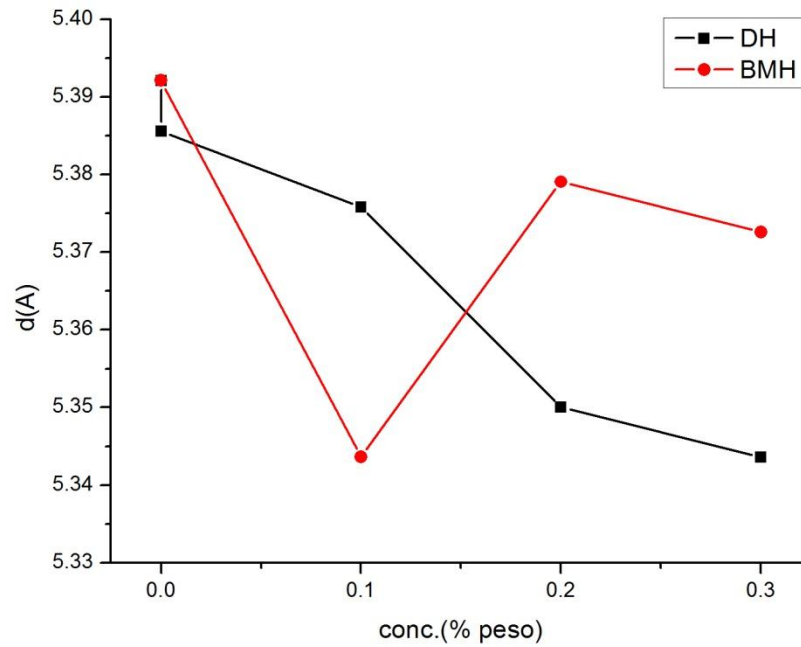
Son pocos los estudios de WAXD realizados a compuestos PLA/NP-Ag, algunos autores como Fortunati y col. (2013) realizaron estudios a PLA con nanocristales de celulosa (CNC) o nanocristales de celulosa modificados (s-CNC) y nanopartículas de plata (PLA/CNC/NP-Ag y PLA/s-CNC/NP-Ag) por el método de evaporación de solvente. La concentración de plata fue constante 1% peso, con porcentajes variantes de peso de CNC y s-CNC. La fracción cristalina de los NC en el presente estudio son mayores a los del estudio comparativo y es visible la disminución de la cantidad de Ag.

**Tabla 3.3.1.** Valor  $2\theta$  de las de difracciones  $\alpha$  y  $\alpha'$ , distancia interplanar y FWHM.

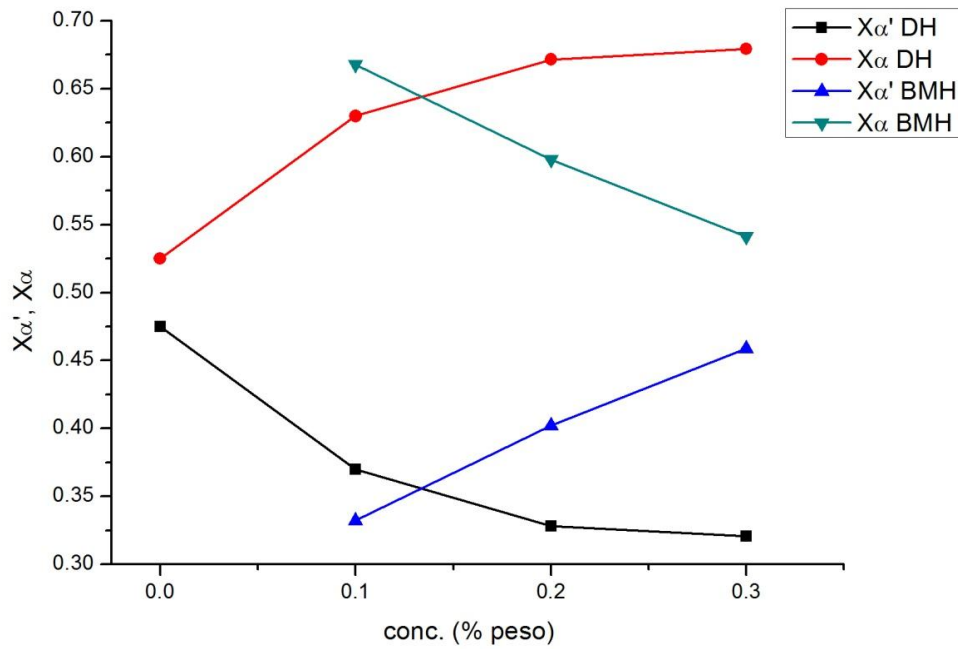
	FWHM	2 $\theta$ (ángulo)			"(010)"	"(200)/(110)"	"(203)"
		"(010)"	"(200)/(110)"	"(203)"	d(Å)	d(Å)	d(Å)
<b>PLA</b>	1.0228	-----	16.42	18.76	-----	5.392	4.724
<b>PLA-DH</b>	0.9346	14.558	16.44	18.81	6.077	5.385	4.712
<b>PLA01-DH</b>	0.8289	14.557	16.47	18.83	6.077	5.375	4.707
<b>PLA02-DH</b>	0.7396	14.668	16.55	18.94	6.032	5.350	4.680
<b>PLA03-DH</b>	0.6383	14.676	16.57	18.94	6.028	5.343	4.680
<b>PLA01-B-MH</b>	0.7320	14.668	16.57	18.93	6.032	5.343	4.682
<b>PLA02-B-MH</b>	0.7984	14.568	16.46	18.85	6.073	5.379	4.702
<b>PLA03-B-MH</b>	0.9634	14.603	16.48	18.84	6.058	5.372	4.704

**Tabla 3.3.2.** Fracción de la fase  $\alpha$  y  $\alpha'$  de los NC en los dos distintos tratamientos.

Concentración	DH	DH	BMH	BMH
	X $\alpha'$	X $\alpha$	X $\alpha'$	X $\alpha$
<b>0</b>	0.4748	0.5252	---	---
<b>0.1</b>	0.3700	0.6300	0.3323	0.6677
<b>0.2</b>	0.3282	0.6718	0.4020	0.5980
<b>0.3</b>	0.3206	0.6794	0.4587	0.5413



**Figura 3.3.3.** Espaciamento interplanar de los latices tomados de la difracción 200/110 de los NC, se observa el cambio con el incremento de la concentración, disminuyen para los NC-DH.



**Figura 3.3.4.** Diagrama que muestra el cambio de las fracciones de fase  $\alpha$  y  $\alpha'$  con la concentración.

### 3.4 Reología

Los análisis reológicos fueron medidos en modo frecuencia de barrido a una temperatura de 180°C y una deformación del 2%.

En las figuras 3.4.1, 3.4.2 y 3.4.3 el PLA, PLA-DH y PLA03-DH el análisis de frecuencia comenzó a 0.625 rad/s, en el PLA01-DH y PLA02-DH comenzó a 1 rad/s, y finalizó a los 100 rad/s para el PLA, las demás muestras terminaron a los 200 rad/s.

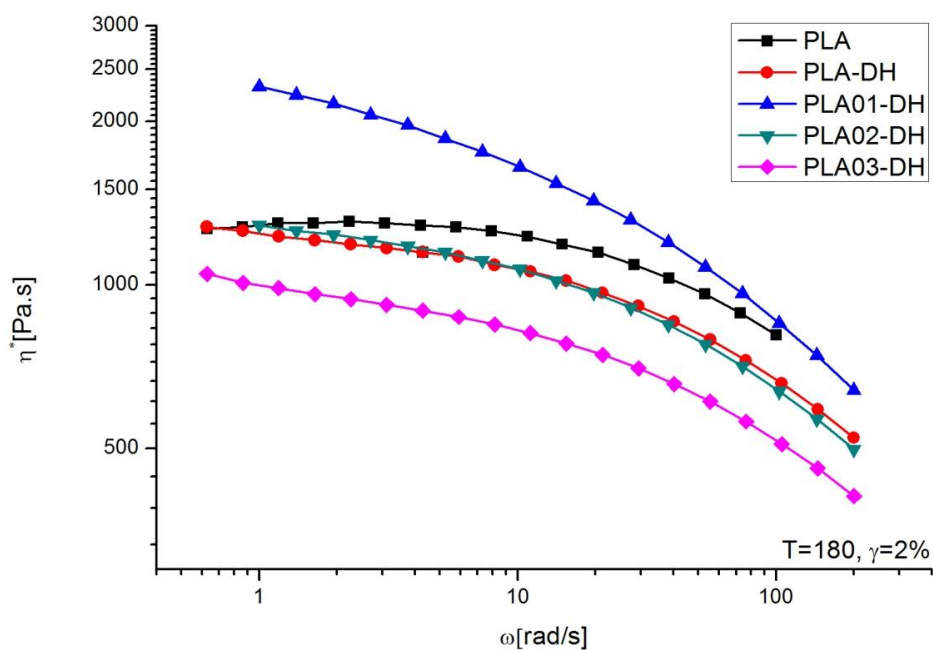
El PLA tuvo un comportamiento lineal de 1-4 rad/s, sobrepasando los 4 rad/s la viscosidad disminuyó, esto sucede debido al ordenamiento de las cadenas de polímero en la dirección de la velocidad por acción del incremento en la velocidad angular. Los NC-DH y el PLA-DH disminuyen durante el intervalo de medición.

La viscosidad disminuyó con la concentración, situación por la que las gráficas se desplazan hacia abajo. De acuerdo a Aho (2011), la posición de las gráficas indica la distribución de peso molecular, el PLA01-DH tiene una distribución de peso molecular menor, su viscosidad compleja aparece por encima del comportamiento de los otros NC, PLA y PLA-DH. A  $\omega$  bajas ( $<4$  rad/s) el PLA01-DH presenta valores de  $\eta^*$  entre 700 y 100 Pa\*s mayor a los NC, PLA y PLA-DH. Estos valores sugieren que la dispersión de las NP-Ag es alta a concentraciones bajas ya que genera una mayor área interfacial que resulta entre las interacciones del polímero y las NP-Ag, tales interacciones impiden el movimiento de las cadenas y son reflejadas por un incremento en la viscoelasticidad. Además sugiere que se forma una estructura en forma de red que proporciona una mejor resistencia contra la deformación a baja frecuencia [5]. Al igual que las arcillas incrementan la viscosidad [13] así lo hacen las NP-Ag con una concentración del 0.1% peso.

Por lo general la extrusión previene la formación de la fuerte red formada por las NP-Ag con los oxígenos del doble enlace del PLA, es más común que este comportamiento se dé en NC elaborados por evaporación de solvente, sin embargo el comportamiento del PLA01-DH reflejó un comportamiento como sólido por lo que no hay fracturas de cadenas poliméricas por fusión [5].

El comportamiento de los NC esta controlado principalmente por la degradación de la matriz de PLA, la distribución de calor propiciado por las NP-Ag que provoca un desdoblamiento de cadenas y la aglomeración de las NP-Ag. El PLA02-DH y el PLA-DH presentaron un comportamiento viscoelástico similar. Para el PLA02-DH y PLA03-DH se observaron decrementos en la viscosidad e incrementos en la distribución de peso molecular por lo que los efectos mencionados estan actuando.

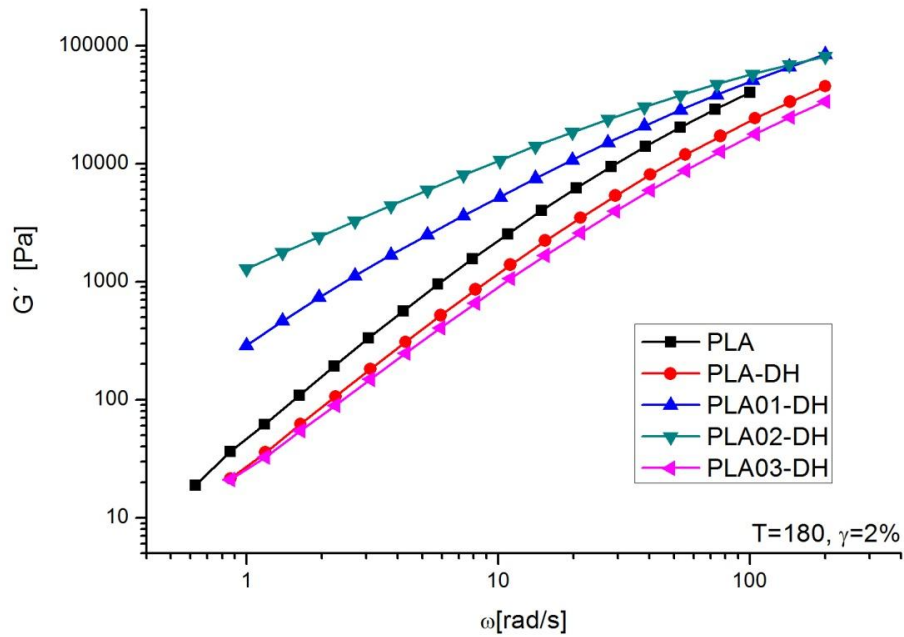
El comportamiento viscoso de los NC del PLA generalmete se encuentra entre los 1000-3500 Pa\*s [5, 23, 56], los NC-DH del presente proyecto se encuentran dentro del rango por lo que su procesamiento en extrusión o moldeo en relación a la viscosidad no disminuirá en gran medida para la concetración del 0.1% en peso debido a la distribución de peso molecular baja por lo su procesamiento se verá beneficiado, para los otros NC-DH se prevee que la viscosidad decrezca debido al procesamiento por la acción de las NP-Ag, incluso para el PLA extruido en doble husillo.



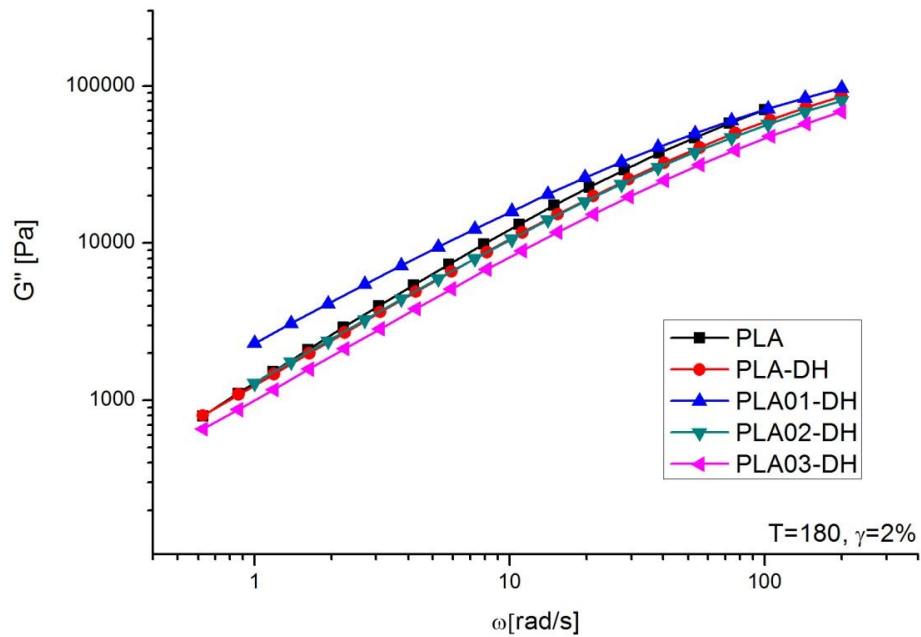
**Figura 3.4.1.** Viscosidad compleja a 180°C y 2% de deformación de los NC-DH



$G'$  y  $G''$  forman el componente elástico y el componente viscoso o módulo de almacenamiento y módulo de pérdida respectivamente. El comportamiento del componente viscoso es similar a la viscosidad compleja ya que disminuye con la concentración, por otro lado el PLA, PLA-DH y PLA02-DH presentan valores muy similares. El comportamiento del componente elástico del PLA02-DH es mayor a los otros, cabe mencionar que la viscosidad compleja tiene contribuciones de ambas partes.



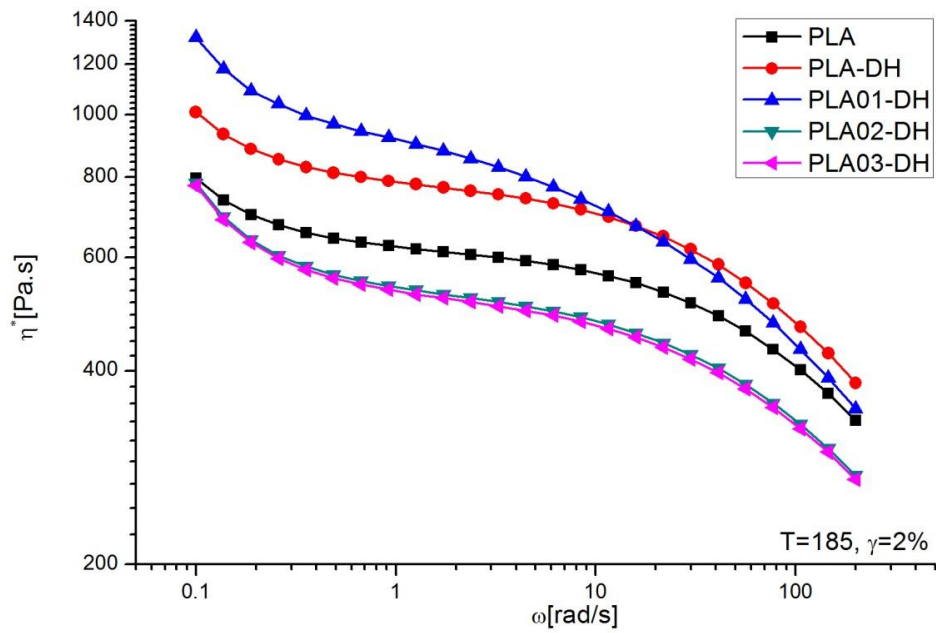
**Figura 3.4.2.** Módulo de almacenamiento a 180°C y 2% de deformación de los NC-DH.



**Figura 3.4.3.** Módulo de pérdida a 180°C y 2% de deformación de los NC-DH.

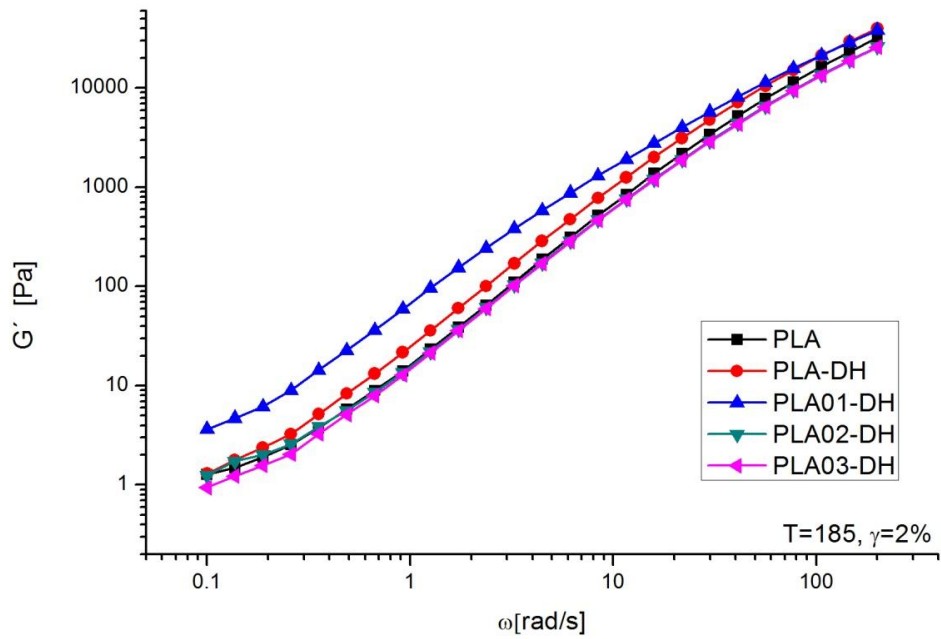
La viscosidad es función de la temperatura, con un incremento de 5°C (es decir,  $T=185^{\circ}\text{C}$ ) y 2% de deformación la  $\eta^*$  del PLA01-DH es mayor al PLA-DH a valores menores a 10 rad/s y a valores mayores está por debajo de la curva. La curva PLA02-DH está ligeramente por encima a la que contiene 3% peso, aspecto que no sucedió a los 180°C.

Otro efecto es notable, al comparar las gráficas del PLA01-DH a las dos temperaturas de operación la viscosidad decrece del orden de 2313 Pa\*s hasta 924 Pa\*s a 1 rad/s, figura 3.4.4.

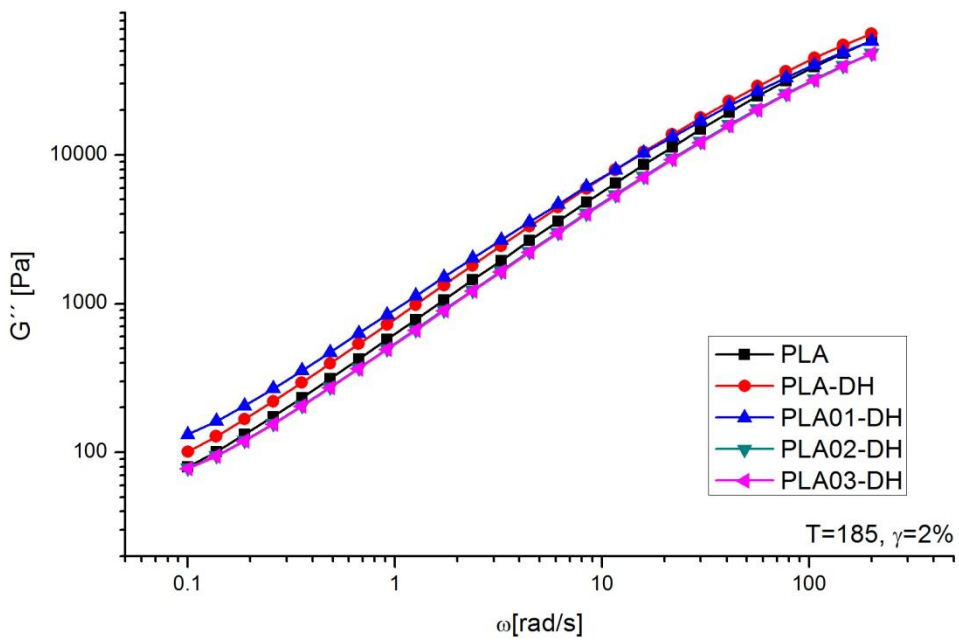


**Figura 3.4.4.** Viscosidad compleja a 185°C y 2% de deformación de los NC-DH

El diagrama de componentes elásticos cambia ya que en esta gráfica el PLA01-DH es mayor que los demás NC, PLA y PLA-DH hasta valores cercanos a 30 rad/s. Los componentes elásticos y viscosos del PLA02-DH y PLA03-DH son similares al comportamiento de  $\eta^*$ , figuras 3.4.5 y 3.4.6.

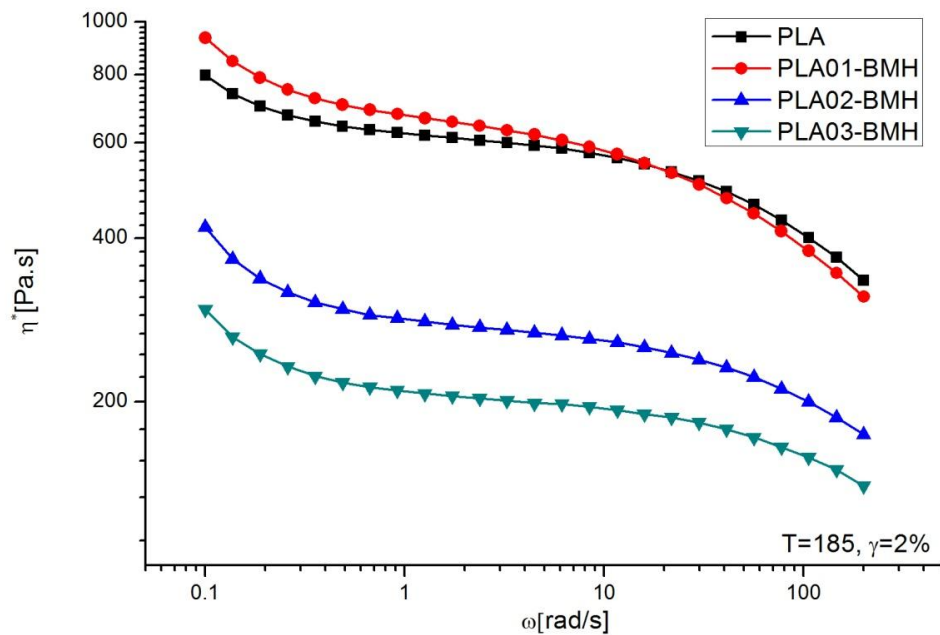


**Figura 3.4.5.** Módulo de almacenamiento a 185°C y 2% de deformación de los NC-DH



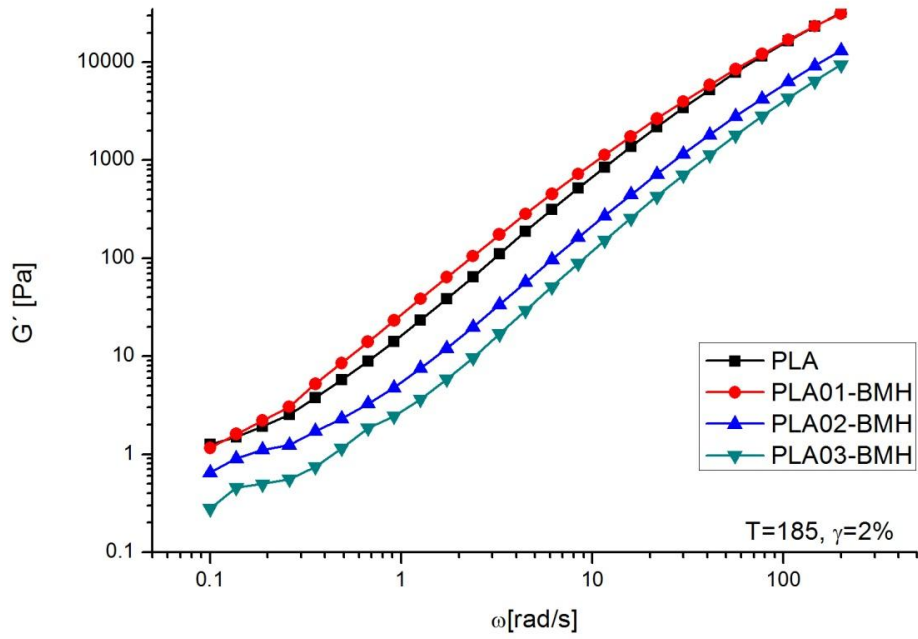
**Figura 3.4.6.** Módulo de pérdida a 185°C y 2% de deformación de los NC-DH

Las NP-Ag provocan una disminución de la  $\eta^*$  en ambos tratamientos (BMH y DH), la gráfica PLA y PLA01-BMH son similares en la región entre 13 y 40 rad/s, figura 3.4.7. Al comparar las gráficas de los NC-DH y NC-BMH se observa un cambio drástico en los valores de  $\eta^*$  con los mismos valores de las concentraciones, sus tratamientos son diferentes en cuanto a los tiempos de residencia dentro del proceso. Los 10 minutos dentro de la cámara del mezclador Brabender provocaron una degradación del material cambiando la distribución de peso molecular resultando en la disminución de la  $\eta^*$ , el segundo paso del proceso fue de un periodo de tiempo corto y tomando en cuenta que en este paso se agregó PLA para alcanzar la concentración deseada se deduce que el primer paso del tratamiento influye en gran medida.

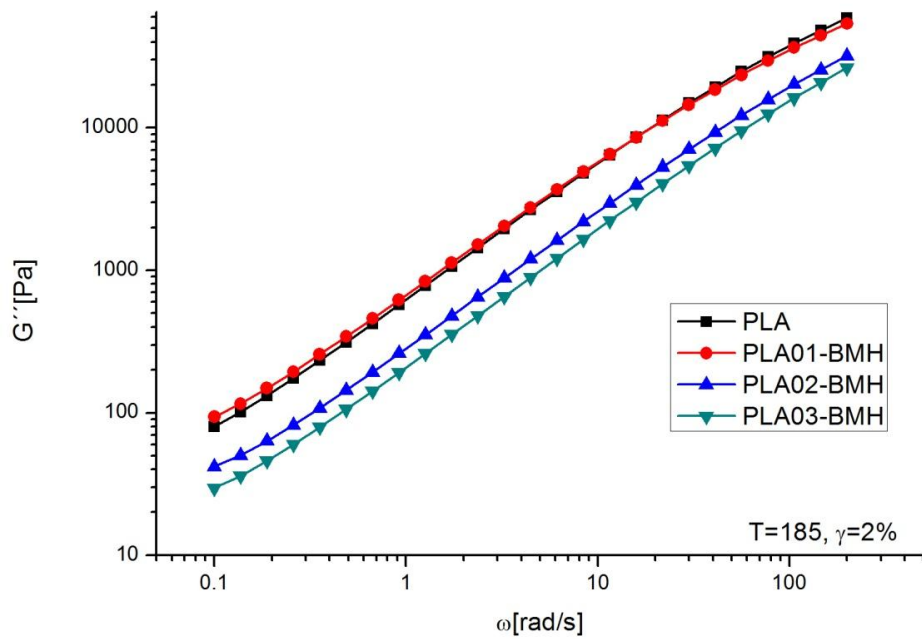


**Figura 3.4.7.** Viscosidad compleja a 185°C y 2% de deformación de los NC-BMH

El las gráficas del módulo de almacenamiento (figura 3.4.8) y módulo de pérdida (figura 3.4.9) pertenecientes al PLA y los NC-BMH están posicionadas en el mismo orden que la  $\eta^*$ .



**Figura 3.4.8.** Módulo de almacenamiento a 185°C y 2% de deformación de los NC-BMH

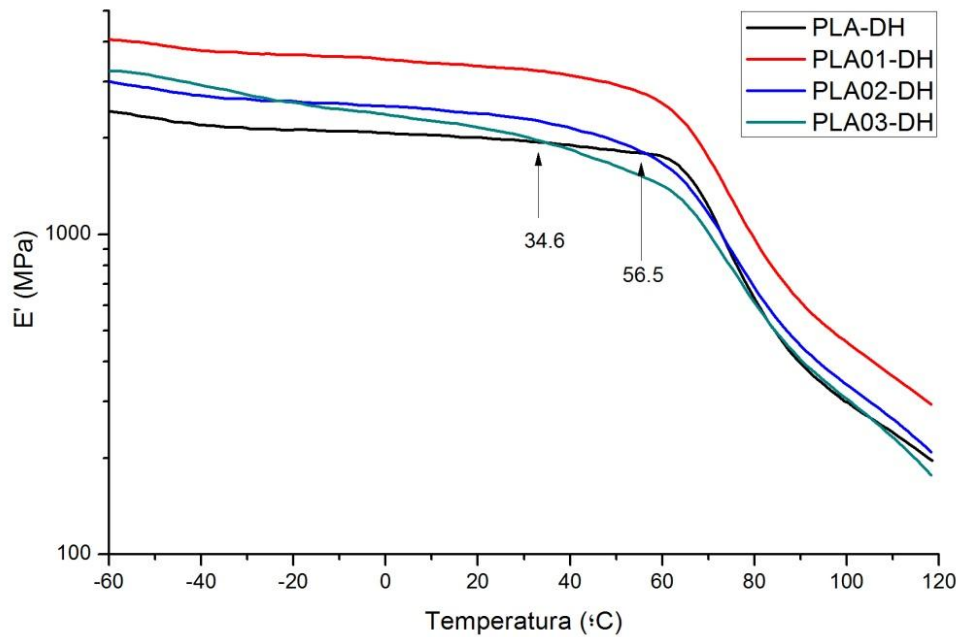


**Figura 3.4.9.** Módulo de pérdida a 185°C y 2% de deformación de los NC-BMH

### 3.5 DMA

En la gráfica de  $E'$  (figura 3.5.1) y la tabla 3.5.2 se observa que el comportamiento de la gráfica PLA01-DH fue superior a las otras, tuvo un incremento del 66.8% hasta temperaturas aproximadas de 34.6 °C, a temperaturas mayores (56.5 y 100 °C) fue un 53 y 50% mayor con respecto al PLA-DH, la energía liberada en forma de calor por este NC fue mayor. La reología mostró incrementos en  $\eta^*$  para este mismo NC, de acuerdo a la reología la distribución de peso molecular fue bajo, esta distribución influye ya que la energía necesaria para deformarse es mayor, algunos autores mencionan que se forman estructuras de red debidas a la buena distribución de NP-Ag que incrementan resistencia al fluir, esta misma red incrementó la resistencia a la deformación [5]. El porcentaje de cristalinidad, y los cristales  $\alpha$  y  $\alpha'$  del material influyen, es un hecho que la cristalinidad incrementó con la concentración por lo que el efecto de la formación de la red entre las NP's fue de gran importancia a tal grado que mejoró los valores de  $E'$ . Fukushima y col. (2009) agregaron un 5% de montmorillonita y sepiolita a PLA, con incrementos desde un 2 a un 25% en  $E'$  a 30°C, valores menores a los presentados con NP-Ag.

La adición de calor y la naturaleza metálica de las NP-Ag's produce que se reblandezcan los NC, por tanto el PLA-DH y el PLA03-DH tienen el mismo valor (1945 MPa) a una temperatura de 34.6°C y sucede lo mismo entre PLA-DH y el PLA02-DH (1787.7 MPa) a 56.5°C. Como se pudo describir anteriormente, la naturaleza de las NP-Ag no influyó de la misma manera en el PLA01-DH que en los otros dos NC-DH, el cual tuvo un  $E'$  de 3310 MPa a 25°C. Anteriormente a estas temperaturas el comportamiento de ambas gráficas es superior a la gráfica de PLA-DH, conforme se agregó calor los NC se volvieron más suaves incluso al PLA tratado en doble husillo, los valores anteriores se pueden verificar en la tabla 3.5.1.



**Figura 3.5.1.** Módulo de almacenamiento a 1Hz desde -60 a 120°C de los NC-DH.

A lo largo del análisis se observó la transición  $\beta$  ( $T_\beta$ ) en la gráfica de  $E''$ , figura 3.5.2 y establecieron los valores en la tabla 3.5.3. Debido al aumento de temperatura y de volumen libre las cadenas laterales y grupos de átomos localizados (4-8 átomos) comenzaron a tener espacio para moverse y el material comenzó a desarrollar flexibilidad sin hacerse quebradizo, este parámetro apareció a los -6.61, -3.07, 2.6 y -3.42 °C para el PLA-DH, y los NC-DH al 0.1, 0.2 y 0.3% respectivamente. La  $T_\beta$  algunas veces es indicador de flexibilidad sin hacerse quebradizo, otros la han considerado como una barrera de activación para las reacciones de fase solido, deformación, flujo, deformación acústica, cambios de envejecimiento físico y difusión de gases dentro de los polimeros [49].

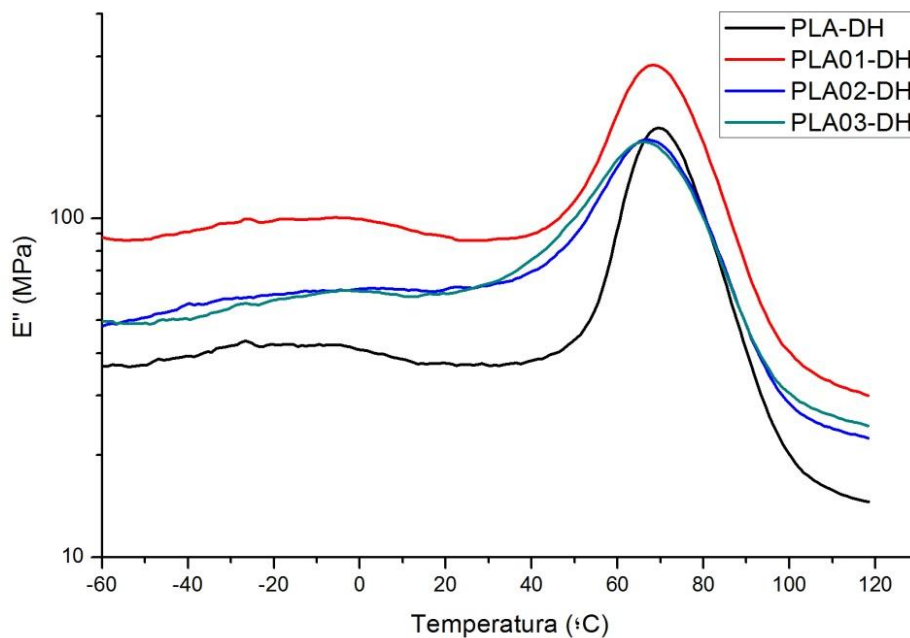
Los análisis IR, TMDSC, WAXD, mostraron al PLA y sus NC como materiales semicristalinos, al observar el valor de  $\tan \delta$  se corrobora esta aseveración (tabla 3.5.3). Valores bajos de  $\tan \delta$  indican que el polímero o material compuesto poseen alta cristalinidad, por el contrario, valores altos indican que el NC se acerca al comportamiento



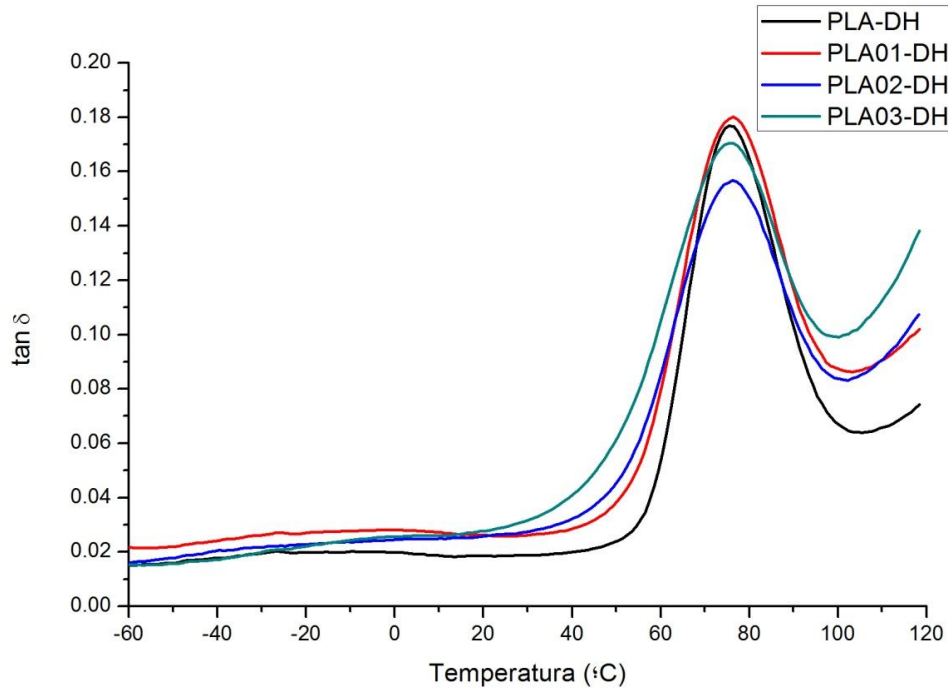
de un NC amorfo. Los valores son menores a 0.2, son bajos por lo que hay buen porcentaje de cristalinidad ya obtenida por TMDSC y medida por el FWHM en WAXD.

Una característica de los materiales semicristalinos es la  $T_g$  (también en la tabla 3.5.3), en DMA se presenta aproximadamente  $10^\circ\text{C}$  después al valor presentado en TMDSC. Los valores de la  $T_g$  fueron de  $69.3^\circ\text{C}$  y decrecieron hasta una máximo de  $3^\circ\text{C}$  con el incremento de NP-Ag's y de la cristalinidad de acuerdo a los datos de TMDSC. Cerca de la  $T_g$  comienza la fusión de la fase amorfa y se coordinan los movimientos de moléculas poliméricas a gran escala [49, 32].

Al continuar calentado el material se encuentra la  $T_\alpha^*$ , las gráficas del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) de PLA02-DH y PLA03-DH decrecen a los  $108$  y  $105^\circ\text{C}$  aproximadamente, su descenso luce más pronunciado por lo que el deslizamiento de cristales sobre cristales aparece a una  $T_c$  menor como se comprobó en los diagramas TMDSC [78].



**Figura 3.5.2.** Módulo de pérdida a 1Hz desde -60 a  $120^\circ\text{C}$  de los NC-DH.



**Figura 3.5.3.** Factor de pérdida o  $\tan \delta$  a 1Hz desde -60 a 120°C de los NC-DH.

**Tabla 3.5.1.** Valores del módulo de almacenamiento de los NC-DH a diferentes temperaturas.

T(°C)	E', Módulo de almacenamiento (MPa)				
	-60	25	34.6	56.5	100
<b>PLA-DH</b>	2425.43	1984.05	1945	1787.70	309
<b>PLA01-DH</b>	4075.48	3310.38	3246	2739.14	464
<b>PLA02-DH</b>	2998.86	2341.10	2238	1787.70	341
<b>PLA03-DH</b>	3262.57	2079.90	1945	1500.19	309

**Tabla 3.5.2.** Porcentaje de incremento a diferentes temperaturas de los NC-DH con referencia al PLA-DH.

T(°C)	% Incremento				
	-60	25	34.6	56.5	100
<b>PLA01DH</b>	68.031	66.849	66.889	53.221	50.162
<b>PLA02DH</b>	23.642	17.996	15.064	0	10.356
<b>PLA03DH</b>	34.515	4.831	0	-16.082	0

**Tabla 3.5.3.** Transiciones de los NC-DH en DMA.

	TMDSC	Transiciones DMA		Pico
	Tg (°C)	Tg, $\alpha$ (°C)	$\beta$ (°C)	tan $\delta$
<b>PLA-DH</b>	59.79	69.30	-6.61	0.1767
<b>PLA01-DH</b>	58.83	68.14	-3.07	0.1806
<b>PLA02-DH</b>	55.46	67.01	2.60	0.1573
<b>PLA03-DH</b>	55.25	66.08	-3.42	0.1705

### 3.6 Prueba de Tensión

En las figuras 3.6.1, 3.6.2, y tabla 3.6.1 los NC-DH presentaron mejoras en las propiedades mecánicas, la deformación a la ruptura tuvo un incremento desde 5.49% hasta 14.86, 10.05, y 9.12% con 0.1, 0.2 y 0.3% de NP-Ag. El porcentaje de fase cristalina total (tabla 3.2.2) fue ligeramente mayor con la cantidad de NP-Ag, la teoría menciona que al cristalizar se forman empaques de polímero los cuales se desdoblaron al realizar las pruebas de tensión, por lo que la elongación de los NC sería mayor al agregar más NP-Ag [72].

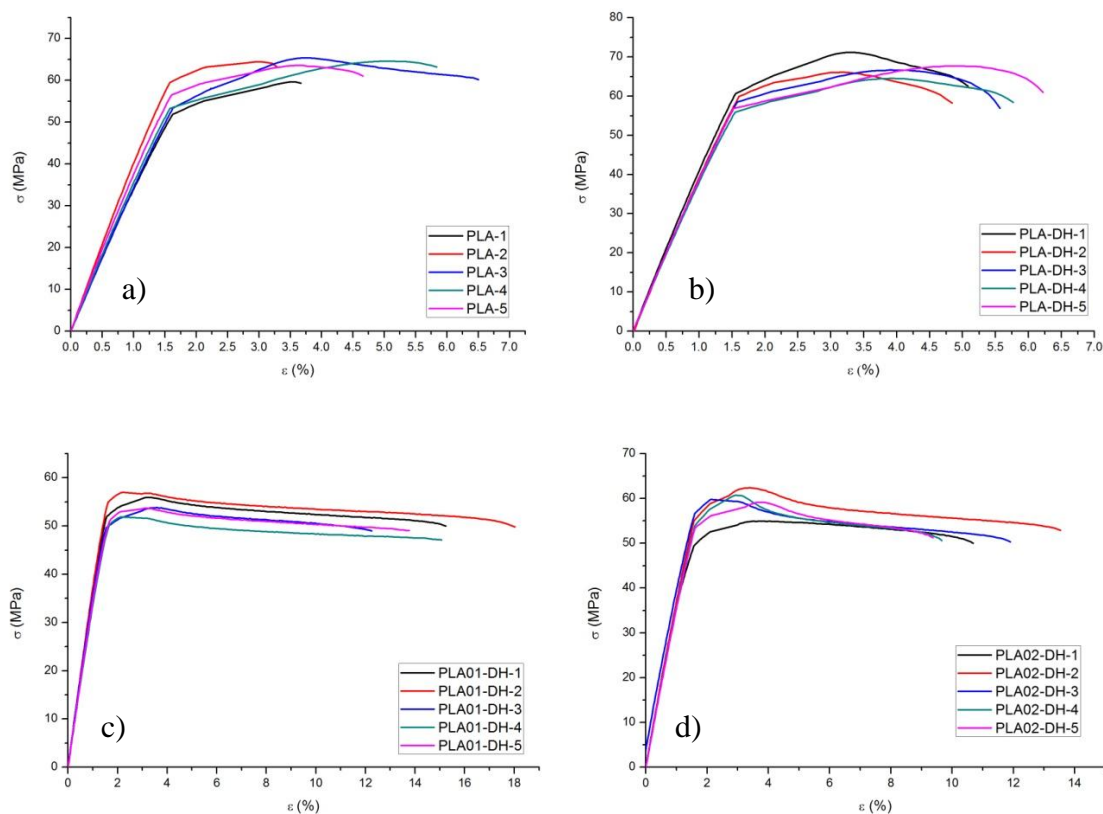
El efecto de la elongación está determinado por la contribución de la cristalización y como lo menciona Cocca y col. (2011) quienes estudiaron la contribución de los cristales  $\alpha$  y  $\alpha'$ . Ambas fases repercuten en las propiedades mecánicas del PLA como se mencionó en el apartado de WAXD, esta técnica reveló el PLA01-DH tiene mayor porcentaje relativo de cristales  $\alpha'$ , por bibliografía se conoce que contribuyen a la elongación del PLA, estos cristales imperfectos actúan en el desdoblamiento de la región cristalina donde el polímero está empaquetado [10]. Por otra parte, la reología exhibió el incremento  $\eta^*$ , se determinó que la distribución de peso molecular fue baja por lo que no hubo rupturas en las moléculas del polímero, se cree que energía de los enlaces fue mayor con la adición de NP-Ag.

Fortunati y col. (2012) estudiaron películas de PLA con 1% de NP-Ag y diversas concentraciones de nanocristales de celulosa, en su investigación el módulo de Young incrementó ligeramente y la elongación a la ruptura decreció. En el presente estudio la concentración de NP-Ag fue menor, los valores del módulo de Young disminuyeron

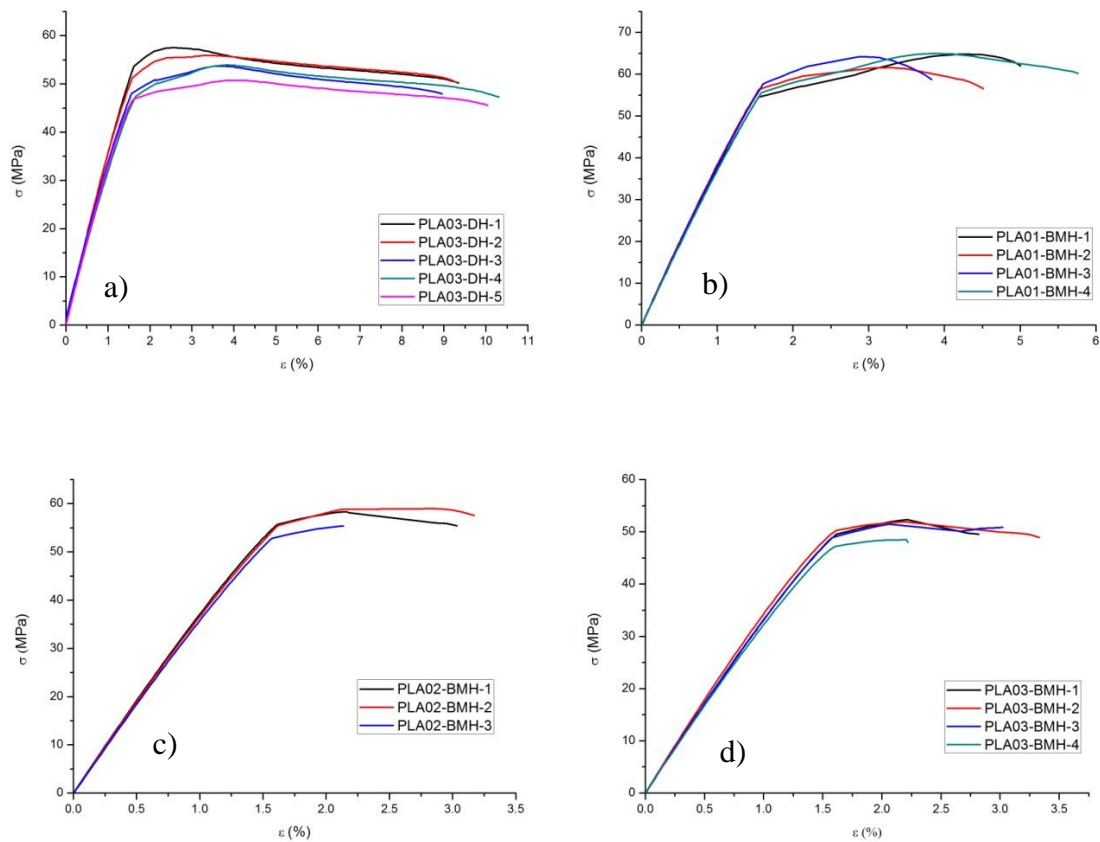
ligeramente con la concentración de nanopartículas y se incrementaron los porcentajes de deformación en la ruptura, se tiene que con 0.1 de NP-Ag en DH la deformación fue superior al PLA en un 200%.

De acuerdo a la información obtenida, el tipo de dispersión de las NP-Ag fue determinante, la reología reveló que la distribución de peso molecular se incrementó en el proceso de mezclado BMH, esta distribución se atribuye a la degradación del PLA y a su vez incisión de las cadenas poliméricas lo que culminó en bajos porcentajes de ruptura (valores tomados de la figura 3.6.2 y tabla 3.6.1), del orden del 2.78-4.77 %, la razón del valor más alto (4.77%) es que se agregó PLA al material previamente mezclado en el Brabender.

El módulo de Young de estos materiales fue decreciendo en función del aumento de concentración de NP's, y el decremento del porcentaje de cristalinidad de acuerdo a los valores de WAXD. Los valores se muestran en la tabla 3.6.1, van desde 3793-3422 MPa.



**Figura 3.6.1.** Diagrama esfuerzo-deformación del a) PLA, b) PLA-DH, PLA con c) 0.1%, y d) 0.2% en DH.



**Figura 3.6.2.** Diagrama esfuerzo-deformación del a) PLA03-DH, y PLA con b) 0.1, c) 0.2 y d) 0.3 en BMH.

**Tabla 3.6.1.** Principales características en pruebas de tensión de los NC.

	Esfuerzo al ceder (Mpa)	Deformación al ceder (%)	Deformación en la ruptura (%)	Esfuerzo en la ruptura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
<b>PLA</b>	62.83±2.71	3.54±0.99	4.35±1.64	61.03±1.81	3793.1±252.8
<b>PLA-DH</b>	67.24±2.48	3.87±0.71	5.49±0.55	59.42±2.31	4021.3±124.2
<b>PLA01-DH</b>	54.48±2.01	2.88±0.68	14.86±2.14	48.99±1.13	3657.4±163.9
<b>PLA02-DH</b>	59.44±2.52	3.20±0.57	10.05±2.19	51.14±1.05	3744.8±67.3
<b>PLA03-DH</b>	54.39±2.45	3.54±0.48	9.12±1.01	48.33±1.86	3544.2±144.2
<b>PLA01-BMH</b>	63.94±1.57	3.60±0.60	4.77±0.82	59.43±2.32	3891.4±56.2
<b>PLA02-BMH</b>	57.60±1.95	2.37±0.39	2.78±0.56	56.15±1.26	3760.0±68.6
<b>PLA03-BMH</b>	51.09±1.75	2.16±0.07	2.84±0.46	49.37±1.21	3422.3±97.8

## 4. Conclusiones

La diferencia entre estas dos formas polimórficas se encuentra las interacciones dipolo-dipolo que cambia la longitud de los latices, característica observada en WAXD. Hubo desplazamientos entre  $1-3 \text{ cm}^{-1}$  en la región de las bandas de C-O y C=O, el PLA sin procesar que fue la referencia no presentó cristales  $\alpha$  ni  $\alpha'$ . Las bandas a  $921 \text{ cm}^{-1}$  fueron más intensas en los NC-BMH.

A partir de por ciento de cristalización se pudo comprobar que los métodos de dispersión funcionan como agentes nucleantes que generan cristales  $\alpha$  y  $\alpha'$ , ambas fases se presentaron en el diagrama de capacidad calorífica reversible expresadas con dos picos en el rango de la fusión. Además, la adición de las NP-Ag incrementó el por ciento de cristalinidad para todos los NC, la cual es deseable para productos elaborados moldeado por inyección ya que obtienen buena estabilidad térmica.

El método de mezclado provocó un cambio en el tipo de cristales de  $\alpha'$  a  $\alpha$ , los hizo más perfectos con latices mas pequeños. Las NP-Ag permitieron una rápida cristalización en los NC, mostrando efectos en la temperatura de cristalización que disminuyó desde los  $87.1^\circ\text{C}$  hasta  $78.7^\circ\text{C}$  con un 0.3% en DH y  $75.86^\circ\text{C}$  en BMH con la misma concentración. En los NC hubo una reorganización de los cristales menos perfectos ( $\alpha'$ ) dentro de las celdas cristalinas antes de entrar al dominio de fusión, esta reorganización disminuyó en energía con el incremento de NP-Ag.

En los NC-DH disminuyó el espectro de relajación debido a la adición de NP-Ag, este valor corrobora la cristalinidad ya que para polimeros amorfos el espectro de relajación (volumen libre dentro de la matriz polimérica) es grande, por lo que al disminuir este valor, el polímero se compacta u organiza dejando una cantidad de espacios libres menor en los NC.

Los NC-BMH tuvieron otro comportamiento ya que a una concentración de 0.1% el valor del espectro de relajación fue mayor que el de el PLA, esto pudo ser debido a que en el método de mezclado se añadió mas PLA durante en mezclado en mono husillo y no se integró de manera adecuada al NC previamente preparado.

En los NC de concentraciones mayores el valor de relajación fue menor por lo que estuvieron más compactos, el volumen libre fue menor y la cristalinidad fue alta.

La  $T_g$  disminuyó posiblemente a la modificación en la distribución de peso molecular. En los NC las NP-Ag actuaron en el comportamiento de la  $T_g$ , cuyo valor disminuyó al incrementar la concentración de las NP-Ag, tanto en TMDSC como en DMA.

La adición de las NP-Ag proporcionó un valor menor en el espaciamiento en el tratamiento en DH, lo cual indica que la forma de cristales cambió de  $\alpha'$  a  $\alpha$ , cristales más perfectos y con mayor estabilidad, proceso irreversible. La distancia interplanar en el tratamiento en BMH incrementó con la concentración.

Las NP-Ag y el tratamiento en BMH provocó una degradación en los nanocompuestos y cambió la distribución de peso molecular.

Los NC-DH presentaron una distribución de PM pequeña, en el caso del PLA01-DH las NP-Ag unieron las moléculas de polímero, fortalecieron los enlaces y hubo buena dispersión de nanopartículas por lo cual se necesitó una mayor energía para orientar las cadenas en la dirección de flujo en los análisis de reología.

A temperaturas de 185°C la influencia de las NP-Ag se hizo visible, la acción de las NP-Ag afectaron la distribución de calor a lo largo de la matriz por lo que disminuyó la  $\eta^*$ . La degradación o distribución de peso molecular fue más evidente en los NC-BMH a esta temperatura debido a los valores presentados por la viscosidad cinemática.

Las NP-Ag hicieron suave al PLA debido a la distribución de calor de las NP metálicas. Además, la baja concentración de NP-Ag incrementó el módulo de almacenamiento del PLA01-DH.

En las pruebas mecánicas, los NC-BMH se fracturaron a porcentajes de deformación bajos debido a la ruptura de las cadenas poliméricas. Los NC-DH presentaron una deformación hasta 3 veces mayor al PLA debido a la contribución de la cristalización de NP-Ag y los cristales  $\alpha$  y  $\alpha'$ . Los cristales  $\alpha$  y  $\alpha'$  proveyeron rigidez y elongación en el tratamiento en DH. El módulo elástico tuvo pequeñas variaciones.

El objetivo de mejorar las propiedades del PLA con NP-Ag se cumplió ya que las pruebas mecánicas, dinámico-mecánicas, térmicas, de estructura cristalina y reológicas dieron resultados favorables, algunos autores han utilizado concentraciones superiores al 1% de NP-Ag cuando en la presente investigación la concentración fue 10 veces menor. El tiempo de residencia fue muy importante.

El tratamiento en DH fue más efectivo que el tratamiento en BMH. Su uso evita la degradación térmica, se obtienen incrementos significativos en las propiedades como las ya mencionadas, además de la reducción en los pasos de tratamiento. La dispersión en doble husillo es más fácil que en el otro sistema. Aunado a estas propiedades se tiene la característica que las NP-Ag son bactericidas, fungicidas y han sido estudiadas ampliamente. Las normas europeas indican una concentración de iones plata de  $0.05\mu\text{g Ag}^+/\text{Kg}$  de comida envasado en recipientes plásticos.

Se necesita explorar en los alrededores de la concentración de 0.1% peso de NP-Ag para observar el comportamiento del PLA. Además de emplear otras técnicas de caracterización, como el comportamiento con vapor, gases, y pruebas estructurales como SEM o TEM.



## Bibliografía

- [1] Abdulkhani A., Hosseinzadeh., Ashori A., Dadashi S., Takzare Z., *Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocompose*, Polymer Testing, Vol. 35, p.p. 73-73. 2014.
- [2] Aho J., *Rheological Characterization of Polymer Melts in Shear and Extension: Measurement Reliability and Data for Practical Processing*, Tesis, Tampere University of Technology, p.p. 3-19, 2011.
- [3] As'habi L., Hassan S., Ali H., Haussler L., *Non-isothermal crystallization behavior of PLA/LLPE/nanoclay hybrid: Synergistic role of LLDPE and clay*, Thermochimica acta, Vol. 565, p.p. 102-113, 2012.
- [4] Balakrishnan H., Hassan A., Uzir M., Yussuf A., Bahri S., *Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties*, Materials and design, Vol. 31, p.p. 3289-3299, 2010.
- [5] Bitinis N., Verdejo R., Bras J., Fortunati E., Kenny J., Torre L., Lopez M., *Poly (lactic acid)/natural rubber/cellulose nanocrystal bionanocomposites Part 1. Processing and morphology*, Carbohydrate Polymers, Vol. 96, p.p. 611-620, 2013.
- [6] Brown E., *Handbook of thermal analysis and calorimetry, Principles and practice*, Elsevier, Vol. 1, p.p. 321-332, 1998.
- [7] Cartier L., Okihara T., Ikada Y., Tsuji H., Puiggali J., Lotz B., *Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides*, Polymer, Vol. 41, p.p. 8909-8919, 2000.
- [8] Chang J., An Y., Sur g., *Poly (lactic acid) Nanocomposites with Various Organoclays. I. Thermomechanical Properties Morphology, and Gas Permeability*, Polymer Science, Vol. 41, p.p. 94-103, 2003.

[9] Chang L., Woo E., *Effects on molten poly(3-hydroxybutyrate) on crystalline morphology in stereocomplex of poly(L-lactic acid) with poly(D-lactic acid)*, Polymer, Vol. 52, p.p. 68-76, 2011.

[10] Cocca M., Di Lorenzo M., Malinconico M., Frezza V., *Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly(L-lactic acid)*, European Polymer Journal, Vol. 47, p.p. 1073-1080, 2011.

[11] Cushen M., Kerry J., Morris M., Cruz-Romero M., Cummins E., *Nanotechnologies in the food industry-Recent developments, risks and regulation*, Elsevier, Food Science and Technology, Vol. 24, p.p. 30-46, 2012.

[12] De Santis F., Pantani R., Titomanlio G., *Nucleation and crystallization kinetics of poly(lactic acid)*, Thermochimica Acta, Vol. 522, p.p. 128-134, 2011.

[13] Di Y., Iannace S., Di Maio E., Nicolais L., *Poly (lactic acid)/ Organoclay Nanocomposites: Thermal, Rheological Properties and Foam Processing*, Polymer Science, Wiley Periodicals, Vol. 43, p.p. 689-698, 2005.

[14] Drieskens M., Peeters R., Mullens J., Franco D., Lemstra P., Hristova-Bogaerds D., *Structure Versus Properties Relationship of Poly(lactic acid). I. Effect of Crystallinity on Barrier Properties*, Polymer Physics, Vol. 47, p.p. 2247-2258, 2009.

[15] Duan J., Shao S., Li Y., Wang L., Jiang P., Liu B., *Poly(lactide)/graphite nanosheets/MWCNTs nanocomposites with enhanced mechanical, thermal and electrical properties*, Iran Polymers, Vol. 21, p.p. 109-120, 2012.

[16] Duncan T., *Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors*, Colloid and Interface Science, Vol. 363, p.p. 1-24, 2011.

[17] Fernandez A., Soriano E., Hernandez P., Gavara R., *Migration of Antimicrobial Silver from Composites of Poly(lactide) with Silver Zeolites*, Food science, Vol. 75, No. 3, 2010.

- [18] Fortunati E., Armentano I. Zhou Q., Iannoni A., Salino E., Visai L., Berglund L., *Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles*, Carbohydrate Polymers, Vol. 87, p.p. 1596-1605, 2012.
- [19] Fortunati E., Armentano I. Zhou Q., Puglia D., Terenzi A., Berlung L. A., Kenny J. M., *Microstructure and non isothermal cold crystallization of PLA composites based on silver nanoparticles and nanocrystalline cellulose*, Polymer degradation and Stability, Vol. 97, p.p. 2027-2036, 2012.
- [20] Fortunati E., Armentano I., Iannoni A., Barbale M., Zaccheo S., Scavone M., Visai L., Kenny J., *New Multifunctional Poly (lactide acid) Composites: Mechanical, Antibacterial, and Degradation Properties*, Applied Polymer Science, Vol. 124, p.p. 87-98, 2012.
- [21] Fortunati E., Peltzer M., Armentano I., Jimenez A., Kenny J., *Combined effects of cellulose nanocrystals and silver nanoparticles on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites*, Journal of Food Engineering, Vol. 118, p.p. 117-124, 2013.
- [22] Fukushima K., Abbate C., Tabuani D., Gennari M., Camino G., *Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 94, p.p. 1646-1655, 2009.
- [23] Fukushima K., Fina A., Geobaldo F., Venturello A., Camino G., *Properties of poly (lactic acid) nanocomposites based on montmorillonite, sepiolite and zirconium phosphonate*, eXPRESS Polymer Letters, Vol. 6, No. 11, p.p. 914-926, 2012.
- [24] Fukushima K., Tabuani D., Camino G., *Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite*, Materials Science and Engineering C, Vol. 29, p.p. 1433-1441, 2009.
- [25] Hassan E., Wei Y., Jiao H., Muhuo Y., *Dynamic Mechanical Properties and Thermal Stability of Poly (lactic acid) and Poly (butylene succinate) Blends Composites*, Journal of Fiber Bioengineering and Informatics, p.p. 85-94, 2013.

- [26] Hoon J., Gwan T., Sik H., Sung D., Kwan Y., Chul S., Nam J., *Thermal and mechanical characteristics of poly(L-lactic acid) nanocomposite scaffold*, *Biomaterials*, Vol. 24, p.p. 2773-2778, 2003.
- [27] Huang S., Li H., Jiang S., Chen X., An L., *Crystal structure and morphology influenced by shear effect of poly(L-lactide) and its melting behavior revealed by WAXD, DSC and in-situ POM*, *Polymer*, Vol. 52, p.p. 3478-3487, 2011.
- [28] Huda M., Drzal L., Mohanty A., Manjusri M., *Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers*, *Composites Science and Technology*, Vol. 68, p.p. 424- 432, 2008.
- [29] Huda M., Drzal L., Mohanty A., Misra M., *Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid)(PLA)composites: A comparative study*, *Composites Science and Technology*, Vol. 66, p.p. 1813-1824, 2006.
- [30] Jaszkiewicz A., Bledzki A., Meljon A., *Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Biocomposites Based on PLA and PHBV-A Comparative Study to PP Counterparts*, *Applied Polymer Science*, p.p. 3175-3183, 2013.
- [31] Jiang Z., Imirie C., Hutchinson J., *An Introduction to temperature modulated differential scanning calorimetry (TMDSC): a relative non-mathematical approach*, *Thermochimica acta*, Vol. 387, p.p. 75-93, 2002.
- [32] Jonoobi M., Harum J., Mathew A., Oksman K., *Mechanical properties of cellulose nanofiber(CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion*, *Composites Science and Technology*, Vol. 70, p.p. 1742-1747, 2010.
- [33] Johnson R. M., Mwaikambo L.Y., Tucker N., *Biopolimers*, *Rapra Review Reports*, Vol. 14, No. 3, p.p. 3-25, 2003.
- [34] Kalish J., Aou K., Yang X., Hsu S., *Spectroscopic and thermal analyses of  $\alpha'$  y  $\alpha$  crystalline forms of poly (L-lactic acid)*, *Polymer*, Vol. 52, p.p. 814-821, 2011.

- [35] Kanzawa T., Tokomitsu K., *Mechanical Properties and Morphological Changes of Poly(lactic acid)/Polycarbonate/Poly(butylene adipate-co terephthalate) Blend Through Reactive Processing*, Vol. 121, p.p. 2908-2918, 2011.
- [36] Lagaron J., Lopez A., *Nanotechnology for bioplastics: oportunities, challenges and strategies*, Food Science and Technology, Vol. 22, p.p. 611-617, 2011.
- [37] Lee J., Park T., Park H., Lee D., Lee Y., Yoon S., Nam J., *Thermal and mechanical characteristics of poly (L-lactic acid) nanocomposite scaffold*, Biomaterials, Vol. 24, p.p. 2773-2778, 2003.
- [38] Li B., Dong F., Wang X., Yang J., Wang D., Wang Y., *Organically modified rectorite toughened poly (lactic acid): Nanostructures, crystallization and mechanical properties*, European Polymer Journal, Vol. 45, p.p. 2996-3003, 2009.
- [39] Li Y., Shimizu H., *Toughening of Polylactide by Melt Blending with a Biodegradable Poly(ether)urethane Elastomer*, Macromolecular Bioscience, Vol. 7, p.p. 921-928, 2007.
- [40] Liao C., Wang C., Chen C., *Stretching-induced crystallinity and orientation of polylactic acid nanofibers with improved mechanical properties using an electrically charged rotating viscoelastic jet*, Polymer, Vol. 52., p.p. 4303-4318, 2011.
- [41] Liao R., Yang B., Yu W., Zhou C., *Isothermal Cold Crystallization Kinetics of Polylactide/Nucleating Agents*, Applied Polymer Science, Vol. 104, p.p. 310-317, 2007.
- [42] Lim L., Auras R., Rubino M., *Processing technologies for poly(lactic acid)*, Progress in Polymer Science, Vol. 33, p.p. 820-852, 2008.
- [43] Lizundia E., Petisco S., Sarasua J., *Phase-structure and mechanical properties of isothermally melt- and cold-crystallized poly (L-lactide)*, Mechanical behavior of biomedical materials, Vol. 17, p.p. 242-251, 2013.
- [44] Llorens A., Lloret E., Picouet P.A., Trbojevič R., Fernandez A., *Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging*, Elsevier, Food Science and Technology, Vol. 24, p.p. 19-29, 2012.

- [45] Luo C., Zhang Y., Zeng X., Zeng Y. Y Wang Y. *The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles*, *Journal of Colloid and Interface Science* 288, 444-448, 2005.
- [46] Mark J., *Physical Properties of Polymers Handbook*, Springer, Second edition, p.p. 430-431, 2007.
- [47] Martinez A., Lagarón J., Ocio M., *Characterization of transparent silver loaded poly(L-lactide) films produced by melt-compounding for the sustained release of antimicrobial silver ions in food applications*, *Food Control*, Vol. 43, p.p. 238-244, 2014.
- [48] Mathew A., Oksman K., Sain M., *Mechanical Properties of Biodegradable Composites from Poly Lactic Acid (PLA) and Microcrystalline Cellulose (MCC)*, *Applied Polymer Science*, Vol. 97, p.p. 2014–2025, 2005.
- [49] Menard K., *Dynamical Mechanical Analysis, A practical introduction*, CRC Press, p.p. 12-19, 73-78, 107-112, 1999.
- [50] Meng Q., Hetzer M., Hetzer M., De Kee D., *PLA/clay/wood nanocomposites: nanoclay effects on mechanical and thermal properties*, *Composite Materials*, p.p. 1-14, 2010.
- [51] Molinaro S., Cruz M., Boaro M., Sensidoni A., Lagazio C., Morris M., Kerry J., *Effect of nanoclay-type and PLA optical purity on the characteristics of PLA-based nanocomposite films*, *Journal of Food Engineering*, Vol. 117, p.p. 113-123, 2013.
- [52] Molinaro S., Cruz Malco, Boaro M, Sensidoni A., Lagazio C., *Effect of nanoclay-type and PLA optical purity on the characteristics of PLA based nanocomposite films*, *Food Engineering*, Vol. 117, p.p. 113-123, 2013.
- [53] Mukherjee T., Sani M., Kao N., Gupta N., Bhattacharya S., *Improved dispersion of cellulose microcrystals in polylactic acid (PLA) based composites applying surface acetylation*, *Chemical Engineering Science*, Vol. 101, p.p. 655-662, 2013.

- [54] Murariu M., Dechief A., Paint Y., Peeterbroeck S., Bonnaud L., Dubois P., *Poly lactide (PLA)-Hallosyte Nanocomposites: Prouction, Morphology and Key-Properties*, Polymer Environment, Vol. 20, p.p. 932-943, 2012.
- [55] Murthy N., *Recent developments in polymer characterization using X-ray diffraction*, The Riaku Journal, Vol. 21, p.p. 1, 2004.
- [56] Najafi N., Heuzey M., Carreau P., *Poly lactide (PLA)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender*, Composites Science and Technology, Vol. 72, p.p. 608-615, 2012.
- [57] Ojijo V., Ray S., Sadiku R., *Effect of Nanoclay Loading on the Thermal and Mechanical Properties of Biodegradable Poly lactide/Poly[(butylene succinate)-co-adipate] Blend Composites*, Applied Materials and Interfaces, Vol. 4, p.p. 2395-2405, 2012.
- [58] Pan P., Inoue Y., *Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters*, Progress in Polymer Science, Vol. 34, p.p. 605-640, 2009.
- [59] Pantani R., De Santis F., Sorrentino A., De Maio F., Titomanlio G., *Crystallization kinetics of virgin and processed poly(lactic acid)*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 95, p.p. 1148-1159, 2010.
- [60] Petersson L., Kvien I., Oksman K., *Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials*, Composites Science and Technology, Vol. 67, p.p. 2535-2544, 2007.
- [61] Picciochi R., Wang Y., Alves N., *Glass transition of semi-crystalline PLLA with different morphologies as studied by dynamic mechanical analysis*, Colloid Polymer Science, Vol. 285, p.p. 575-580, 2007.
- [62] Puiggali J., Ikada Y., Tsuji H., Cartier L., Okihara T., Lotz B., *The frustrated structure of poly (L-lactide)*, Polymer, Vol. 41, p.p. 8921-8930, 2000.
- [63] Rasal R., Hirt D., *Poly (lactic acid) Toughening with a Better Balance of Properties*, Macromolecular Materials and Engineering, Vol. 295, p.p. 204-209, 2010.

- [64] Rasal R., Janorkar A., Hirt D., *Poly(lactic acid) modifications*, Progress in Polymer Science, Vol. 35, p.p. 338-356, 2010.
- [65] Reddy M., Vivekanandhan S., Misra M., Bhatia S., Mohanty A., *Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities*, Progress in Polymer Science, Vol. 38, p.p. 1653-1689, 2013.
- [66] Ren Z., Dong L., Yang Y., *Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Plasticized Poly (lactic acid)*, Vol. 101, p.p. 1583-1590, 2006.
- [67] Rhim J., Park H., Ha C., *Bio-nanocomposites for food packaging applications*, Progress in Polymer Science, Vol. 38, p.p. 1629-1652, 2013.
- [68] Sansone L., Aldi A., Musto P., Di Maio E., Amendola E., Mensitieri G., *Assessing the suitability of polylactic acid flexible films for high pressure pasteurization and sterilization of packaged foodstuff*, Journal of Food Engineering, Vol. 111, p.p. 34-45, 2012.
- [69] Sawai D., Takahashi K., Imamura T., Nakamura K., Kanamoto T., Hyon S., *Preparation of Oriented  $\beta$ -form Poly (L-lactic acid) by Solid-State Extrusion*, Polymer Science, Vol. 40, p.p. 95-104, 2002.
- [70] Sawai D., Takahashi K., Sasashige A., Kanamoto T., *Preparation of Oriented  $\beta$ -form Poly (L-lactic acid) by Solid-State Coextrusion: Effect of Extrusion Variables*, Macromolecules, Vol. 36, p.p. 3601-3605, 2003.
- [71] Shamely K., Ahmad M., Wan M., Ibrahim N., Jokar M., Darroudi M., *Synthesis and Characterization of Silver/Poly lactide Nanocomposites*, World Academy of Science, Engineering and Technology, Vol. 4, p.p. 22-24, 2010.
- [72] Shanks R., Hodzic A., Ridderhof D., *Composites of Poly (lactic acid) with Flax Fibers Modified by Interstitial Polymerization*, Applied Polymer Science, Vol. 99, p.p. 2305-2313, 2006.
- [73] Sperling L.H., *Introduction to physical polymer science*, John Wiley and sons, 4 Edition, p.p. 2-21, 207-208, 245-290, 2006.



[74] Stoclet G., Seguela R., Lefebvre J., Rochas C., *New Insights on the Strain-Induced Mesophase of Poly(D,L-lactide): In Situ WAXS and DSC Study of the Thermo-Mechanical Stability*, *Macromolecules*, Vol. 43, p.p. 7228-7237, 2010.

[75] Stoclet G., Seguela R., Vanmansart C., Rochas C., Lefebvre J., *WAXS study of the structural reorganization of semi-crystalline polylactide under tensile drawing*, *Polymer*, Vol. 53, p.p. 519- 528, 2012.

[76] Sung S., Sin L., Tee T., Bee S., Rahmat A., Rahman W., Tan A., Vikhraman M., *Antimicrobial agents for food packaging applications*, *Food Science and Technology*, Vol. 33, p.p. 659-668, 2010.

[77] Tabi T., Sajó I., Szabó F., Luyt A., Kovács J., *Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing*, *eXPRESS Polymer Letters*, Vol. 4, No. 10, p.p. 659-668, 2010.

[78] Urayama H., Kanamori T., Yoshiharu K., *Microstructure and Thermo-mechanical Properties of Glassy Poly lactides with Different Optical Purity of the Lactate Units*, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 286, p.p. 705-713, 2001.

[79] Urayama H., Moon S., Kimura Y., *Microstructure and Thermal Properties of Poly lactides with Different L- and D-Unit Sequences: Importance of Helical Nature of the L-Sequenced Segments*, Vol. 288, No. 2, p.p. 137-143, 2003.

[80] Van Krevelen D., *Properties of Polymers: Their correlation with Chemical Structure Their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Elsevier, Fourth Edition, p.p. 407-420, 525-555, 2009.

[81] Villmow T., Pötschke P., Pegel S., Häußler L., Kretschmar B., *Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly (lactic acid) matrix*, *Polymer*, Vol. 49, p.p. 3500-3509, 2008.

[82] Von Goetz N., Fabricius L., Glaus R., Weitbrecht V., Günther D., Hungerbühler K., *Migration of silver from commercial plastic food containers and implications for consumer exposure assessment*, Vol. 30, No. 3, p.p. 612-620, 2013.

[83] Wasanasuk K., Tashiro K., *Crystal structure and disorder in Poly(L-lactic acid)  $\delta$  form ( $\alpha'$  form) and the phase transition mechanism to the ordered  $\alpha$  form*, Polymer, Vol. 52, p.p. 6095-6109, 2011.

[84] Waseda Y., Matsubara E., Shinoda K., *X-Ray Diffraction Crystallography, Introduction, Examples and Solved Problems*, Springer, p.p 73-75, 107-108, 2011.

[85] Wessel J., *Handbook of advanced materials, enabling new designs*, John Wiley and Sons, p.p. 2-10, 2004.

[86] Zhang J., Duan Y., Sato H., Tsuji H., Noda I., Yan S., Oazaki Y., *Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly(L-lactic acid) Revealed by Infrared Spectroscopy*, Macromolecules, Vol. 38, p.p. 8012-8021, 2005.