

ESTUDIO DE UNA MEZCLA BINARIA BIODEGRADABLE: POLICAPROLACTONA/QUITINA

Ginna Martínez¹, Mireya Matos^{2*}, Marcos Sabino³, Caribay Urbina de Navarro⁴, Carlos Barrios⁴, Antonieta Taddei⁵, Cristina Sajo⁵, María Luisa Arnal⁶ y Alejandro Müller⁶

- 1) Escuela de Ing. Química, Facultad de Ingeniería, U.C.V.
- 2) Departamento de Mecánica, USB Caracas.Venezuela. Correo electrónico: mmatos@usb.ve
- 3) Departamento de Química, USB. Caracas.Venezuela. Correo electrónico: msabino@usb.ve
- 4) Centro de Microscopía Electrónica, Facultad de Ciencias U.C.V. Caracas. Venezuela
- 5) Departamento de Biología, USB. Caracas.Venezuela
- 6) Departamento de Ciencias de los Materiales. USB. Caracas.Venezuela

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros son utilizados en un sin número de aplicaciones dada su versatilidad en propiedades y su bajo costo, pero en general presentan un gran problema cuando son descartados y perduran en el tiempo sin degradarse fácilmente, contaminando el ambiente, generando basura, etc. Los polímeros biodegradables, se han venido presentando como una gran solución a la conservación del medio ambiente y el desarrollo de nuevas aplicaciones [1]. Este proyecto se enfoca en el estudio de la influencia de la quitina (QA) como fase dispersa sobre la matriz de poli(*e*-caprolactona (PCL) en el proceso de degradación de estas mezclas utilizando como medio degradativo tierra abonada para cultivo (compostaje). La caracterización se fundamenta en determinar (a través del tiempo de degradación) la pérdida en masa, variación en las propiedades térmicas (a través de análisis calorimétrico, DSC) y la morfología a través de microscopía electrónica de barrido (MEB). Cabe mencionar que el mismo estudio fue realizado para el compuesto PCL/quitosano.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales. Se empleó poli(*e*-caprolactona) comercial de alto peso molecular (*Union Carbide*). La quitina también comercial, fue suministrada por *Aldrich Chemical*. En la Tabla 1 se indican algunas propiedades físico-químicas de los materiales.

2.2. Procedimiento. Preparación de las mezclas. Se prepararon mezclas de PCL/QA en composiciones 100/0, 90/10, 80/20, 70/30 y 60/40, utilizando un mezclador interno *Rheomix* (modelo *Haake* NJ 07662 USA) a una temperatura de cámara de 160°C, 60 rpm de velocidad de giro y un tiempo de mezclado de 8 minutos. Posteriormente, a través de moldeo por compresión fueron fabricadas láminas de (5x5x0,05) cm usando una temperatura de

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

120°C en una prensa hidráulica marca *Carver* (modelo C-381).

Tabla 1. Características de los materiales empleados.

Polímero	T _g (°C)	T _f (°C)	ρ (g/cm ³)	M _w (g/mol)	Gda (%)
Poli(<i>e</i> -caprolactona)	-61	60	1,15	120	-
Quitina	-	-	0,4	-	0

Caracterización térmica, mecánica y morfológica. Mediante ensayos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) empleando un DSC-7 de *Perkin Elmer* se determinaron las propiedades calorimétricas de algunos de los sistemas preparados. Para este ensayo se pesaron aproximadamente 5 mg de la polimezcla y se trabajó a una velocidad de calentamiento de 20 grados/minuto.

La inspección morfológica de las superficies degradadas en medio de compostaje, se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca *Hitachi* modelo S-500. Todas las muestras fueron cubiertas con oro.

Mediante ensayos de tracción utilizando una máquina universal de ensayo, se obtuvieron las curvas de esfuerzo en función de la deformación. Para esto, se troquelaron probetas de las láminas obtenidas por moldeo por compresión a temperatura ambiente y una humedad relativa menor al 50% según la Norma ASTM D638. Se utilizó una celda de 100 N, una longitud entre las mordazas de 2 centímetros y una velocidad de ensayo de 5 mm/min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2. Propiedades térmicas. El estudio de las propiedades térmicas de la poli(*e*-caprolactona) en las mezclas, a tiempo cero de degradación se muestra en la Figura 1.

Las curvas calorimétricas de enfriamiento muestran una reducción en el sobreenfriamiento para que ocurra la cristalización en las polimezclas con respecto al homopolímero de poli(*e*-caprolactona), lo cual es indicativo de una acción nucleante de la quitina sobre el PCL. Los termogramas de fusión no presentaron cambios considerables entre ellos. El porcentaje de cristalinidad (X_C) de la poli(*e*-caprolactona) en las polimezclas PCL/QA (no mostrados en este trabajo) es comparable al encontrado para la poli(*e*-caprolactona) pura.

3.2. Propiedades mecánicas. Como puede observarse en la Figura 2, el módulo de

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

Young aumenta con el incremento de quitina en los materiales compuestos o polimezclas. Este comportamiento es debido a que la quitina se comporta como una carga que rigidiza al material compuesto con respecto al homopolímero de poli(ϵ -caprolactona) que forma la matriz. En este caso, los valores obtenidos para el módulo parecen estar bien relacionados con respecto al comportamiento típico de este tipo de compuestos PCL/QA y con respecto a los valores de módulo para la PCL pura, los cuales se reportan entre 350 y 450 MPa [2,3].

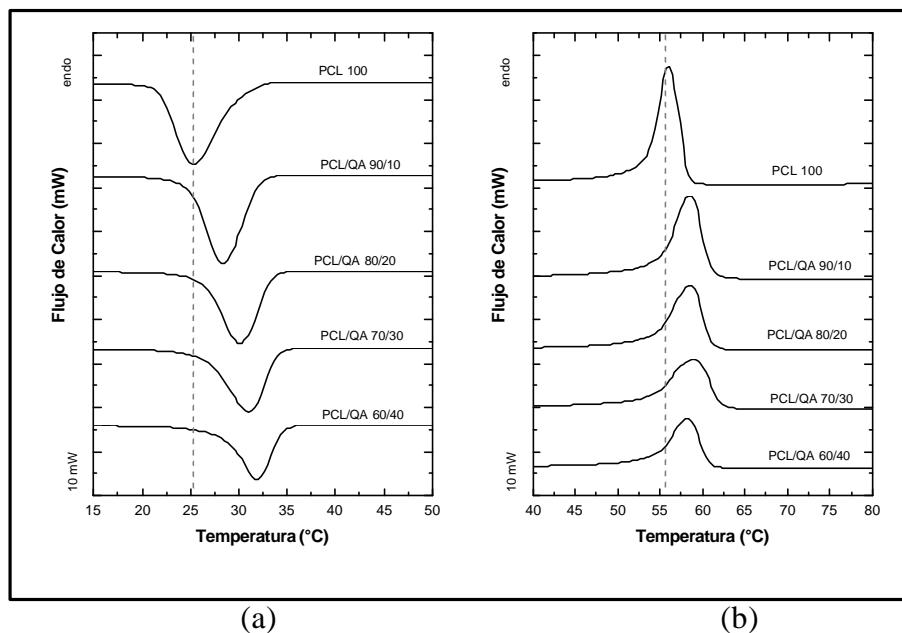


Figura 1. Curvas calorimétricas de enfriamiento (a) y calentamiento (b) para las polimezclas PCL/QA, a tiempo cero de degradación.

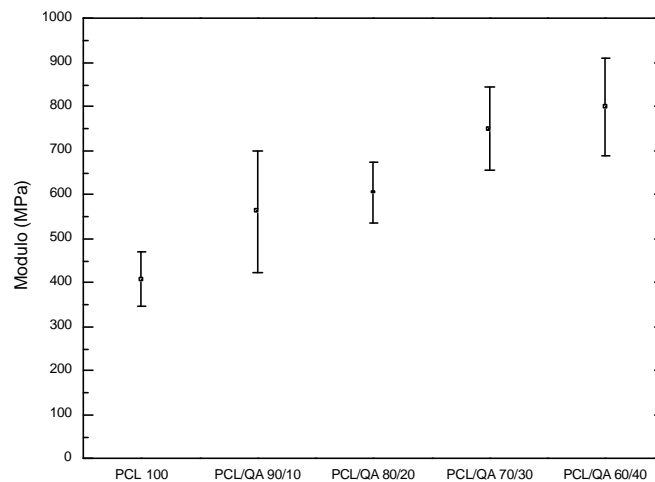


Figura 2. Módulos de Young obtenidos para los compuestos PCL/QA.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

En la Figura 3, se resume el comportamiento de la deformación y el esfuerzo a la fluencia y la ruptura obtenidas para los compuestos PCL/QA. En el caso de las propiedades mecánicas, la carencia de adhesión interfacial entre la quitina y el poliéster limita el proceso de transferencia del esfuerzo de la matriz a la carga, por lo que el resultado final en todos los casos es un material más rígido pero con una reducción significativa en la deformación a ruptura.

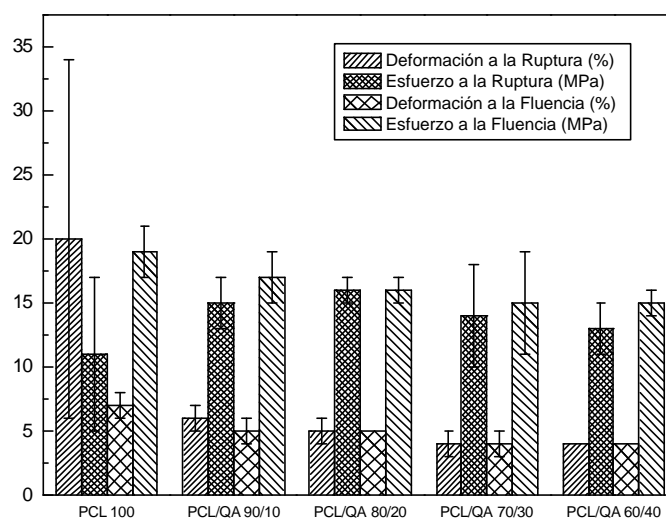


Figura 3. Deformaciones y esfuerzos obtenidos para los compuestos PCL/QA

3.3. Pérdida en masa.

3.3.1. Degradación en tierra (compostaje). Iniciado el proceso de degradación, la extracción de 2 láminas por cada compuesto PCL/QA se realizó a las 2, 5, 7, 10 y 15 semanas. El procedimiento de extracción y limpieza se realizó sin complicaciones hasta la séptima semana, a partir de la cual se hizo más complicado debido a que el espesor de las láminas fue disminuyendo y por efecto de la humedad comenzaban a romperse fácilmente. Es importante resaltar dos aspectos importantes de este estudio. Uno, es que la quitina, al no presentar punto de fusión, no puede ser preparada en láminas, por lo que durante este estudio no pudo ser evaluada la degradación en *compostaje* de los polisacáridos (quitina y quitosano). El otro aspecto importante, es que las láminas utilizadas para el estudio una vez extraídas no eran devueltas al medio, puesto que esto afectaría los resultados de pérdida en peso, así como, la continuidad y estabilidad de la biodegradación.

Durante el estudio de degradación se observó (cualitativamente) un ligero hinchamiento de las láminas debido a la humedad, especialmente para el compuesto PCL/QA 60/40; se apreció la erosión gradual que sufren las láminas desde el inicio del proceso.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

Además de esto, pudo apreciarse una pérdida de espesor considerable y se notó un incremento en la fragilidad de las láminas en este estado. Debido a la dificultad que se tuvo para desenterrar y lavar las películas en el último tiempo de degradación (15 semanas) y dada la evidente pérdida de masa debida a la ruptura de las láminas durante su extracción y lavado, el análisis de la pérdida en masa se realizó tomando en cuenta los datos hasta la décima semana.

El proceso degradativo se evaluó entonces para un periodo de 10 semanas. El porcentaje de pérdida en masa (Figura 4) muestra que a tiempos entre 0 y 7 semanas aparentemente a medida que se incrementa el porcentaje de quitina en la mezcla se hace mayor la pérdida en peso. Es posible pensar que la fase dispersa de quitina es inicialmente degradada por el complejo de microorganismos presentes en el medio. Sin embargo, para los últimos tiempos de degradación se puede apreciar una caída mas pronunciada en la pérdida en masa para las composiciones 70/30 y 60/40, lo que permite inferir que luego de que los microorganismos han atacado a un porcentaje alto de la quitina, comienzan a usar como fuente de carbono a la cadena lineal del poliéster poli(*ε*-caprolactona); la cual luego de largos tiempos de degradación debe ver afectada su estructura molecular.

Cabe mencionar que se realizaron procesos de extracción con tolueno a láminas degradadas, con el objetivo de verificar cambios en las proporciones de quitina en las muestras y tratar de esclarecer este último punto. Las extracciones fueron realizadas para muestras a bajos tiempos de degradación, para evitar interferencias por impurezas. A continuación, se muestra en la Tabla 2 algunos de los resultados obtenidos para las extracciones.

Tabla 2. Resultados para las extracciones con tolueno a muestras degradadas.

Muestra	Tiempo de degradación (Semanas)	Peso inicial de la muestra (g)	Peso del filtrado (Quitina) (g)	Porcentaje de quitina en la muestra (%)
PCL/QA 80/20	2	0,0575	0,0114	20
PCL/QA 80/20	5	0,0651	0,0119	18
PCL/QA 60/40	2	0,0790	0,031	39
PCL/QA 60/40	2	0,0631	0,025	40

Como puede observarse en la Tabla 2, el porcentaje de quitina encontrado en las muestras coincide con el contenido inicial de quitina en el compuesto. Estos resultados

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

parecieran indicar que tanto la poli(*e*-caprolactona) como la quitina podrían estar degradándose, a velocidades comparables ya que la composición de las mezclas permanece invariable luego de dos semanas de degradación.

La poli(*e*-caprolactona) dada su estructura lineal y regular, es un polímero semicristalino y su velocidad de degradación dependerá del grado de cristalinidad alcanzado. Se ha demostrado que la degradación ocurre más rápido en las regiones amorfas que en las regiones cristalinas y cuando las regiones amorfas han sido removidas, es cuando comienza la etapa degradativa de las zonas cristalinas. En el caso del *compostaje*, los elevados valores de la pérdida en peso sugieren que la degradación podría estarse dando de manera conjugada por vía hidrolítica y por vía enzimática [4].

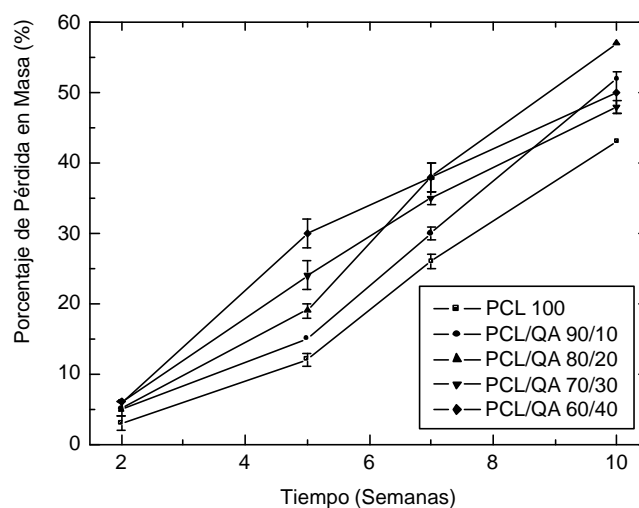


Figura 4. Porcentaje de pérdida en masa en función del tiempo de degradación.

3.4. Microscopía electrónica de barrido.

3.4.1. Degradación en tierra (Compostaje). Las siguientes micrografías (Figuras 5 y 6) muestran la morfología de la superficie de degradación observada para la poli(*e*-caprolactona) y para los compuestos PCL/QA preparados.

Las micrografías de la Figura 5 muestran el cambio morfológico que sufre la poli(*e*-caprolactona) tras ser expuesta durante 5 y 15 semanas al *compostaje*. Es notable, desde las primeras dos semanas de la degradación, la formación de micro-cavidades como los mostrados en la Figura 5. Sin embargo, es a partir de la quinta semana, cuando este patrón es observado en toda la superficie y no solamente en ciertas zonas, como se notó a las primeras semanas, debido a que probablemente sean aquellas zonas donde colonizan los primeros microorganismos.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

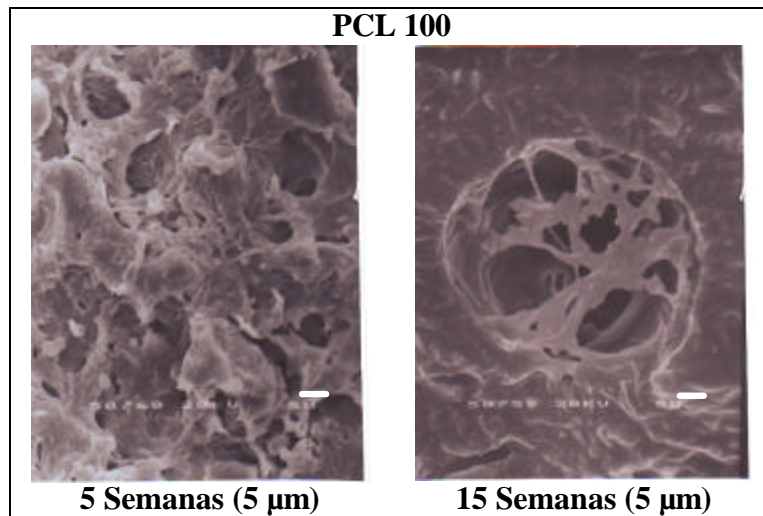


Figura 5. Degradación de PCL en medio de compost.

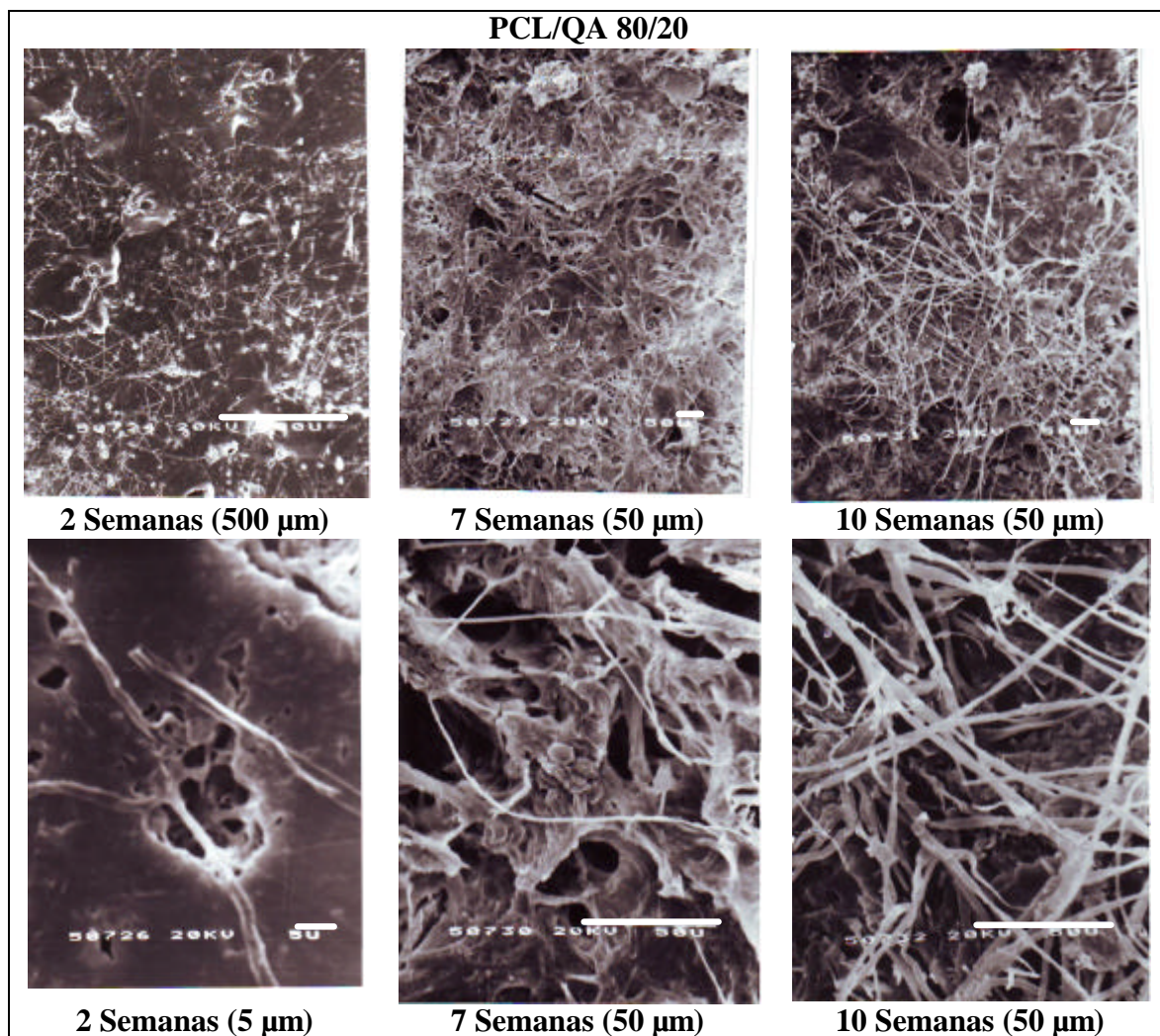


Figura 6. MEB. Superficies de degradación en *compostaje* del compuesto PCL/QA 80/20.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

En general, el proceso de degradación de los compuestos se hace aun más evidente tras el estudio de la morfología de la superficie expuesta, donde se puede ver claramente la aparición de fibras de quitina tras el ataque de los microorganismos a lo largo del tiempo de degradación (Figura 6) y el deterioro de la superficie de la matriz de poli(*ε*-caprolactona). Las Figuras 5 y 6, permiten apreciar una notable la diferencia entre la morfología una vez que se inicia el proceso de degradación entre el homopolímero y el material compuesto. En este último se evidencia la aparición de fibras desde tan solo 2 semanas de degradación. Existen evidencias en la literatura de que la quitina se presenta en forma de fibras [5-7].

3. CONCLUSIONES

Las mezclas poli(*ε*-caprolactona)/Quitina se comportan como un sistema de mezclas inmiscibles en el cual la quitina produce un aumento en la rigidez del material compuesto, con respecto al homopolímero de poli(*ε*-caprolactona). La quitina pareciera tener una leve acción nucleante sobre la cristalización de la PCL. Las velocidades de degradación evaluadas mediante pérdida de masa y los experimentos de extracción indican que las velocidades de degradación de ambos materiales matriz de poli(*ε*-caprolactona) y fase dispersa de quitina son comparables.

Agradecimientos. Se agradece los aportes en la realización de este trabajo a *Tomás Lorenzo* del GPUSB, *Veruzka Ramírez* del Centro de Microscopía Electrónica, Facultad de Ciencias, UCV (Caracas, Venezuela) y a los Proyectos FONACIT Lab-2001001442 y S1-2002000548.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Angela B “Plásticos con etiqueta ecológica”, *Tecnología del Plástico*, **20**, 31 (2005)
- [2] Chen B, Sun K, Ren T “Mechanical and viscoelastic properties of chitin fiber reinforced poly(*ε*-caprolactone)”, *Eur. Polym. J.*, **41**, 453 (2005)
- [3] Correlo VM, Boesel LF “Properties of melt processed chitosan and aliphatic polyester blends”, *J. Mat. Sci. Letters*, **57**, 403 (2005)
- [4] Lorenzo T, Sabino MA, Müller JA “Estudio de la biodegradación de un mezcla de poli(*ε*-caprolactona) y almidón de maíz (PCL/Alm) y su compatibilización con almidón plastificado”, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, **23(2)**, 25 (2005)
- [5] Wu Ch-S “A comparison of the structure, thermal properties, and biodegradability of

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

polycaprolactone/chitosan and acrylic acid grafted polycaprolactone/chitosan”, *Polymer*, **46**, 147 (2005)

[6] Senda T, He Y, Inoue Y, “Biodegradable blends of poly(ϵ -caprolactone) with α -chitin and chitosan: specific interactions, thermal properties and crystallization behavior”, *Polymer International*, **51**, 33 (2001)

[7] Castillo V, Matos M, Müller AJ “A New Route Towards the Preparation of a Biodegradable Nanocomposite Based On Chitin Whiskers from Exoskeleton of Shrimp and Polycaprolacton”, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, **23(2)**, 12 (2003)