

**Plastificación interna con bio-  
aceites epoxidados del ácido  
poliláctico (PLA), para productos  
básicos procesados por  
inyección o extrusión.**

Jaime Puentes, William Camas  
13/05/2013



**PLASTIFICACIÓN INTERNA CON BIOACEITES EPOXIDADOS DEL ÁCIDO  
POLILÁCTICO (PLA), PARA PRODUCTOS BÁSICOS PROCESADOS POR  
INYECCIÓN O EXTRUSIÓN**

**Director: Jaime Alejandro Puentes Parodi, MSc.**

**William Fernando Cañas Salas**

Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito Bogotá D.C. 2013

**ESCUELA COLOMBIANA DE INGENIERÍA JULIO GARAVITO  
FACULTAD DE INGENIERÍA INDUSTRIAL  
BOGOTÁ D.C., COLOMBIA.  
2013**

## Contenido

Ilustraciones	4
Gráficas	4
Tablas	5
Glosario de términos	5
INTRODUCCIÓN	6
OBJETIVOS	7
Objetivo general	7
Objetivos específicos	7
TIPO DE INVESTIGACIÓN	8
ACTIVIDADES Y METODOLOGÍA	8
Revisión bibliográfica	8
Estado del Arte	8
Caracterización de los materiales	8
Diseño del experimento	8
Propiedades físicas de las diferentes relaciones polímero/plastificante	8
Documento final	9
ESTADO DEL ARTE	9
Formulación del problema	9
1. Plásticos y bioplásticos	9
2. Plastificación	11
3. Investigaciones previas	14
MATERIALES	16
1. Ácido poliláctico (PLA)	16
2. Aceites naturales	17
2.1. Aceite de soja	17
2.2. Aceite de girasol	17
2.3. Aceite de palma	18
3. Otros plastificantes	18
3.1. Dioctil Ftalato (DOP)	18
3.2. Polietilenglicol	19
3.3. Polietileno	19

MÉTODOS	20
1. Epoxidación del aceite de girasol	20
2. Preparación y elaboración de probetas	20
2.1. Mezclas	20
2.2. Prensado	21
2.3. Tensión	21
3. Prueba de migración	21
4. Calorimetría Diferencial	21
5. Extrusión	22
6. Inyección	22
RESULTADOS	23
Calorimetría Diferencial (DSC)	25
Migración	28
Extrusión e Inyección	29
CONCLUSIONES	30
BIBLIOGRAFÍA	32
ANEXO. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL (DSC)	35

## Ilustraciones

Ilustración 1 Procedimiento para productos hechos de PLA (Siebert-Raths & Enders, 2011).	7
Ilustración 2 Participación de los materiales comúnmente más usados en su producción anual en 2009. Imagen obtenida de: (Shen, Haufe, & Patel, 2009)	10
Ilustración 3 Categorías de los plásticos según su origen (composición de biomasa) y biodegradabilidad. Imagen obtenida de (Shen, Haufe, & Patel, 2009)	11
Ilustración 4 Estructura general de un aceite natural. Imagen obtenida de (Bashar Mudhaffar & Jumat, 2010)	13
Ilustración 5 Proceso de epoxidación. Imagen obtenida de (Meyer, y otros, 2008)	13
Ilustración 6 Monómero de PLA. Imagen obtenida de (Al-Mulla, Yunus, Ibrahim, & Rahman, 2010)	16
Ilustración 7 Plastificación del PLA con aceite de soja epoxidado. Imagen obtenida de (Xu & Qu, 2008).	17
Ilustración 8 Aceite de girasol epoxidado. Imagen obtenida de (Atek, Belhaneche-Bensemra, & Turki, 2010).	17
Ilustración 9 Aceite de palma epoxidado. Imagen obtenida de (Al-Mulla, Yunus, Ibrahim, & Rahman, 2010)	18
Ilustración 10 Dioctil ftalato (DOP). Imagen obtenida de (Sigma-Aldrich Co. LLC, 2012)	18
Ilustración 11 Polietilenglicol (PEG). Imagen obtenida de (Pillin, Montrelay, & Grohens, 2006)	19
Ilustración 12 Polietileno (PE). Imagen obtenida de (IDES PLASTICS, 2013)	19

## Gráficas

Gráfica 1 Módulo de elasticidad vs. Relación polímero/plastificante (PLA/Aceite de palma epoxidado). Imagen tomada de (Al-Mulla, Yunus, Ibrahim, & Rahman, 2010)	14
Gráfica 2 Deformación en la ruptura vs. Relación polímero/plastificante (PLA/Aceite de palma epoxidado). Imagen tomada de (Al-Mulla, Yunus, Ibrahim, & Rahman, 2010)	15
Gráfica 3 Efecto de las proporciones polímero/plastificante (PLA/Aceite de soja epoxidado) en la resistencia de la mezcla a 160°C. Gráfica tomada de (Xu & Qu, 2008)	16
Gráfica 4 Gráfica esfuerzo-deformación para las mayores reducciones del módulo de elasticidad	24
Gráfica 5 Gráfica esfuerzo-deformación para los mayores aumentos en la deformación en la ruptura	25
Gráfica 6 Temperatura de transición vítrea para diferentes mezclas	27
Gráfica 7 Temperatura de fusión (1)	27
Gráfica 8 Diferencia entre las temperaturas de fusión	28
Gráfica 9 Esfuerzo-Deformación de láminas extruidas	29
Gráfica 10 DSC para DOP2	35
Gráfica 11 DSC para G2	35
Gráfica 12 DSC para S2	36
Gráfica 13 DSC para EG2	36
Gráfica 14 DSC para ES3	37
Gráfica 15 DSC para G3	37
Gráfica 16 DSC para S3	38
Gráfica 17 DSC para DOP2	38

## Tablas

<i>Tabla 1 Propiedades mecánicas de diferentes relaciones polímero/plastificante (PLA/Aceite de soja epoxidado). Tabla tomada de (Xu &amp; Qu, 2008)</i> .....	15
<i>Tabla 2 Mezclas preparadas en porcentaje de peso</i> .....	21
<i>Tabla 3 Configuración de la máquina extrusora</i> .....	22
<i>Tabla 4 Configuración de la máquina inyectora</i> .....	22
<i>Tabla 5 Módulo de elasticidad (Polímero/Plastificante).</i> .....	23
<i>Tabla 6 Deformación en la ruptura (Polímero/Plastificante).</i> .....	24
<i>Tabla 7 Prueba de DSC para PLA (100/0)</i> .....	25
<i>Tabla 8 Prueba de DSC para PLA/DOP (90/10)</i> .....	25
<i>Tabla 9 Prueba de DSC para PLA/Girasol (90/10)</i> .....	26
<i>Tabla 10 Prueba de DSC para PLA/Girasol (80/20)</i> .....	26
<i>Tabla 11 Prueba de DSC para PLA/Girasol epoxidado (90/10)</i> .....	26
<i>Tabla 12 Prueba de DSC para PLA/Soja (90/10)</i> .....	26
<i>Tabla 13 Prueba de DSC para PLA/Soja (80/20)</i> .....	26
<i>Tabla 14 Prueba de DSC para PLA/Soja epoxidado (80/20)</i> .....	26
<i>Tabla 15 Resultados de prueba de migración.</i> .....	29

## Glosario de términos

PLA: ácido poliláctico

PEG: polietilenglicol

PE: polietileno

EG: aceite epoxidado de girasol

G: aceite de girasol refinado

ES: aceite epoxidado de soja

S: aceite de soja refinado

EP: aceite epoxidado de palma

P: aceite de palma refinado

DSC: Calorimetría diferencial

## INTRODUCCIÓN

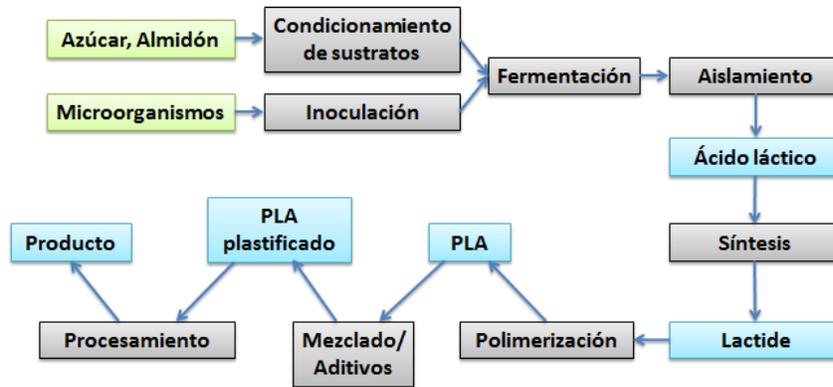
El medio ambiente del planeta está viviendo actualmente cambios drásticos en su composición, debido principalmente a la forma de vida del hombre. Si bien es cierto hay incertidumbre sobre las causas de algunos cambios, se tiene certeza de que el hombre está directamente conectado con varios de ellos; siendo los tres más importantes el incremento de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera, alteraciones en la biogeoquímica del ciclo del nitrógeno a nivel global y la estructura mineral de la tierra. (Voustek, 1994).

Los efectos del calentamiento global que traducen estos cambios se han venido evidenciando más fuertemente en los últimos tiempos. Lo anterior, sumado a la incertidumbre sobre el remanente de combustibles fósiles en la Tierra (recurso no renovable), han motivado una serie de evoluciones en el desarrollo tecnológico que buscan reemplazar esos combustibles o lograr que su consumo sea más eficiente (máquinas mejor diseñadas, combustibles modificados caso biodiesel por ejemplo). Aquí es donde aparecen los biopolímeros dentro de un conjunto de nuevas soluciones.

La naturaleza produce cerca de 170.000 millones de toneladas por año de carbono renovable en forma de 'biomasa', actualmente sólo se utiliza de ella cerca del 3% en el sector alimenticio y otras aplicaciones pero con este recurso se podría suplir un amplio porcentaje de la demanda de derivados del petróleo. El reto se plantea en lograr convertir las complejas estructuras químicas en estructuras que sean útiles para los diferentes propósitos del hombre. (Pilla S. , 2011).

Uno de los grandes productos de la naturaleza en este sentido es el almidón (encontrado en forma de maíz, papa, arroz y trigo entre muchos otros productos), rico en carbono. El uso de este compuesto tiene como inconveniente que el carbono se encuentra atrapado dentro de las redes macromoleculares que le componen, allí la química industrial requiere de procesos que logren simplificar tales redes para producir entre otros etanol (con gran potencial como biocombustible) y ácido láctico (elemento importante de esta investigación). (Pilla S. , 2011). Precisamente, el objeto de estudio de esta investigación es un derivado de este último producto: el ácido poliláctico (PLA), el cual en principio se obtiene mediante la síntesis del ácido láctico que proviene mundialmente entre un 70% y un 90% de la fermentación de productos como almidón y azúcar principalmente (Siebert-Raths & Enders, 2011) con un proceso como el que se muestra en la Ilustración 1.

Uno de los inconvenientes del uso de PLA se presenta con su alto módulo de elasticidad y su poca deformación en la fractura, por ello los investigadores han propuesto diferentes formas de combinarlo con varios tipos de materiales, para lograr que el polímero pueda cumplir con aplicaciones que realizan en la actualidad productos hechos con LDPE, HDPE, PET, PS entre otros.



**Ilustración 1** Procedimiento para productos hechos de PLA (Siebert-Raths & Enders, 2011).

Siguiendo esta línea, la investigación analiza la plastificación del PLA con aceites naturales epoxidados y sin epoxidar (específicamente de palma, soja y girasol). A través de ensayos de calorimetría diferencial (DSC) y propiedades mecánicas se cuantifican y comparan las mezclas con los resultados obtenidos por parte del Dioctil Phtalate (DOP), Polietilenglicol (PEG) y polietileno (PE), que actúan como patrones de referencia en las mismas pruebas. Se esperan reducciones principalmente de la temperatura de transición vítrea y el módulo de elasticidad, mientras se esperan aumentos en la deformación en la ruptura.

## OBJETIVOS

### Objetivo general

Plastificar con aceites obtenidos naturalmente el ácido poliláctico (PLA), para modificar las propiedades mecánicas del material y evaluar su rendimiento en probetas inyectadas y productos extruidos.

### Objetivos específicos

1. Mezclar los diferentes aceites identificados como potencialmente buenos plastificantes del PLA para la obtención de probetas según la norma ASTM D638.
2. Evaluar las propiedades mecánicas y térmicas de las probetas producidas con los diferentes plastificantes.
3. Caracterizar el desempeño de los productos inyectados y extruidos, comparando con productos sin plastificar.

## TIPO DE INVESTIGACIÓN

La investigación tiene un enfoque experimental, donde mediante herramientas de análisis se busca identificar mediante la aplicación de pruebas en laboratorio los resultados de la combinación de diferentes variables de control (temperatura, presión, relación polímero/plastificante), siempre encaminado a aportar soluciones prácticas al campo del desarrollo de biopolímeros.

## ACTIVIDADES Y METODOLOGÍA

### Revisión bibliográfica

Esta actividad corresponde a la línea continua de investigación y su propósito es aportar el conocimiento necesario y suficiente para comprender las variables que van a hacer parte de la etapa experimental además de ubicar las bases de lo que sostendrá al final el análisis de los resultados y por ende el objetivo principal de la investigación.

### Estado del Arte

En esta etapa de la investigación se busca conocer trabajos investigativos previos: journals, libros, revistas, entre otras fuentes de información, cómo se encuentra el desarrollo del PLA a nivel científico y a nivel práctico, conocer qué es lo más importante que se ha hecho, qué se ha intentado (especialmente qué plastificantes se han usado y qué resultados se obtuvieron) y actualmente qué aplicaciones con PLA han tenido éxito.

### Caracterización de los materiales

Sobre los materiales usados se debe tener un claro conocimiento teórico, demostrado en los análisis de cada una de las pruebas realizadas. Se usan métodos de caracterización referidos a normas técnicas reconocidas y en caso de ser necesario el desarrollo de una prueba no estandarizada se justifica el diseño en base a la claridad del experimento y la variabilidad del mismo.

### Diseño del experimento

Los experimentos se realizaron con base en normas técnicas estandarizadas, teniendo en cuenta condiciones de temperatura y humedad estables con el objetivo de no alterar los resultados y por ende las conclusiones de la investigación.

### Propiedades físicas de las diferentes relaciones polímero/plastificante

Mediante la aplicación de la prueba de tensión se buscó determinar la evolución de las propiedades mecánicas del material a diferentes relaciones polímero/plastificante. El comparar los diferentes valores en cuanto a módulo de elasticidad y deformación en la ruptura esencialmente, permitió concluir con mayor pertinencia sobre el efecto de mezclar varios tipos de aceite con PLA. Además también se realizó la caracterización mediante Calorimetría Diferencial (DSC) para evaluar el comportamiento de su estructura (cristalinidad), cambios en el valor y forma de su temperatura de transición vítrea.

## Documento final

Luego del proceso de investigación se redacta este documento con todos los ítems anteriormente enunciados, mostrando el estado del arte, las hipótesis principales y los resultados que se obtuvieron luego de cada una de las pruebas y comparaciones. Se espera publicar los resultados en alguna publicación científica relacionada con el desarrollo e industria de los plásticos.

## ESTADO DEL ARTE

### Formulación del problema

Los plásticos han tomado una importancia evidente en el desarrollo actual de la humanidad, tienen características que les hacen llamativos tanto a productores como a consumidores; poseen una relación resistencia/peso alta, bajo costo de producción, facilidad de procesamiento por temperaturas y resistencia, propiedades ópticas evidentemente llamativas para producción de nuevos productos, ligereza en peso, fácil uso para los usuarios entre muchos otros factores que describen fielmente por qué el incremento de su producción.

Producto de ello podemos ver los plásticos en aplicaciones como empaquetamiento, industria automotriz, sistemas de distribución médica, implantes artificiales, desalinización de agua, preservación y distribución de alimentos, sistemas de comunicaciones, entre otras áreas más exigentes respecto al rendimiento de los materiales utilizados. (Siddique, 2008).

Pero tal crecimiento (de 5 millones de toneladas en 1950 a 100 millones de toneladas en 2001 aproximadamente) también conlleva una siempre creciente cantidad de desperdicios de productos en desuso. En Estados Unidos se producen cerca de 13.5 billones de kilogramos en desperdicios de productos plásticos, representando el 8% en peso entre el total de desechos (equivalente a un 14-21% en volumen). (Siddique, 2008)

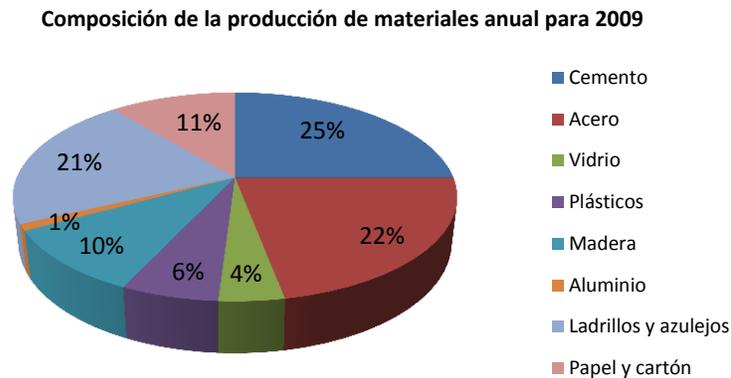
Por tal razón el reciclaje y tratamiento de los plásticos se ha convertido también en una actividad creciente, una que presenta desafíos importantes por la gran variedad de plásticos existentes y su mezcla en los depósitos de basura, lo que complica su clasificación y correcto tratamiento. Los más significativos en volumen son en primer lugar el polietileno y en segundo el PET (Siddique, 2008).

Producto de esa contaminación, de los largos y complicados tiempos y procedimientos de descomposición de algunos plásticos, se han venido produciendo avances en la generación de nuevos materiales (bioplásticos) que presentan procedimientos más fáciles para ser reciclados y tiempos de degradación más cortos que contribuyen a aliviar la carga ambiental que genera la creciente producción de plásticos.

### 1. Plásticos y bioplásticos

Los plásticos en comparación con los otros materiales que se utilizan en la actualidad, son prelativamente nuevos, su historia, como productos industriales arreglados y producidos por el hombre se remonta por mucho hasta hace apenas siete décadas y se dice apenas porque por ejemplo el vidrio ha acompañado a la humanidad cinco mil quinientos años, el acero cerca de tres

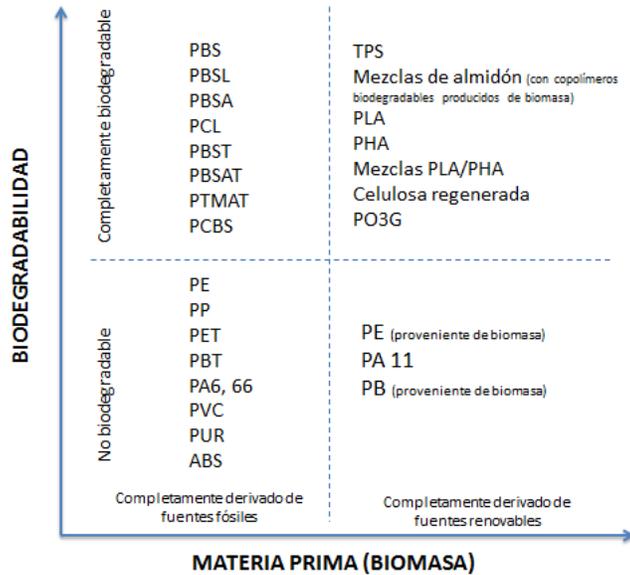
mil quinientos años, el papel por mil novecientos años, el cemento por ciento ochenta años y el aluminio puro por cerca de ciento veinte años. Así que el tiempo que se ha dedicado a comprender, optimizar y diseñar aplicaciones para este tipo de material ha sido relativamente muy corto, por lo que se espera que en los próximos años los plásticos, que a 2009 ocuparon un 6% en masa del total producido en el mundo (ver ilustración 2), siga tomando mayor participación en este aspecto (Shen, Haufe, & Patel, 2009).



**Ilustración 2** Participación de los materiales comúnmente más usados en su producción anual en 2009. Imagen obtenida de: (Shen, Haufe, & Patel, 2009)

Ese 6% de representación por parte de los plásticos, se reparte entre cuatro categorías fundamentales: aquellos que provienen de derivados del petróleo y no son biodegradables, los que también provienen del petróleo pero que sí son biodegradables, los que en cambio provienen de recursos renovables y no son biodegradables y por último quienes provienen de recursos naturales y a su vez son biodegradables. Estos últimos son los llamados bioplásticos.

Para más claridad se muestran en la ilustración 3 las diferentes categorías con algunos ejemplos; se evidencia que el PLA, objeto de estudio de esta investigación, se encuentra en el grupo de los bioplásticos.



**Ilustración 3** Categorías de los plásticos según su origen (composición de biomasa) y biodegradabilidad. Imagen obtenida de (Shen, Haufe, & Patel, 2009)

Los bioplásticos han sido utilizados por mucho tiempo (si bien el término “bioplástico” es reciente), pues al no poder modificar drásticamente los recursos naturales por no tener la tecnología necesaria, los productos utilizados se biodegradaban fácilmente y además provenían de la biomasa pues la producción a partir del petróleo comienza marcadamente a mitad del siglo XX. Sin embargo, los derivados del petróleo toman tal auge e importancia, que productos como el etileno (proveniente de la deshidratación del etanol producido directamente en la naturaleza) o la caseína (utilizada para pinturas y luego en combinaciones con formaldehído que permitieron manufacturar botones y cuchillos), tuvieron que esperar hasta la crisis del petróleo en los años 70, los conflictos por el uso del terreno para desperdicios y la contaminación ambiental de los plásticos, para obtener importancia en el mercado y lograr ser tenidos en cuenta en el momento de crear o modificar aplicaciones que actualmente usan materiales contaminantes (Shen, Haufe, & Patel, 2009).

Así que por más que los costos de producción de los bioplásticos sean mayores que los derivados del petróleo, que las industrias estén diseñadas para el uso de los plásticos tradicionales y que se critique políticamente el uso de la tierra para producir materiales en vez de dedicarse a solucionar el problema mundial del hambre, se ha generado un espacio en el mercado para esta clase de productos, por lo que se espera que su crecimiento se sostenga o aumente si las políticas medioambientales se tornan más exigentes en el futuro, como se espera que sea.

## 2. Plastificación

Los polímeros producidos de biomasa y biodegradables frecuentemente tienen inconvenientes para ser utilizados en las aplicaciones que actualmente desempeñan los materiales contaminantes, por ello se hace necesaria la aparición del proceso de plastificación; un proceso en el que se mezcla un aditivo con el polímero de interés para volver a este último más dúctil, más

fácil de procesar y más flexible (lo que técnicamente se traduce en disminuir la temperatura de transición vítrea, aumentar la ductilidad y disminuir el módulo de elasticidad) (Darby & Sears, 1969).

Las cantidades de aditivo utilizadas dependen del propósito que se desee, se utilizan cantidades pequeñas respecto a la cantidad de polímero a plastificar para hacer que el procesamiento posterior del plástico sea más fácil sin alterar exageradamente las propiedades que el polímero tiene originalmente (maquinabilidad) mientras que mayores proporciones de aditivo suelen tener como objetivo modificar profundamente las propiedades del material original (Darby & Sears, 1969).

Existen dos tipos de plastificantes: primario y secundario. El plastificante de tipo primario genera los efectos previamente comentados, permite una mayor procesabilidad, disminuye la rigidez y aumenta la ductilidad, mientras que el de tipo secundario por sí solo no logra estos resultados, sin embargo, su misión es mejorar el desempeño del plastificante primario, ayudándole a que los efectos sean más significativos y a mantener el plastificante dentro del polímero evitando que el aditivo con el tiempo migre del material (Darby & Sears, 1969).

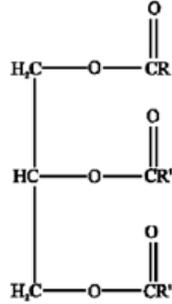
### 2.1. Tipos de plastificantes

Existen diversidad de plastificantes en la industria, dentro de ellos se encuentran los aceites de origen vegetal, donde tal vez los más utilizados son los aceites de girasol, soja y palma. Estos son los aceites que se utilizan en esta investigación, tanto de la forma comercial disponible en el mercado para la cocción de alimentos (aceites refinados), como modificando sus insaturaciones al introducir en la cadena grupos oxiranos (aceites epoxidados), generando lugares en los que potencialmente se pueden unir con las cadenas de los polímeros que se desean plastificar. A continuación se describe brevemente en qué consisten los aceites vegetales naturales (refinados sin epoxidar) y de qué se tratan los aceites vegetales epoxidados.

#### 2.1.1. Aceites vegetales naturales

Los aceites vegetales, junto con los de origen animal son parte de una gran familia de compuestos químicos conocidos como grasas o lípidos. Están conformados por triésteres de glicerol con ácidos grasos, comúnmente conocidos como triglicéridos. En las plantas surgen como acompañantes del proceso de producción de proteínas y fibras. (Bashar Mudhaffar & Jumat, 2010).

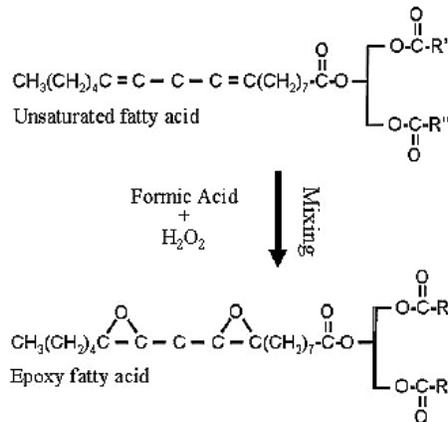
A lo largo de los años las grasas han sido utilizadas como alimentos, combustibles o lubricantes. Actualmente existe una industria química de aceites y grasas fuertemente desarrollada, con bastante tiempo de experiencia y con tecnología avanzada. Las presiones en el mercado hacia métodos más limpios de producción han impulsado al sector a buscar nuevos productos, especialmente en el área de lubricantes, detergentes, plásticos y revestimiento de superficies. En la Ilustración 4 se muestra la estructura general de un aceite natural. (Bashar Mudhaffar & Jumat, 2010).



**Ilustración 4** Estructura general de un aceite natural. Imagen obtenida de (Bashar Mudhaffar & Jumat, 2010)

### 2.1.2. Aceites vegetales epoxidados como plastificantes

Los aceites vegetales epoxidados surgen de la mezcla en un reactor de los aceites vegetales naturales con peróxido de hidrógeno y un ácido carboxílico (Beltrán Osuna & Boyacá Mendivelso, 2010), generando el rompimiento de los dobles enlaces en las cadenas (disminución de insaturaciones), formando grupos oxiranos en la estructura como se ve en la ilustración 5. (Meyer, et al., 2008)



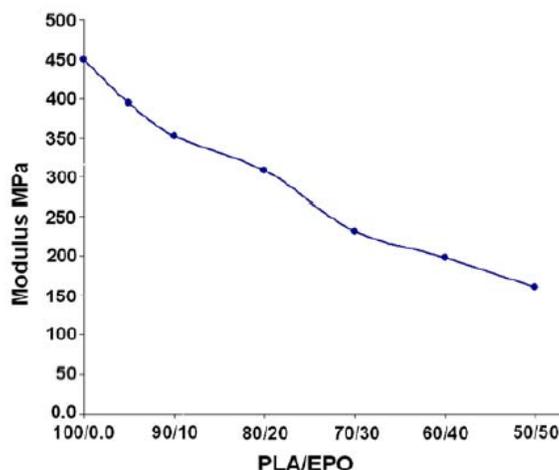
**Ilustración 5** Proceso de epoxidación. Imagen obtenida de (Meyer, y otros, 2008)

Se escoge esta modificación a los aceites vegetales naturales dado que especialmente los anillos oxiranos en la cadena van a permitir que la migración del aceite en el polímero se reduzca, pues dado el tamaño del átomo de oxígeno y la fuerza de los enlaces van a dificultar un eventual movimiento del aditivo dentro de la mezcla. Además a través de los grupos oxirano puede darse una unión con el PLA, sobre todo en los OH que están por fuera de la sección repetitiva de la cadena, lo que afianzaría más al aceite en la mezcla. Como se verá más adelante, varias de estas hipótesis han sido comprobadas en investigaciones preliminares.

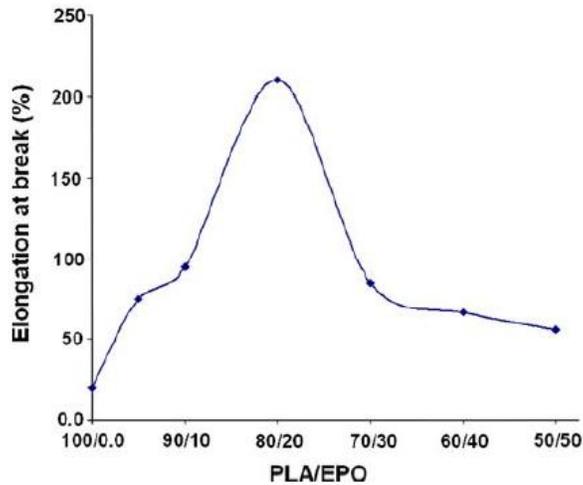
### 3. Investigaciones previas

Como se explicó en la introducción, el DOP, el PEG y el PE van a ser usados para comparar y evaluar el desempeño de los aceites naturales, sin embargo, varios aceites han sido ya probados por grupos científicos que buscan de igual manera modificar las propiedades del PLA en busca de un mejor desempeño en productos finales, estos son el aceite de soja y de palma, quienes una vez epoxidados han sido utilizados como plastificantes y se han documentado los resultados, lo que permite aumentar el rango de parámetros disponibles para corroborar la aplicabilidad tanto de los aceites naturales sin epoxidar y el aceite de girasol epoxidado, que si bien ha sido utilizado en mezclas con el PVC (Atek, Belhaneche-Bensemra, & Turki, 2010), no ha sido probado en plastificaciones del PLA.

Respecto a los aceites epoxidados de soja y palma, se encuentran resultados que indican una evidente reducción en el módulo de elasticidad y un aumento en la deformación en la ruptura, además de una disminución en la resistencia a la tensión. Por ejemplo, para el aceite epoxidado de palma la investigación realizada por (Al-Mulla, Yunus, Ibrahim, & Rahman, 2010) muestra cómo la a medida que la proporción polímero/plastificante tiende a aumentar la cantidad de aceite, el módulo de elasticidad disminuye (ver gráfica 1), mientras que la deformación en la ruptura demuestra una campana que toma su valor máximo en una relación 80/20 (ver gráfica 2).



**Gráfica 1** Módulo de elasticidad vs. Relación polímero/plastificante (PLA/Aceite de palma epoxidado). Imagen tomada de (Al-Mulla, Yunus, Ibrahim, & Rahman, 2010)



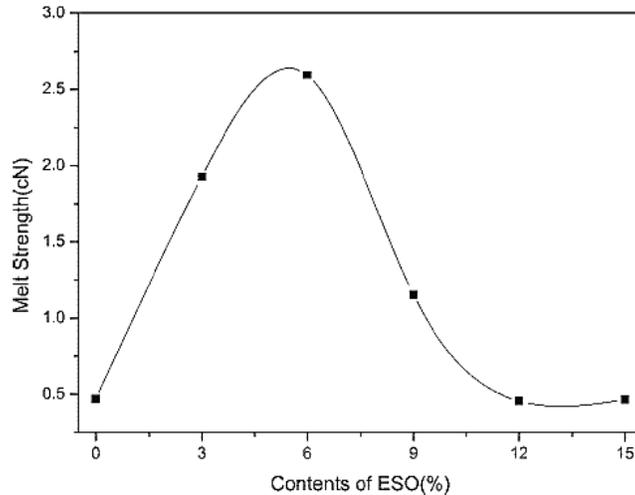
**Gráfica 2** Deformación en la ruptura vs. Relación polímero/plastificante (PLA/Aceite de palma epoxidado). Imagen tomada de (Al-Mulla, Yunus, Ibrahim, & Rahman, 2010).

Respecto al aceite de soja, se encuentran investigaciones como la realizada por (Xu & Qu, 2008) en donde a medida que aumenta la proporción de plastificante en la mezcla se logra un comportamiento similar al evidenciado con el epoxidado de palma, solo que el valor máximo de deformación en la ruptura se logra para una relación PLA/ESO de 91/9 (Epoxidized Soybean Oil), como se muestra en la tabla 1.

Tensile Properties of PLA/ESO Blends			
Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tensile modulus (GPa)
Neat PLA	57.68	3.98	1.71
PLA+3%ESO	40.02	3.96	1.53
PLA+6%ESO	45.58	5.35	1.34
PLA+9%ESO	41.96	6.5	1.32
PLA+12%ESO	37.67	5.73	1.33
PLA+15%ESO	35.46	5.42	1.31

**Tabla 1** Propiedades mecánicas de diferentes relaciones polímero/plastificante (PLA/Aceite de soja epoxidado). Tabla tomada de (Xu & Qu, 2008)

De tal manera que con los resultados obtenidos en este tipo de investigaciones, en primer lugar cabe esperar una correcta funcionalidad entre el aceite de girasol y el PLA, logrando si bien no resultados con los mismos valores absolutos, sí con un comportamiento evidentemente similar y en segundo lugar consolidar dos puntos de evaluación de las relaciones polímero/plastificante a estudiar, como son las relaciones 95/5, 90/10 y 80/20, dado que estas proporciones en las investigaciones mencionadas muestran valores críticos de comportamiento en las mezclas (la relación 95/5 resulta ser la proporción en la que la resistencia de la mezcla es máxima a una temperatura de 160°C, como se muestra en la gráfica 3 (Xu & Qu, 2008)).

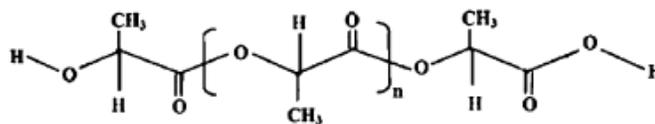


**Gráfica 3** Efecto de las proporciones polímero/plastificante (PLA/Aceite de soja epoxidado) en la resistencia de la mezcla a 160°C. Gráfica tomada de (Xu & Qu, 2008)

## MATERIALES

### 1. Ácido poliláctico (PLA)

El ácido poliláctico (PLA), es un poliéster alifático termoplástico que tiene unas características similares a los polímeros sintéticos usados en la actualidad pero con la ventaja de mostrar una fácil biodegradación junto con su producción relacionada a recursos renovables (Martin & Avérous, 2001). Producido principalmente de la fermentación del azúcar y el maíz, bajo ciertas condiciones ambientales es capaz de degradarse en dióxido de carbono, agua y metano dentro de un periodo de algunos meses hasta 2 años; periodo de tiempo muy distinto a los polímeros derivados del petróleo que les puede llevar muchos más años el completar el mismo proceso (Pilla S. , 2011). La molécula que se presenta en la ilustración 6, se encuentra en combinaciones de los isómeros L-lactide (PLLA) y D,L-lactide (PDLLA), cuyas proporciones modifican propiedades del polímero como temperatura de transición vítrea (Tg) y cristalinidad (Martin & Avérous, 2001).



**Ilustración 6** Monómero de PLA. Imagen obtenida de (Al-Mulla, Yunus, Ibrahim, & Rahman, 2010)

La modificación del PLA se encuentra aún en etapa de desarrollo, existen dificultades en su masificación, pero teniendo principalmente a favor sus características ambientales, se están buscando soluciones a aquellos aspectos que limitan su uso. Entre estos se encuentran: una baja deformación en la ruptura y un alto módulo de elasticidad. Por estas razones es necesario generar

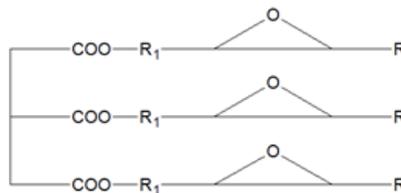
mezclas con algunos plastificantes o con otros polímeros para mejorar dichas propiedades pero manteniendo sus características amigables con el ambiente (biodegradabilidad y renovación de recursos).

## 2. Aceites naturales

A continuación se describen los aceites naturales que se utilizan en la investigación (palma, soja y girasol), tanto en forma refinada como de manera epoxidada.

### 2.1. Aceite de soja

La soja es una planta (*Glycine max*) perteneciente a la familia de las leguminosas, cuyas legumbres son utilizadas en la industria en la producción, mediante prensado, de aceite de soja (Bayer CropScience, 2012). Debido a su contenido de ácidos grasos insaturados se permite la epoxidación del aceite con el uso de esos enlaces, como se muestra en la ilustración 7. Esta opción permite que el aceite de soja epoxidado sea utilizado como estabilizador, plastificante de polímeros, aditivos en lubricantes, entre otros (Liu & Erhan, 2010). El aceite fue adquirido localmente, tanto refinado como epoxidado y junto con el DOP servirá de parámetro para evaluar el desempeño del aceite de girasol. Para la plastificación del PLA se utilizó aceite epoxidado de soja comercial con un contenido de oxiranos (COO) de 6.5%.

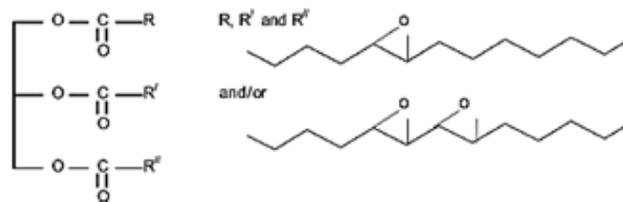


**Ilustración 7** Plastificación del PLA con aceite de soja epoxidado. Imagen obtenida de (Xu & Qu, 2008).

### 2.2. Aceite de girasol

El aceite de girasol proviene de las semillas de la misma planta. Su contenido en un 55% está compuesto por ácidos grasos insaturados (la semilla varía entre 50 y 150 gr), siendo ácido linoléico dos tercios de esa cantidad (Bockisch, 1998).

El aceite de girasol epoxidado existe como se muestra en la ilustración 8, sus principales aplicaciones están en la estabilización de reacciones y plastificantes (Atek, Belhaneche-Bensemra, & Turki, 2010).

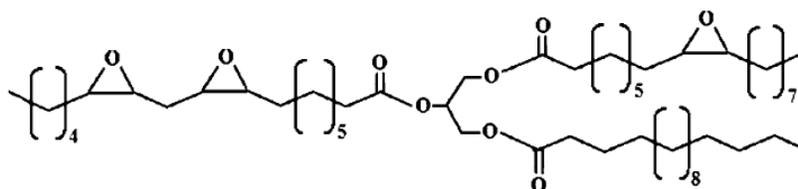


**Ilustración 8** Aceite de girasol epoxidado. Imagen obtenida de (Atek, Belhaneche-Bensemra, & Turki, 2010).

Como se mencionó anteriormente, con el propósito de generar una alternativa para el PLA donde el plastificante pueda, además de mantener las características ambientales del polímero, ser producido nacionalmente, se epoxidó el aceite de girasol para ser probado en diferentes relaciones polímero/plastificante con la ayuda del profesor Luis Alejandro Boyacá de la Universidad Nacional de Colombia (Beltrán Osuna & Boyacá Mendivelso, 2010).

### 2.3. Aceite de palma

El aceite de palma proviene de la pulpa de los frutos de la palma africana (*Elaeis guineensis Jacq*) (FEDEPALMA, 2012). El aceite de palma epoxidado se produce mediante la mezcla de ésteres de glicerol con varios ácidos grasos saturados e insaturados (la ilustración 9 muestra su estructura) (Al-Mulla, Yunus, Ibrahim, & Rahman, 2010).



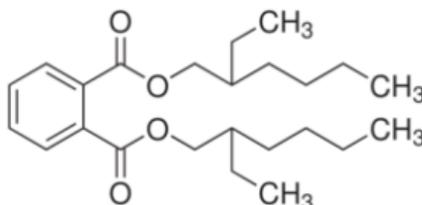
**Ilustración 9** Aceite de palma epoxidado. Imagen obtenida de (Al-Mulla, Yunus, Ibrahim, & Rahman, 2010)

En Colombia a 2010 se produjeron cerca de 600 mil toneladas de aceite de palma crudo, de las cuales 60 mil fueron exportadas en especial a México (33,4%), Reino Unido (12.2%) y Venezuela (8.8%) (FEDEPALMA, 2012). Sus principales usos están en el área culinaria y en la producción de combustibles a través del biodiesel.

## 3. Otros plastificantes

### 3.1. Dioctil Ftalato (DOP)

El dioctil ftalato, conocido técnicamente como bis(2-Ethylhexyl) phthalate, es un líquido ampliamente utilizado como aditivo en la plastificación del PVC, de apariencia incolora y viscoso además de tóxico, por lo que su manipulación requiere elementos de seguridad personal especialmente por su posible inhalación (Sigma-Aldrich Co. LLC, 2012). Su estructura molecular se muestra en la ilustración 10. El DOP se usó, junto con el aceite de soja, para evaluar la plastificación del PLA con el aceite de girasol en sus dos formas (epoxidado y sin epoxidar).

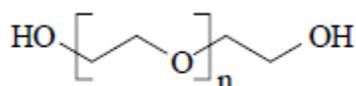


**Ilustración 10** Dioctil ftalato (DOP). Imagen obtenida de (Sigma-Aldrich Co. LLC, 2012)

### 3.2. Polietilenglicol

El polietilenglicol (PEG) también es conocido como polioxietileno (PEO por sus siglas en inglés) es un poliéter sintético soluble en agua y en varios solventes orgánicos. A bajos pesos moleculares ( $P_m < 1000 \text{ g/mol}$ ) es un líquido viscoso e incoloro, mientras que a valores mayores es una cera sólida y blanca con punto de fusión proporcional al peso molecular (con un límite superior cercano a los  $67 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Industrialmente para productos con un peso molecular  $P_m$  menor a  $100.000 \text{ g/mol}$  se usa el término PEG, mientras que para valores superiores se les conoce como PEOs. (Sigma-Aldrich Co. LLC, 2012).

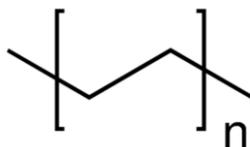
No es un producto tóxico, por lo que se utiliza en aplicaciones de empaque de alimentos, cosméticos, empaque de medicinas, entre otros. En la ilustración 11 se muestra la estructura del polímero. (Sigma-Aldrich Co. LLC, 2012).



**Ilustración 11** Polietilenglicol (PEG). Imagen obtenida de (Pillin, Montrelay, & Grohens, 2006)

### 3.3. Polietileno

El polietileno es actualmente el polímero más comercializado en volumen en el mundo, es de tipo termoplástico y se consigue en gran variedad de propiedades dependiendo de los procesos productivos que se le vaya a aplicar. Es especialmente utilizado cuando se requiere resistencia a la humedad y bajo costo. Sus variaciones en las distintas aplicaciones en las que se utilizan radican fundamentalmente en su densidad, siendo el rango de baja densidad de  $0.91\text{-}0.925 \text{ g/cm}^3$ , el de media densidad de  $0.925\text{-}0.94 \text{ g/cm}^3$  y el rango de alta densidad de  $0.94 \text{ g/cm}^3$  en adelante. Se obtiene de la polimerización del etileno y su estructura se muestra en la ilustración 12 (IDES PLASTICS, 2013). Su uso en la investigación consiste en comparar sus resultados en las pruebas con los aceites vegetales para evaluar el rendimiento de estos últimos.



**Ilustración 12** Polietileno (PE). Imagen obtenida de (IDES PLASTICS, 2013)

## MÉTODOS

### 1. Epoxidación del aceite de girasol

La epoxidación es la reacción de un alqueno con un perácido para formar un grupo oxirano. Esta reacción se usa en los aceites vegetales para funcionalizar los ácidos grasos insaturados que lo componen. Esta opción permite que los aceites epoxidados sean más reactivos y puedan ser utilizados como estabilizadores, plastificantes de polímeros, aditivos en lubricantes, entre otros (Liu & Erhan, 2010).

El sistema de reacción consistió de un reactor enchaquetado de 500 mL con agitación mecánica, boquillas para la toma de muestras, adición de reactivos, toma de temperatura y acople con un condensador de vidrio. Además se contó con una bomba peristáltica para la adición del catalizador y de un motor de agitación con velocidad entre 100 – 2000 rpm. El avance de la reacción se determinó por el contenido de oxígeno oxirano (COO) mediante la norma NTC 2366, usando una centrífuga de 6 tubos, la densidad y el valor ácido se obtuvieron según las normas NTC 3305 y 2366, respectivamente.

El aceite epoxidado de girasol obtenido de la reacción contiene un porcentaje de oxirano de 3.26%, un índice ácido de 0.83 mg KOH/g muestra y una densidad de 0.9997 g/mL. Para llevar a cabo esta reacción de epoxidación se utilizó aceite de girasol refinado comercial y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 50% p/p), ácido acético glacial (CH<sub>3</sub>COOH, 98% p/p) y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), adquiridos a Merck.

Condiciones iniciales: el procedimiento de la epoxidación inicia con un reactor cargado con aceite de girasol, donde se aumenta la temperatura a 80°C y se adiciona 5% p/p (con respecto al aceite) de ácido acético (con respecto al aceite). Previamente se prepara la solución catalizadora, disolviendo el 2% p/p (con respecto al aceite) de ácido sulfúrico en el oxidante (peróxido de hidrógeno) presente en un 25% de exceso. Esta solución se alimenta al reactor durante los 10 primeros minutos de reacción con una velocidad de 8,8 mL/min. La reacción prosigue por 2.3 horas y el producto final se neutraliza por lavado con una solución carbonato de sodio.

### 2. Preparación y elaboración de probetas

#### 2.1. Mezclas

Los especímenes fueron preparados mediante el uso de una mezcladora tipo Brabender con diferentes relaciones de peso polímero/plastificante (95/5, 90/10 y 80/20). Tal mezcla se realizó a 30 RPM por 10 minutos y a 150°C. El peso total de las mezclas fue de 50 g. Las mezclas realizadas se muestran en la Tabla 2.

Nombre	Relación
Mezclas	Polímero/Plast. (%)
PLA / Soja Epox.	95/5, 90/10, 80/20
PLA / Girasol Epox.	95/5, 90/10, 80/20
PLA / Palma Epox.	95/5, 90/10, 80/20
PLA / Girasol	95/5, 90/10, 80/20
PLA / Soja	95/5, 90/10, 80/20
PLA / Palma	95/5, 90/10, 80/20
PLA / DOP	95/5, 90/10, 80/20
PLA / PEG	95/5, 90/10, 80/20
PLA	100/0
PE	100/0

**Tabla 2** Mezclas preparadas en porcentaje de peso

## 2.2. Prensado

Posteriormente, se prensó la mezcla a 200°C con una presión de 9 MPa durante 90 segundos (Ljungberg & Wesslén, 2002), para generar láminas de 115x115x1.75mm de las cuáles se preparan probetas de 10x115x1.75mm.

## 2.3. Tensión

Con el propósito de analizar cada tipo de mezcla se realizan pruebas de tensión de tal manera que puedan compararse las distintas relaciones polímero/plastificante. La prueba de tensión se realizó en una máquina Shimadzu modelo AGX con parámetros de prueba para probetas tipo IV de acuerdo con la norma ASTM D638.

Las probetas fueron medidas antes de cada ensayo. Se hicieron 5 repeticiones para cada mezcla a una temperatura promedio de 22°C y una humedad del 32%.

## 3. Prueba de migración

De acuerdo a los resultados de la prueba de tensión se escoge la mejor relación polímero/plastificante para cada tipo de aceite. Se escogen las mejores cuatro mezclas en cuanto al aumento de la deformación en la ruptura y la disminución del módulo de elasticidad, de tal manera que las cuatro mezclas escogidas fueron llevadas al horno durante 24 horas a una temperatura de 80°C.

La medición de migración consiste en tomar el valor del peso antes de ingresar al horno y luego de las 24 horas tomar el mismo dato, donde la diferencia de peso mide el desempeño. La mezcla se utiliza tal cual sale de la mezcladora tipo brabender y es lavada con agua y jabón previo a ambas mediciones.

## 4. Calorimetría Diferencial

El análisis térmico mediante calorimetría diferencial permite ver cómo afecta el plastificante las temperaturas de cristalización, fusión y transición vítrea (importante porque una disminución de ésta refleja que el material se ha vuelto menos frágil, más blando). Su validez en la investigación radica en ver si la mezcla es completamente homogénea o si se forman cristales de diferentes composiciones que muestran picos en el intervalo de fusión propio de cada espécimen. Además, al

establecer cuáles mezclas obtienen menores valores en la temperatura de transición vítrea, permite establecer junto con los resultados de las pruebas de tensión, qué mezclas serán sometidas a la prueba de migración y a los procesos de extrusión e inyección.

El experimento se realizó en el laboratorio de ingeniería química de la Universidad Nacional según la norma ASTM D3418 con un calorímetro diferencial de barrido marca TA Instruments modelo 2910 (Suiza), previamente calibrado según procedimientos estandarizados para la línea base con la celda vacía y para temperatura utilizando como estándar una muestra de indio ( $T_f = 156.6 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Realizándose la prueba en una atmósfera inerte ( $\text{N}_2$  a 50mL/min.), velocidad de calentamiento  $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ , intervalo de calentamiento entre 24 y  $250^\circ\text{C}$ . A cada muestra se le realiza borrado del historial térmico previo al barrido del análisis.

### 5. Extrusión

Para realizar la extrusión, la máquina extrusora se configuró con las temperaturas que se muestran en la tabla 3 con el objetivo de obtener un tubo hecho a base de las diferentes mezclas a probar.

Temperatura zona 1 ( $^\circ\text{C}$ )	Temperatura zona 2 ( $^\circ\text{C}$ )	Temperatura Zona 3 ( $^\circ\text{C}$ )	Temperatura Zona 4 ( $^\circ\text{C}$ )	Temperatura Zona 5 ( $^\circ\text{C}$ )
181	184	192	210	210

Tabla 3 Configuración de la máquina extrusora

Las diferentes muestras fueron preparadas mediante una mezcla manual para cada relación escogida. A través del proceso de extrusión se obtienen láminas delgadas que serán cortadas en probetas de  $1 \times 11 \times 140 \text{ mm}$  con el propósito de realizar una prueba de tensión bajo la norma ASTM D882, de tal manera que se pueda comprobar una eventual aplicación en productos de empaques flexibles, por ejemplo las bolsas plásticas.

### 6. Inyección

Por medio del molde de probetas estandarizadas se inyectan diferentes mezclas con el propósito de realizar las correspondientes pruebas de tensión bajo la norma ASTM D638. El propósito es corroborar la información obtenida mediante la aplicación de la misma prueba a las probetas obtenidas del mezclado y el prensado.

La configuración utilizada de la máquina para inyección se muestra en la tabla 4.

	Sección #4	Sección #3	Sección #2	Sección #1
<b>Presión (bar)</b>	50	50	50	50
<b>Velocidad (% máq.)</b>	30	50	65	85
<b>Presión de sostenimiento (bar)</b>		35	50	50
<b>Temperatura (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	185	180	175	175

Tabla 4 Configuración de la máquina inyectora

Previamente el PLA fue secado en la tolva deshumidificadora a  $95^\circ\text{C}$  durante 4 horas según especificaciones del proveedor del material en la ficha técnica correspondiente.

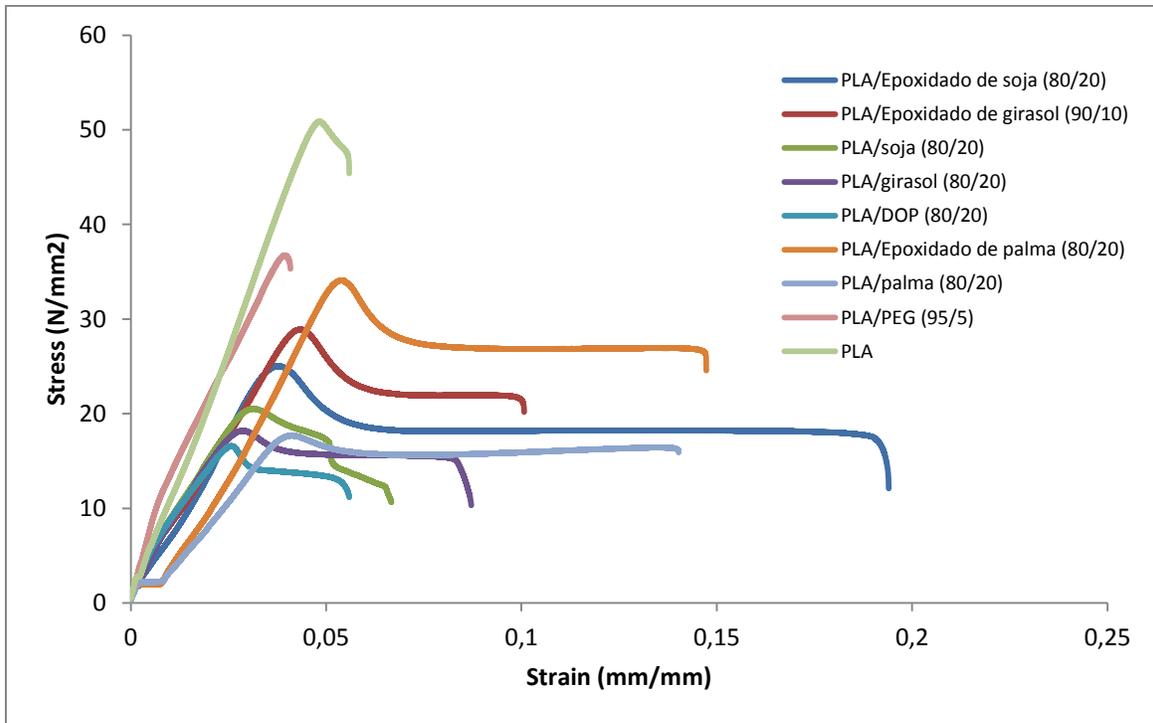
## RESULTADOS

La Tabla 3 muestra para cada plastificante, aquellas relaciones polímero/plastificante que lograron disminuir en mayor medida el módulo de elasticidad. Como se puede ver el mejor rendimiento lo obtienen conjuntamente el aceite de girasol sin epoxidar y el aceite de palma sin epoxidar, reduciendo el módulo del PLA sin plastificar aproximadamente en un 40%, ambos con una relación 80/20. Los aceites de girasol y palma epoxidados obtienen resultados similares al de soja sin epoxidar y al DOP, con reducciones cercanas al 30%. La eficiencia del aceite de soja epoxidado en cuanto a la reducción del módulo de elasticidad no fue significativa respecto de los demás aceites, obteniendo una reducción de apenas 22.6% en promedio.

Nombre Mezclas	Relación Polímero/Plast. (%)	Módulo de elasticidad		Deformación en la rup.	
		N/mm2	Desv. Est.	5% sens.	Desv. Est.
PLA / Soja Epox.	80/20	733,398	61,5347	22,3379	6,67202
PLA / Girasol Epox.	90/10	667,816	61,0004	13,377	7,9819
PLA / Palma Epox.	80/20	696,552	71,2674	13,3621	5,94537
PLA / Girasol	80/20	561,665	31,8983	8,89109	1,73808
PLA / Soja	80/20	646,911	100,885	10,7919	6,7506
PLA / Palma	80/20	561,852	35,8478	14,592	5,86358
PLA / DOP	80/20	628,986	101,512	6,40162	-.-
PLA / PEG	95/5	1008,9	151,616	3,84874	0,61463
PLA	100/0	947,746	143,011	5,52728	0,51979
PE	100/0	141,77	2,65846	95,2262	10,9499

**Tabla 5** Módulo de elasticidad (Polímero/Plastificante).

Se muestra en la gráfica 4 la gráfica correspondiente a las mezclas presentadas en la tabla 5, donde se puede comparar fácilmente los resultados obtenidos.



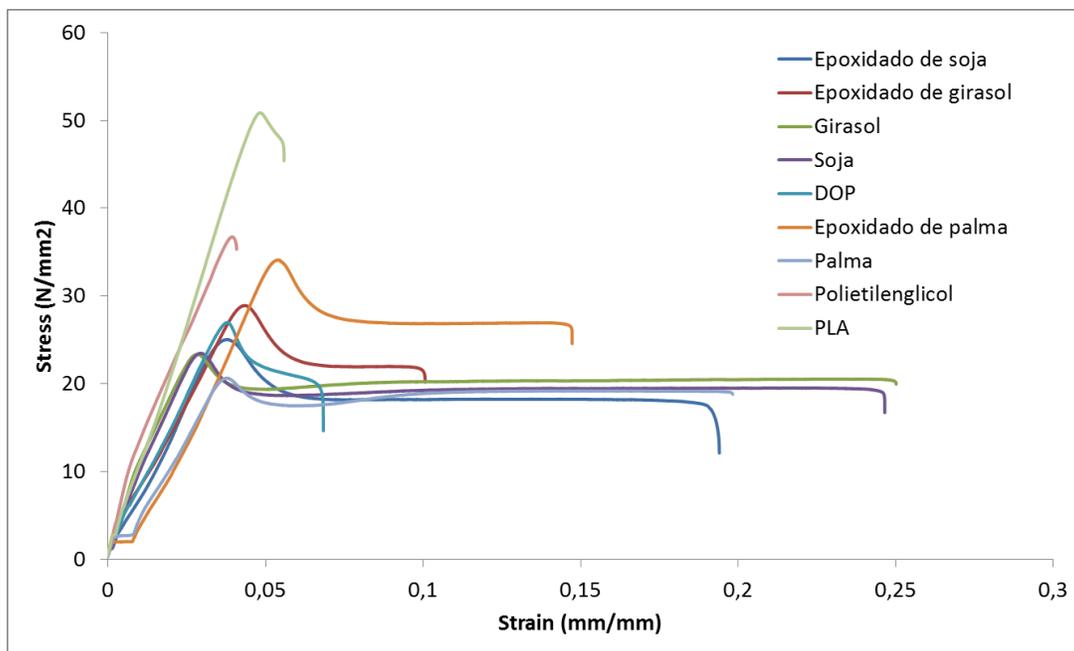
**Gráfica 4** Gráfica esfuerzo-deformación para las mayores reducciones del módulo de elasticidad

La Tabla 4 muestra para cada plastificante, las relaciones polímero/plastificante que lograron aumentar en mayor medida la deformación en la ruptura. En este caso el mejor resultado lo muestra el aceite de girasol sin plastificar, esta vez en una relación 90/10, consiguiendo una deformación promedio 5.88 veces mayor que la del PLA sin plastificar. Le siguen los aceites de soja epoxidado en una relación 80/20, el aceite de soja sin epoxidar en una relación 90/10 y el aceite de palma sin epoxidar en una relación 90/10, presentando una deformación 4 veces superior aproximadamente.

Nombre Mezclas	Relación Polímero/Plast. (%)	Deformación en la rup.		Módulo de elasticidad	
		5% sens.	Desv. Est.	N/mm2	Desv. Est.
PLA / Soja Epox.	80/20	22,3379	6,67202	733,398	61,5347
PLA / Girasol Epox.	90/10	13,377	7,9819	667,816	61,0004
PLA / Palma Epox.	80/20	13,3621	5,94537	696,552	71,2674
PLA / Girasol	90/10	32,5171	13,9222	772,933	100,967
PLA / Soja	90/10	21,573	7,19458	800,486	103,838
PLA / Palma	90/10	23,9547	10,7249	578,033	58,6063
PLA / DOP	90/10	7,88089	4,75093	695,228	16,6754
PLA / PEG	95/5	3,84874	0,61463	1008,9	151,616
PLA	100/0	5,52728	0,51979	947,746	143,011
PE	100/0	95,2262	10,9499	141,77	2,65846

**Tabla 6** Deformación en la ruptura (Polímero/Plastificante).

Se muestra en la siguiente gráfica las curvas esfuerzo-deformación correspondiente a las mezclas presentadas en la tabla 6, donde se puede comparar fácilmente los resultados obtenidos con respecto al aumento en la deformación en la ruptura.



**Gráfica 5** Gráfica esfuerzo-deformación para los mayores aumentos en la deformación en la ruptura

Como se puede ver en las dos tablas anteriores, para ningún parámetro de desempeño (módulo de elasticidad o deformación en la ruptura) aparecen aceites naturales en relaciones polímero/plastificante de 95/5; resultó ser una relación que no mostró buenos resultados y la excluye de las posibles alternativas para ampliar el rango de aplicaciones del PLA.

### Calorimetría Diferencial (DSC)

A continuación se muestran en las distintas tablas los resultados obtenidos en la prueba de calorimetría diferencial:

Muestra	PLA (100/0)
Temperatura de transición vítrea (°C)	51,29
Temperatura de cristalización (°C)	106,15
Temperatura de fusión 1 (°C)	149,98
Temperatura de fusión 2 (°C)	158,89

**Tabla 7** Prueba de DSC para PLA (100/0)

Muestra	PLA/DOP (90/10)
Temperatura de transición vítrea (°C)	45,94
Temperatura de cristalización (°C)	89,54
Temperatura de fusión 1 (°C)	-.-
Temperatura de fusión 2 (°C)	155,15

**Tabla 8** Prueba de DSC para PLA/DOP (90/10)

Muestra	PLA/GIRASOL (90/10)
Temperatura de transición vítrea (°C)	60,24

Temperatura de cristalización (°C)	109,58
Temperatura de fusión 1 (°C)	150,3
Temperatura de fusión 2 (°C)	158,82

**Tabla 9** Prueba de DSC para PLA/Girasol (90/10)

<b>Muestra</b>	<b>PLA/GIRASOL (80/20)</b>
Temperatura de transición vítrea (°C)	59,86
Temperatura de cristalización (°C)	115,56
Temperatura de fusión 1 (°C)	152,20
Temperatura de fusión 2 (°C)	158,65

**Tabla 10** Prueba de DSC para PLA/Girasol (80/20)

<b>Muestra</b>	<b>PLA/GIRASOL EPOX. (90/10)</b>
Temperatura de transición vítrea (°C)	58,81
Temperatura de cristalización (°C)	118,62
Temperatura de fusión 1 (°C)	-.-
Temperatura de fusión 2 (°C)	158,20

**Tabla 11** Prueba de DSC para PLA/Girasol epoxidado (90/10)

<b>Muestra</b>	<b>PLA/SOJA (90/10)</b>
Temperatura de transición vítrea (°C)	59,54
Temperatura de cristalización (°C)	115,13
Temperatura de fusión 1 (°C)	151,79
Temperatura de fusión 2 (°C)	158,16

**Tabla 12** Prueba de DSC para PLA/Soja (90/10)

<b>Muestra</b>	<b>PLA/SOJA (80/20)</b>
Temperatura de transición vítrea (°C)	59,46
Temperatura de cristalización (°C)	109,49
Temperatura de fusión 1 (°C)	150,14
Temperatura de fusión 2 (°C)	158,36

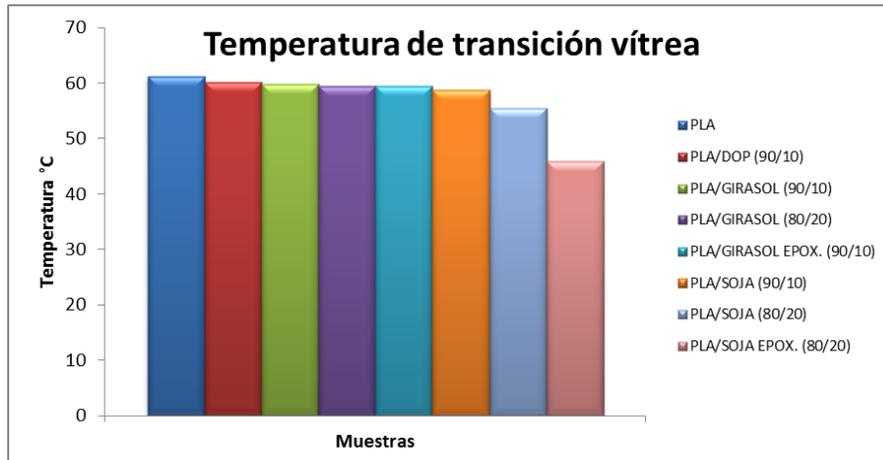
**Tabla 13** Prueba de DSC para PLA/Soja (80/20)

<b>Muestra</b>	<b>PLA/SOJA EPOX. (80/20)</b>
Temperatura de transición vítrea (°C)	55,40
Temperatura de cristalización (°C)	106,42
Temperatura de fusión 1 (°C)	147,94
Temperatura de fusión 2 (°C)	157,27

**Tabla 14** Prueba de DSC para PLA/Soja epoxidado (80/20)

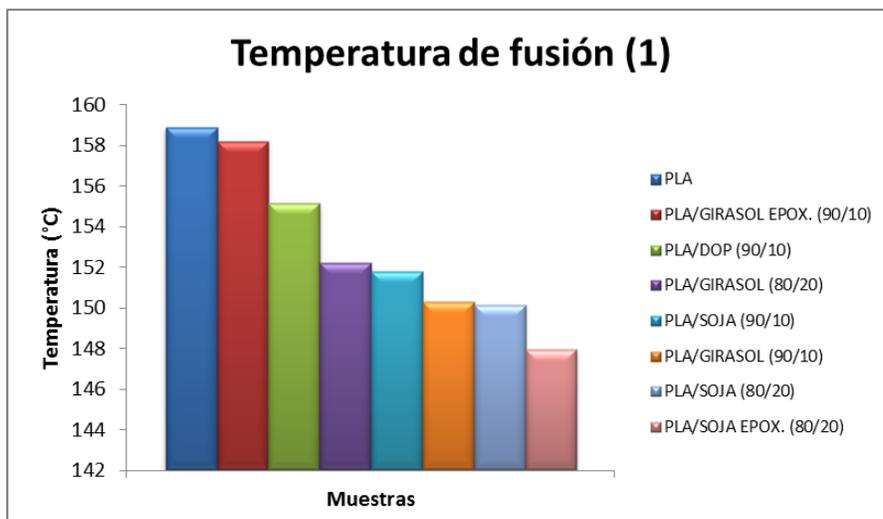
En la gráfica 6 se muestran las temperaturas de transición vítrea de las mezclas poliméricas probadas mediante DSC, siendo la de mayor valor el PLA sin plastificar y la de menor valor la mezcla entre PLA y el aceite de soja epoxidado en relación polímero/plastificante de 80/20, por lo demás las diferentes plastificaciones muestran valores muy similares a diferencia de la mezcla

PLA/Soja (80/20) que si bien no es la de menor valor, obtiene una diferencia notable en la gráfica respecto a los demás plastificantes.

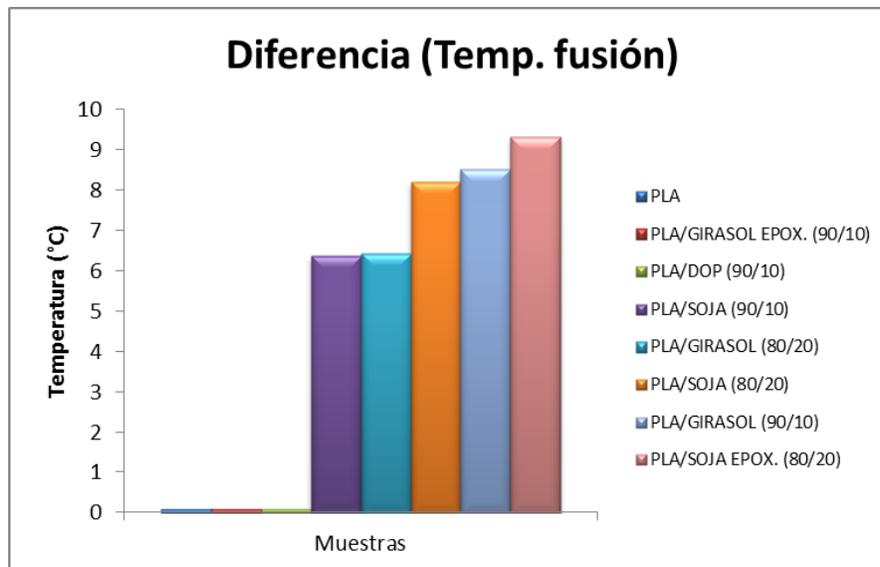


Gráfica 6 Temperatura de transición vítrea para diferentes mezclas

Es de notar que las diferentes mezclas poseen en su mayoría dos temperaturas de fusión que son la evidencia de que se están formando diferentes cristales en su estructura, por lo que hay unos que efectivamente incorporan los distintos plastificantes (temperatura de fusión 1) y otros que por el contrario no logran incorporarse (temperatura de fusión 2). En la gráfica 7 se muestran las distintas disminuciones en la temperatura de fusión (1) para los distintos aceites, mientras que la gráfica 8 muestra la diferencia entre ambos picos (fusión (2) – fusión (1)).



Gráfica 7 Temperatura de fusión (1)



**Gráfica 8** Diferencia entre las temperaturas de fusión

En el anexo se muestran las diferentes gráficas correspondientes al DSC, donde se muestra la base de las anteriores gráficas y de los posteriores análisis, evidenciando los diferentes comportamientos de los diferentes plastificantes y en especial, la aparición de los picos dobles en la zona de fusión debido a la formación de diferentes fases en el polímero.

### Migración

De acuerdo a los resultados encontrados en las pruebas de tensión y de DSC, se escogen las relaciones polímero/plastificante que arrojaron los mejores resultados para cada tipo de aceite, entendiendo por buen resultado aquel que disminuye en mayor medida la temperatura de transición vítrea, disminuye en mayor valor el módulo de elasticidad y aumenta la deformación en la ruptura.

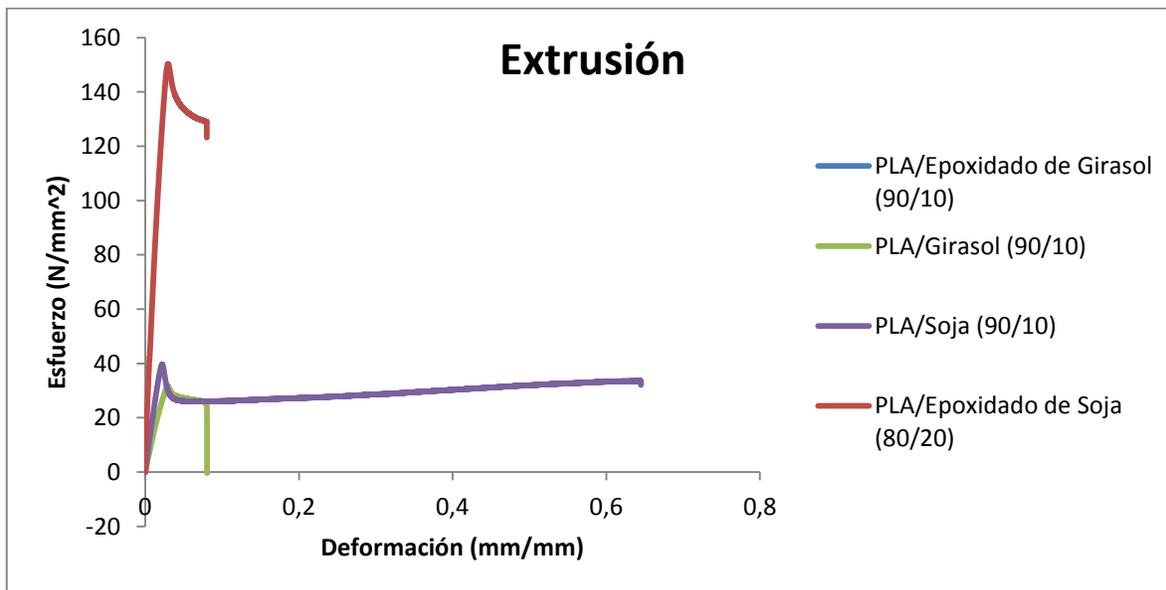
De tal manera, a continuación en la tabla 13 se muestran los diferentes resultados de la prueba de migración. Esta prueba es fundamental dado que un plastificante no sólo es considerado exitoso si logra modificar las propiedades del material, sino también porque logra mantenerse dentro de la mezcla, de tal manera que las propiedades modificadas se mantienen en el tiempo y permiten que el producto manufacturado cumpla en realidad con su tiempo de vida. La prueba resultó más favorable para los aceites epoxidados que para los no epoxidados, pues la migración de los epoxidados es aproximadamente diez veces menor, mostrando que en el tiempo la consistencia de la mezcla y la permanencia del efecto plastificante es más relevante en estos.

Aceite	Relación	Inicio	Fin	Diferencia
	Polímero/plastificante	(g)	(g)	(g)
Soja	90/10	49,8305	49,7965	0,034
Epoxidado de Soja	80/20	50,6131	50,6118	0,0013
Girasol	90/10	48,3756	48,3431	0,0325
Epoxidado de girasol	90/10	56,5763	56,5735	0,0028

**Tabla 15** Resultados de prueba de migración.

### Extrusión e Inyección

Al realizar las pruebas en algunas mezclas sí hubo una incorporación del plastificante, especialmente en las películas extruidas como se muestra en la gráfica esfuerzo-deformación de láminas extruidas, donde se observa que el producto extruido con aceite de soja logró más de 6 veces la deformación del aceite epoxidado de soja, el aceite epoxidado de girasol y el aceite de girasol. Sin embargo estadísticamente no es posible demostrar la validez de los resultados pues las configuraciones de las máquinas (especialmente por la geometría de las mismas) no son las adecuadas para llevar a cabo los ensayos, de tal manera que se recomienda en trabajos posteriores verificar estos resultados.



**Gráfica 9** Esfuerzo-Deformación de láminas extruidas

## CONCLUSIONES

En cuanto a propiedades mecánicas, las plastificaciones con aceites sin epoxidar obtienen mejor respuesta respecto a un bajo módulo de elasticidad y una alta deformación en la ruptura que los aceites epoxidados. El aceite de girasol en ambos criterios (bajo módulo de elasticidad y alta deformación en la ruptura) tiene los mejores desempeños, mostrando que evidentemente hubo una plastificación de tipo primario modificando notablemente las propiedades del material sin plastificar. El módulo más bajo se obtiene en relación polímero/plastificante de 80/20, mientras que la mayor deformación en la ruptura la obtiene en una relación 90/10, lo que permite pensar que existe un punto entre estas dos proporciones donde se combinen tanto módulo como deformación para obtener un producto que sea balanceado en ambas características, siendo este un punto óptimo entre ambas relaciones.

Es de resaltar el desempeño del aceite de palma sin epoxidar; respecto al módulo de elasticidad tuvo el mejor rendimiento junto al aceite de girasol sin epoxidar mientras que sobre la deformación en la ruptura obtuvo el segundo mejor resultado junto a los aceites de soja (epoxidados y sin epoxidar), obteniendo el primer resultado en una relación 80/20 y la segunda en 90/10, aplicando el mismo resultado del aceite de girasol; siendo factible buscar una proporción óptima entre ambas relaciones buscando un mejor desempeño combinando ambas características como en el caso anterior.

De acuerdo a la prueba de migración realizada, se evidencia que las cadenas del aceite sin epoxidar no logran afirmarse dentro del polímero, dando lugar a migraciones de un orden de magnitud mayor que en el caso de los aceites epoxidados. Los cuales debido a la presencia de los grupos oxiranos, presentan mayor afinidad química con los grupos hidroxilos terminales del PLA, formando posiblemente puentes de hidrógeno que impiden más efectivamente la migración.

Dado lo anterior, se puede concluir que entre estos aceites la mejor opción en cuanto a modificación de propiedades y aplicabilidad en productos finales se encuentra por el lado de los aceites epoxidados, fundamentalmente por un tema de migración como se explicó anteriormente en los métodos. Hay que tener en cuenta que efectivamente los grupos oxiranos afectan las propiedades del material, pues a mayor porcentaje de este, se logran deformaciones en la ruptura mayores, mientras un menor porcentaje contribuye a disminuir el módulo de elasticidad, como sucedió con los epoxidados de soja y girasol, cada uno con un porcentaje de oxiranos (COO) de 6.5% y 3.26% respectivamente. Entre ambos existe una leve ventaja hacia el aceite epoxidado de soja en una relación 80/20 sobre el aceite epoxidado de girasol en una relación 90/10 (las que presentaron mejor desempeño), pues si bien el aceite de soja logró una mayor deformación en la ruptura y el aceite de girasol un menor módulo, el primer aceite térmicamente obtiene una menor temperatura de transición vítrea, lo que favorece evidentemente a este último. De todas formas habría necesidad de hallar la relación polímero/plastificante óptima para ambos y comparar estos óptimos para dar una solución definitiva entre cuál de los dos ofrece mejores alternativas de plastificación.

Es importante considerar que si bien se mejoran las propiedades del PLA sin plastificar utilizando los diferentes aceites, el nivel de desempeño no es lo suficientemente significativo por el momento para reemplazar al PE por ejemplo, como se se ve en las tablas de módulo de elasticidad y deformación en la ruptura, por lo que la presente es una aproximación a una serie de mejoras que deben darse para que el polímero sea comercialmente viable.

Debido a tiempos de ejecución de la investigación y presupuesto para pruebas de DSC (las pruebas fueron realizadas en la Universidad Nacional de Colombia), no se tienen resultados para los aceites de palma, lo que a la luz de los resultados en la prueba de tensión genera los suficientes interrogantes como para complementar esta investigación con un análisis de calorimetría diferencial de estos aceites.

En cuanto al procesamiento, se evidenció saturación de los aceites dentro de la matriz plástica, aún en concentraciones bajas, i.e. 10%. En el proceso de extrusión la incorporación fue mejor que en inyección como se puede observar en la gráfica 9, esto debido a las características intrínsecas del proceso: en extrusión se tienen mayores tasas de deformación, mayor longitud y geometrías de tornillo que afectan directamente la mezcla entre el plastificante y el polímero. De todas formas se recomienda realizar una investigación más profunda para determinar niveles máximos de saturación en cada uno de los procesos desarrollados.

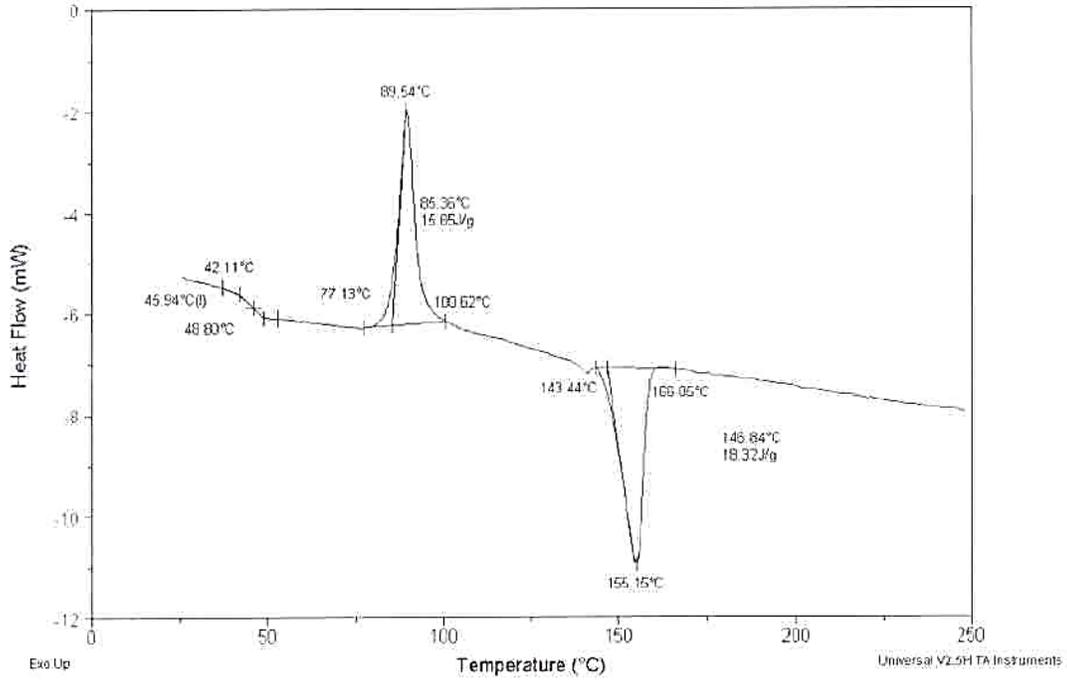
## BIBLIOGRAFÍA

- Al-Mulla, E. A., Yunus, W. M., Ibrahim, N. A., & Rahman, M. Z. (2010). Properties of epoxidized palm oil plasticized poly(lactic acid). *Journal of Materials Science*.
- Atek, D., Belhaneche-Bensemra, N., & Turki, M. (2010). *Migration of epoxidized sunflower oil and dioctyl phtalate from rigid and plasticized poly(vinil chloride)*. International Journal of Polymeric Materials.
- Ballenilla, F. (2005). *La sostenibilidad desde la perspectiva del agotamiento de los combustibles fósiles, un problema socio-ambiental relevante*. Alicante.
- Barry, F. (1995). *Economía ambiental: una introducción*. McGraw Hill.
- Bashar Mudhaffar, A., & Jumat, S. (2010). Epoxidation of vegetable oils and fatty acids: Catalysts, Methods and Advantages. *Journal of applied science*, 10(15), 1545-1553.
- Bayer CropScience. (2012). *Soya (Glicerine max)*. Recuperado el 12 de marzo de 2012, de <http://www.bayercropscience.cl/soluciones/fichacultivo.asp?id=131>
- Beltrán Osuna, Á. A., & Boyacá Mendivelso, L. A. (2010). Modelo cinético de dos fases para la epoxidacion de aceite de soya. *Ingeniería e investigación*, 30(2), 188-196.
- Bockisch, M. (1998). *Fats and oils handbook*. AOCS Press.
- Darby, J. R., & Sears, J. K. (1969). Plasticizers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 10, 228-306.
- European bioplastics. (Septiembre de 2011). *European bioplastics*. Recuperado el 6 de Noviembre de 2012, de [http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2011/04/fs/Renewable\\_resources\\_eng.pdf](http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2011/04/fs/Renewable_resources_eng.pdf)
- FEDEPALMA. (2012). *Balance económico del sector palmero colombiano en el tercer trimestre de 2010*. Recuperado el 2012 de marzo de 2012, de [http://www.fedepalma.org/documen/2011/Bol\\_eco\\_3trim2010.pdf](http://www.fedepalma.org/documen/2011/Bol_eco_3trim2010.pdf)
- FEDEPALMA. (2012). *La palma de aceite*. Recuperado el 12 de marzo de 2012, de <http://www.fedepalma.org/palma.htm>
- Herzog, A. V., Lipman, T. E., & Kammen, D. M. (s.f.). *Renewable energy sources*. Berkeley, California: Encyclopedia of Life Support Systems.
- Hubbert, K. (1956). *Nuclear energy and the fossil fuels*. Shell Development Company, Exploration and production research division. Houston, Texas: American Petroleum Institute.
- IDES PLASTICS. (4 de 3 de 2013). *Polyethylene (PE) Plastic*. Obtenido de <http://plastics.ides.com/generics/27/polyethylene-pe>

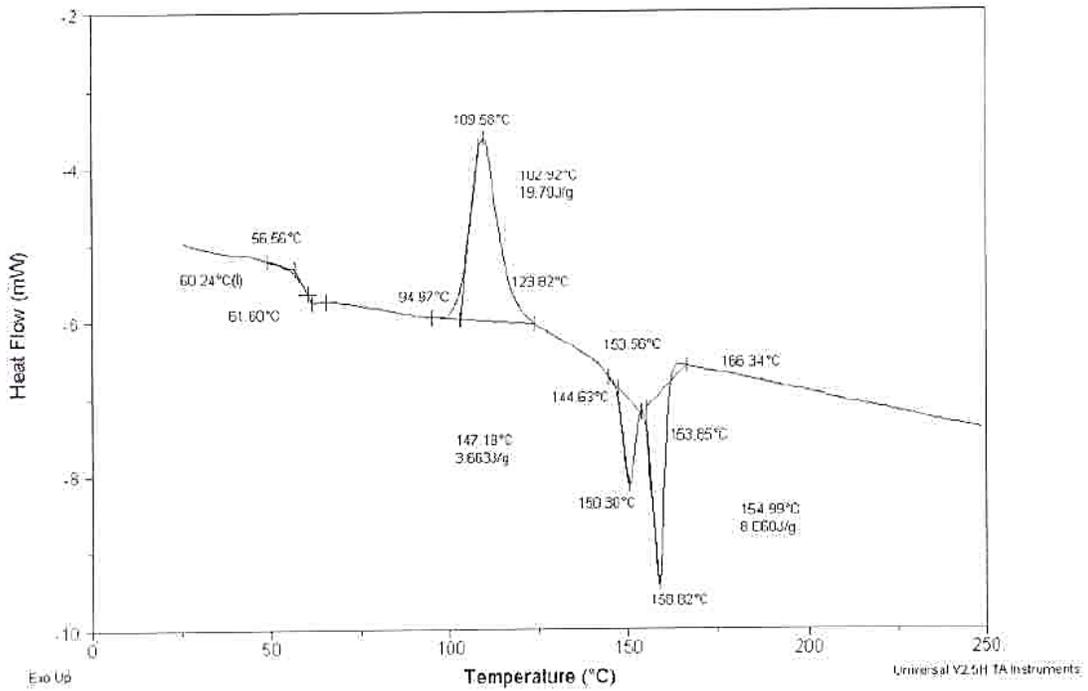
- Liu, Z., & Erhan, S. Z. (2010). Ring-opening polymerization of epoxidized soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*.
- Ljungberg, N., & Wesslén, B. (2002). The effects of plasticizers on the Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Poly(Lactic Acid). *Department of Science and Engineering, Lund Institute of Technology*, 1227-1234.
- Marcos, F. V. (2005). La contaminación ambiental como factor determinante de la salud. *Revista Española de Salud Pública*, 79(2), 117-127.
- Martin, O., & Avérous, L. (2001). Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Elsevier*, 42, 6209-6219.
- Meyer, P.-p., Techaphattana, N., Manundawee, S., Sangkeaw, S., Junlakan, W., & Tongurai, C. (2008). Epoxidation of Soybean Oil and Jatropha Oil. *Thammasat International Journal of Science and Technology*, 13, 1-5.
- Pilla, S. (2011). *Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications*. John Wiley & Sons Inc.
- Pilla, S. (2011). *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*. Wiley.
- Pillin, I., Montrelay, N., & Grohens, Y. (2006). Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor? *Polymer (elsevier)*, 47, 4676-4682.
- Santamarta, J. (2004). Las energías renovables son el futuro. *World Watch*, 22, 34-40.
- Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., & Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology advances (elsevier)*, 26, 246-265.
- Shen, L., Haufe, J., & Patel, M. K. (2009). *Product overview and market projection of emerging bio-based plastics*. Utrecht (Holanda): Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation Utrecht University.
- Siddique, R. (2008). *Waste Materials and By-Products in Concrete*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Siebert-Raths, A., & Enders, H. J. (2011). *Engineering Biopolymers - Markets, Manufacturing, Properties and Applications*. Hanser Publishers.
- Sigma-Aldrich Co. LLC. (2012). *Diocetyl phthalate*. Recuperado el 14 de noviembre de 2012, de <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/d201154?lang=en&region=CO>
- Sigma-Aldrich Co. LLC. (2012). *Poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)*. Recuperado el 14 de noviembre de 2012, de <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=20204110>

- Tongyin, Y., Haishan, B., Jiacon, H., Wei, Z., & Qiaoying, G. (s.f.). The double melting peaks of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Communications*, 83-91.
- Voustek, P. M. (1994). Beyond Global Warming: Ecology and Global Change. *Ecological Society of America*, 1861-1876.
- Xu, Y. Q., & Qu, J. P. (2008). Mechanical and rheological properties of epoxidized soybean oil plasticized poly(lactic acid). *Wiley InterScience*.

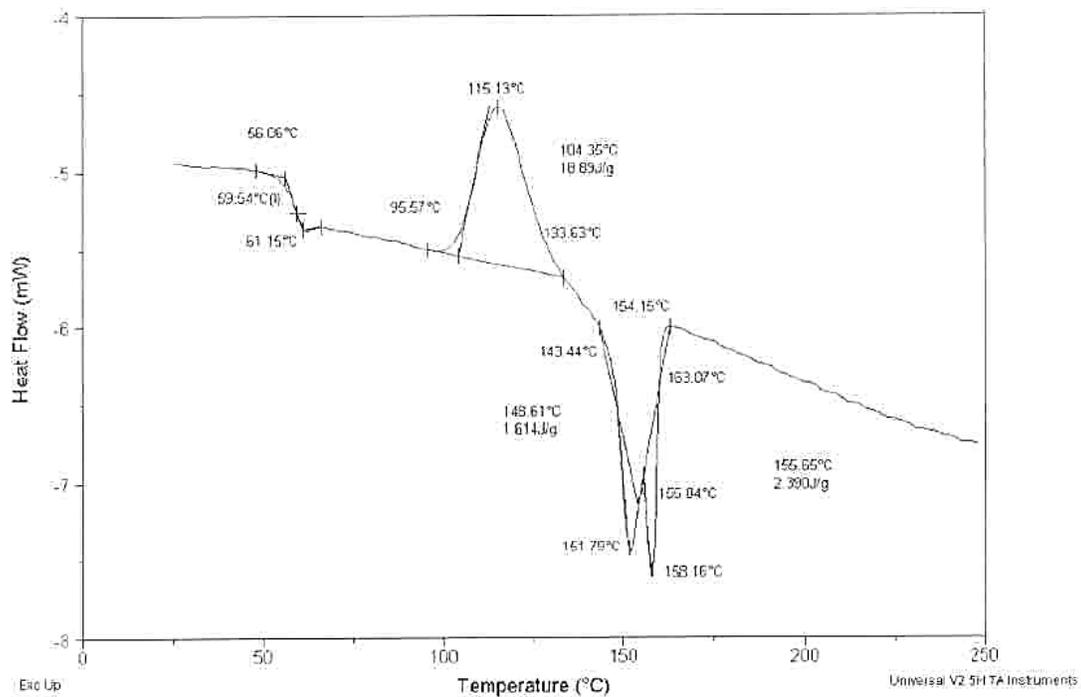
## ANEXO. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL (DSC)



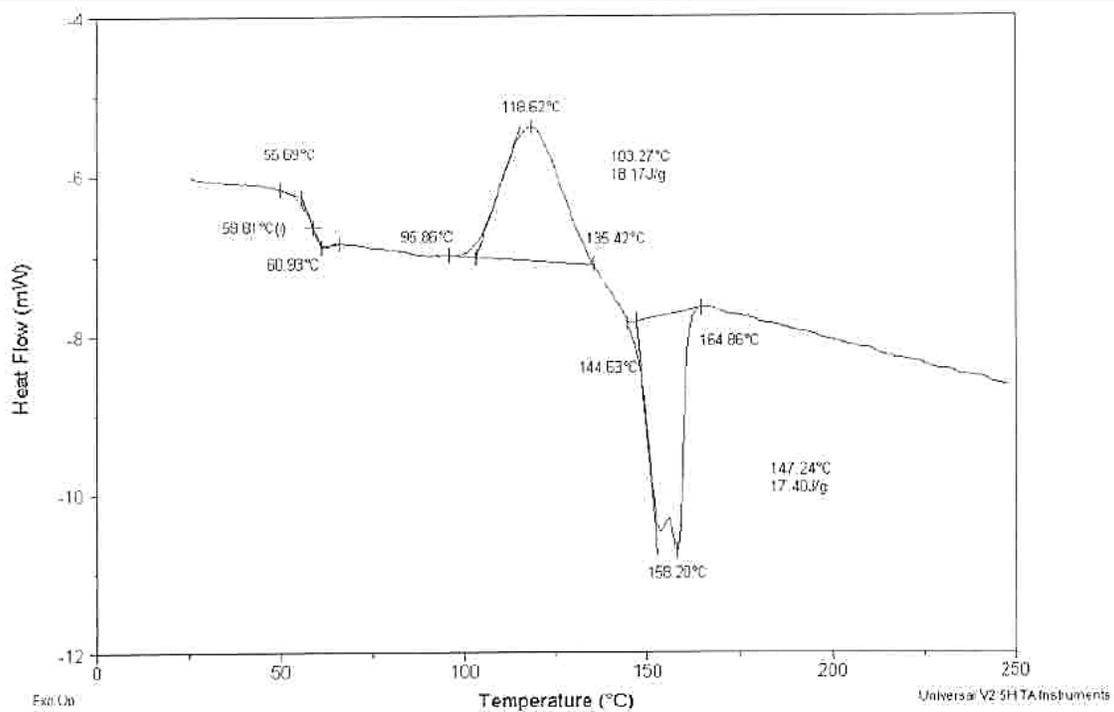
**Gráfica 10 DSC para DOP2**



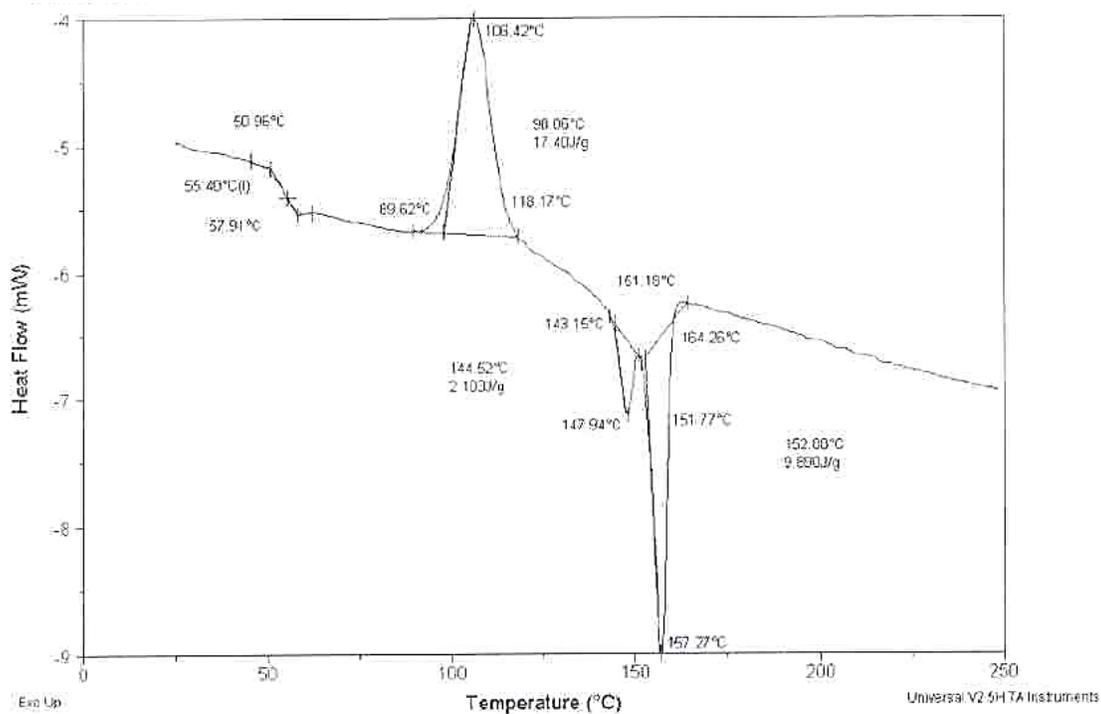
**Gráfica 11 DSC para G2**



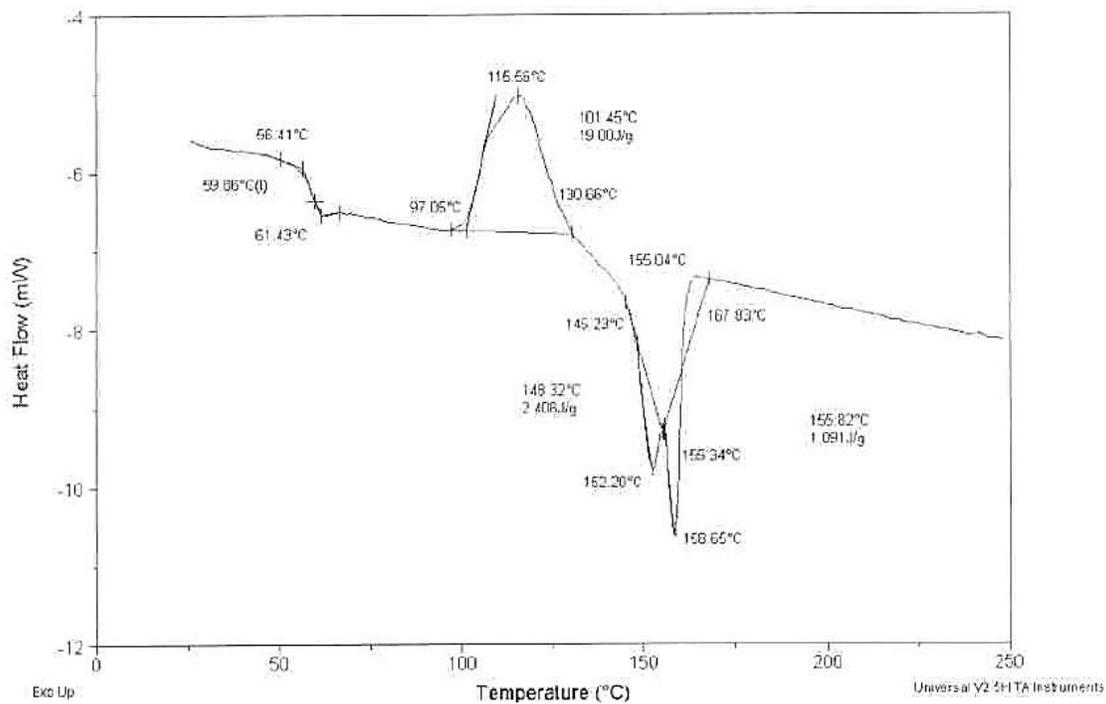
Gráfica 12 DSC para S2



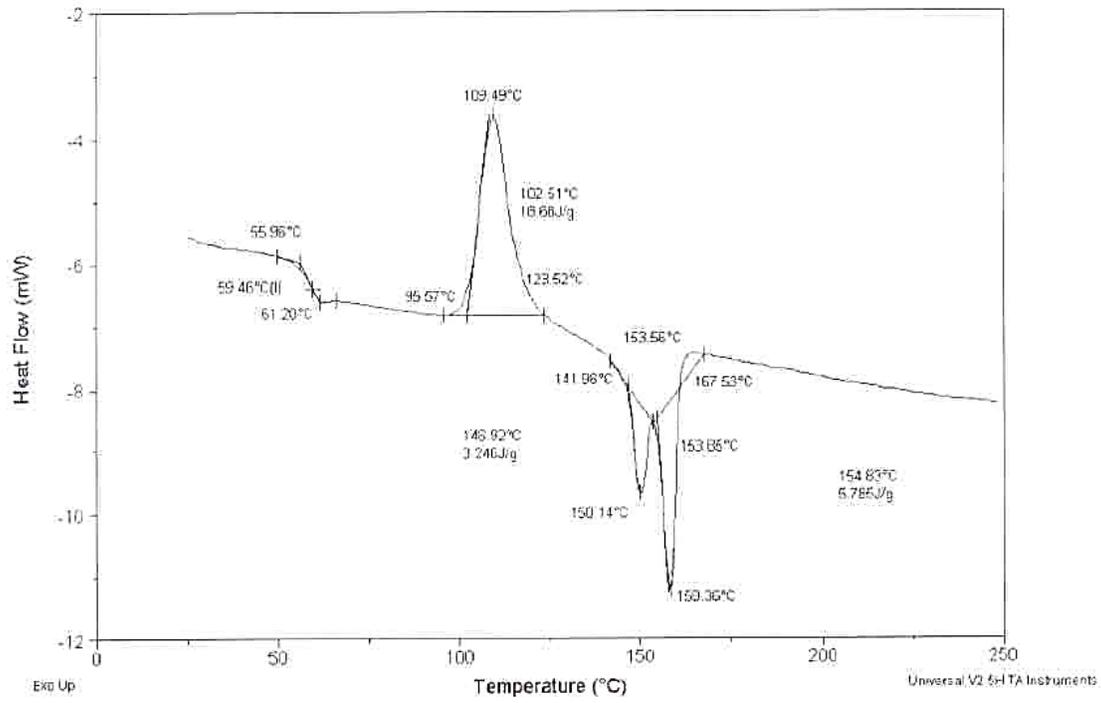
Gráfica 13 DSC para EG2



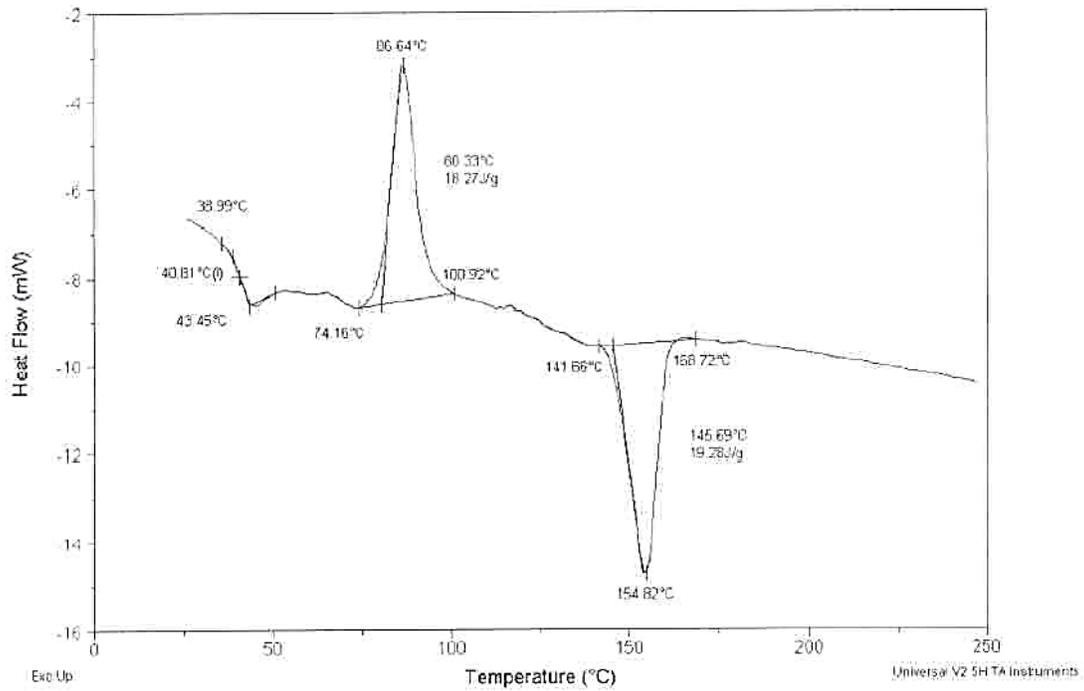
Gráfica 14 DSC para ES3



Gráfica 15 DSC para G3



Gráfica 16 DSC para S3



Gráfica 17 DSC para DOP2