



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Evaluación del uso de aditivos de origen natural sobre la propiedades del ácido poliláctico (PLA) para su uso como empaque de alimentos

José David Cortés Manrique

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias Agrarias

Bogotá, Colombia

2016

Evaluación del uso de aditivos de origen natural sobre la propiedades del ácido poliláctico (PLA) para su uso como empaque de alimentos

José David Cortés Manrique

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencia y Tecnología de Alimentos.

Director:

Cristian Ochoa Puentes, MSc, Dr. rer nat.

Codirector:

José Gregorio Carriazo, MSc. Dr.

Grupo de Investigación:

Macromoléculas

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias Agrarias

Bogotá, Colombia

2016

El fin de todo el discurso oído es éste: Teme a Dios, y guarda sus mandamientos, porque esto es el todo del hombre.

Eclesiastés 12:13

Agradecimientos

Quiero agradecer a Dios por ser mi Padre, mi amigo y confidente durante toda la maestría. También quiero agradecer a mis padres por su constante apoyo, amor y ánimo a lo largo de todo este proceso.

Quiero agradecer a los profesores Cristian Ochoa Puentes y José Gregorio Carriazo por aceptar ser mi director y codirector en este proyecto. Fue grato discutir en varias oportunidades los objetivos, planificación y resultados de la investigación. Al profesor César Sierra quiero agradecer por invitarme a ser parte de su grupo de investigación.

Quiero agradecer a la fundación para la Promoción de la Investigación y la Tecnología (FPIT) del Banco de la República por financiar este proyecto.

Agradezco a la Universidad Nacional de Colombia por apoyarme económicamente a través de la convocatoria "Apoyo a estudiantes de posgrado".

Agradezco al Laboratorio de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Nacional por permitirme usar las instalaciones y equipos solicitados. En especial a los laboratoristas: Alexander, Ricardo, Édgar y Silvia por estar prestos a colaborar en todo cuanto pudieron.

Agradezco a los integrantes del grupo de Macromoléculas quienes siguieron mi trabajo en seminarios y reuniones de grupo. También a los integrantes del grupo de Estado Solido y Catálisis (ESCA) Juan Alberto Torres, Jaziel, Virginia y Julieth con quienes compartimos gratos momentos. A mis amigos de maestría Andrés Martínez y Rafa Gonzales.

Resumen

En este trabajo se evaluó el efecto de dos aditivos de origen natural (caolinita y cascarilla de arroz) sobre propiedades mecánicas, térmicas y de permeabilidad del ácido poliláctico. La caolinita fue transformada por adsorción de los ácidos grasos palmítico y laúrico. Los aditivos se caracterizaron por fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) y espectroscopia infrarroja. Para la evaluación del efecto de los aditivos sobre el ácido poliláctico se usó un diseño experimental de dos factores: tipo de aditivo y concentración del aditivo. El factor concentración se trabajó a dos niveles: 1% y 5%. La evaluación de la permeabilidad al vapor de agua de los materiales compuestos permitió establecer que la inclusión de caolinita en sus dos concentraciones así como la caolinita tratada con ácido palmítico al 5% causó la disminución en el coeficiente de permeabilidad al vapor de agua con respecto al material control. La evaluación de la permeabilidad a oxígeno permitió establecer una disminución significativa del coeficiente de permeabilidad con la adición de cascarilla de arroz al 5%. El análisis de tensión de los materiales permitió establecer un aumento del módulo elástico de los materiales cuando se adicionó al 5% caolinita adsorbida con ácidos grasos. Por el contrario, la adición de cascarilla de arroz produjo un aumento de la permeabilidad y una disminución del esfuerzo máximo y de la ductilidad del material. La estabilidad térmica de los materiales compuestos aumentó en todos los casos. La evaluación de banano liofilizado dentro de bolsas de ácido poliláctico y bolsas de material compuesto por caolinita adsorbida con ácido palmítico y PLA mostró que no hubo diferencia entre las respuestas de color, actividad de agua y porcentaje de humedad de los dos materiales. Sin embargo si lo hubo entre los tratamientos con bolsa y el control sin bolsa.

Palabras clave: material compuesto, permeabilidad, propiedades térmicas, propiedades mecánicas, banano liofilizado

Abstract

In this research thesis it was evaluated the effect of two additives of natural origin (kaolinite and rice husks) on mechanical, thermal and permeability properties of polylactic acid. Kaolinite was transformed by adsorption of lauric and palmitic fatty acids. The additives were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive analysis of X-ray (EDX) and infrared spectroscopy. It was planned and executed an experimental design of two factors: type of additive and additive concentration. The concentration factor worked at two levels: 1% and 5%. The evaluation of the permeability to water vapor of composites established that the inclusion of kaolinite as well as the treated kaolinite with palmitic acid 5% caused the decrease in the coefficient of permeability to water vapor with respect to the control. The evaluation of oxygen permeability showed a significant decrease of the permeability coefficient with the addition of rice husk at 5%. The stress strain analysis of materials allowed to establish an increased elastic modulus of materials with addition of kaolinite fatty acid adsorbed at 5% inclusion. By contrast, the addition of rice husk resulted in increased permeability and decreased mechanical properties. Thermal stability of the composites increased in all cases. The evaluation of freeze-dried banana in bags of polylactic acid and bags made of composite material showed no difference between the responses to color, water activity and moisture content of the fruit in the package. However there was difference between treatments with and without bag.

Keywords: composite, permeability, thermal properties, mechanical properties, freeze dried banana.

Contenido

Pág.

Resumen	IX
Lista de figuras	XIV
Lista de tablas	XVI
Lista de Símbolos y abreviaturas	XVII
Introducción	1
1. Estado del arte.....	3
1.1 Ácido poliláctico (PLA)..... Generalidades.....	3
1.1.2 Permeabilidad a gases.....	5
1.1.3 PLA como material de empaque.....	8
1.2 Arcillas y fibras naturales.....	11
1.2.1 Arcillas usadas en la elaboración de materiales compuestos.....	11
1.2.2 Fibras naturales como refuerzos en matrices poliméricas.....	14
1.2.3 Materiales compuestos y el cambio en la permeabilidad.....	15
1.3 Permeabilidad a gases.....	18
1.3.1 Modificación de la permeabilidad a los gases.....	18
1.3.1.1 Recubrimiento delgado.....	19
1.3.1.2 Mezclas poliméricas.....	21
1.3.1.3 Nanocompuestos.....	22
2. Aditivos: Caolinita y cascarilla de arroz.....	33
2.1.1 Materiales	32
2.1.2 Fluorescencia rayos X caolinita	32
2.1.3 Difracción rayos X caolinita	34
2.1.4 Espectroscopia infrarroja caolinita	35
2.1.5 Microscopia electrónica de barrido caolinita	36

2.2	Modificación caolinita	37
2.2.1	Adsorción ácido grasos	37
2.3	Caracterización cascarilla de arroz	40
2.3.1	Materiales	40
2.3.2	Espectroscopia infrarroja cascarilla	40
2.3.3	Microscopia electrónica de barrido cascarilla	41
2.3.4	Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) cascarilla	42
2.3.5	Termogravimetría (TGA) cascarilla.....	43
3.	Elaboración y caracterización de materiales compuestos	45
3.1	Elaboración de materiales compuestos y formación de láminas.....	45
3.2	Microscopía óptica de transmisión de los materiales compuestos.....	47
3.3	Difracción de rayos X (DRX) de los materiales compuestos.....	50
3.4	Termogravimetría de los materiales compuestos.....	53
3.5	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los materiales compuestos..	54
3.6	Permeabilidad de los materiales compuestos.....	57
3.6.1	Determinación de la permeabilidad a vapor de agua.....	57
3.6.2	Determinación de la permeabilidad a oxígeno.....	58
3.7	Ensayos de tensión de los materiales compuestos.....	60
4.	Evaluación de banano liofilizado en bolsas de PLA y PLA compuesto.....	61
4.1	Liofilización del banano.....	62
4.2	Banano liofilizado y sus tratamientos.....	63
4.3	Determinación del porcentaje de humedad.....	65
4.4	Determinación de la actividad de agua.....	66
4.5	Determinación del color.....	67
5.	Conclusiones y recomendaciones	71
5.1	Conclusiones	71
5.2	Recomendaciones.....	71
6.	Bibliografía.....	72

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1. Esquema de síntesis del ácido poliláctico a partir del lactida	4
Figura 1-2 Producción anual de bioplásticos	9
Figura 1-3. Estrategias para disminuir la permeabilidad a gases.....	19
Figura 1-4. Esquema del proceso para cubrir películas de PLA con arcilla,.....	21
Figura 1-5. Representación de partículas con dimensiones nanométricas (tomado de Majeed 2013)	23
Figura 1-6. Difusión relativa en compuestos con aditivos de diferente geometría	24
Figura 1-7. Representación esquemática del camino tortuoso de una especie difusiva ..	25
Figura 1-8. Cambio en la permeabilidad para compuestos con diferentes relaciones de aspecto.....	26
Figura 1-9. Cambio en la permeabilidad a gases de un compuesto según orientación de la arcilla en la matriz (tomado de (Bharadwaj 2001))	28
Figura 1-10. Dependencia de la permeabilidad con respecto al grado de delaminación de la arcilla (tomado de (Bharadwaj 2001))	29
Figura 1-11. Representación de las diferentes formas de agregación de las arcillas en la matriz polimérica (tomado de (Raquez et al. 2013)).....	30
Figura 2-1. Difractograma Caomin C08.	34
Figura 2-2. . Espectro infrarrojo Caomin C08	35
Figura 2-3. Microscopia SEM Caomin C08.....	36
Figura 2-4. Espectro infrarrojo caolinita adsorbida con ácidos grasos.....	38
Figura 2-5. Difractograma caolinita adsorbida con ácidos grasos.....	39
Figura 2-6 Apariencia de la cascarilla de arroz procesada.....	40
Figura 2-7. Espectro infrarrojo cascarilla de arroz	41
Figura 2-8. Microscopia SEM cascarilla de arroz.	42
Figura 2-9. . EDS cascarilla de arroz.	43
Figura 2-10. Análisis termogravimétrico de la cascarilla de arroz.	44
Figura 3-1. Montaje para obtener probetas del material compuesto.....	47
Figura 3-2. Equipo para producir las probetas por termocompresión	48
Figura 3-3 Micrografías ópticas de los materiales compuestos.	49
Figura 3-4 . Difractograma del ácido poliláctico (PLA), caolinita (CAO), y los materiales compuestos PLA-caolinita (PLAK1 y PLAK5).....	52
Figura 3-5. Difractograma material compuesto PLA y caolinita adsorbida con ácidos grasos.....	53

Figura 3-6. Difractogramas del ácido poliláctico (PLA), cascarilla de arroz (CA) y el material compuesto ácido poliláctico-cascarilla de arroz 5% (PLACA5).....	54
Figura 3-7. TGA materiales compuestos.....	55
Figura 3-8. DSC de los materiales compuestos.....	56
Figura 4-1 Selladora para bolsas plásticas	64
Figura 4-2 Porcentaje de humedad de los tratamientos a diferentes días.....	65
Figura 4-3 Actividad de de agua de los tratamientos a diferentes días	67
Figura 4-4 Cambio en el croma para los tratamientos a lo largo del tiempo.....	69

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1-1 Propiedades físicas del PLA	4
Tabla 1-2. Propiedades del PLA de acuerdo a su procesamiento.	5
Tabla 1-3. Permeabilidad a oxígeno para algunos polímeros.	5
Tabla 1-4. Permeabilidad al vapor de agua para algunos polímeros.	6
Tabla 1-5. Permeabilidad a vapor de agua para diferentes biopolímeros.....	7
Tabla 1-6 Propiedades de tensión PLA y plásticos comerciales	10
Tabla 1-7. Representación de estructuras 1:1 y 2:1 de arcillas	11
Tabla 1-8. Principales grupos de clasificación de arcillas laminares (Uddin 2008)	12
Tabla 1-9. Propiedades para algunas arcillas laminares (Raquez et al. 2013).....	14
Tabla 1-10. Permeabilidad de oxígeno para diferentes compuesto de PLA y arcillas.....	16
Tabla 1-11. Permeabilidad a vapor de agua de compuestos de PLA+arcilla	17
Tabla 1-12. Propiedades mecánicas de compuesto PLA+Arcilla.....	17
Tabla 1-13. Permeabilidad a oxígeno para película de PLA cubierta.	20
Tabla 2-1. Composición elemental Caomin C08 FRX	33
Tabla 2-2. Adsorción específica de los ácidos grasos sobre la caolinita	37
Tabla 3-1. Temperaturas y entalpías de los materiales compuestos.	57
Tabla 3-2 Temperaturas de transición de fases y % cristalización de PLA	57
Tabla 3-3. Coeficientes de permeabilidad a vapor de agua compuestos	58
Tabla 3-4. Coeficientes de permeabilidad a oxígeno materiales compuestos	60
Tabla 3-5. Propiedades mecánicas de tensión de los materiales compuestos.	61
Tabla 4-1 Porcentaje de humedad teorico y experimental en el banano	68

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
H_c	Entalpia de cristalización	$\frac{J}{g}$	
H_f	Entalpia de fusión	$\frac{J}{g}$	
P_p	Permeabilidad del polímero	$\frac{Kg\ m}{m^2\ s\ Pa}$	Ec. 1.1
S	Parámetro de ordenamiento	Sin unidad	Ec. 1.3

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
τ	Tortuosidad	Sin unidad	$1 + \frac{L}{2W} \phi_s$
ϕ_s	Fracción del aditivo en la matriz	Sin unidad	$\frac{Volumen\ aditivo}{Volumen\ matriz}$
χ	Fracción de cristalinidad	Sin unidad	$\left(\frac{H_f - H_c}{H_c^\circ} \right)$

Subíndices

Subíndice	Término
bm	Materia orgánica
DR	Dubinin-Radushkevich
E	Experimental

Superíndices

Superíndice	Término
n	Exponente, potencia

Abreviaturas

Abreviatura Término

<i>CA</i>	Cascarilla de arroz
<i>CIC</i>	Capacidad de intercambio catiónico
<i>DRX</i>	Difracción de rayos X
<i>DSC</i>	Calorimetría diferencial de barrido
<i>FRX</i>	Fluorescencia de rayos X
<i>K</i>	Caolinita
<i>PET</i>	Tereftalato de polietileno
<i>PHVB</i>	Polihidroxivalerato-cobutirato
<i>PLA</i>	Ácido poliláctico
<i>PLACA1</i>	Ácido poliláctico-cascarilla arroz 1%
<i>PLACA5</i>	Ácido poliláctico-cascarilla arroz 5%
<i>PLAK1</i>	Ácido poliláctico-caolinita 1%
<i>PLAK5</i>	Ácido poliláctico-caolinita 5%
<i>PLAKAP1</i>	Ácido poliláctico-caolinita-ácido palmítico 1%
<i>PLAKAP5</i>	Ácido poliláctico-caolinita-ácido palmítico 5%
<i>PLAKAL1</i>	Ácido poliláctico-caolinita-ácido láurico 1%
<i>PLAKAL5</i>	Ácido poliláctico-caolinita-ácido láurico 5%

Introducción

Los plásticos derivados del petróleo han reemplazado materiales tradicionales en el empaque de los alimentos como el vidrio, el metal y la cerámica. Esto se debe en parte a sus características sobresalientes como son su fuerza específica, ligereza, resistencia al agua y a los microorganismos, y su durabilidad (Majeed et al. 2013). La mayor participación por sectores del plástico en el mercado global pertenece a la industria de los empaques (Silvestre et al. 2011). Es por tanto este sector un blanco para la innovación y el desarrollo.

Sin embargo los plásticos derivados de la industria petroquímica presentan desventajas asociadas a su disposición como son: el daño a los ecosistemas, a las fuentes de aguas y sistemas de alcantarillados (Majeed et al. 2013). Además las reservas de petróleo al ser fuentes no renovables presentan una capacidad de producción limitada.

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero biodegradable bajo compostaje y sintetizado a partir de fuentes renovables, completando un ciclo benéfico para el medio ambiente. Se obtiene a partir de la polimerización del ácido láctico. Es un polímero transparente y termoplástico lo que permite que se pueda procesar como fibra o como película (Sánchez-Aldana et al. 2014). En la actualidad es el polímero biodegradable que más posibilidades de comercialización tiene.

A pesar de sus evidentes ventajas el PLA presenta desventajas como una resistencia mecánica pobre y una permeabilidad intermedia a gases como el oxígeno y el vapor de agua (Russo et al. 2014) lo que limita su aplicación en el área de los alimentos. Es por

este motivo que esta propuesta de investigación tiene por objeto evaluar el cambio en las propiedades de este polímero cuando se adiciona cascarilla de arroz y caolinita, para obtener un material compuesto que sea completamente biodegradable.

La evaluación de este material como empaque para alimentos se realiza elaborando bolsas de este material y colocando en su interior rodajas de banano liofilizado. El conjunto del empaque con el fruto liofilizado se coloca en un ambiente con temperatura y humedad relativa controlada para hacer seguimiento del color, actividad de agua, y porcentaje de humedad del alimento.

1. Estado del arte

1.1 Ácido poliláctico (PLA)

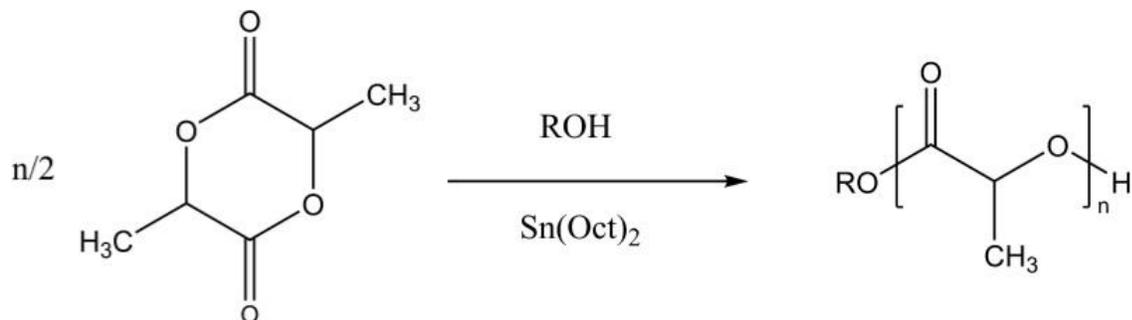
1.1.1 Generalidades

Los monómeros del polímero del ácido láctico tienen un carbono quiral por lo que se pueden encontrar dos estereoisómeros: el ácido L-láctico y el ácido D-láctico. En 1845 Pelouze fue el primero en intentar preparar el ácido poliláctico por condensación del ácido. Su método involucraba altas temperaturas, remoción continua de los subproductos y tiempos de reacción prolongados. El PLA resultante era de bajo peso molecular y su mayor desventaja fue la reversibilidad de la reacción (Raquez et al. 2013).

El PLA puede encontrarse de forma amorfa o cristalina dependiendo de su estereoquímica y de su historial térmico. El ácido L-poliláctico (PLLA) y el ácido D-poliláctico (PDLA) son polímeros semicristalinos mientras que la mezcla equimolar de los monómeros D y L en el ácido DL-poliláctico hacen de éste un polímero amorfo. EL PLA amorfo y de baja cristalinidad es un material transparente y con alto brillo, mientras que el PLA cristalino es un material opaco y de color blanco.

La polimerización de anillo abierto se prefiere industrialmente para producir PLA de alto peso molecular (Madhavan Nampoothiri et al. 2010). Es promovida por compuestos próticos (agua, alcoholes y aminas) que actúan como iniciadores de la reacción. Como catalizador de la reacción se usa el octoato de estaño. La reacción se lleva a cabo según se muestra en la siguiente ecuación:

Figura 1-1. Esquema de síntesis del ácido poliláctico a partir del lactida.



EL PLA puede ser transformado en diversas formas usando la disolución del polímero en solventes orgánicos, aunque de forma más corriente usando transformación por fusión. Algunos de los solventes que se usan en el procesamiento de PLA y otras características se muestran en la tabla 1-1.

Tabla 1-1 Propiedades físicas del PLA

Propiedad	PLA
Solubilidad	Cloroformo, diclorometano, N,N-dimetilacetamida, tetrahidrofurano, dioxano
Punto de fusión °C	170 - 190
Densidad (g/cm ³)	1.25

Rhim y Mohanty (Rhim et al. 2006) midieron la diferencia en algunas propiedades para el PLA según el tipo de procesamiento. En la tabla 1-2 se muestran la comparación para propiedades mecánicas y de barrera.

Tabla 1-2. Propiedades del PLA de acuerdo a su procesamiento (tomado de Rhim et al. 2006)

Película PLA	Esfuerzo máximo (MPa)	Módulo de Elasticidad MPa	Porcentaje de elongación máxima %	Permeabilidad Vapor de agua $\times 10^{-14}$ (Kg m/(m ² s Pa))
Termocomprimida	44.0 \pm 2.2	2170.6 \pm 18.8	3.0 \pm 0.1	2.61 \pm 0.07
Solvent-cast	16.6 \pm 1.0	927.1 \pm 59.1	203.4 \pm 20.8	4.66 \pm 0.25

Las diferencias en las propiedades se pueden atribuir al residuo que dejan los solventes en la película del PLA por el método de solvent casting. Este actúa como agente plastificante incrementando de manera dramática la elongación máxima a la fractura y duplicando la permeabilidad al vapor de agua. Así mismo se genera una disminución en el módulo de elasticidad y en la resistencia máxima a la fractura. Estas diferencias son determinantes cuando se desee comparar resultados con autores que han usado la misma matriz pero diferentes tipos de procesamientos.

1.1.2 Permeabilidad a gases

La permeabilidad a oxígeno de los polímeros que se usan en la industria es un parámetro importante para los empaques de alimentos. La tabla 3 muestra los coeficientes de permeabilidad de algunos de los polímeros usados comercialmente (Lange & Wyser 2003). Como se puede observar la permeabilidad a oxígeno del PLA presenta valores intermedios entre aquellos con permeabilidad alta (polietileno de baja densidad y el polipropileno) y aquellos con baja permeabilidad (PET y el cloruro de polivinilideno).

Tabla 1-3. Permeabilidad a oxígeno para algunos polímeros (tomado de Lee et al. 2008))

Coeficientes de permeabilidad a O ₂ del PLA y de algunos polímeros convencionales a 30° C	
Polímero	Permeabilidad O ₂ (10 ⁻¹⁸ kg m/(m ² s Pa))
Tereftalato de polietileno	0.333

Cloruro de polivinilideno	0.081
Ácido poliláctico	4.95
Polietileno de baja densidad	82.25
Polipropileno	34.54
Poliestireno	16.46

Así mismo la permeabilidad al vapor de agua es otro parámetro importante para los materiales que se usan en empaques y envases. En la tabla 1-4 se muestran los coeficientes de permeabilidad de los polímeros que se usan en el empaque de alimentos. Se encuentran sobre la tabla los de mayor barrera como el polipropileno y el cloruro de polivinilideno así como los de una baja barrera al vapor de agua como en el caso del PLA.

Tabla 1-4. Permeabilidad al vapor de agua para algunos polímeros (tomado de Lee et al. 2008)

Coeficientes de permeabilidad a H ₂ O del PLA y de algunos polímeros comerciales 23° C	
Polímero	Permeabilidad 10 ⁻¹⁴ (Kg*m)/(m ² *s*Pa)
Tereftalato de polietileno	0,2393
Polipropileno	0,0957
Polietileno	0,2507
Cloruro de polivinilideno	0,0479
Poliestireno	0.4787
Acido poliláctico	1,571

Las tablas anteriores muestran un comparativo de la permeabilidad a gases entre los polímeros derivados de la industria petroquímica y el PLA. Sin embargo resulta útil comparar la permeabilidad del PLA con la de algunos biopolímeros según se muestra en la tabla 1-5 (Shogren 1997). Resalta el hecho de que el PLA solo sea superado en barrera por el polihidroxi butirato-covalerato (PHBV), un biopolímero obtenido a partir de cultivo bacteriano.

Tabla 1-5. Permeabilidad a vapor de agua para diferentes biopolímeros.

Coefficientes de permeabilidad a H₂O del PLA y de algunos polímeros biodegradables 25° C	
Polímero	Permeabilidad 10⁻¹⁴ (Kg*m)/(m²*s*Pa)
PHBV-6	0,1188
PHBV-12	0,1919
PHBV-18	0,2375
PLA	1,571
Policaprolactona	1,617
Bionolle	3,015
Poliesteramida	6,212
Acetato y propionato de celulosa	1,553
Acetato de celulosa	2,668

1.1.3 PLA como material de empaques

De manera tradicional el empaque de alimentos tiene cuatro funciones principales: protección, contención, comunicación y conveniencia (Lee et al. 2008). De esta manera

el diseño de empaque para alimentos debe tener en cuenta estas funciones para asegurar la estabilidad, inocuidad, y características organolépticas del producto.

La función protección se refiere a proteger el producto de daño físico, deterioro fisicoquímico y contaminación por microorganismos. La protección del producto depende de la estabilidad y fragilidad del alimento, del tiempo de vida útil que se requiera y del medio ambiente al que va a ser expuesto (Lee et al. 2008).

La función de contención es la función más básica del empaque. Esta función depende del tamaño, peso y forma del alimento. Así por ejemplo hay diferencia entre alimento líquido o sólido.

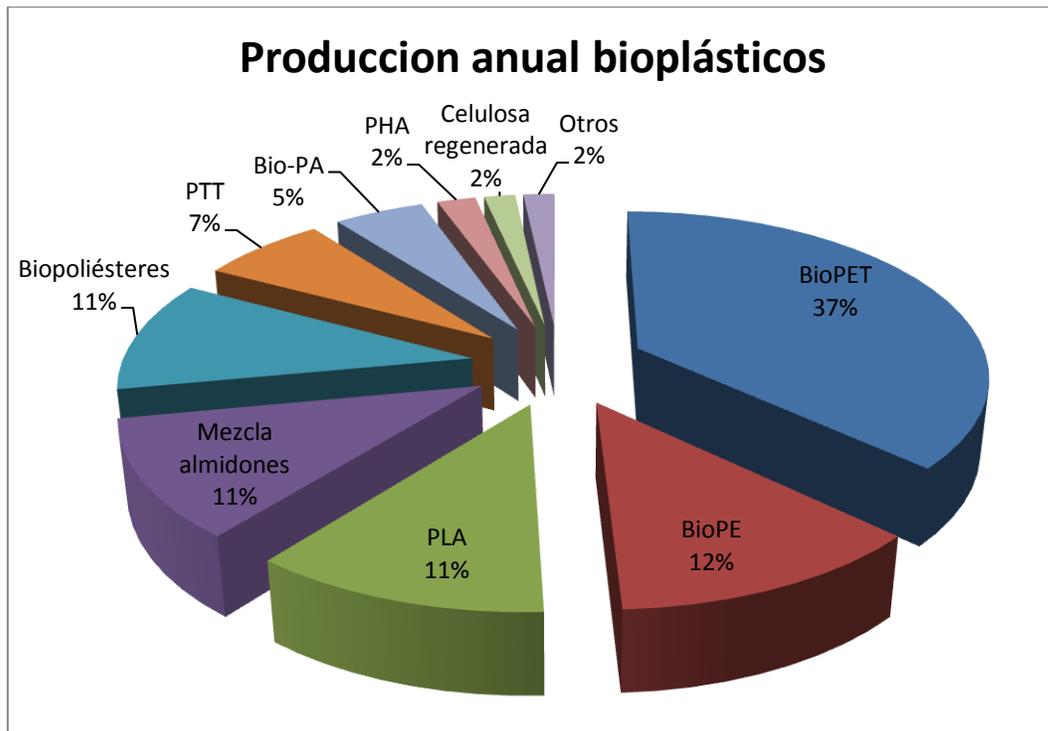
La función conveniencia se refiere a la satisfacción de los consumidores. Ejemplos de conveniencia son los alimentos listos para consumir, los empaque retortables, aquellos que se pueden colocar directamente en el microondas o que son resellables.

La función de comunicación es importante para atraer e informar a los consumidores acerca del producto alimenticio. El empaque comunica a través de texto escrito, el logo de la marca y las imágenes o fotos impresas,

Actualmente PLA se usa como un polímero para empaque de alimentos de productos con corta vida útil, que por lo general incluyen vasos desechables, películas de envoltura y de laminación y envases rígidos.

Debido a sus características particulares el PLA se puede procesar a través del moldeo por inyección, el termoformado, y por medio de solution casting. A través de los procesamientos se obtienen envases como botellas, bandejas y canastillas (Ingrao et al. 2015),

Figura 1-2 Producción anual de bioplásticos en 2013



Sobre la figura 1-2 se puede apreciar la producción anual de bioplásticos al año 2013 donde el PLA destaca en tercer lugar luego del tereftalato de polietileno sintetizado a partir de fuentes renovables (BioPET) y del polietileno obtenido de fuentes renovables (BioPE). Esto da cuenta de la importancia del ácido poliláctico dentro del mercado global de los bioplásticos.

En cuanto a sus propiedades mecánicas, el PLA presenta propiedades mecánicas similares a la de su contraparte derivada de la industria petroquímica. Sobre la tabla 1-6 se puede observar la semejanza en los valores del esfuerzo máximo entre el PLA, el poliestireno (PS) y el polipropileno (PP). Así mismo existe una equivalencia entre el módulo elástico del PLA y el módulo elástico del tereftalato de polietileno (PET). La principal desventaja del ácido poliláctico en comparación a los polímeros derivados de la industria petroquímica es el porcentaje de deformación a rotura (3-5%), lo que lo convierte en un polímero quebradizo cuando se aplica un esfuerzo de tensión.

Tabla 1-6 Propiedades de tensión PLA y plásticos comerciales

Propiedad	PLA	PET	PS	PP	HDPE
Esfuerzo máximo (Mpa)	40	55	40	40	26
Módulo elástico (Mpa)	2500 - 3000	2800 - 4100	3000 - 3500	1500 - 2000	800
% deformación a rotura	3 - 5	60 - 150	40	100	500

El procesamiento del ácido poliláctico está limitado por algunas características intrínsecas propias del polímero como su poca fuerza en la fusión (melt strength) lo que impide que el PLA se pueda usar en el proceso de extrusión soplado para la fabricación de bolsas.

El PLA se considera un polímero seguro en la manipulación de los alimentos para consumo humano. Cuando el ácido poliláctico se almacenó durante 15 días con dos diferentes simuladores de alimentos se observó que la cantidad de sustancia que migró desde el PLA hacia los simuladores fue menor que la ingesta diaria promedio de ácido láctico para todos los usos propuestos como aditivo alimentario indirecto (22 mg por día). La migración total del PLA fue 12,9 mg por kg de alimento en contacto con la película. Este valor de migración es menor que la cantidad de ácido láctico presente en un kg de yogur (10 g/Kg) o de carne de res (9 g/Kg) y es menor que la ingesta dietaria promedio de ácido láctico en niños (Auras et al. 2004).

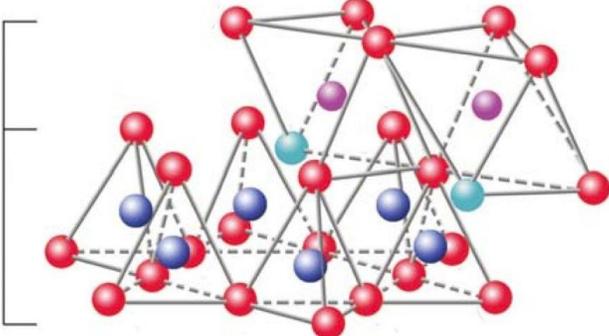
1.2 Arcilla y fibras naturales

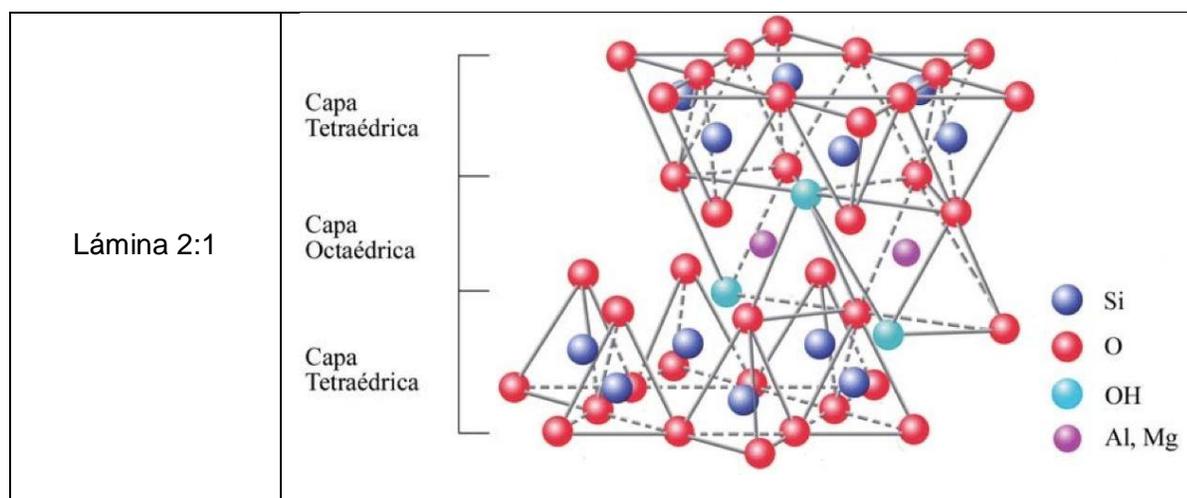
1.2.1 Arcillas usadas en la elaboración de materiales compuestos

La estructura de las arcillas laminares se compone de dos tipos de hojas: tetraédrica y octaédrica. La capa tetraédrica se compone de tetraedros de silicio-oxígeno ligado a 3 tetraedros vecinos con los que comparte cada uno un oxígeno dando como resultado una red hexagonal. La otra esquina del tetraedro la comparte con una capa octaédrica adyacente (Ver tabla 1-7) (Uddin 2008).

A la unidad formada por la unión de capas tetraédricas y octaédricas se le denomina lámina. En una estructura laminar las capas tetraédricas y octaédricas se unen por oxígenos compartidos en sus vértices (Ver tabla 1-7). Cuando se unen una capa tetraédrica con una capa octaédrica, la estructura resultante es 1:1. Ahora bien, si a la estructura 1:1 se le añade una capa tetraédrica se forma una estructura tipo “sándwich” donde una capa octaédrica se encuentra flanqueada por dos capas tetraédricas. Esta estructura se denomina 2:1. La estructura 1:1 tiene un espesor de 7 Å, mientras que la lámina 2:1 posee un espesor de 9 Å aproximadamente (Urquiza & Maspoch 2009).

Tabla 1-7. . **Representación de estructuras 1:1 y 2:1 de arcillas laminares (tomado de (Urquiza & Maspoch 2009))**

Estructura	Representación
Lámina 1:1	



En la tabla 1-8 se muestra la clasificación de las arcilla laminares. Las arcillas que más reportes de investigación han generado para la formación de nanocompuestos son las esmectitas. Las esmectitas son materiales cristalinos con una estructura 2:1, es decir se componen de una capa de aluminio octaédrico dispuesta entre dos capas de silicio tetraédrico. Cada lámina tiene un espesor de 1 nm y un diámetro entre 10 y 1000 nm. Una de las ventajas de este tipo de arcilla es su gran capacidad de intercambio catiónico (ver tabla 1-9) lo que permite intercalar distintas moléculas cargadas positivamente en el espacio interlamina. Han sido exitosas las sustituciones con sales de amonio cuaternario debido a que favorecen la interacción entre la matriz y la arcilla, y debilitan la interacción entre las láminas facilitando el proceso de exfoliación en la matriz.

Tabla 1-8. Principales grupos de clasificación de arcillas laminares (Uddin 2008)

Nombre del grupo	Miembros del grupo	Fórmula general	Comentarios
Caolinita	Caolinita, dickita, nacrita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Los miembros de este grupo son polimórficos
Esmectita	Montmorillonita, phyllosilite, talco, vermiculita, sauconita, saponita, nontronite	$(\text{Ca,Na,H})(\text{Al, Mg, Fe, Zn})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 - \text{X H}_2\text{O}$	La X indica un nivel de agua diferente para cada tipo de mineral

Illita	Illita	$(X,H) Al_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2 - X H_2O$	La X indica un nivel de agua diferente para cada tipo de mineral
Clorita	Amesita (i) Chamosita (ii) Cookeita (iii) Nimita (iv)	(i) $(Mg,Fe)_4 Al_4 Si_2 O_{10} (OH)_8$ (ii) $(Fe,Mg)_3 Fe_3 AlSi_3 O_{10} (OH)_8$ (iii) $Li Al_5 Si_3 O_{10} (OH)_8$ (iv) $(Ni,Mg,Fe,Al)_6 AlSi_3 O_{10} (OH)_8$	Cada mineral tiene una fórmula separada. A veces se considera un grupo aparte de las arcillas.

Las illitas también son arcillas tipo 2:1. Sin embargo en comparación con las esmectitas tienen una baja capacidad de intercambio iónico como se puede observar en la tabla 1-9. Esto hace que la modificación por intercambio de iones en el espacio interlaminar sea menos favorable. Jeong y colaboradores intentaron la modificación con una sal orgánica de octadecilamina en illita para su incorporación en una resina epóxica (Jeong et al. 2011). Aunque reportan la inserción exitosa del catión orgánico en la arcilla, indican que no hubo exfoliación de las láminas cuando se realizó la mezcla con la resina, obteniéndose microcompuestos y no nanocompuestos.

Kim y colaboradores intentaron un enfoque diferente modificando covalentemente la superficie de la illita (Kim et al. 2011). Para esto intentaron tres agentes diferentes. Usaron el 3-aminopropiltrimetoxisilano, el hexadeciltrimetoxisilano y el gas flúor. Las illitas modificadas fueron adicionadas a una matriz de polipropileno y se observó su distribución en la película. Reportaron que no se produjo exfoliación de la illita por lo que no se logra capitalizar el beneficio de la adición de la arcilla.

Tabla 1-9. Propiedades para algunas arcillas laminares (Raquez et al. 2013).

Silicato laminar	Capacidad Intercambio Catiónica (meq/100 g)	Área superficial (m ² /g)	Estructura
Esmectita	80-150	800	2:1
Vermiculita	120-200	750	2:1
Illita	10-40	30	2:1
Caolinita	1-15	15	1:1

La estructura de la caolinita está compuesta por una lámina de silicio tetraédrica y una lámina octaédrica de aluminio. La caolinita es una arcilla que no permite una sustitución tan sencilla como en el caso de las esmectitas, debido al elevado número de interacciones polares entre la lámina con los aluminios tetraédricos y los silicatos octaédricos.

Costanzo y Giesi (Costanzo & Giese 1990) intentaron intercalar varias moléculas entre las láminas de la caolinita consiguiéndolo solo con algunas. Entre los compuestos que se lograron intercalar se encuentran: la N-metilformamida, el dimetilsulfóxido, la formamida, la hidrazina hidratada y el acetato de potasio.

1.2.2 Fibras naturales como refuerzo en matrices poliméricas

Se han reportado diversas fibras naturales para reforzar matrices poliméricas entre las que se encuentran: la madera, el algodón, el bagaso, la cascarilla de arroz (Garmendia et

al. 2008), el cáñamo (Masirek et al. 2007), la paja del trigo, el kenaf (Pan et al. 2007), el sisal, el yute (Plackett, Anderson 2003) , el bambú (Lee Wang 2006) , el lino.

Su uso como agentes de refuerzo permite producir materiales ligeros, de bajo costo, amigables con el medio ambiente, biodegradables, y CO₂ neutrales sin afectar de manera negativa la rigidez de los compuestos (John & Thomas 2008).

Entre sus desventajas se encuentran su baja compatibilidad con las matrices poliméricas que son hidrofóbicas, su naturaleza higroscópica y la variedad de estructuras que presentan (Majeed et al. 2013).

Las fibras naturales están compuestas básicamente de celulosa, hemicelulosa y lignina. Algunos de sus componentes minoritarios son las ceras, pectinas, y algunas sales inorgánicas. Cabe resaltar que el porcentaje de cada constituyente puede variar ampliamente dependiendo del tipo de fibra.

1.2.3 Materiales compuestos y cambio en la permeabilidad

La barrera a la permeabilidad de oxígeno se ve incrementada por la adición de arcillas modificadas con grupos orgánicos (Auras et al. 2010). La tabla 1-10 muestra los valores para algunos compuestos de PLA con materiales arcillosos como: Montmorillonita (MMT), caolinita y mica. Resalta la disminución del 82,5 % en el coeficiente de permeabilidad por adición del 10% de mica modificada con grupos orgánicos.

Tabla 1-10. Permeabilidad de oxígeno para diferentes compuesto de PLA y arcillas.

Material	(10^{-18} Kg m/m ² sPa)	Modificación con grupo orgánico	Referencia
PLA	1,608	-----	(Cabedo et al. 2006)
PLA Caolinita 4%	0,893	Se especifica que hubo modificación pero no la describen	(Cabedo et al. 2006)
PLA	3,31	-----	(Ray et al. 2002)
PLA+ Mica 4%	1,17	N-(cocoalkil)-N,N-[bis(2- hidroxietil)- N-metilamonio	(Ray et al. 2002)
PLA+ Mica 7%	0,94	N-(cocoalkil)-N,N-[bis(2- hidroxietil)- N-metilamonio	(Ray & Yamada 2003)
PLA+ Mica 10%	0,58	N-(cocoalkil)-N,N-[bis(2- hidroxietil)- N-metilamonio	(Ray & Yamada 2003)
PLA	3,31	-----	(Maiti et al. 2002)
PLA+Esmectita 4%	1,98	$[(C_4H_9)_3P(C_{16}H_{33})]^+Br^-$ Bromuro de n-hexadecil tri- n-butil fosfonio	(Maiti et al. 2002)
PLA+ MMT 3,8%	2,00	$[(C_4H_9)_3P(C_{16}H_{33})]^+Br^-$ Bromuro de n-hexadecil tri- n-butil fosfonio	(Maiti et al. 2002)
PLA+Mica 3,8%	2,38	$[(C_4H_9)_3P(C_{16}H_{33})]^+Br^-$ Bromuro de n-hexadecil tri- n-butil fosfonio	(Maiti et al. 2002)

Se han reportado en literatura valores para la permeabilidad al vapor de agua de compuestos de PLA con arcillas comerciales (ver tabla 1-11). La cloisita es el nombre comercial de una montmorillonita modificada con grupos orgánicos que produce y comercializa la empresa Nanocor. Se logra una disminución del 36% en el valor del coeficiente de permeabilidad para el compuesto formado con adición del 5% de Cloisita 20 A.

Tabla 1-11. Permeabilidad a vapor de agua de compuestos de PLA+arcilla

Permeabilidad a vapor de agua para varios nanocompuestos			
Películas	Permeabilidad (10^{-14} Kg m / (m ² s Pa))	Modificación grupo orgánico	Referencia
PLA	1.80	-----	Rhim Hong Ha
PLA /Cloisita Na+ (5%)	2.08	-----	Rhim et al 2009
PLA+Cloisita 30B (5%)	1.70	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \quad \text{Cl}^- \end{array}$	Rhim et al 2009
PLA + Cloisita 20A (5%)	1.15	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \quad \text{Cl}^- \end{array}$	Rhim 2009

En cuanto a la cascarilla de arroz, no hay literatura que reporte mediciones de permeabilidad a gases en compuestos con el PLA. Sin embargo se encuentran resultados de medidas para propiedades mecánicas (Garmendia et al. 2008). La tabla 1-12 muestra la medición de algunos parámetros para ensayos de tensión y de flexión de compuestos con PLA y cascarilla de arroz.

Tabla 1-12. Propiedades mecánicas de compuesto PLA+Arcilla

Propiedad	PLA	PLA + cascarilla arroz	
		20%	30%
Módulo de elasticidad MPa	3200	4100	4400
Esfuerzo máximo MPa	60	48	36

Módulo de flexión MPa	4230	4150	3400
Resistencia máxima a la flexión MPa	80	73	64

1.3 Permeabilidad a gases

La permeabilidad de un gas a través de un material se define como: “La velocidad de transmisión del gas a través de una unidad de área de material plano por unidad de espesor inducida por la diferencia de presión de vapor entre dos superficies específicas, bajo condiciones de temperatura y humedad especificadas” (ASTM 2012). Y puede ser descrita por la siguiente fórmula:

$$Permeabilidad = \frac{(Cantidad_{gas}) * (Espesor_{Material})}{(Area_{Material}) * (Tiempo) * (\Delta presión_{gas})}$$

A su vez la velocidad de transmisión del gas se define como: “El flujo constante del gas por unidad de tiempo a través de una unidad de superficie de un cuerpo, normal a las superficies paralelas, bajo condiciones específicas de temperatura y humedad en cada superficie” (ASTM 2012).

1.3.1. Modificación de la permeabilidad a los gases

Existen principalmente 3 estrategias (Lange & Wyser 2003) que se utilizan para aumentar la barrera de permeabilidad a los gases en un polímero: Recubrimiento del material, mezclas poliméricas y el uso de nanocompuestos.

Figura 1-3. Estrategias para disminuir la permeabilidad a gases



1.3.1.1 Recubrimiento delgado

Actualmente se están desarrollando tecnologías que permiten depositar capas finas de organosilanos y óxidos de aluminio sobre un polímero obteniéndose muy buenas propiedades de barrera y manteniendo la transparencia del empaque (Hirvikorpi et al. 2010). El procedimiento usa la deposición en fase vapor de los óxidos de aluminio sobre la matriz polimérica controlando los ciclos que se usan para hacer crecer el recubrimiento que por lo general está por debajo de los 50 nm. Hirvikorpi (2010) reporta una reducción del 95% en la permeabilidad al vapor de agua y del 98 % en la permeabilidad a oxígeno en una lámina compuesta por cartón y PLA por deposición de óxidos de aluminio.

Bang 2012 usa la deposición de organosilanos sobre láminas de PLA por la técnica de sol-gel (Bang & Kim 2012). Con esta técnica obtiene una reducción del 75% en la permeabilidad a oxígeno. Así mismo (Bugatti et al. 2013) reporta una reducción del 33% en la permeabilidad al vapor de agua por deposición de capas de hidróxidos dobles sobre láminas de PLA.

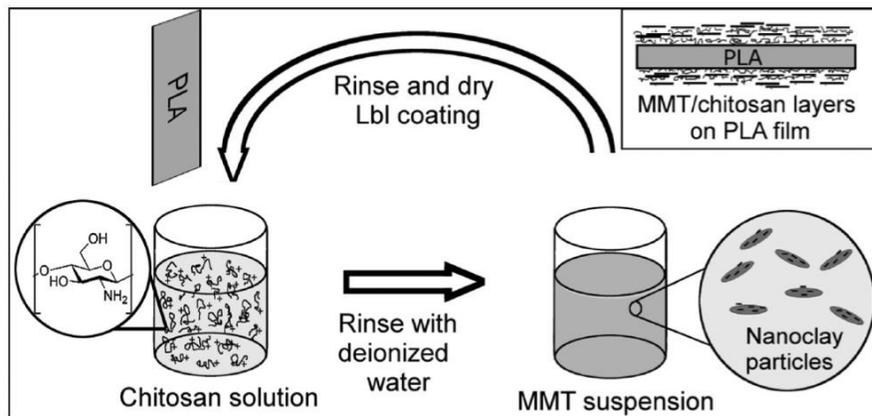
Svagan y colaboradores (Svagan et al. 2012) publicaron un estudio en el que se obtienen películas de PLA cubiertas por capas sucesivas de montmorillonita y quitosano. En este estudio se logra demostrar la capacidad de estas capas para reducir la permeabilidad al oxígeno a través de la película a niveles muy inferiores (ver tabla 1-13).

Tabla 1-13. Permeabilidad a oxígeno para película de PLA cubierta.

Material	Permeabilidad a oxígeno ($\times 10^{-18} \text{ Kg m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)			Permeabilidad a vapor de agua 37.9 °C ($10^{-14} \text{ Kg m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
	20% Humedad Relativa	50% Humedad Relativa	80% Humedad Relativa	
PLA	2,925	2,762	2,585	1,30
PLA + 70 capas	0,004218	0,01050	1,530	1,04

Una de las ventajas de este método es que se pueden adicionar tantas capas como sea necesario por la deposición sucesiva de las mismas según se muestra en la figura 1-4. En este procedimiento la película de PLA se sumerge en un recipiente que contiene una solución al 0,2 % de quitosano por un minuto seguido por un lavado con agua deionizada. Inmediatamente después se sumerge la película en una solución con Montmorillonita al 0,2% durante 1 minuto. Se deja secar al ambiente y se repite el ciclo hasta obtener el número de capas deseadas.

Figura 1-4. Esquema del proceso para cubrir películas de PLA con arcilla (tomado de Svagan et al. 2012)



Sin embargo como se observa en la tabla 1-13 esta estrategia se ve afectada cuando se incrementa en el ambiente la humedad relativa. El coeficiente de permeabilidad a oxígeno para la película recubierta difiere en tres órdenes de magnitud cuando la humedad aumenta de 20% al 80%. Así mismo reportan una disminución en la permeabilidad al vapor de agua de solo un 20% para la película recubierta. Los autores atribuyen este efecto a la presencia del quitosano en el recubrimiento. El quitosano al ser un polisacárido es muy sensible al agua por lo que su presencia no aporta una barrera a este gas. En cambio perjudica la barrera en la permeabilidad a oxígeno del compuesto en presencia de agua.

El uso del recubrimiento delgado mejora las propiedades de barrera del polímero sin embargo el costo de su producción es relativamente alto en comparación con la demás tecnologías requiriendo una adecuación apropiada en la planta de producción.

1.3.1.2 Mezclas poliméricas

La mezcla es una estrategia que usa polímeros con una mejor barrera de permeabilidad a gases y los mezcla con la matriz de un polímero a menudo de menor costo para producir compuestos con propiedades intermedias entre la matriz y el polímero

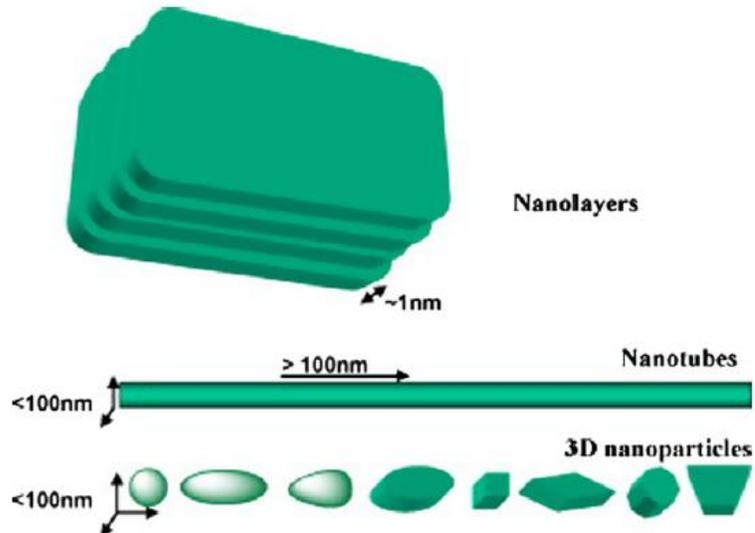
adicionado. Esta estrategia es más económica y fácil de implementar que la anterior. La mejora en la barrera de permeabilidad a los gases dependerá entre otros factores de la morfología del polímero adicionado, de su coeficiente de permeabilidad y de la dispersión que logre en la matriz. Se logran mejoras de entre 2 y 10 veces con respecto a la matriz sola con adición de un 5% a un 30% de aditivo polimérico (Lange & Wyser 2003).

1.3.1.3 Nanocompuestos

La otra estrategia que ha despertado gran interés es el uso de arcillas para crear compuestos con algunas propiedades sobresalientes. Las arcillas que se han usado tienen al menos una de sus dimensiones entre 1 y 100 nm por lo que su uso en materiales les permite la clasificación dentro de los nanocompuestos. El uso de estos compuestos ha demostrado no solo mejoras en las propiedades de barrera, sino también en sus propiedades mecánicas y térmicas con adiciones de entre el 1% y el 10% (Chang et al. 2003). Una característica de valor agregado para el uso de esta estrategia en el PLA es que no disminuye ni deteriora la degradación del polímero, algo que debe ser preservado en este compuesto biodegradable.

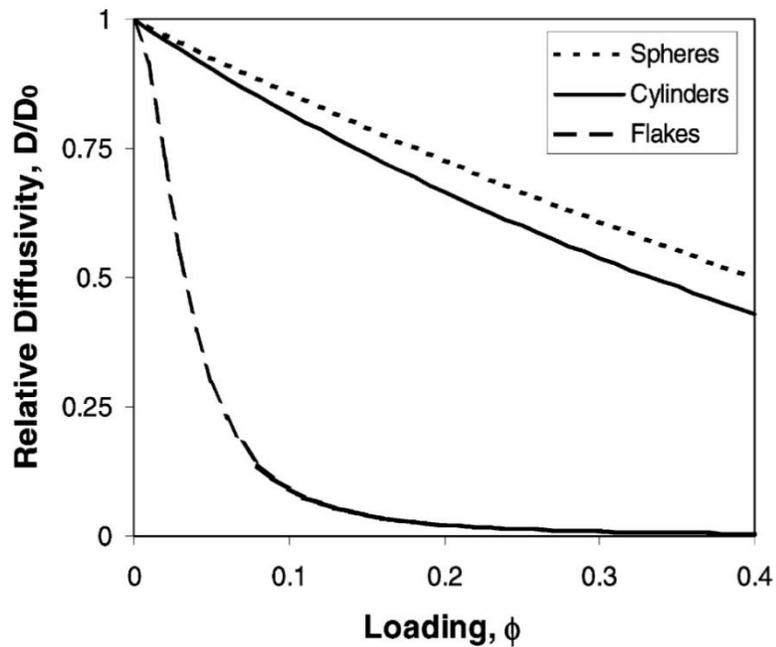
Los nanocompuestos poliméricos son en esencia, polímeros reforzados con partículas, las cuales pueden ser esféricas (3 dimensiones nanométricas), tubulares (2 dimensiones nanométricas) y laminares (1 dimensión en el rango nanométrico) (Ver figura 1-5). Esta última, es la forma más adecuada para obtener un máximo rendimiento (Urquiza & Maspoch 2009).

Figura 1-5. Representación de partículas con dimensiones nanométricas (tomado de Majeed 2013)



Moggridge (Moggridge et al. 2003) reporta el modelamiento del coeficiente de difusión para materiales compuestos de acuerdo a la geometría del aditivo (ver figura 1-6). Como se observa la difusión de especies gaseosas cambia rápidamente con pequeñas adiciones de aditivos laminares (cargas inferiores al 20% en volumen). En comparación los aditivos de geometría cilíndrica o esférica son menos eficientes en reducir la difusión de un gas a través del material. En estos casos se logran reducciones significativas en la difusión de los gases con grandes volúmenes de material arcilloso. Lo anterior indica que el mejor resultado se podría producir con la adición de arcilla con una geometría laminar.

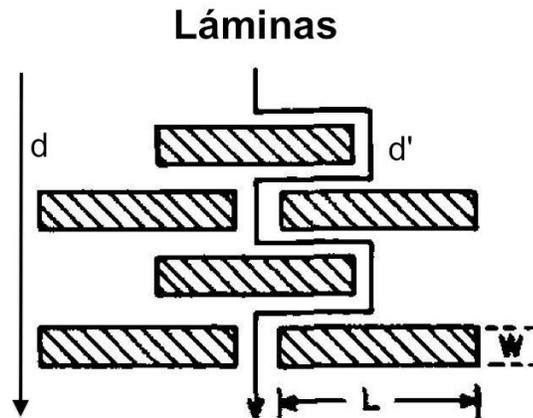
Figura 1-6. Difusión relativa en compuestos con aditivos de diferente geometría



Nielsen (Nielsen 1967) desarrolló un modelo teórico que se ajusta bastante bien a los cambios observados en la permeabilidad a gases en materiales compuestos por adición de partículas laminares. A este modelo se denomina modelo del camino tortuoso.

Las suposiciones de este modelo son que 1) las partículas tienen forma de láminas rectangulares o circulares, 2) se encuentran dispersas uniformemente en el polímero y 3) se encuentran dispuestas de manera paralela a la película (ver figura 1-7)

Figura 1-7. Representación esquemática del camino tortuoso de una especie difusiva



De acuerdo a este modelo una partícula difusiva debe viajar un camino d' que es más largo que el camino d que debería tomar en ausencia de las partículas impermeables. Esto explica la dificultad que tiene una especie difusiva en atravesar un material que le ofrece un camino tortuoso. La relación entre el camino tortuoso d' y el camino más corto d se describe por el factor de tortuosidad τ según la ecuación (1):

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2W} \Phi_s \quad (1)$$

donde L y W son la longitud y el ancho respectivos de las láminas y Φ_s es la fracción en volumen de la arcilla en el material. La relación de aspecto (L/W) juega un papel muy importante en la tortuosidad del camino.

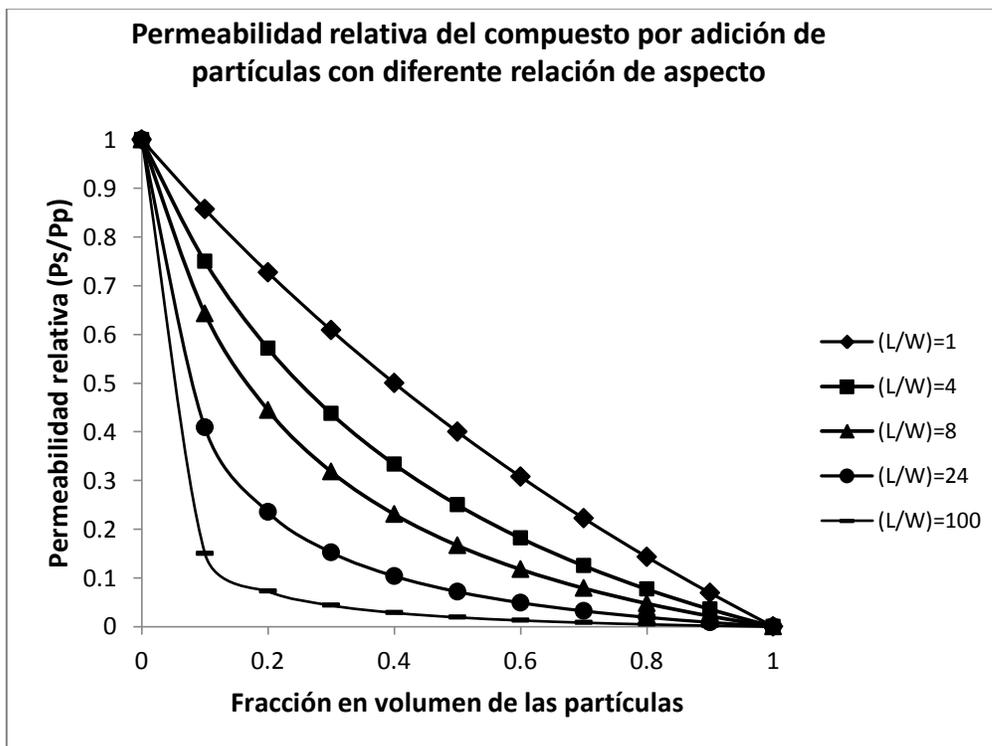
La permeabilidad a través del compuesto según el modelo de Nielsen se ve afectado por el factor de tortuosidad como se muestra en la ecuación (2):

$$\frac{P_S}{P_P} = \frac{1-\Phi_S}{\tau} = \frac{1-\Phi_S}{1+\frac{L}{2W}*\Phi_S} \quad (2)$$

donde P_S es la permeabilidad del compuesto con arcilla, P_P es la permeabilidad del polímero, y P_S/P_P es el cambio en la permeabilidad por adición de la arcilla.

Como se aprecia en la ecuación (2) una relación de aspecto (L/W) grande reduce la permeabilidad del compuesto en comparación con el polímero solo. La figura 1-8 muestra la permeabilidad relativa P_S/P_P en función de la relación de aspecto (L/W) de las láminas de silicatos (con espesores de 1nm) para diferentes cargas de arcilla. Como se aprecia, una relación de 100 provoca una disminución drástica de permeabilidad relativa a bajas cargas de material. Estas relaciones son las que se logran con arcillas que han sido completamente exfoliadas y que explican la diferencia que se observa con este tipo de materiales.

Figura 1-8. Cambio en la permeabilidad para compuestos con diferentes relaciones de aspecto.



Sin embargo el modelo anterior asume que todas la láminas se encuentran orientadas de manera paralela a la película de la matriz. Esta posición preferencial genera el mayor efecto en la disminución de la permeabilidad. Bharadwaj (Bharadwaj 2001) ha desarrollado un modelo que incluye las posibles disposiciones que las láminas pueden adoptar en la película. Para esto es necesario incluir un factor de ordenamiento.

El parámetro de ordenamiento (S) ayuda a cuantificar el efecto sobre la permeabilidad y se define como:

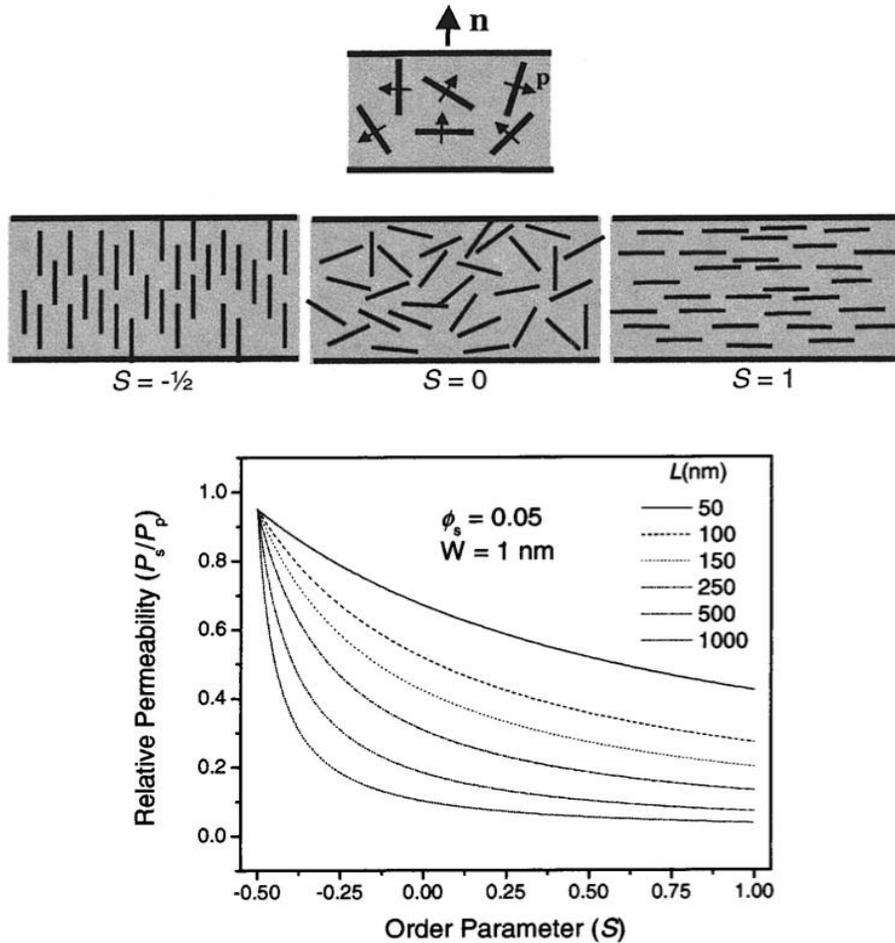
$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (3)$$

donde θ es el ángulo que se forma entre la dirección de orientación preferida (n en la figura 1-9) y los vectores (p) de las láminas de arcilla. Los paréntesis angulares denotan el promedio de todas las láminas en la película.

De modo que el efecto sobre la permeabilidad incluyendo el parámetro de ordenamiento se puede predecir usando la ecuación (4):

$$\frac{P_S}{P_P} = \frac{1 - \Phi_S}{\tau} = \frac{1 - \Phi_S}{1 + \frac{L}{2W} * \Phi_S * \left(\frac{2}{3}\right) * \left(S + \frac{1}{2}\right)} \quad (4)$$

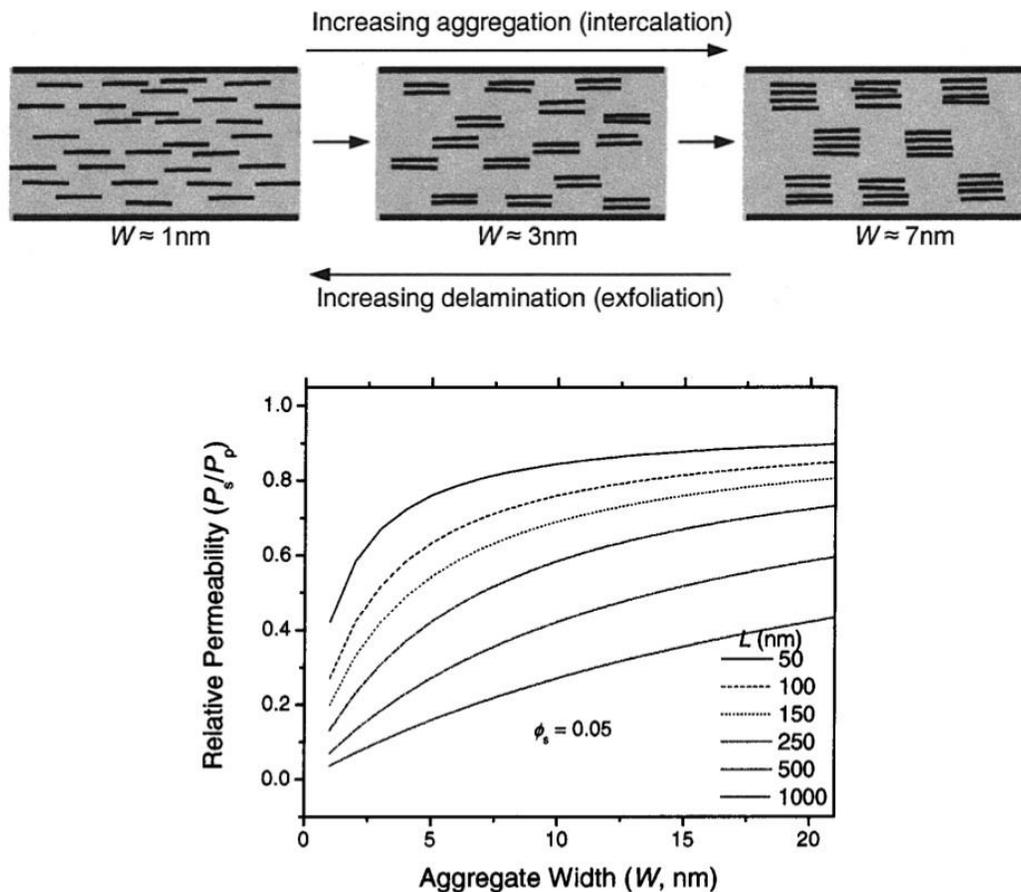
Figura 1-9. Cambio en la permeabilidad a gases de un compuesto según orientación de la arcilla en la matriz (tomado de Bharadwaj 2001)



Como se observa en la figura 1-10 la barrera de permeabilidad aumenta cuando el parámetro de ordenamiento es 1 para una carga de arcilla. Se puede notar a su vez el efecto que tiene la longitud de las láminas sobre la permeabilidad del compuesto. Las láminas de mayor tamaño (500 nm y 1000nm) logran la mayor reducción de la permeabilidad, contrarrestando el efecto que podría tener una disposición menos que óptima al interior de la matriz. De tal manera que para láminas entre 500nm y 1000nm una disposición aleatoria en el interior de la película ($S=0$) es casi tan conveniente como las que presentan las láminas que se hallan paralelas a la película ($S=1$).

Como se comentó con el modelo de Nielsen la relación de aspecto (L/W) es muy importante en la disminución de la permeabilidad relativa de los compuestos. Como las arcillas laminares están agregadas de manera natural se debe buscar el modo de debilitar las interacciones entre las láminas y aumentar la interacción con la matriz polimérica. Bharadwaj (Bharadwaj 2001) ha mostrado el efecto que tiene sobre la permeabilidad la delaminación de las arcillas. Como se aprecia en la figura 8 cuando se logran separar las láminas de forma individual se logra la mayor reducción en la permeabilidad relativa del compuesto, mientras que la delaminación parcial afecta marcadamente la capacidad que tienen las arcillas de disminuir la permeabilidad de los compuestos en especial aquellas arcillas de longitud entre 50 y 250 nm.

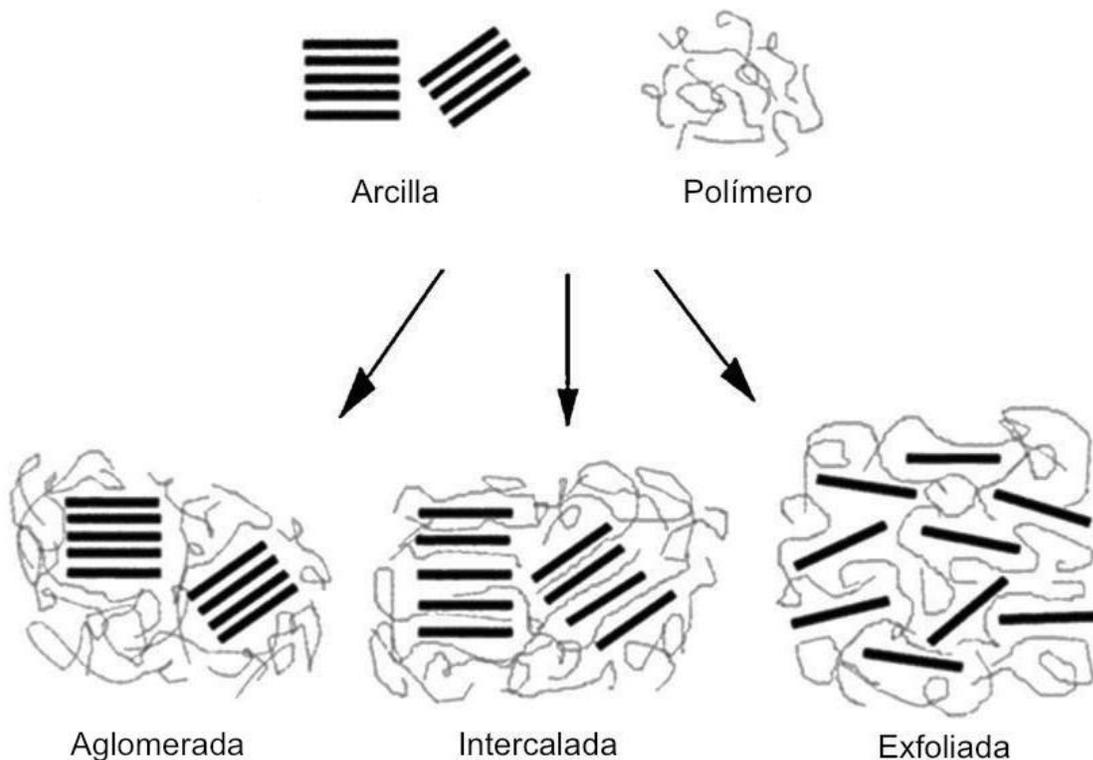
Figura 1-10. Dependencia de la permeabilidad con respecto al grado de delaminación de la arcilla (tomado de (Bharadwaj 2001))



La agregación de las láminas en la arcilla afecta de manera negativa la permeabilidad del compuesto. Se han categorizado 3 formas distintas de agregación de las arcillas laminares (figura 1-11): Aglomerada, intercalada y exfoliada.

Cuando la afinidad entre las láminas de la arcilla y las cadenas del polímero es baja, el polímero no se intercala entre el espacio interlaminar de la arcilla y se obtiene un aglomerado de arcillas que de manera general no aporta ninguna mejora a las propiedades del polímero. Si el polímero se logra intercalar parcialmente entre las láminas de la arcilla se logra un nanocompuesto que se evidencia por un incremento en el espacio interlaminar de la arcilla. Si hay una dispersión de láminas individuales de la arcilla al interior de la matriz se obtiene una estructura exfoliada que logra capitalizar todos los beneficios sobre las propiedades de estos compuestos.

Figura 1-11. Representación de las diferentes formas de agregación de las arcillas en la matriz polimérica (tomado de (Raquez et al. 2013))



Así que de manera general cuando hay una buena interfase entre las láminas de la arcilla y la matriz se logra una estructura intercalada o incluso una exfoliada aunque más comúnmente se obtiene una mezcla entre las dos.

2. Aditivos: Caolinita y cascarilla de arroz.

2.1 Caracterización de la caolinita

2.1.1 Materiales

El material fue suministrado por Minerales Industriales ubicado en Sabaneta Antioquia con el código de producto CAOMIN C08.

2.1.2 Fluorescencia de rayos X caolinita

La muestra seca se preparó en forma de perla fundida usando como fundente una mezcla de tetraborato de litio y metaborato de litio en relación 1:10. Se usó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X MagixPro PW-2440 Philips. El resultado del análisis cuantitativo de los elementos se muestra a continuación.

Tabla 2-1. Composición elemental Caomin C08 FRX

Elemento	Porcentaje en muestra
SiO ₂	45,50 %
Al ₂ O ₃	37,55 %
Fe ₂ O ₃	1,01%
TiO ₂	0,50 %
K ₂ O	0,41 %
MgO	0,17 %
CaO	0,06 %

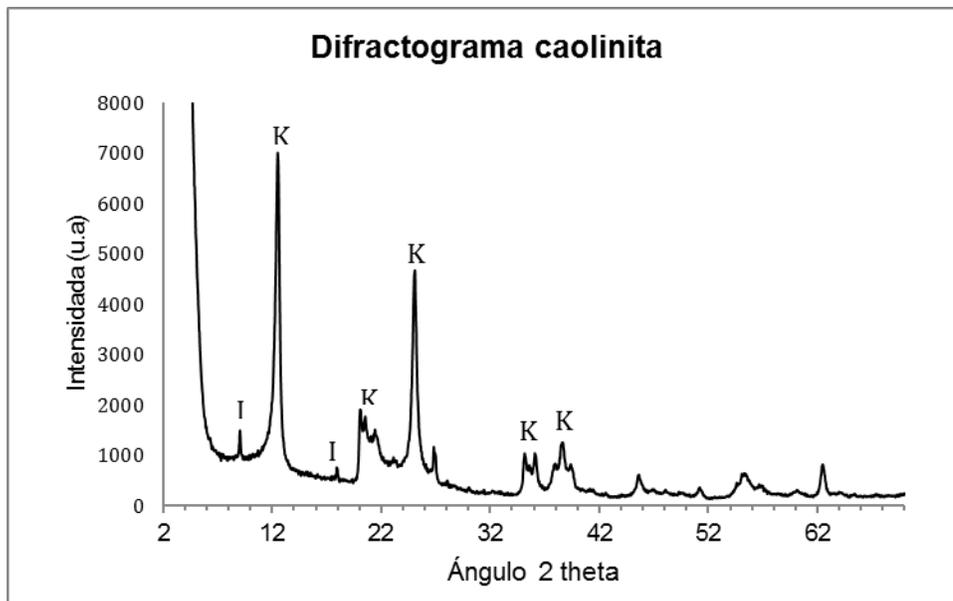
Na ₂ O	0,04 %
P ₂ O ₅	0,03 %
Pérdidas por ignición	14,2%

Como se puede observar en la tabla 2-1 los componentes mayoritarios son el aluminio y el silicio como cabe esperar para un aluminosilicato. Los porcentajes que se obtuvieron para el SiO₂ (45,50 %) y para el Al₂O₃ (37,55 %) concuerdan muy bien con lo reportado en la literatura (Cheng et al. 2015; Niu et al. 2014). Además la relación molar entre el silicio y el aluminio para el Caomin C08 es de 1,03, lo que indica que esta es una arcilla tipo 1:1 (Mermut & Cano 2001).

2.1.3 Difracción de rayos X caolinita

Para el ensayo de difracción de rayos X se usó el equipo X`PERT PRO MPD PANalytical. Se usó como fuente de radiación los rayos K del cobre con longitud de onda 1,5456 Å. El paso óptico fue de 0,020°. El barrido se hizo desde un ángulo 2θ de 4° hasta 70°. La figura 2-1 muestra el difractograma de la muestra.

Figura 2-1. Difractograma Caomin C08.

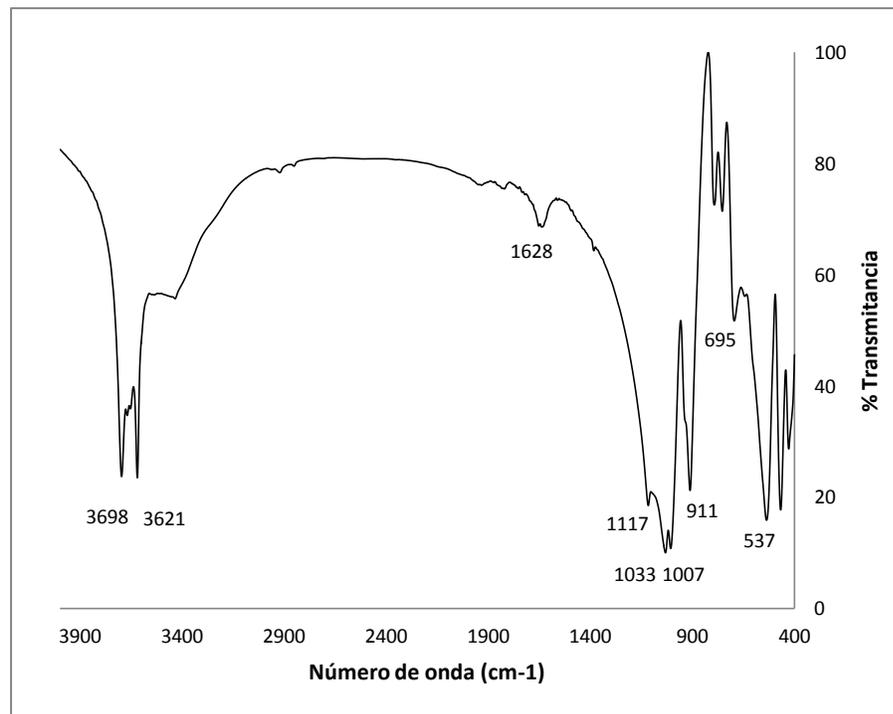


La figura 2-1 muestra los picos de mayor intensidad a ángulos 2θ de 12,50 y 25,09. Estas intensidades son proporcionales a la cantidad de mineral presente en la muestra (Wilson 1987). La distancia interlaminar dada al aplicar la ecuación de Bragg ($2d \sin(\theta) = n\lambda$) para el pico más prominente ($2\theta = 12,50$) da como resultado 7.07 Å. Esta es la distancia interlaminar característica de las caolinitas. Los picos de menor intensidad como el de $2\theta = 9,04$ Å y el de $2\theta = 17,91$ Å corresponden posiblemente al mineral illita que se encuentra en una pequeña proporción.

2.1.4 Espectroscopia infrarroja caolinita

El espectro infrarrojo fue tomado en el equipo ThermoScientific Nicolet IS10. Se usó pastilla de bromuro de potasio. El espectro infrarrojo se muestra en la figura 2-2.

Figura 2-2. . Espectro infrarrojo Caomin C08



Se encuentran 4 picos prominentes en la región entre 3600 y 3700 cm⁻¹, lo que Madejová (Madejová 2003) reporta como los estiramiento de los hidroxilos internos y externos de

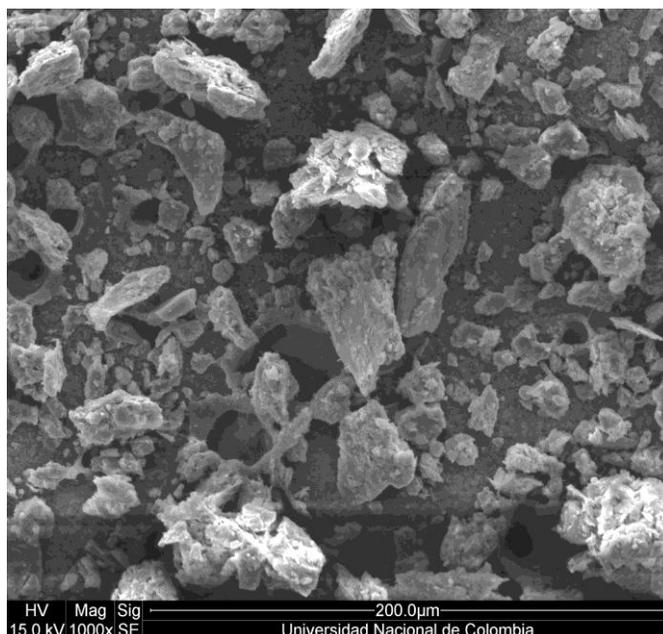
los grupos aluminol. Los hidroxilos internos entre las hojas octahédricas y tetrahédricas generan la vibración a 3620 cm^{-1} , mientras que las otras 3 señales (3695 cm^{-1} , 3669 cm^{-1} y 3653 cm^{-1}) se deben a vibraciones en el borde externo de la capa octahédrica de la lámina.

Las señales entre 1000 cm^{-1} y 1120 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O (Madejová 2003) y se encuentran bien resueltas en el espectro con valores de: 1006 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} y 1110 cm^{-1} .

2.1.5 Microscopia electrónica de barrido caolinita

La microscopia electrónica de barrido se realizó en el equipo FEI Quanta 200. La muestra fue metalizada con una aleación de oro-paladio. Se usó una potencia de radiación de 15 kV usando el modo de detección de electrones secundarios. La micrografía de la caolinita magnificada 1000 veces se muestra en la figura 2-3.

Figura 2-3. Microscopia SEM Caomin C08



Se puede observar material particulado de diferente tamaño desde 13 μm hasta 70 μm . La morfología de varias de las partículas es laminar lo que describe bien a este material arcilloso.

2.2 Modificación de la caolinita

2.2.1 Adsorción de ácidos grasos.

Para la adsorción de los ácidos grasos sobre caolinita se siguió el procedimiento descrito por Sari y colaboradores (Sari & Ömer 2006). La caolinita seca se sumergió en una solución saturada de ácido esteárico en isooctano. El sistema se colocó con agitación magnética en un baño termostataado a 25°C durante 4 horas luego de lo cual se filtró a presión reducida usando un embudo de vidrio sinterizado. La arcilla con el ácido graso se dejó secar al ambiente. Este mismo procedimiento se realizó con el ácido palmítico.

La cantidad de ácido graso adsorbido por la arcilla se halló titulando por volumetría ácido-base el sobrenadante luego del procedimiento de adsorción. La titulación se realizó usando hidróxido de sodio estandarizado y fenolftaleína como indicador.

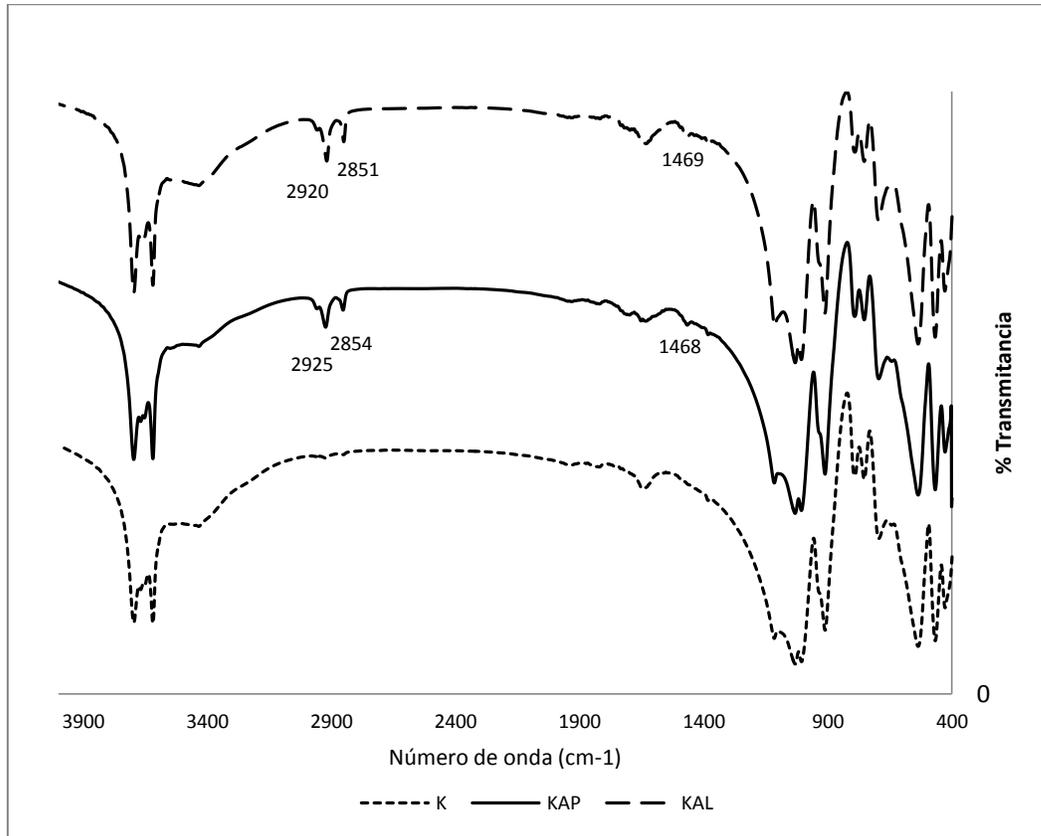
Tabla 2-2. Adsorción específica de los ácidos grasos sobre la caolinita

	Masa de ácido (mg) por gramo de arcilla
Ácido láurico	18
Ácido palmítico	15

La caracterización del material adsorbido sobre la arcilla se verificó así mismo por espectroscopia en el infrarrojo y difracción de rayos X.

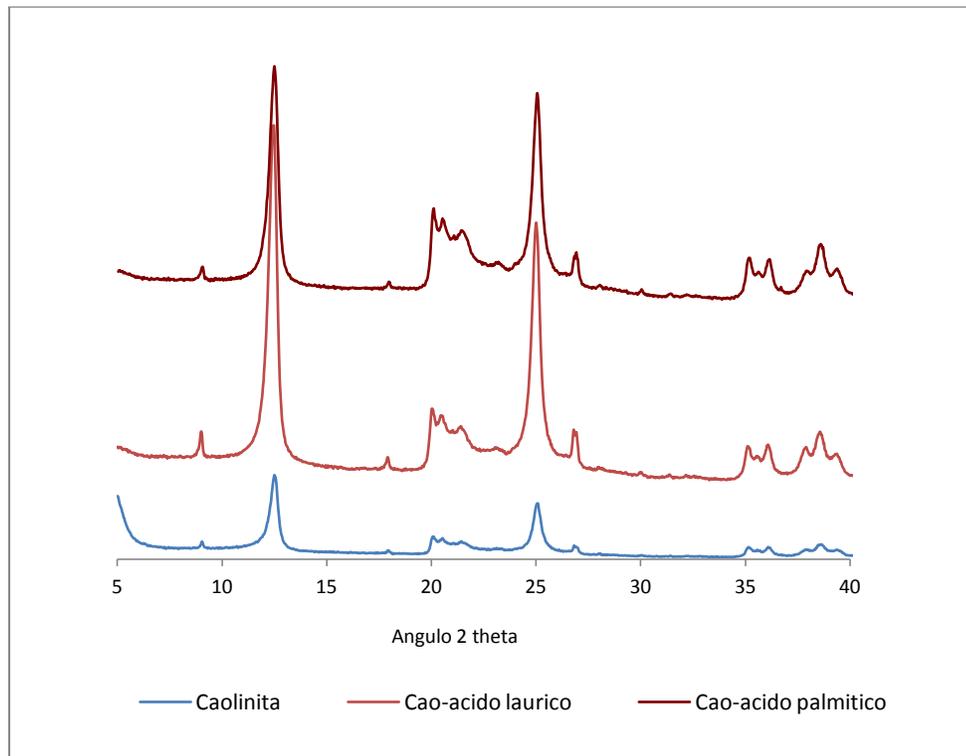
El espectro infrarrojo de las muestra adsorbidas sobre el material se muestran a continuación.

Figura 2-4. Espectro infrarrojo caolinita adsorbida con ácidos grasos



Como se observa en la figura 2-4 existen 2 bandas de absorción en 2920 cm⁻¹ y 2850 cm⁻¹ que no aparecen en la caolinita sola. Estas se deben a los estiramientos C-H de la cadena alifática de los ácidos grasos. Sari reporta un fenómeno idéntico cuando se realiza la adsorción de ácido graso sobre caolin (Sari & Ömer 2006).

Figura 2-5. Difractograma caolinita adsorbida con ácidos grasos.



La figura 2-5 muestra los difractogramas de la caolinita sola y de la caolinita adsorbida con ácido palmítico y ácido láurico. No se observan corrimientos en los picos del difractograma lo que indica que los ácidos no se intercalaron entre las láminas de la arcilla. Existen un grupo pequeño de moléculas que se logran intercalar en la caolinita (Costanzo & Giese 1990). Como regla son moléculas de un tamaño pequeño (urea, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, acetato de amonio y acetato de potasio) y que pueden interactuar formando puentes de hidrógeno en el espacio interlaminar. El ácido palmítico y láurico a pesar que pueden formar puentes de hidrógeno son moléculas de mayor tamaño que no se intercalan en la caolinita.

2.3 Caracterización de la cascarilla de arroz.

2.3.1 Materiales

La cascarilla de arroz se lavó con solución de detergente al 5% (p/v) a 30°C durante una hora con agitación magnética. Se realizaron lavados sucesivos con agua destilada y se secó en horno a 70 °C durante toda la noche. La cascarilla limpia y seca se procesó en un molino eléctrico. El polvo obtenido se pasó por malla 100 ASTM.

En la figura 2-6 se muestra una fotografía de la apariencia de la cascarilla procesada y luego de pasar por la malla seleccionada.

2-6 Apariencia de la cascarilla de arroz procesada

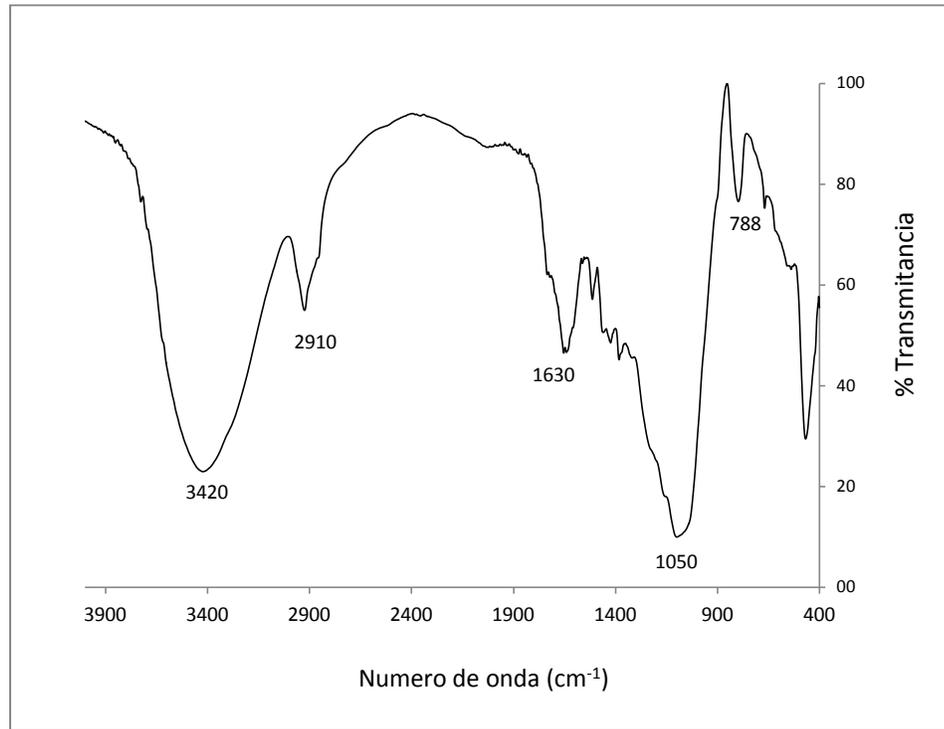


2.3.2 Espectroscopia infrarroja cascarilla

La cascarilla de arroz se desmenuzó usando un ayudante de cocina para ser procesada posteriormente por un molino eléctrico para café. Con el molino se obtuvo un tamaño de partícula menor. El polvo producido se pasó por filtro de malla 100 según norma ASTM.

Para la toma del espectro infrarrojo se usó el equipo y procedimiento descrito en el numeral 2.1.4. El espectro se muestra a continuación.

Figura 2-7. Espectro infrarrojo cascarilla de arroz

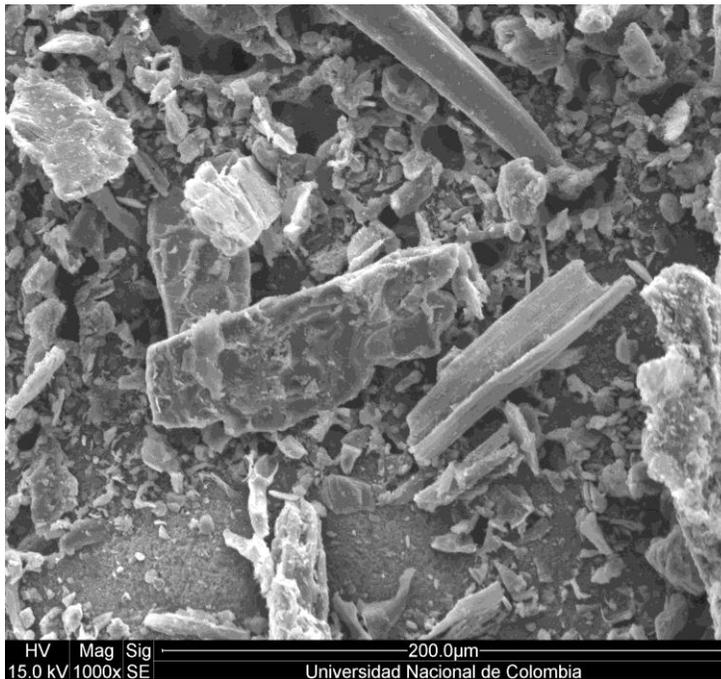


La cascarilla de arroz está formada por fibras naturales de celulosa, hemicelulosa y lignina. Se muestra una región de absorción bastante amplia con un mínimo en 3420 cm^{-1} que corresponde al estiramiento OH del agua remanente en la muestra. Aunque también se esperarían estiramientos de este tipo en los carbohidratos de la celulosa y hemicelulosa. Se encuentra una fuerte banda de absorción en 2910 cm^{-1} debido a los estiramientos C-H de los grupos metoxilos con los que puede contar la celulosa.

2.3.3 Microscopia electrónica de barrido cascarilla

Se usó el mismo procedimiento y equipo descrito anteriormente. La micrografía de barrido electrónico se muestra a continuación.

Figura 2-8. Microscopia SEM cascarilla de arroz.

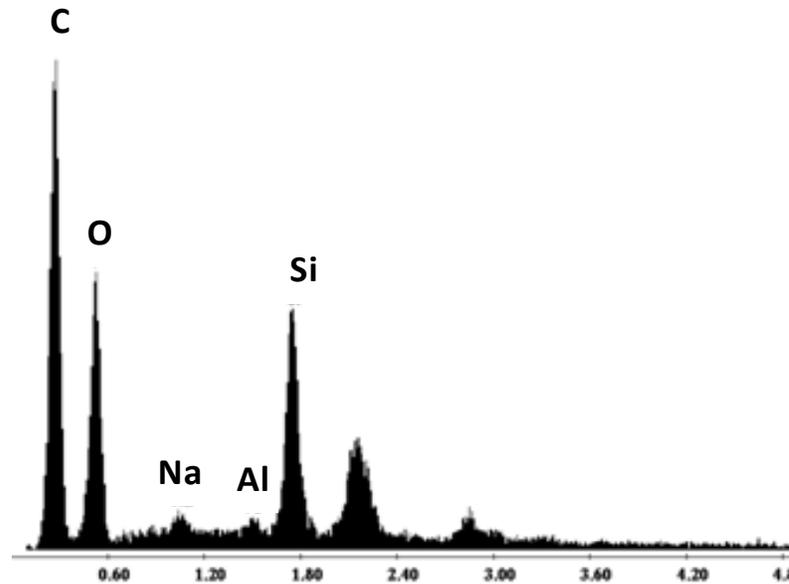


Como se observa en la figura 2-8 hay material de diferentes formas y estructura. Se encuentran formas laminares, cóncavas y de aguja. El tamaño de las partículas va desde 11 µm hasta 120 µm.

2.3.4 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) cascarilla

El espectro de EDX de la cascarilla de arroz se realizó en el mismo equipo de microscopia electrónica de barrido mientras se realizaba el ensayo.

Figura 2-9. . EDS cascarilla de arroz.

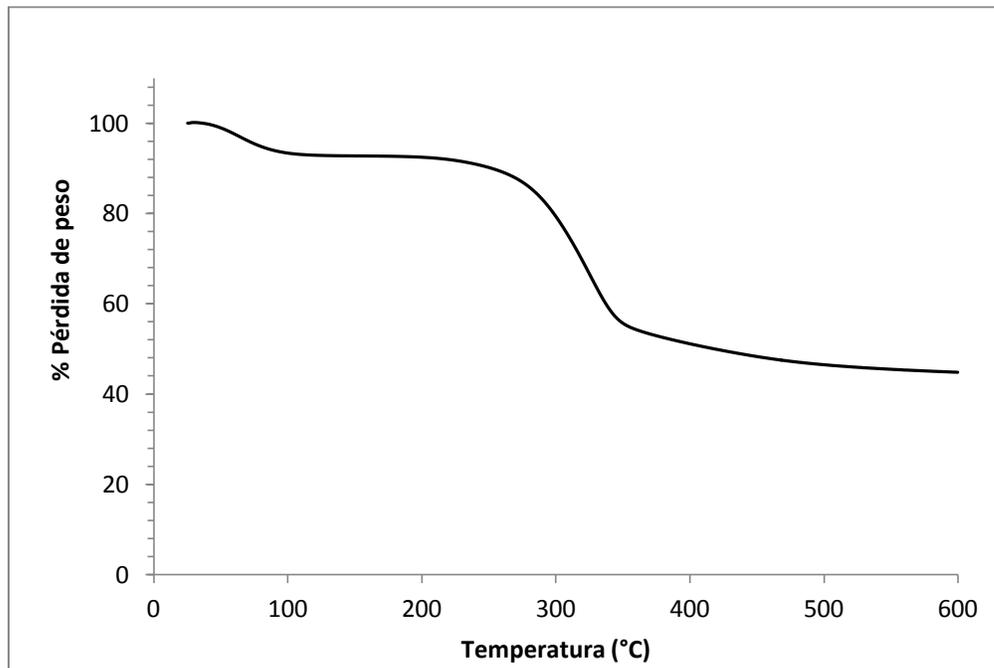


El espectro EDS (figura 2-9) muestra picos de fluorescencia que identifican la presencia de oxígeno, y carbono propios de un material de origen vegetal, así como una importante presencia de silicio que ya ha sido descrita por otros autores (Sierra Aguilar 2009) y que puede llegar hasta un 12 % del peso del material seco. Aparecen algunas pequeñas señales correspondientes a sodio y aluminio.

2.3.5 Termogravimetría (TGA) cascarilla

EL análisis termogravimétrico se llevó a cabo en el equipo Mettler Toledo TGA Star[®] System 1. Se pesaron aproximadamente 20 mg de polvo de cascarilla de arroz en un crisol de alúmina y se colocó el conjunto en el equipo. Se programó para que fuera desde temperatura ambiente (25°C) hasta 600°C en una rampa de 10°C/min.

Figura 2-10. Análisis termogravimétrico de la cascarilla de arroz.



Sobre la figura 2-10 se puede observar una pequeña pérdida de agua antes de 100° C correspondiente a humedad remanente en la cascarilla de arroz procesada. Entre 100°C y 250°C no se observa cambio en el peso del polvo de cascarilla. A partir de 270°C y hasta los 350°C se observa una pérdida importante de peso donde la cascarilla pierde aproximadamente el 40% de su peso. Ndazi et al. (Ndazi et al. 2007) atribuyen esta pérdida de peso principalmente a la degradación de la hemicelulosa, aunque aclara que también puede estar involucrada la degradación de la celulosa amorfa que se reporta comienza de degradación a partir de los 220°C. El contenido de materia remanente luego de 400°C puede atribuirse a la lignina, celulosa cristalina y a una importante cantidad de óxido de silicio presenta en la cascarilla.

3.Elaboración y caracterización de materiales compuestos

3.1. Elaboración de materiales compuestos y formación de láminas delgadas

Para preparar el material compuesto se uso PLA Ingeo 2003 D de la casa comercial NatureWorks. La arcilla y la cascarilla de arroz se secaron a 60°C durante 24 h antes de realizar la mezcla. La preparación del material compuesto se realizó colocando el polímero en una mezcladora con calentamiento a 235°C con rotación de las paletas a 30 rpm hasta observar que el material comienza a deformar. En ese momento se adiciona la aditivo y se mezcla hasta observar fusión del material. El material fundido se mezcla durante 10 minutos a 90 rpm. El material compuesto se recupera en caliente de la mezcladora y se deja enfriar. Se guarda en bolsa de polietileno resellable para su uso posterior.

Las unidades experimentales para este estudio se prepararon siguiendo el diseño experimental que se muestra en la tabla 3-1. Para este estudio se tomaron en cuenta dos factores: Aditivo y concentración de aditivo en el material.

Tabla 3-1 Diseño experimental de los materiales compuestos.

Aditivo/ Concentración	Caolinita	Caolinita-Acido Láurico	Caolinita-Acido Palmítico	Cascarilla arroz
1%	PLAK1	PLAKAL1	PLAKAP1	PLACA1
	PLAK1	PLAKAL1	PLAKAP1	PLACA1
	PLAK1	PLAKAL1	PLAKAP1	PLACA1
5%	PLAK5	PLAKAL5	PLAKAP5	PLACA5
	PLAK5	PLAKAL5	PLAKAP5	PLACA5
	PLAK5	PLAKAL5	PLAKAP5	PLACA5

El factor aditivo se trabajó a cuatro niveles: caolinita, caolinita modificada con ácido láurico, caolinita modificada con ácido palmítico y cascarilla de arroz molida. El factor de concentración se trabajó a dos niveles: 1% y 5%. Se estableció un diseño factorial de dos factores, con el primer factor de cuatro niveles y el segundo factor de 2 niveles, para obtener 8 tratamientos. De cada tratamiento se realizó un triplicado para obtener 24 unidades experimentales como se muestra en la tabla 3-1. En esta tabla se usa la siguiente codificación: el ácido poliláctico se codifica como PLA, K identifica las unidades que se adicionaron con caolinita, KAL identifica las unidades que se adicionaron con caolinita modificada con ácido láurico, KAP identifica las unidades que fueron adicionadas con caolinita tratada con ácido palmítico, y CA identifica las unidades que se adicionaron con cascarilla de arroz. Los números al final de la codificación indican el porcentaje de adición al polímero siendo 1 el uno por ciento y 5 el cinco por ciento.

El material compuesto se colocó en un molde de acero inoxidable con la forma geométrica adecuada para obtener las láminas (Ver figura 3-1). El molde fue cubierto con láminas de teflón para evitar la adhesión del material. Se usaron intercambiadores de calor entre el material a ser prensado y las placas de la prensa con el objetivo de enfriar de manera rápida el material fundido (ver figura 3-2). Las condiciones que se usaron fueron 200°C de temperatura y 1,4 MPa de presión durante 10 minutos. Luego se produjo un enfriamiento a razón de 25°C por minuto hasta alcanzar temperatura ambiente y

entonces se liberó la presión. Las láminas obtenidas tuvieron un espesor de 0,7 mm a 0,8 mm

Figura 3-1. Montaje para obtener probetas del material compuesto



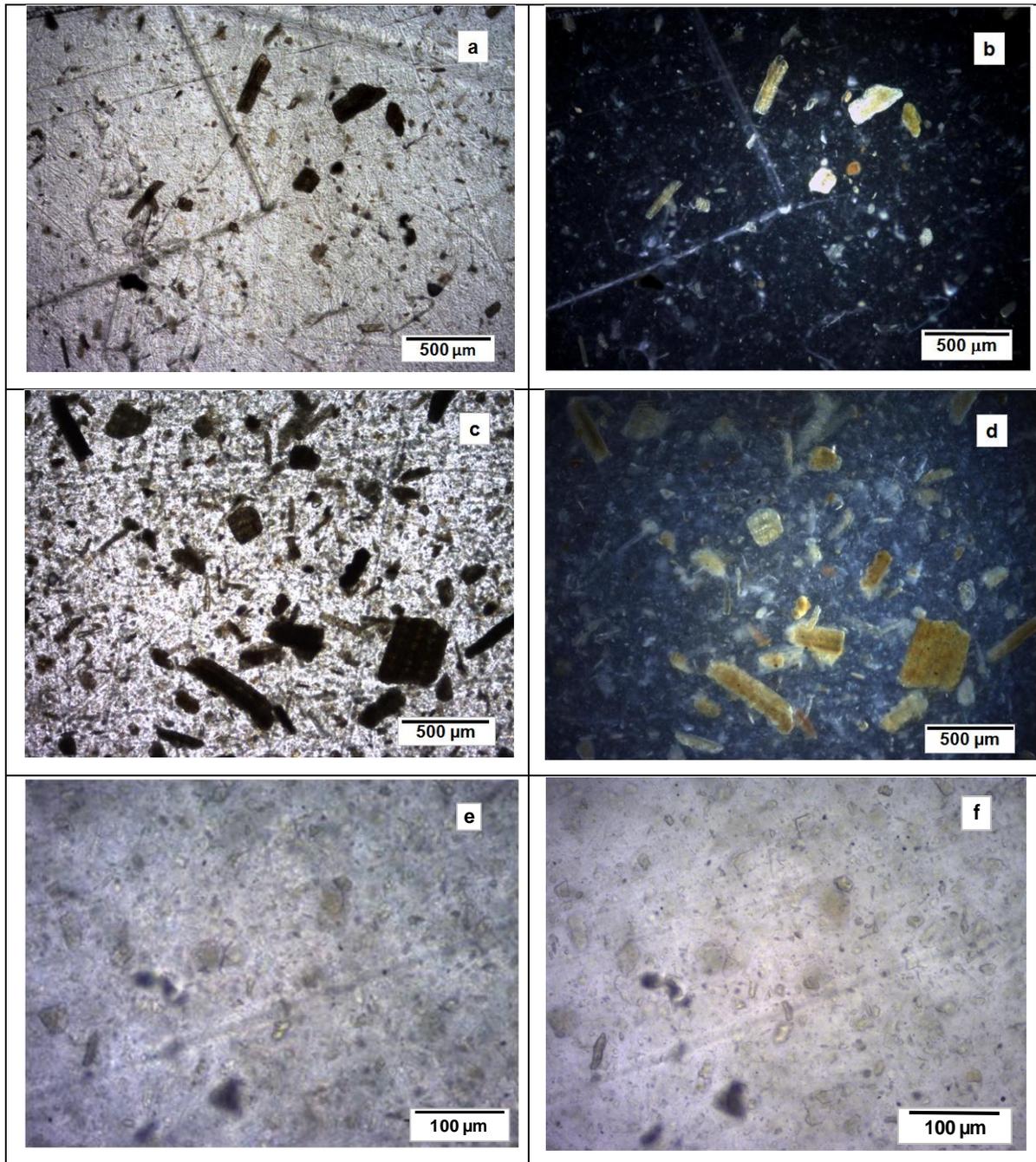
Figura 3-2. Equipo para producir las probetas por termocompresión

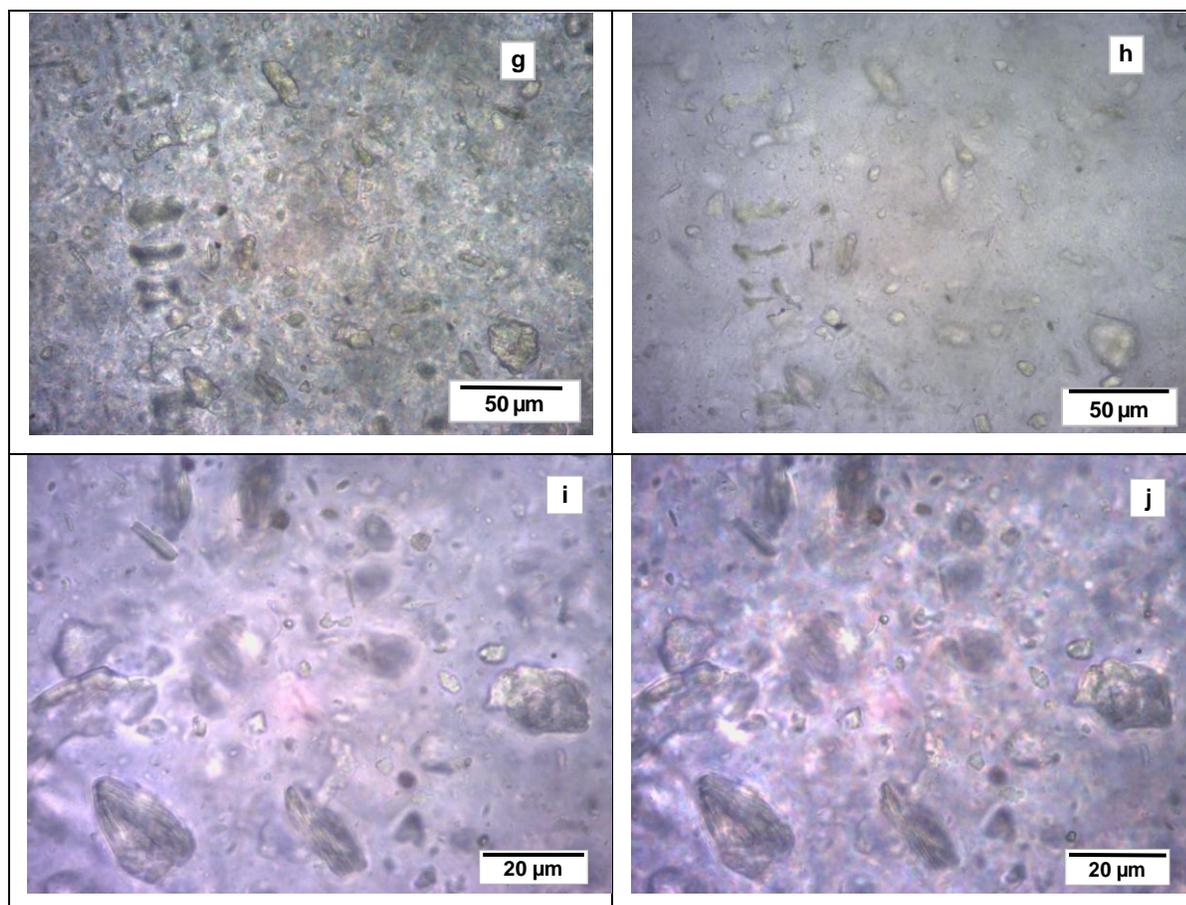


3.2 Microscopia óptica de transmisión de los materiales compuestos.

La microscopia óptica de transmisión se realizó en el microscopio óptico Nikon Eclipse 600 usando objetivos con capacidad de aumento de 4X, 10X, 40X y 100X. Las imágenes se capturaron con la cámara Infinity 1.3 Lumeneva. El programa usado para la adquisición de las imágenes fue Infinity Capture.

Figura 3-3 Micrografías ópticas de los materiales compuestos.





Micrografía óptica de los materiales compuestos PLA-caolinita y PLA-cascarilla de arroz
 a) Imagen de contraste de fase (ICP) de PLA-cascarilla de arroz 1% (PLACA) b) imagen campo oscuro (ICO) de PLA-cascarilla de arroz 1 % (PLACA1), c) ICP de PLA-cascarilla de arroz 5% (PLACA5) d) ICO de PLA-cascarilla de arroz 5% (PLACA5) e) ICP de PLA-caolinita 5% (PLAK5) escala de 100 um, f) ICO de PLA-caolinita 5% (PLAK5) escala de 100 um, g) ICP de PLA-caolinita 5% (PLAK5) escala de 50 um, h) ICO de PLA-caolinita 5% (PLAK5) escala de 50 um, i) ICP de PLA-caolinita 5% (PLAK5) escala de 20 um, j) ICO de PLA-caolinita 5% (PLAK5) escala de 20 um,

La observación de los materiales compuestos por microscopía óptica de transmisión permite percibir las diferencias en tamaño, geometría y distribución de los materiales compuestos. Se hicieron observaciones usando contraste de fases y campo oscuro. Se puede observar un tamaño de partícula superior para la cascarilla de arroz en comparación con el material adicionado con caolinita (figura 3-3 d y f). Es posible por esto encontrar partículas hasta de 600 μm de largo por 160 μm de ancho o de un tamaño menor a 40 μm en el caso de la cascarilla. En el caso del material adicionado con

caolinita se observan partículas de un tamaño más homogéneo y menor a 50 μm (figura 3-3 h, j). La forma de las partículas de la cascarilla es más heterogénea, presentándose diversas geometrías, como rectangulares, cuadradas, en forma de aguja, lo que hace que la distribución del aditivo en la matriz polimérica no se vea tan homogénea con respecto a los materiales adicionados con caolinita.

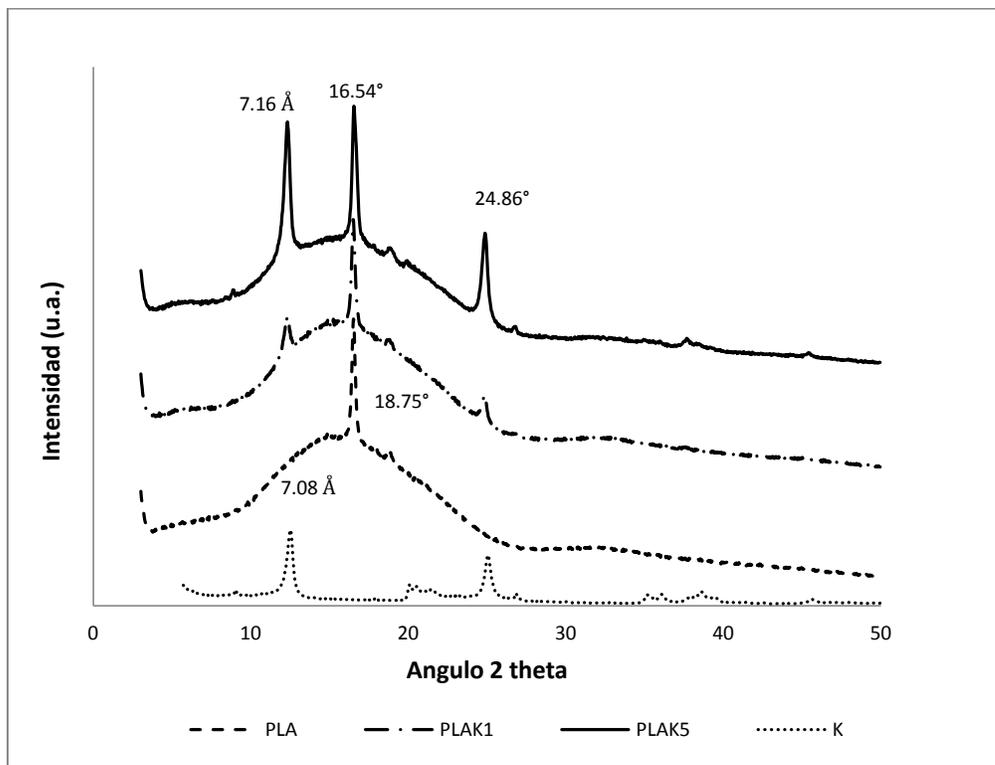
La microscopia también permite distinguir la diferencia entre los porcentajes de adición usados. La figura 3-3 numerales a) y c) muestra las micrografías en contraste de fases para los materiales compuestos con cascarilla en diferentes porcentajes de adición. Se observa una mayor densidad de partículas para el material adicionado al 5% (figura 3-3 c) con respecto al material adicionado al 1% (figura 3-3 a).

La arcilla se distribuye a lo largo de la matriz de manera homogénea como se observa en la figura 3-3 numeral g y h. Se logra observar además en la magnificación 100X (figura 3-3 i y j) que las partículas de caolin se disponen inmersas en la matriz con diferentes orientaciones, mostrando algunas lo que podría ser su haz o envés, pero otras disponiéndose de lado.

3.3 Difracción de rayos X (DRX) de los materiales compuestos

La caracterización por difracción de rayos X de los materiales compuestos permite analizar el grado de cristalinidad del material. En el figura 3-4 se muestra el difractograma del ácido poliláctico y de los compuestos con caolinita al 1% y al 5%.

Figura 3-4 . Difractograma del ácido poliláctico (PLA), caolinita (CAO), y los materiales compuestos PLA-caolinita (PLAK1 y PLAK5)

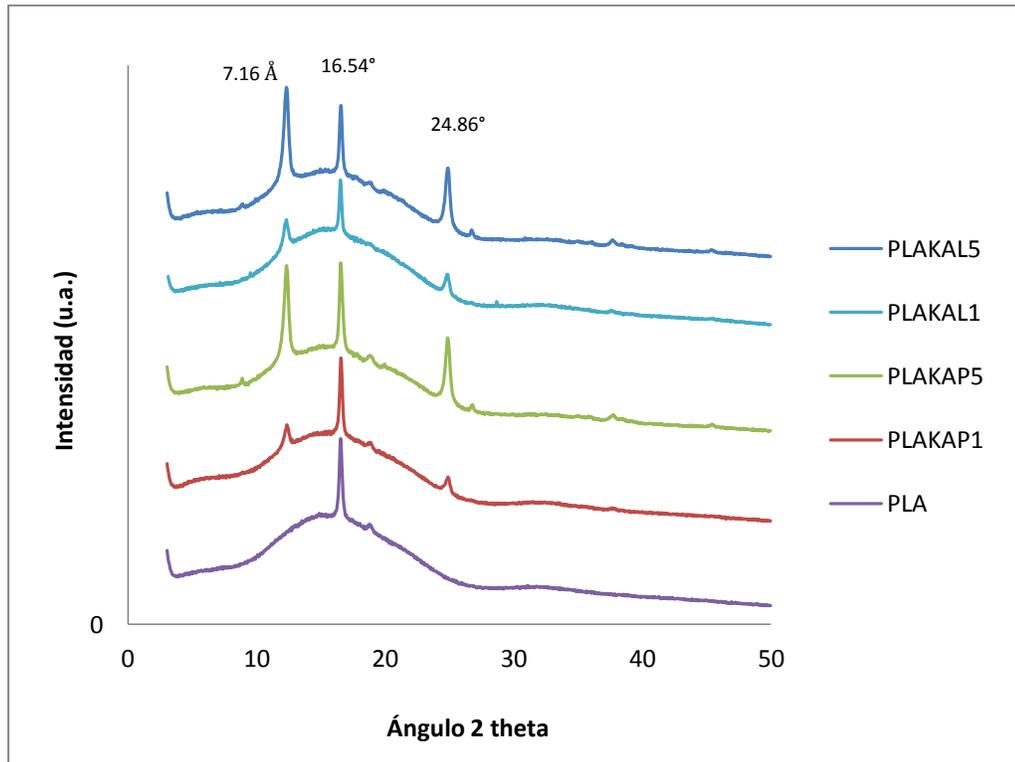


De la figura 3-4 se puede concluir que no se produjo intercalación del polímero en el espacio interlaminar de la arcilla en ninguno de los dos tratamientos (PLAK1 y PLAK5) dado que no se observa un corrimiento de la señal d_{001} que se encuentra a un ángulo 2θ de 12.4° . Esto es entendible dado que son pocas las moléculas que pueden intercalarse directamente en el espacio interlaminar de esta arcilla. Costanzo y Giesi (Costanzo & Giese 1990) reportaron la intercalación de solo cinco moléculas entre veintiséis que se intentaron. Estas son: dimetilsulfóxido, acetato de potasio, hidrazina, formamida y n-metilformamida. Todas estas son moléculas pequeñas con la capacidad de formar puentes de hidrógeno.

En la figura 3-5 se puede observar que el patrón de difracción de rayos X para los materiales compuestos por ácido poliláctico y caolinita modificada por la adsorción de ácidos grasos presenta reflexiones similares a las que se observan para el material compuesto por PLA y caolinita. De esta manera se concluye que no se presenta

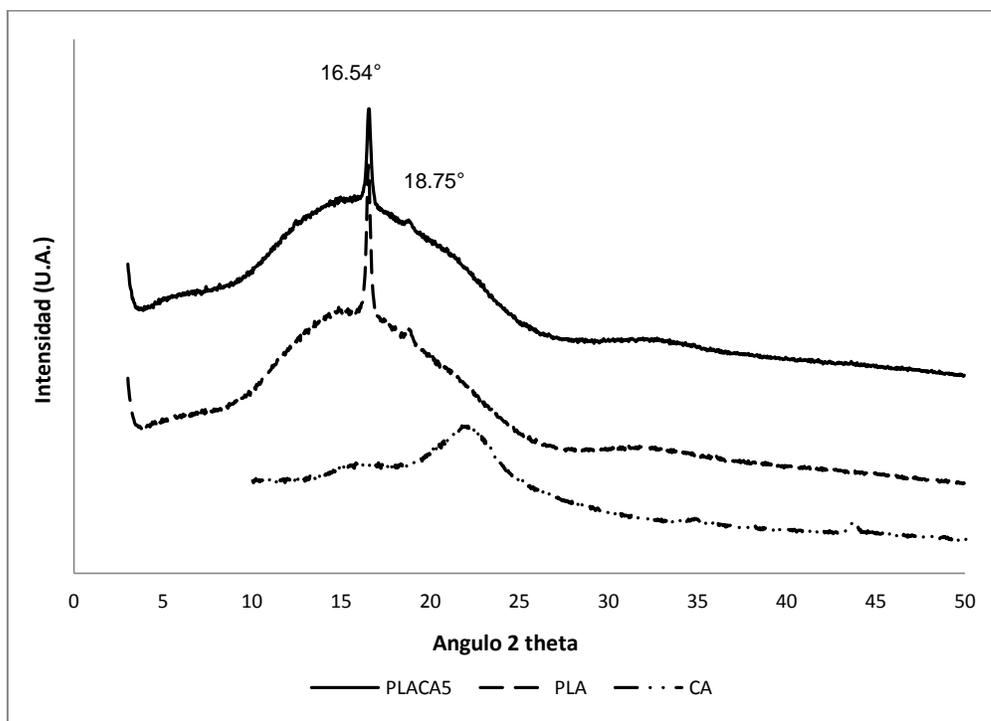
intercalación del polímero en la estructura de la arcilla debido a que no hay desplazamiento de las reflexiones a un ángulo 2θ de 12° .

Figura 3-5. Difractograma material compuesto PLA y caolinita adsorbida con ácidos grasos



Al igual que los materiales compuestos con caolinita, el difractograma del material compuesto PLACA5 presenta una reflexión pronunciada propia del ácido poliláctico a un ángulo 2θ de 16.54° y una pequeña reflexión a un ángulo 2θ de 18.75° . La cascarilla de arroz (CAR) no presenta una estructura cristalina como se puede observar en la figura 3-6.

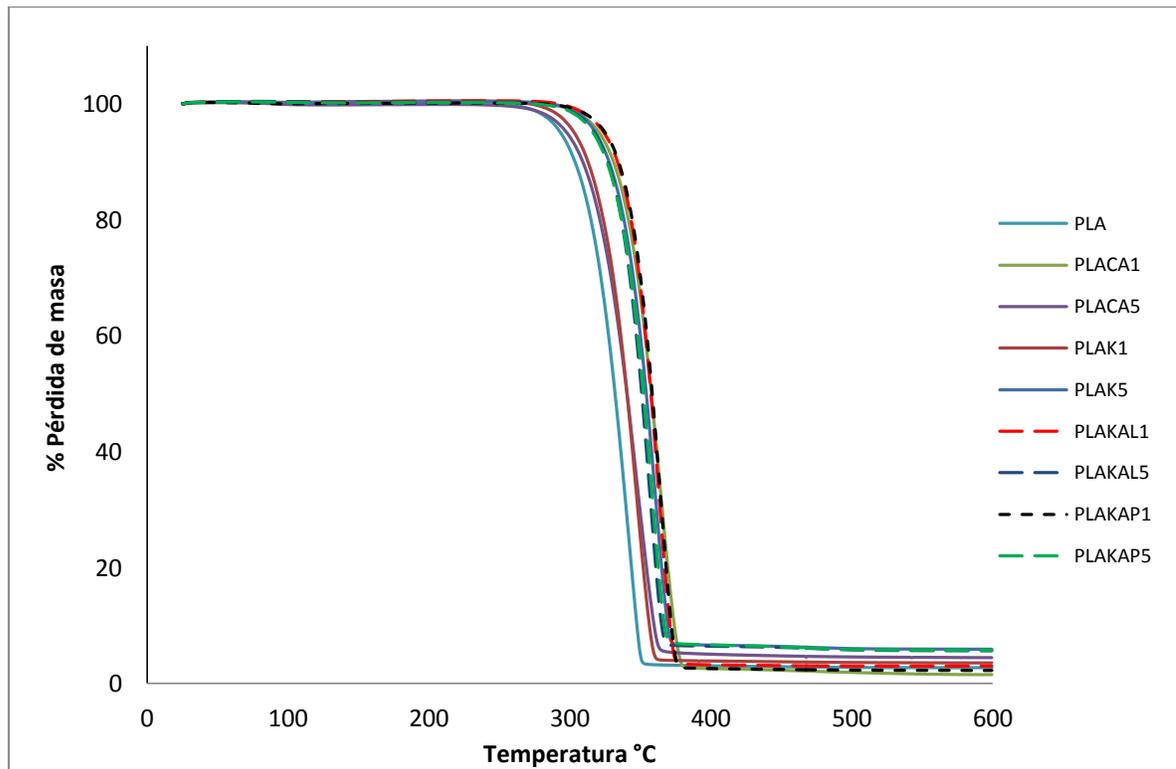
Figura 3-6. Difractogramas del ácido poliláctico (PLA), cascarilla de arroz (CA) y el material compuesto ácido poliláctico-cascarilla de arroz 5% (PLACA5).



3.4 Termogravimetría (TGA) de los materiales compuestos.

Se obtuvieron datos del análisis termogravimétrico, TGA, en un analizador térmico Mettler Toledo, modelo TGA1 STAR[®] System con la finalidad de estudiar la estabilidad térmica de los materiales. Se cortaron muestras de láminas de 3mm x 3mm de lado y se colocaron en crisol de alúmina de 70 μ L. Se colocaron 3 láminas de material compuesto por corrida con un peso entre 10 y 15 mg. La corrida de TGA se realizó entre 25°C y 600°C con una rampa de temperatura de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno (flujo de 50 mL/min). Se tomó como la temperatura inicial de degradación (T₀) aquella a la que la muestra perdía un 5 % respecto a su masa inicial (curva TGA), mientras que la temperatura de degradación máxima (T_{max}) se calculó en base al pico obtenido de la 1^a derivada (curva TGA) que se corresponde con la máxima velocidad de degradación del material.

Figura 3-7. TGA materiales compuestos

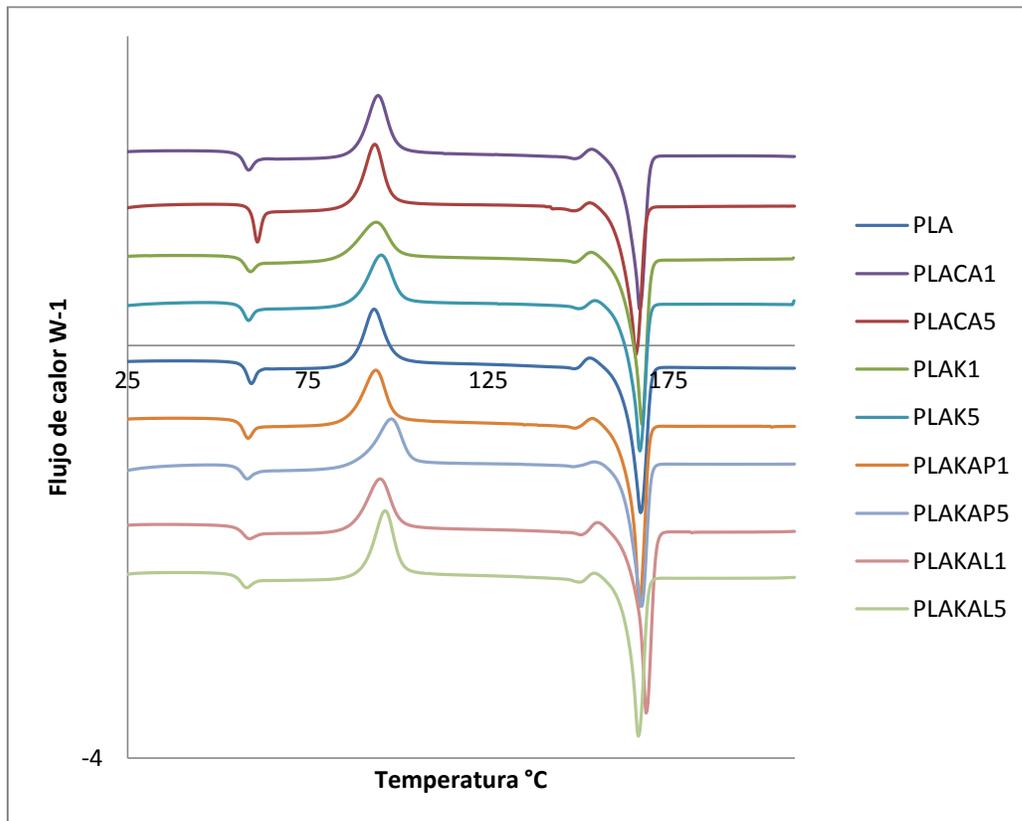


Como se esperaba para los materiales compuestos a base de caolinita, también se observó un incremento en la estabilidad térmica de los materiales. La adición de 1% de mineral de arcilla condujo a un aumento de 6 ° C en el punto de inflexión de la curva TGA comparado con el PLA solo, pero la adición de 5% de caolinita produjo un aumento de 20 ° C en comparación con el material de control.

3.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los materiales compuestos

Se sometieron las muestras a ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el equipo DSC1 STAR[®] System Mettler Toledo bajo un caudal de nitrógeno a 50 mL/min. Se cortaron láminas de 3 mm x 3mm de lado con un peso aproximado de 5 mg y se sellaron en crisoles de aluminio (40 µL). La corrida de calorimetría se realizó desde 20°C hasta 210°C con una rampa de temperatura de 10°C/min. EL software usado para los análisis de los eventos exotérmicos y endotérmicos fue STAR[®] Software de Mettler Toledo.

Figura 3-8. DSC de los materiales compuestos



La calorimetría de barrido diferencial (DSC) permitió establecer el comportamiento de las transiciones de fase de los materiales compuestos. La Figura 3-8 muestra las curvas DSC para PLA, PLA-cascarilla de arroz (PLACA) y PLA-caolinita (PLAK), cuyos perfiles son muy similares revelando una notable semejanza entre el compuesto y el material de partida. A partir de la figura 3-8 se obtuvieron la transición vítrea (T_g), la cristalización en frío (T_c) y las temperaturas de fusión (T_m) de los materiales. La Tabla 3-1 muestra los valores de temperatura de diferentes transiciones y los cambios de entalpías asociadas con esas transiciones. El PLA solo muestra una temperatura de transición vítrea (T_g) de 57 ° C, lo que está de acuerdo con lo que otros autores han reportado (Ouchiar et al. 2015). La temperatura cristalización en frío y de fusión se observaron a 93 ° C y 167 ° C, respectivamente. Auras et. al. (Auras et al. 2010) Encontraron una relación entre la temperatura de fusión y el peso molecular medio de este polímero (Ver tabla 3-2).

El porcentaje de cristalinidad de cada material se calculó usando la fórmula según la ecuación:

$$\% \chi = \left(\frac{H_f - H_c}{H_c^\circ} \right) * 100\%$$

donde % χ es el porcentaje de cristalinidad H_c es la entalpía de cristalización H_f es la entalpía de fusión y H_c° es la entalpía de cristalización en el infinito (Auras et al. 2010) ..

Tabla 3-2. Temperaturas y entalpías de los materiales compuestos.

Material	T_g °C	T_c °C	T_f °C	H_c J/g	H_f J/g	% χ
PLA	57,05	93,24	167,23	23,33	42,74	20,16
PLACA1	56,27	94,42	166,90	25,86	42,79	17,58
PLACA5	59,07	93,42	165,94	21,57	42,60	21,84
PLAK1	56,63	93,87	167,63	21,55	45,24	24,60
PLAK5	58,40	96,36	167,48	21,81	41,82	20,78
PLAKAP1	56,13	93,72	166,81	22,00	45,36	24,26
PLAKAP5	55,79	98,06	167,45	23,68	41,20	18,19
PLAKAL1	56,47	94,48	168,87	23,55	46,32	23,64
PLAKAL5	55,69	96,41	166,75	24,54	41,31	17,41

La tabla 3-2 muestra las temperaturas, de transición vítrea T_g , de cristalización T_c , de fusión T_m , y porcentaje de cristalinidad χ , para ácido L-poliláctico (PLLA) de diferente peso molecular (M_w), luego de haberse borrado su historial térmico, enfriado a razón de 10°C/min, y de nuevo llevado hasta 200°C a razón de 10°C/min (Auras et al. 2008).

Tabla 3-3 Temperaturas de transición de fases y % cristalización de PLA (toma de Auras et al. 2010)

M_w (kDa)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	X (%)
2	43	107	142	0
30	55	97	174	31
200	64	127	181	1

3.6 Permeabilidad de los materiales compuestos

3.6.1 Determinación de permeabilidad a vapor de agua

La determinación de la permeabilidad al vapor de agua de las láminas delgadas del ácido poliláctico así como sus compuestos se realizó según la Norma ASTM E96/E96M "Transmisión del vapor de agua de los materiales". Se obtuvieron láminas delgadas de aproximadamente 0,70 mm de espesor de forma circular con un diámetro de 8 cm. La cámara se acondicionó a 50% de humedad relativa y 23°C. El seguimiento del cambio en el peso se realizó en balanza analítica durante 4 días luego de alcanzar estado estacionario.

Tabla 3-4. Coeficientes de permeabilidad a vapor de agua compuestos

Material	Permeabilidad ($10^{-11} \text{ g m / (m}^2 \text{ s Pa)}$)
PLA	1,83 ± 0,002
PLAK1	1,70 ± 0,04
PLAK5	1,72 ± 0,11
PLAKAL1	1,93 ± 0,09
PLAKAL5	1,89 ± 0,07
PLAKAP1	1,92 ± 0,06
PLAKAP5	1,67 ± 0,03
PLACA1	1,89 ± 0,08
PLACA5	1,95 ± 0,03

El valor encontrado de permeabilidad para el ácido poliláctico está en concordancia con lo que se reporta para este polímero en literatura. Rhim y colaboradores encontraron un coeficiente de permeabilidad de $1.80 \times 10^{-11} \text{ g m / (m}^2 \text{ s Pa)}$ (Rhim et al. 2009). Estos

autores obtuvieron un material compuesto con base en ácido poliláctico y una montmorillonita comercial con adición de un 5% (p/p). La medida de la permeabilidad al vapor de agua de este material compuesto produjo un coeficiente de $2.08 \times 10^{-11} \text{ g m / (m}^2 \text{ s Pa)}$, lo que indica un aumento comparado contra el control. En el caso de la caolinita se considera positivo que se obtuvo un coeficiente de permeabilidad de $1.70 \times 10^{-11} \text{ g m / (m}^2 \text{ s Pa)}$ con adición de 1% del material arcilloso, lo que indica una disminución con respecto a la permeabilidad del control (Ver tabla 3-3).

La adición de cascarilla de arroz en cambio produjo un aumento del coeficiente de permeabilidad al vapor de agua en el ácido poliláctico (PLACA1 y PLACA5). Este resultado podría explicarse dada la diferencia en morfología que se encontró en el polvo cuando se examinó por microscopía electrónica de barrido (Ver figura 15). Mientras que la forma de las partículas de la arcilla tienden a tener forma de rectángulo, el polvo de la cascarilla de arroz tiene diversas formas geométricas, entre ellas: cóncava, cónica y rectangular. Moggridge (Moggridge et al. 2003) modeló el cambio en la difusión de una especie a través de un material que tiene aditivos de diferente geometría. El cambio más pronunciado, es decir la mayor disminución en el coeficiente de difusión, fue para aquellos que tuvieron forma laminar.

3.6.2 Determinación de permeabilidad a oxígeno.

La determinación de la permeabilidad a oxígeno de los materiales compuestos se realizó de acuerdo a la norma ASTM D 3985 2005 "Transmisión de oxígeno en películas". El ensayo se llevó a cabo a 23°C y 0 % de humedad relativa. Se prepararon probetas de cada material con la geometría adecuada de acuerdo a las especificaciones del equipo. Las probetas presentaron un grosor entre 0,7 mm y 0.8 mm. La duración de cada ensayo estuvo entre 3 y 33 horas hasta alcanzar un valor de transmisión de oxígeno constante. Para este ensayo se realizaron 3 réplicas por cada tratamiento. Cada réplica se midió por duplicado teniendo una probeta A y B. De tal manera que se obtuvieron 6 unidades experimentales por tratamiento.

La tabla 3-5 muestra el valor promedio del coeficiente de permeabilidad a oxígeno.

Tabla 3-5. Coeficientes de permeabilidad a oxígeno materiales compuestos

Material	Permeabilidad O₂ (10 ⁻¹⁸ Kg m /(m ² s Pa))
PLA	3.66 ± 0.07
PLAK1	3.68 ± 0.13
PLAK5	3.19 ± 0.16
PLAKAP1	3.43 ± 0.20
PLAKAP5	3.42 ± 0.07
PLACA1	3.57 ± 0.12
PLACA5	2.76 ± 0.14

El valor del coeficiente de permeabilidad a oxígeno del ácido poliláctico es similar al hallado por Ray (Ray et al. 2002) y Maiti (Maiti et al. 2002) en estudios independientes. Es de rescatar la disminución en la permeabilidad de los materiales compuestos por ácido poliláctico y caolinita 5% (PLAK5), y ácido poliláctico y cascarilla de arroz al 5% (PLACA5). En el caso de PLAK5 se observa una disminución del 12.8% con respecto al PLA y una disminución del 24.6% en el caso del PLACA5.

3.7 Ensayos de tensión de los materiales compuestos.

El ensayo de tracción de los materiales compuestos se realizó según la norma ASTM 882D "Ensayos de tracción para láminas delgadas". Se usó la máquina universal Shimadzu AG-IS 250 kN. Las láminas presentaron en promedio un espesor 0,8 mm, 2 cm de ancho y 16 cm de largo. La distancia calibrada entre mordazas fue de 12,5 cm y la velocidad de separación de las mordazas se ajustó a 5 mm/min.

Los valores del módulo elástico, el esfuerzo máximo y el porcentaje de elongación a rotura se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3-6. Propiedades mecánicas de tensión de los materiales compuestos.

Material	Módulo elástico (MPa)	Esfuerzo máximo (MPa)	% Deformación a rotura
PLA	2523 ± 52	30.16 ± 3.90	2.09 ± 0,15
PLAK1	2470 ± 23	30.24 ± 2.85	2.19 ± 0.08
PLAK5	2591 ± 126	35.03 ± 3.08	2.23 ± 0.16
PLACA1	2582 ± 107	26.07 ± 2.15	1.83 ± 0.13
PLACA5	2463 ± 47	20.07 ± 1.65	1.65 ± 0.17
PLAKAL1	2589 ± 68	27.60 ± 1,70	1.84 ± 0.08
PLAKAL5	2763 ± 74	30.92 ± 3,23	2.03 ± 0.19
PLAKAP1	2535 ± 71	21.05 ± 1.00	1.61 ± 0.05
PLAKAP5	2842 ± 38	30.58 ± 0.58	1.92 ± 0.11

Como se observa en la Tabla 3-6, el módulo de elasticidad para los materiales compuestos se mantiene constante para todos los tratamientos, con respecto al ácido poliláctico a excepción de los tratamientos con adición de caolinita modificada por adsorción de ácidos grasos a un porcentaje de adición del 5 % (PLAKAL5 y PLAKAP5).

Para estos dos tratamientos hubo un aumento en el módulo elástico de entre 200 y 300 MPa con respecto al PLA solo. Siendo más notorio en el caso de la caolinita modificada con el ácido palmítico, lo que podría indicar que una cadena alquílica de mayor longitud favorece la interacción entre la caolinita y el polímero. En el caso del esfuerzo máximo se presenta una disminución de 4 MPa con la adición de cascarilla de arroz al 1%, siendo más notorio este efecto en el caso de la adición al 5% cuando el esfuerzo máximo cae en 10 MPa con respecto al PLA. Este resultado es comparable con lo que reporta Garmendia (Garmendia et al. 2008) para la adición de cascarilla de arroz al PLA en porcentajes del 20% y el 30%. Con la adición de caolinita se presenta un aumento del esfuerzo máximo, dependiente del porcentaje de adición de caolinita. Así mismo, cuando se adicionó caolinita se presentó un pequeño aumento del porcentaje de elongación a rotura, indicando un incremento en la ductilidad.

4. Evaluación de banano liofilizado en bolsas de PLA y PLA compuesto

4.1 Liofilización de banano

Se compraron 4 kilos de banano orgánico obtenido en el mercado local. Se escogieron el grado de madurez pintón. El banano se lavó exteriormente con jabón líquido neutro de uso general, se enjuagó con agua y se dejó escurrir.

Se usó un procesador de alimentos Sammis CA 300, con una cuchilla de corte circular graduada para realizar cortes de 1 cm de espesor. Los bananos se pelaron manualmente y se pasaron por el procesador de alimentos. Las rodajas obtenidas se colocaron en bandejas metálicas de 30 cm x 40 cm de lado en una sola capa. La bandeja se cubrió con papel aluminio y se realizaron incisiones con un cuchillo sobre el papel para permitir el intercambio de vapores en el proceso de liofilización. De esta manera se llenaron tres bandejas. Las bandejas se colocaron en un ultracongelador Thermo scientific a -41°C . Y se dejaron congelando durante la noche.

Las bandejas se colocaron en la cámara del liofilizador marca Labconco SN y se produjo vacío hasta alcanzar 0.120 mbar. La temperatura del colector de liofilizado se dispuso a -51°C . En estas condiciones se dejó el banano durante 26 horas. Transcurrido ese tiempo se permitió la entrada de aire a la cámara del liofilizador y se sacaron las bandejas.

Las bandejas se pesaron y las rodajas de banano liofilizado se colocaron en bolsas plásticas y se introdujeron rápidamente en desecadores de vidrio con material desecante para prevenir la ganancia de humedad hasta su disposición de acuerdo al diseño experimental.

4.2 Banano liofilizado en bolsas de PLA y PLA compuesto

Se elaboraron bolsas de PLA y PLAKAP5 procesando los materiales por termo-compresión. El procedimiento realizado fue similar al que se describe en el numeral 3.1, sin embargo en este caso no se colocó ningún molde metálico entre las láminas de teflón. Con esto se permitió obtener láminas de 150-200 μm de espesor y de aproximadamente 20 cm x 20 cm de lado. Las láminas se doblaron por la mitad y se soldaron aplicando calor en tres de sus bordes usando una máquina selladora como la que se muestra en la figura 4-1.

Figura 4-1 Selladora para bolsas plásticas



En las bolsas se colocaron seis rodajas de banano liofilizado y se sellaron aplicando calor. En total se elaboraron doce bolsas de PLA y doce bolsas de PLAKAP5. El espacio interior de las bolsas elaboradas con PLA tiene unas dimensiones promedio de 13.6 cm +/- 0.8 cm por 8.2 cm +/- 0.2 cm. En el caso de las bolsas de material compuesto PLAKAP5 las dimensiones fueron 13.2 cm +/- 0.6 cm por 8.3 cm +/- 0.1 cm.

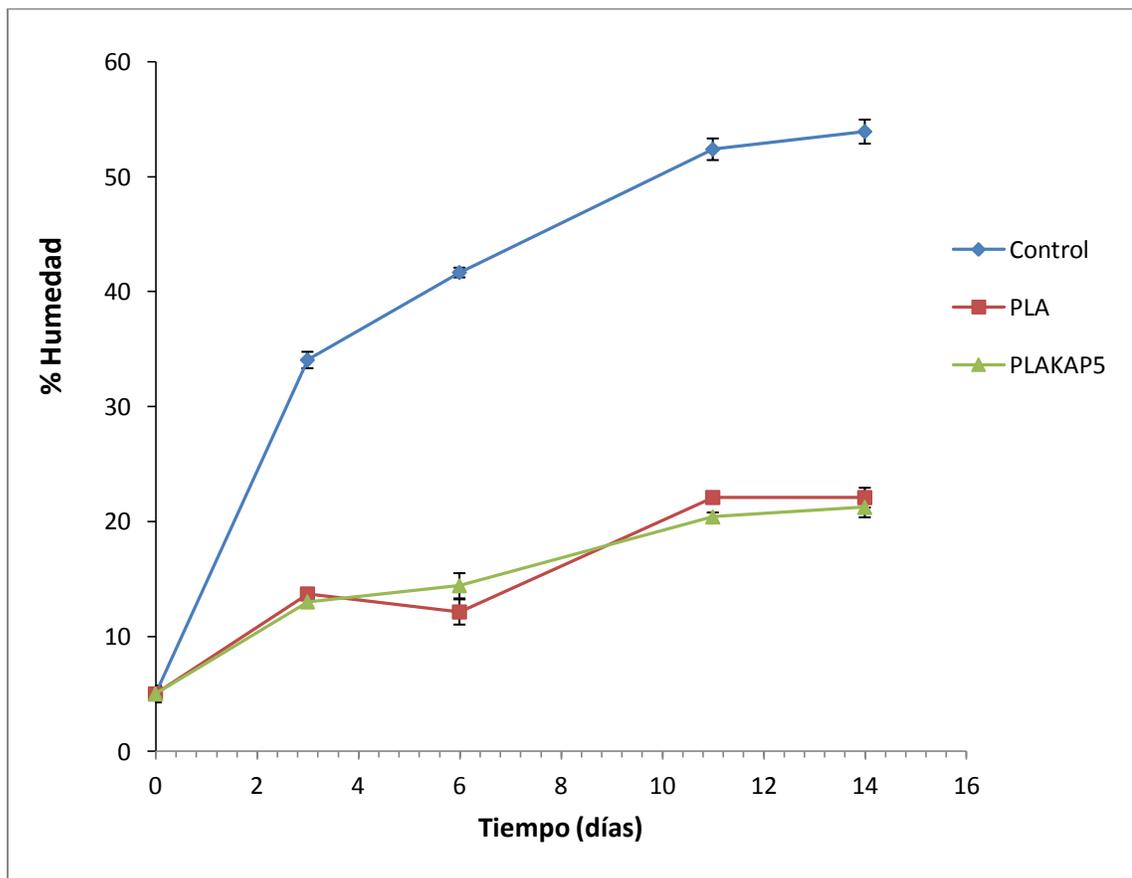
Las bolsas con banano liofilizado se colocaron en una cámara cerrada a una temperatura de 20°C y una humedad relativa de 80%. Se hizo seguimiento de los tratamientos al día 0, día 3, día 6, día 11 y día 14 de permanencia en la cámara. Como control se colocaron

rodajas de banano liofilizado sin bolsa que fueron analizadas juntamente con los tratamientos. Se evaluó el porcentaje de humedad, actividad de agua, color y dureza.

4.3 Determinación del porcentaje de humedad

Para la determinación del porcentaje de humedad se tomaron cajas de petri que fueron previamente secadas en horno a 60°C y colocadas en desecadores. Se pesaron las cajas de petri en balanza analítica y se adicionaron 3 rodajas de banano liofilizado en cada caja. Las cajas con el banano fueron pesadas y colocadas en un horno de presión reducida marca Thermo Scientific a 72°C. La presión resultante fue de -21 pulgadas de mercurio. Se dejó el banano en estas condiciones durante 4 horas. Transcurrido este tiempo se permitió la entrada de aire al interior del horno y se sacaron las cajas de petri a un desecador para permitir su enfriamiento hasta el momento del pesaje en balanza analítica.

Figura 4-2 Porcentaje de humedad de los tratamientos a diferentes días.



La determinación del porcentaje de humedad para los bananos en rodaja permite observar la diferencia entre los tratamientos PLA y PLAKAP5 y el control. En el caso del control se observa un rápido aumento en el porcentaje de humedad incluso a los 3 días, que se explica dado que la fruta liofilizada conserva su capacidad de rehidratación intacta. El ácido poliláctico se convierte en una barrera contra el ambiente húmedo de la cámara y permite de esta forma evitar la penetración del vapor de agua hacia el alimento. Por lo tanto la ganancia de agua de la fruta liofilizada está limitada por la velocidad a la cual permea el agua a través del material.

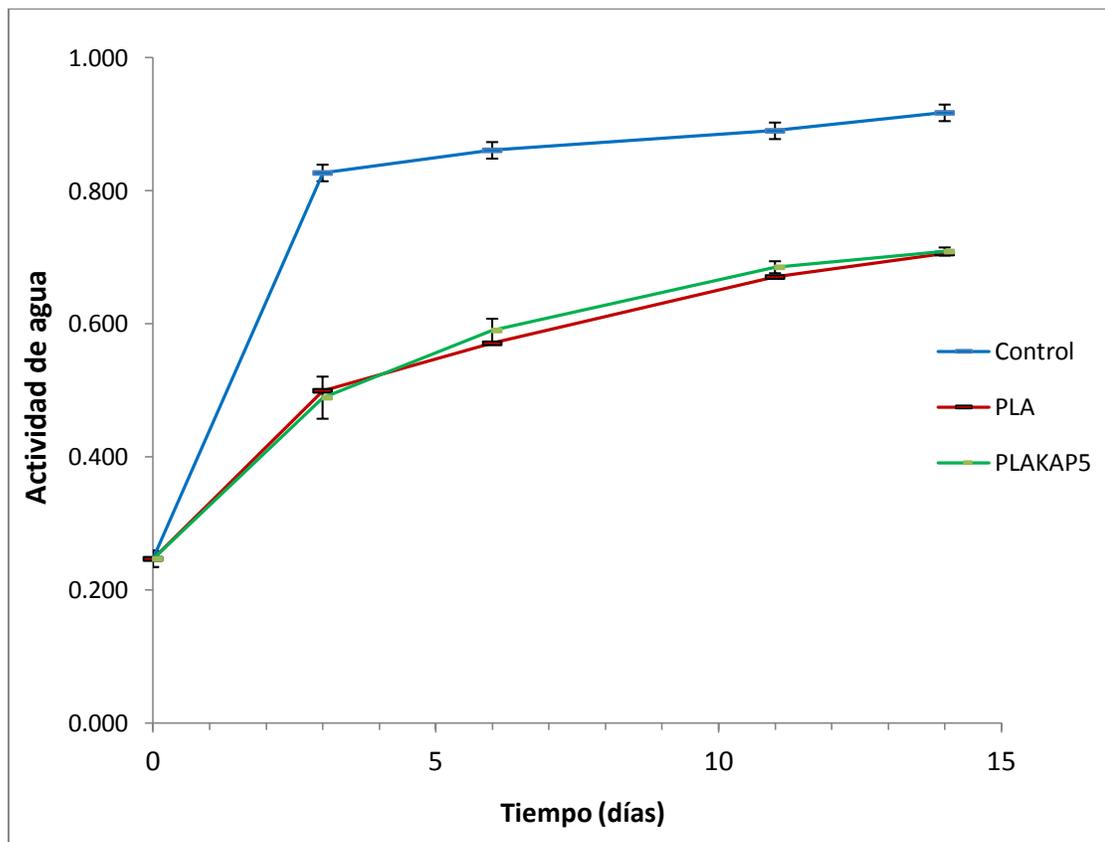
La diferencia en la permeabilidad al vapor de agua entre el PLA y el PLAKAP5 no se hace evidente en la figura 4-2, pues ambos tratamientos presentan una ganancia similar de humedad por parte del alimento.

4.4 Determinación de la actividad de agua.

De manera similar a lo que se presentó para el porcentaje de humedad se observa en la figura 4-3 una diferencia en la actividad de agua entre el banano liofilizado empacado en bolsas de PLA y PLAKAP5 y el banano control sin empaque.

En este caso la actividad de agua llega rápidamente a 0,8 desde el tercer día y se aumenta gradualmente hasta 0,94. A diferencia del banano empacado en ácido poliláctico que aumenta gradualmente su actividad de agua desde 0,22 hasta 0,64.

Figura 4-3 Actividad de de agua de los tratamientos a diferentes días



Moraga y colaboradores reportan la isoterma de adsorción de agua para el banano liofilizado (Moraga et al. 2011). Luego de los ensayo experimentales logran encontrar las constantes para describir con el modelo BET de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$W_e = \frac{W_0 \times C \times A_w}{(1 - A_w) (1 + (C - 1) A_w)}$$

donde W_e es el contenido de agua (base seca), A_w es la actividad de agua, C es la constante de energía de adsorción, W_0 es el contenido de humedad de la monocapa.

Estos autores lograron ajustar el modelo con las siguientes constantes.

$$W_e = \frac{0.080 \times 2.475 \times A_w}{(1 - A_w) (1 + (2.475 - 1) A_w)}$$

Cuando la actividad de agua se mantiene por debajo de 0,5 la relación entre la actividad de agua y el porcentaje de humedad se puede describir por el modelo BET. Al comparar el valor hallado experimentalmente y el valor que se puede calcular según el modelo BET hallado por Moraga se encuentra una buena relación como se muestra en la tabla siguiente:

Tabla 4-1 Porcentaje de humedad teórico y experimental en el banano

% Humedad en base seca		
Día	0	6
Hallado Experimentalmente		
PLA	5.2753	13.8191
PLAK	5.2753	16.8515
Calculado modelo BET según Moraga et al		
PLA	4.7605	14.3054
PLAK	4.7605	15.2517

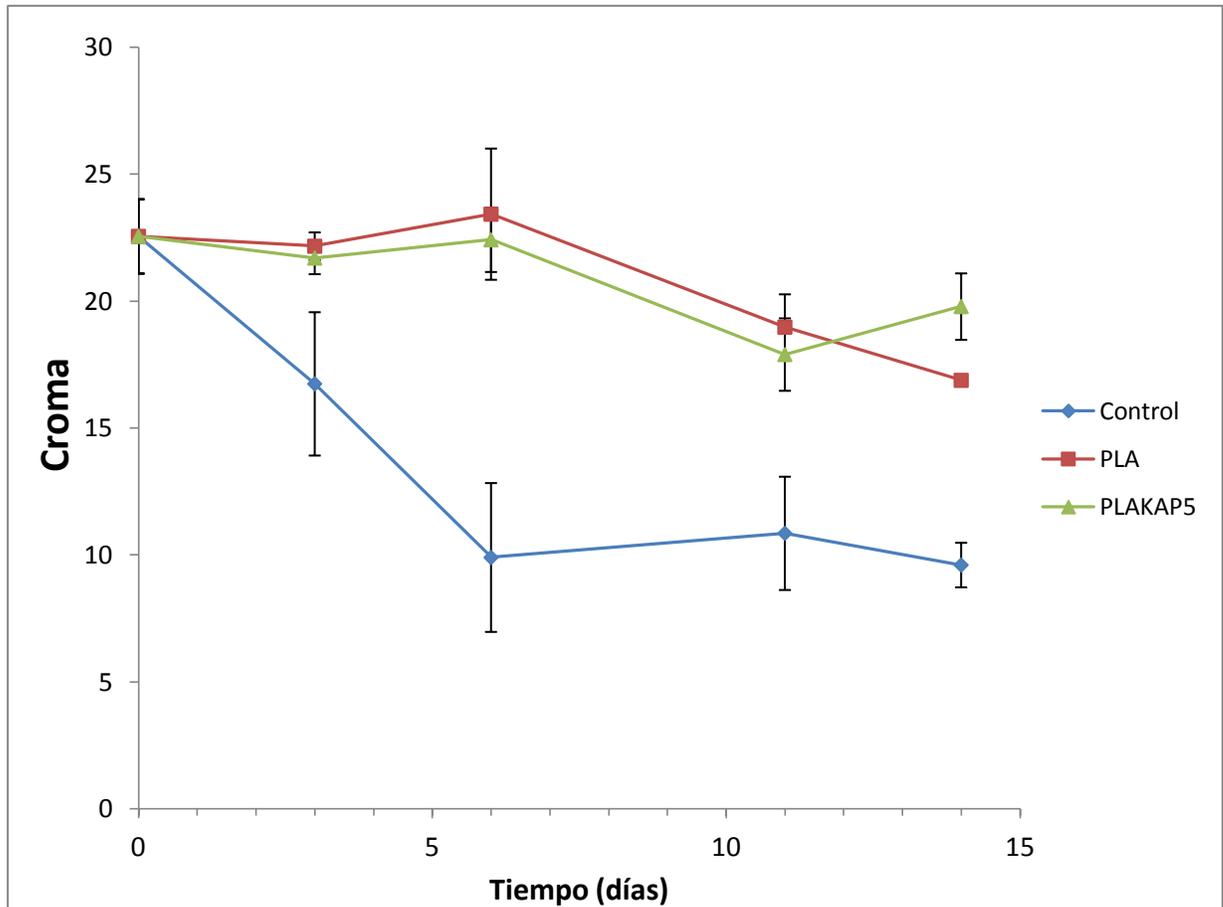
4.4 Determinación de color.

Para la determinación de color se usó el colorímetro marca HunterLab modelo ColorQuest XE. El equipo desarrolló la conversión del espectro de reflectancia a coordenadas del sistema CIELab. La fuente de radiación de luz fue la D65 y se usó un observador estándar 10°. Para poder comparar entre muestras se realizó el cálculo de Cromo usando la siguiente ecuación:

$$\text{Croma} = (a^2 + b^2)^{1/2}$$

donde a es la coordenada del sistema que va de rojo a verde y b es la coordenada del sistema que va del amarillo al azul.

Figura 4-4 Cambio en el croma para los tratamientos a lo largo del tiempo



Sobre la figura se observa que al día 0 los tratamientos tienen un valor croma de 23, lo que indica un color amarillo. El tratamiento que usa empaques de material compuesto PLAK5 no muestra un cambio de color a lo largo del tiempo, lo que permite conservar el color amarillo, deseable en el banano. Por el contrario el banano control experimenta un cambio en el valor de croma llegando a 10, que corresponde a un color rojizo. Moraga y colaboradores (Moraga et al. 2011) reportan un resultado similar cuando el banano liofilizado es expuesto a diferentes humedades relativas. El cambio del color hacia el rojo está ligado a las reacciones de pardeamiento enzimático y no enzimático. Estas reacciones se ven inhibidas a bajas actividades de agua. Como señala Ling (Ling et al. 2005) el pardeamiento enzimático se debe principalmente a la polifenol oxidasa. Esta

enzima usa como sustrato grupos fenol y el oxígeno. Por lo que un ambiente reducido en oxígeno limita la acción de esta enzima, lo que podría explicar la ausencia en el pardeamiento cuando se usó el material PLAK5 como empaque.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Se logró caracterizar la caolinita y la caolinita transformada por absorción de los ácidos laúrico y palmítico por medio de las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y microscopia electrónica de barrido. La cascarilla de arroz procesada así mismo se caracterizó por las técnicas de microscopia electrónica de barrido, espectroscopia infrarroja, y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva.

Se obtuvieron materiales compuestos biodegradables con base en ácido poliláctico y caolinita, cascarilla de arroz y caolinita transformada con los ácidos palmítico y láurico siguiendo un diseño experimental. Se evaluaron estos materiales según sus propiedades térmicas, propiedades mecánicas de tensión, propiedades de barrera a oxígeno y vapor de agua. Se evaluó así mismo la distribución del aditivo en la matriz del polímero por medio de microscopia óptica de transmisión.

La evaluación de la permeabilidad al vapor de agua de los materiales compuestos permitió establecer que se presenta una disminución en el coeficiente de permeabilidad con adición de caolinita al 1% y al 5%, y caolinita adsorbida con ácido palmítico al 5%. La determinación de la permeabilidad a oxígeno permitió establecer que la adición de cascarilla de arroz al 5% produjo una disminución significativa en el coeficiente de permeabilidad con respecto a los demás tratamientos.

La evaluación de las propiedades de tensión de los materiales compuestos permitió evidenciar un aumento en el módulo elástico con la adición de caolinita transformada con los ácidos láurico y palmítico. La adición de cascarilla de arroz por el contrario produjo

una disminución del esfuerzo máximo y del porcentaje de elongación en el punto de rotura generando debilitamiento en el material.

Se evaluó la capacidad del ácido poliláctico y del material PLA-caolinita-ácido palmítico al 5% (PLAKAP5) como empaques para alimento usando banano liofilizado como modelo. Se escogió el material PLAKAP5 para este ensayo debido a que presentó las mejores características de entre los que se evaluaron.

Se hizo el seguimiento del color, humedad y actividad de agua del banano liofilizado protegido en bolsas de PLA y PLA compuesto. Se colocaron estas bolsas dentro de una cámara con temperatura y humedad relativa controlada. De igual manera se colocaron rodajas de banano liofilizado sin bolsa en el interior de la cámara para evidenciar el cambio en estas propiedades cuando no existe una barrera de protección.

El seguimiento en las variables respuesta color, humedad y actividad de agua del banano liofilizado se llevaron a cabo durante 14 días. El comparativo en estas propiedades a lo largo del tiempo reveló que no existen diferencias significativas entre el PLA y el PLA compuesto como materiales de empaque para este tipo de alimento. Sin embargo sí se estableció una diferencia con respecto al banano liofilizado sin bolsa. Esto permite concluir que el PLA y el PLA compuesto sirven como una barrera contra el ambiente que ayudan a un alimento con un bajo porcentaje de humedad conservar sus atributos por un periodo de tiempo mayor.

5.2 Recomendaciones

Luego de revisar las conclusiones de este trabajo se recomienda el uso del PLA como material de empaque para alimentos. Sobre todo dado que los empaques para alimentos son de un único uso y su disposición genera un problema de desecho de basuras al medio ambiente.

El PLA por ser un material biodegradable genera un ciclo de uso amigable con el ambiente y como material termoplástico se puede aprovechar la capacidad instalada en las fabricas para la transformación de este polímero en las diferentes presentaciones que requiere la industria.

Se aconseja seguir trabajando el ácido poliláctico por la técnica de laminado por compresión de rodillos y halado bidireccional. Esta técnica permite transformar grandes volúmenes de películas de PLA con el valor agregado que el halado bidireccional incrementa las propiedades mecánicas del material.

Las películas luego podrían ser convertidas en bolsas termosellando sus extremos para evaluar la conservación de diferentes alimentos en su interior.

En cuanto a la mejora en la barrera de permeabilidad del material se recomienda explorar procesos en la que se recubra el material por deposición de capas impermeables sobre el PLA. Hay diversas formas de recubrir el material. Una de las más novedosas consiste en depositar finas capas de un material impermeable a los gases sobre la superficie de la lamina.

En cuanto a la preparación de materiales compuestos que mantengan las propiedades biodegradables del ácido poliláctico se recomienda explorar la inclusión de sales de aminoácidos como agentes intercalantes en arcillas con un alto poder de intercambio cationico como las montmorillonitas, dado que en el presente estudio se encontró que el uso de ácidos de cadena media mejoraron las propiedades del material compuesto.

Bibliografía

- ASTM, 2012. Standard Test Methods for water transmission of materials ASTM Standard E 96/E 96 M - 12.
- Auras, R. et al., 2010. *Poly(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing and applications* First., John Wiley and Sons.
- Auras, R., Harte, B. & Selke, S., 2004. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular bioscience*, 4(9), pp.835–864.
- Auras, R., Rubino, M. & Lim, L.-T., 2008. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33(8), pp.820–852.
- Bang, G. & Kim, S.W., 2012. Biodegradable poly(lactic acid)-based hybrid coating materials for food packaging films with gas barrier properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(3), pp.1063–1068.
- Bharadwaj, R.K., 2001. Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*, 34(26), pp.9189–9192.
- Bugatti, V. et al., 2013. Deposition of LDH on plasma treated polylactic acid to reduce water permeability. *Journal of colloid and interface science*, 396, pp.47–52.
- Cabedo, L. et al., 2006. Optimization of Biodegradable Nanocomposites Based on aPLA / PCL Blends for Food Packaging Applications. *Macromolecular symposia*, 233, pp.191–197.
- Chang, J., An, Y.U.K. & Sur, G.I.L.S.O.O., 2003. Poly (lactic acid) Nanocomposites with Various Organoclays . I . Thermomechanical Properties , Morphology , and Gas Permeability *. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41, pp.94–103.
- Cheng, H. et al., 2015. The molecular structure of kaolinite–potassium acetate intercalation complexes: A combined experimental and molecular dynamic simulation study. *Applied Clay Science*, 116–117, pp.273–280.
- Costanzo, P.M. & Giese, R.F., 1990. Ordered and disordered organic intercalates of 8.4-Å , synthetically hydrated kaolinite. *Clays and clay minerals*, 38(2), pp.160–170.
- Garmendia, I., Garci, J. & Garci, M., 2008. Influence of Natural Fiber Type in Eco-Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, pp.2994–3004.
- Hirvikorpi, T. et al., 2010. Comparison of some coating techniques to fabricate barrier layers on packaging materials. *Thin Solid Films*, 518(19), pp.5463–5466.
- Ingrao, C. et al., 2015. Polylactic acid trays for fresh-food packaging: A Carbon Footprint assessment. *Science of the Total Environment*, 537, pp.385–398.
- Jeong, E. et al., 2011. Effects of physicochemical treatments of illite on the thermo-mechanical properties and thermal stability of illite/epoxy composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(1), pp.77–82.
- John, M. & Thomas, S., 2008. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate*

- Polymers*, 71(3), pp.343–364.
- Kim, J., Jeong, E. & Lee, Y.-S., 2011. Direct fluorination as a novel organophilic modification method for the preparation of Illite/polypropylene nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 47(2), pp.1046–1053.
- Lange, B.J. & Wyser, Y., 2003. Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging – a Review and Science. *Packaging technology and science*, 16, pp.149–158.
- Lee, D.S., Yam, K. & Peirgiovani, L., 2008. *Food packaging and technology*, CRC Press.
- Ling, H.J., Birch, J. & Lim, M., 2005. The glass transition approach to determination of drying protocols for color stability in dehydrated pear slices. *International Journal of Food Science and Technology*, 40, pp.921–927.
- Madejová, J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31, pp.1–10.
- Madhavan Nampoothiri, K., Nair, N.R. & John, R.P., 2010. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource technology*, 101(22), pp.8493–8501.
- Maiti, P. et al., 2002. New Polylactide / Layered Silicate Nanocomposites : Role of Organoclays. *Chemistry of materials*, 14(11), pp.4654–4661.
- Majeed, K. et al., 2013. Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. *Materials & Design*, 46, pp.391–410.
- Masirek, R. et al., 2007. Composites of poly(L-lactide) with hemp fibers: Morphology and thermal and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 105, pp.255–268.
- Mermut, A.R. & Cano, A.F., 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: chemical analyses of major elements. *Clays and Clay Minerals*, 49, pp.381–386.
- Moggridge, G.D. et al., 2003. Barrier films using flakes and reactive additives. *progress in Organic Coatings*, 46, pp.231–240.
- Moraga, G. et al., 2011. Implication of water activity and glass transition on the mechanical and optical properties of freeze-dried apple and banana slices. *Journal of Food Engineering*, 106(3), pp.212–219.
- Ndazi, B.S. et al., 2007. Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels. *Composites Part A*, 38, pp.925–935.
- Nielsen, L.E., 1967. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems. *Journal of Macromolecular Science: Part A-Chemistry*, 5, pp.929–942.
- Niu, J. et al., 2014. Morphology and orientation of curling of kaolinite layer in hydrate. *Applied Clay Science*, 101, pp.215–222.
- Ouchiar, S. et al., 2015. Applied Clay Science Comparison of the influence of talc and kaolinite as inorganic fillers on morphology, structure and thermomechanical properties of polylactide based composites. *Applied Clay Science*, 116–117, pp.231–240.
- Pan, P. et al., 2007. Crystallization behaviour and mechanical properties of bio-based on poly(L-lactide) and kenaf fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 105, pp.1511–1520.

- Raquez, J.-M. et al., 2013. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10–11), pp.1504–1542.
- Ray, S.S. et al., 2002. New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposite: Nanoscale Control Over Multiple Properties. *Macromolecular Rapid Communications*, 23(16), pp.943–947.
- Ray, S.S. & Yamada, K., 2003. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 3. High-performance biodegradable materials. *Chemistry of Materials*, 15(7), pp.1456–1465.
- Rhim, J.-W. et al., 2006. Effect of the processing methods on the performance of polylactide films: Thermocompression versus solvent casting. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(6), pp.3736–3742.
- Rhim, J.-W., Hong, S.-I. & Ha, C.-S., 2009. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT Food Science and Technology*, 42(2), pp.612–617.
- Russo, P. et al., 2014. Properties of Poly Lactic Acid/Clay Nanocomposite Films: Effect of Filler Content and Annealing Treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 131, p.39798.
- Sánchez-Aldana, D. et al., 2014. Barrier Properties of Polylactic Acid in Cellulose Based Packages Using Montmorillonite as Filler. *Polymers*, 6, pp.2386–2403.
- Sari, A. & Ömer, I., 2006. Adsorption properties of stearic acid onto untreated kaolinite. *Bulletin of the chemical society of Ethiopia*, 20(2), pp.259–267.
- Shogren, R., 1997. Water vapor permeability of biodegradable polymers. *Journal of environmental polymer degradation*, 5(2), pp.91–95.
- Sierra Aguilar, J., 2009. *Alternativas de aprovechamiento de la cascarilla de arroz en Colombia*. Universidad de Sucre.
- Silvestre, C., Duaccio, D. & Cimmino, S., 2011. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science*, 3, pp.709–716.
- Svagan, A.J. et al., 2012. Transparent films based on PLA and montmorillonite with tunable oxygen barrier properties. *Biomacromolecules*, 13(2), pp.397–405.
- Uddin, F., 2008. Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39(12), pp.2804–2814.
- Urquiza, E.A.F. & Maspoch, L.M., 2009. Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos. *Ingenierías*, XII(44), pp.35–41.
- Wilson, M.J., 1987. *Handbook of determinative methods in clay mineralogy*, Chapman and Hall.

