

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS

La caracterización química de los polímeros nos permitió establecer las condiciones óptimas para la formación de las películas plásticas, ya que estas se formaron mediante la reacción de polímeros que presentaban cargas opuestas (catiónico ó aniónico) distribuidas a lo largo de su cadena polimérica. Las propiedades físicas que presentan los polímeros es mostrada en la tabla 6.

Titilación Potenciométrica

Los almidones utilizados , fueron clasificados según el proveedor como catiónicos y aniónico, los que fueron modificados para presentar cargas positivas (grupo amino) y cargas negativas (grupo carboxilo) a lo largo de la cadena polimérica, respectivamente.

El quitosan ha sido reportado como un polimero catiónico y la determinación de la concentración de los grupos amino se ha determinado mediante la titulación potenciométrica (. Domsay Julian G *et al* ,1985).

Por el contrario. la pectina, presenta grupos carboxilo a lo largo de su cadena, siendo por lo tanto, un polímero aniónico (Rinaulo, 1996).

Mediante la titulación potenciométrica se determinaron las condiciones específicas de cada polímero, pH óptimo y el pK (Tabla 7; figuras 21-25).

El polímero A presentó propiedades anfotéricas, es decir, en soluciones acuosas puede ser catiónico (+) o aniónico (-) dependiendo del pH de la solución, por lo tanto, si el comportamiento deseado es catiónico, como en este caso, el pH óptimo fue de 4.9 , con un pK de 7.9.

Estos resultados permitieron establecer las condiciones óptimas de la formación de las películas, encontrando para cada una de las formulaciones condiciones específicas.

Se realizaron ensayos preliminares para la evaluar la influencia del pH en la formación de las películas, evaluando dicha formación con los 2 valores de pH obtenidos, es decir, pH óptimo y pH del pK de cada polímero.

Se estableció que para el Grupo 1 (almidón catiónico A-pectina E), la formación de la película se favoreció cuando el pH de los 2 polímeros involucrados en esta reacción se encontraba en el pK. Para el Grupo 2 (almidón catiónico B-pectina E) y Grupo 3 (almidón aniónico D-quitosan F) se formaban mejor las películas cuando se trabajaba al pH óptimo de cada uno de los polímeros, por lo cuál se seleccionaron estos pH's para la formación de las películas.

Tabla 6. Propiedades físicas de los polímeros

Polímero	pH	Humedad (%)
Almidón Catiónico A	6.59	7.94
Almidón Catiónico B	6.41	5.71
Polímero aniónico D	11	8.5
Polímero aniónico E	3.2	7.65
Polímero Catiónico F	8.55	3.1

Tabla 7. Resultados de Titulación Potenciométrica

Polímero	pK	pH óptimo	Grado de sustitución	Grupos ionizables
Polímero catiónico A	6.7	4.9	0.2599 M/g	$1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$
Polímero catiónico B	7.6	4.32	0.2704 M/g	$9.5 \times 10^{-4} \text{ M}$
Polímero aniónico D	5.93	7.2	0.0639 M/g	$2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$
Polímero aniónico E	4.3	7.3	♦	$7.8 \times 10^{-4} \text{ M}$
Polímero Catiónico F	6.27	3.2	♦	$3.54 \times 10^{-4} \text{ M}$

♦ No determinado

Existen reportes donde el pK del quitosan se ha determinado como un polisacárido básico, en condiciones de pH neutro o base (pK= 6.5), el quitosan contiene grupos aminos libres y es insoluble en agua, sin embargo a pH ácido, el quitosan es soluble en agua debido a la protonación de sus grupos aminos (NH_3) (Sanford, 1989; Nicol, 1991).

Fig. 21. Titulación Potenciométrica de polímero Catiónico A

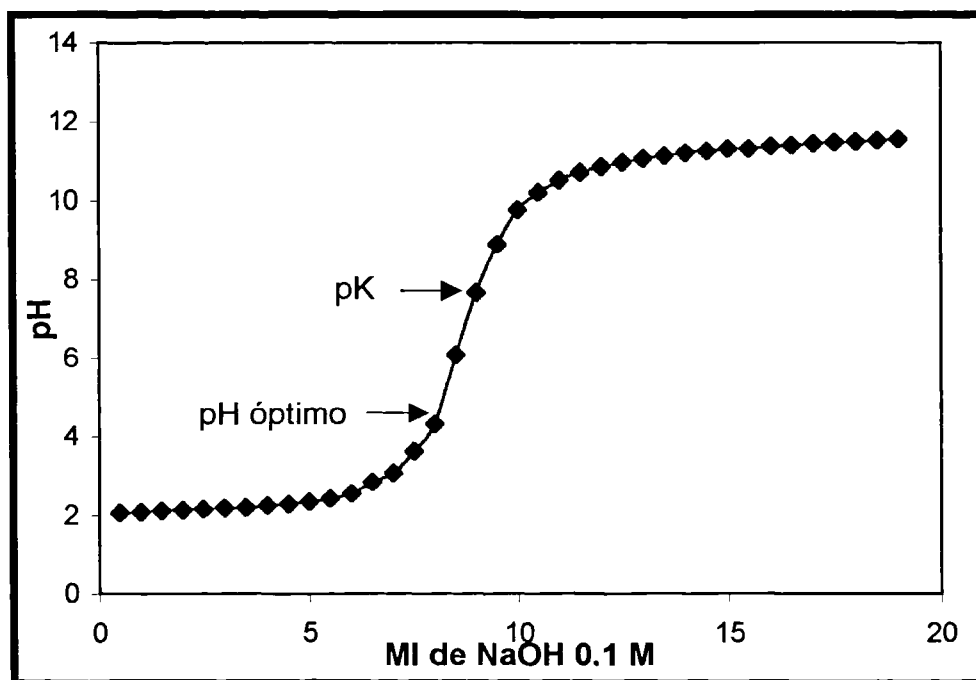
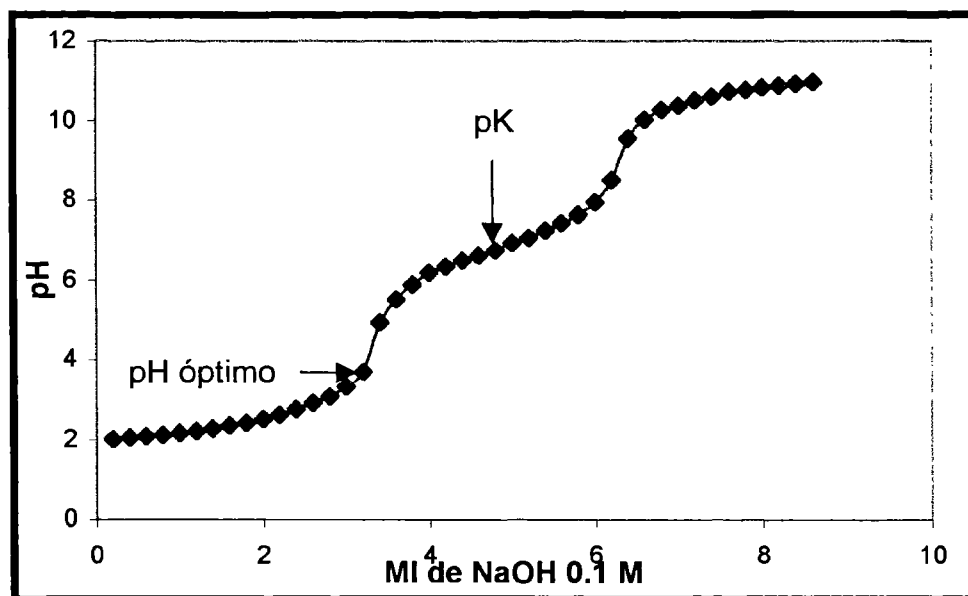


Fig.22. Titulación Potenciométrica de polímero Catiónico B

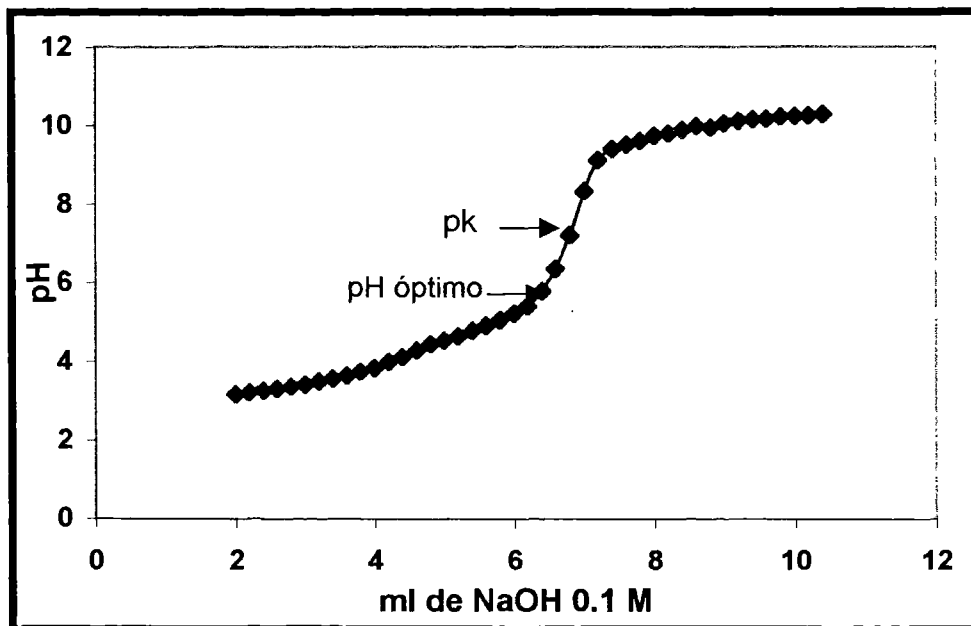


Fig.23. Titulación Potenciométrica de polímero Aniónico D

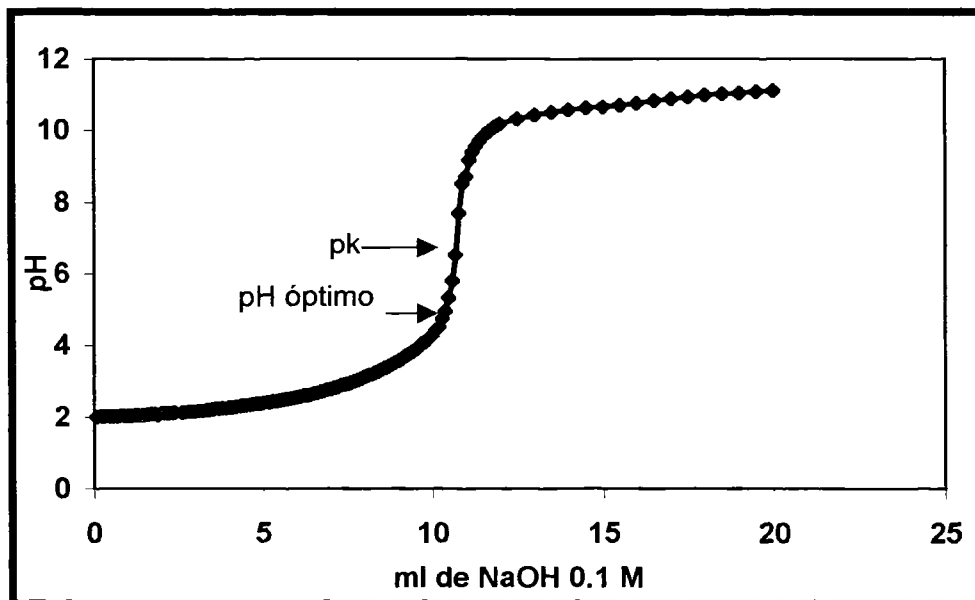


Fig.24 . Titulación Potenciométrica del polímero Aniónico E

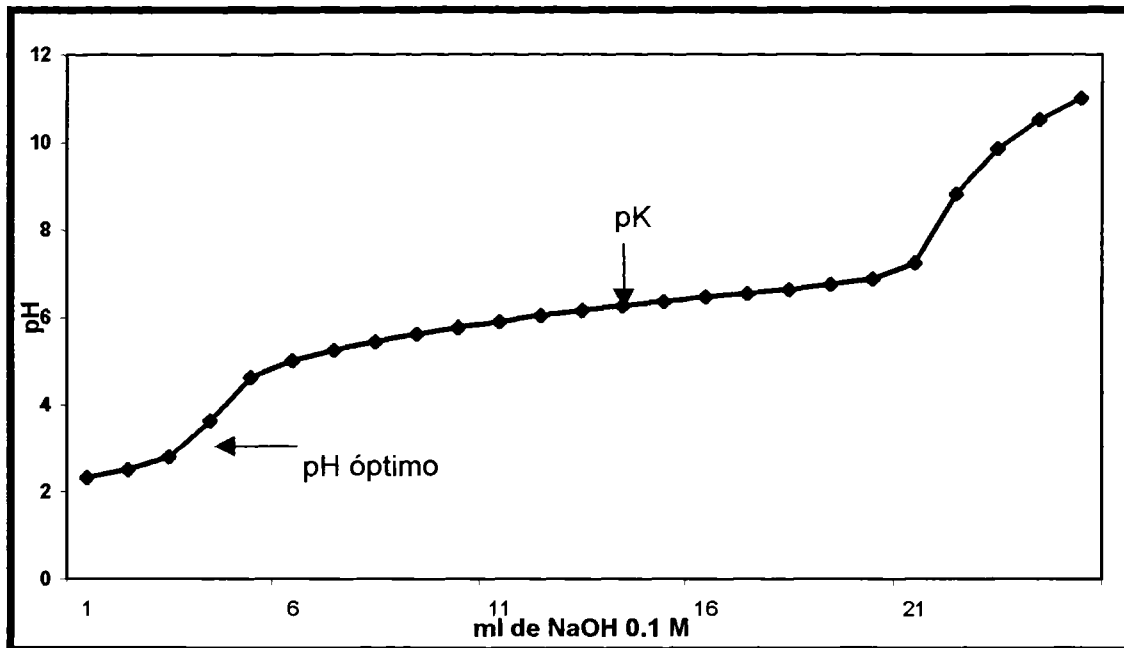


Fig. 25. Titulación Potenciométrica del polímero Catiónico F

Comportamiento Reológico

El análisis del comportamiento reológico de los polímeros se determinó para cada uno de ellos así como para las formulaciones (Tablas 8-13 y gráficas 1-6). Que describen el comportamiento de fluidez de un líquido y se representa en un diagrama en donde τ (esfuerzo de corte) forma la ordenada y γ (gradiente de velocidad) la abcisa, este diagrama se denomina curva de fluidez.

En un líquido newtoniano es fácil determinar el comportamiento de fluidez como un valor numérico único, ya que su curva de fluidez es una línea recta con una pendiente constante, Por ello la viscosidad es constante y con él también el valor único de viscosidad que caracteriza al líquido.

La viscosidad puede ser denominada como ($Tg \propto \eta$) y se determina mediante la relación del esfuerzo de corte (τ) entre el gradiente de velocidad (γ)

$$Tg \propto \eta \text{ (viscosidad)} = \tau / \gamma \text{ (esfuerzo de corte/ gradiente de velocidad).}$$

Cuando el comportamiento de un líquido es no newtoniano los valores que se determinan son de viscosidad aparente, la cuál define el comportamiento de fluidez en el gradiente de velocidad dado, pero no dice como varía el comportamiento de fluidez para gradientes de velocidad mayores o menores que aquel al que se determinó la viscosidad aparente.

El comportamiento de fluidez se describe por las ecuaciones matemáticas las que representan en forma más o menos fiel, la forma de la curva de fluidez.

Entre estas ecuaciones se encuentra la Ecuación de Ostwald.

$$\tau = k\gamma^n$$

τ =Esfuerzo de corte k = Pendiente en cada uno de los puntos

γ = gradiente de velocidad $n < 1$

También llamada “Ley de la potencia” y se emplea para describir principalmente el comportamiento de fluidez de fusiones de polímeros. Esta ecuación no puede dar buenos resultados para líquidos con viscosidad estructural a bajos gradientes de velocidad, debido principalmente a que no tiene en cuenta las condiciones dadas en el primer “tramo newtoniano” que permiten a la viscosidad resultante de muy bajos gradientes de velocidad aproximarse solamente a un valor finito de η , con un exponente $n = 1$ convirtiéndose en la ley de viscosidad newtoniana. Valores de n mayores a 1 describen el comportamiento de fluidez tipo dilatante y valores de n menores significan comportamiento de fluidez tipo viscosidad estructural. La plasticidad describe los líquidos de viscosidad estructural que poseen adicionalmente un límite de fluidez.

En los polímeros analizados en forma individual, se presentó este tipo de comportamiento, el cual se conservó cuando se analizaron las formulaciones, donde la viscosidad disminuyó a través del tiempo. Muchos materiales muestran una fuerte disminución de la viscosidad cuando se eleva el gradiente de velocidad.

Teóricamente esto significa que se hace fluir mas materia por una fuerza preseleccionada, por una presión dada o que se reduce la energía que se precisa para el caudal necesario de flujo.

Algunas explicaciones para este efecto de viscosidad estructural son que muchos líquidos aparentemente homogéneos están formados por varios componentes, partículas de forma irregular o gotitas de un líquido que estas dispersos en otro líquido. Además, existen soluciones de polímeros con largas cadenas moleculares ramificadas y/o entrecruzadas entre si. En estado de reposo los componentes de estos productos tienden a mantener su estado altamente desordenado, originando una gran resistencia interna frente a un flujo forzado o sea una alta viscosidad. Con un gradiente de viscosidad decreciente, las partículas contenidas en el líquido se orientan en la dirección del flujo, las moléculas de cadenas poliméricas se desenredan, se estiran o se orientan paralelas a la dirección del flujo.

En la formulación 1A₈ y 1B₂(almidón catiónico A-pectina E) los rangos de viscosidad aparente disminuyen de 236-37.28 CP y de 336-28.49 CP respectivamente.

La formulación 2A₅(almidón catiónico B-pectina E) presenta un valor alto de viscosidad 23860-2889 CP manteniéndose estos valores de viscosidad superiores a 800 CP durante el análisis.

Las formulaciones 3A₁, 3A₄ y 3B₆ (almidón aniónico-quitosan) presentan viscosidades distintas, esto debido a que la concentración de los biopolímeros es diferente para cada formulación.

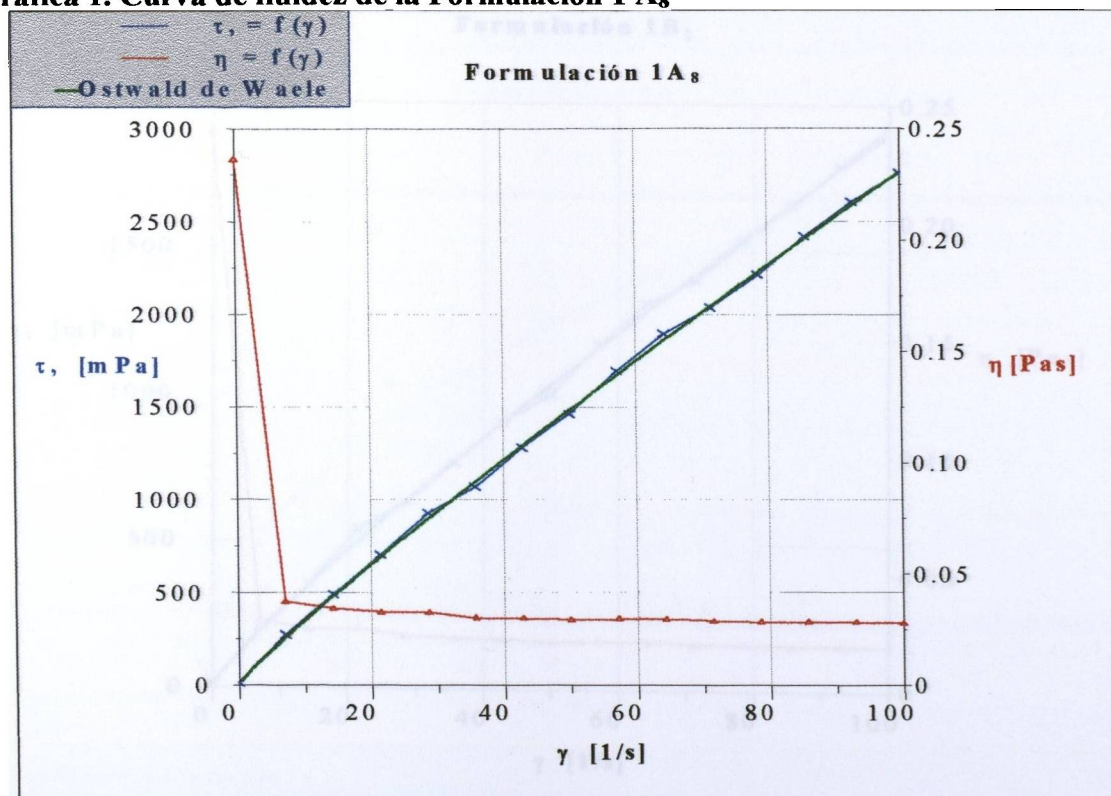
En la 3A₁ la viscosidad cambia de 1184 –200CP manteniéndose en valores mayores a 160CP, en la 3A₄ esta viscosidad tuvo un ligero aumento y posteriormente disminuyo de 258-245 CP, manteniéndose constante en valores mayores a 210 en la formulación. Por ultimo, la 3B₆ presenta una disminución de 105-59.93 CP, manteniéndose valores mayores de 40 CP durante el análisis.

En estas ultimas formulaciones, la relación de biopolímeros variaba de 1:, 1:0.75, y 1:0.50 respectivamente, lo cual afectó el comportamiento de la viscosidad aparente en estas formulaciones.

Existen valores reportados de la viscosidad aparente que presentan distintas marcas comerciales de quitosan, que varían en un rango comprendido entre 360-26 CP dependiendo del tipo de quitosan que se refiera (H. K. No. *et al* 2000).

Tabla 8. Comportamiento Reológico de la Formulación 1 A₈

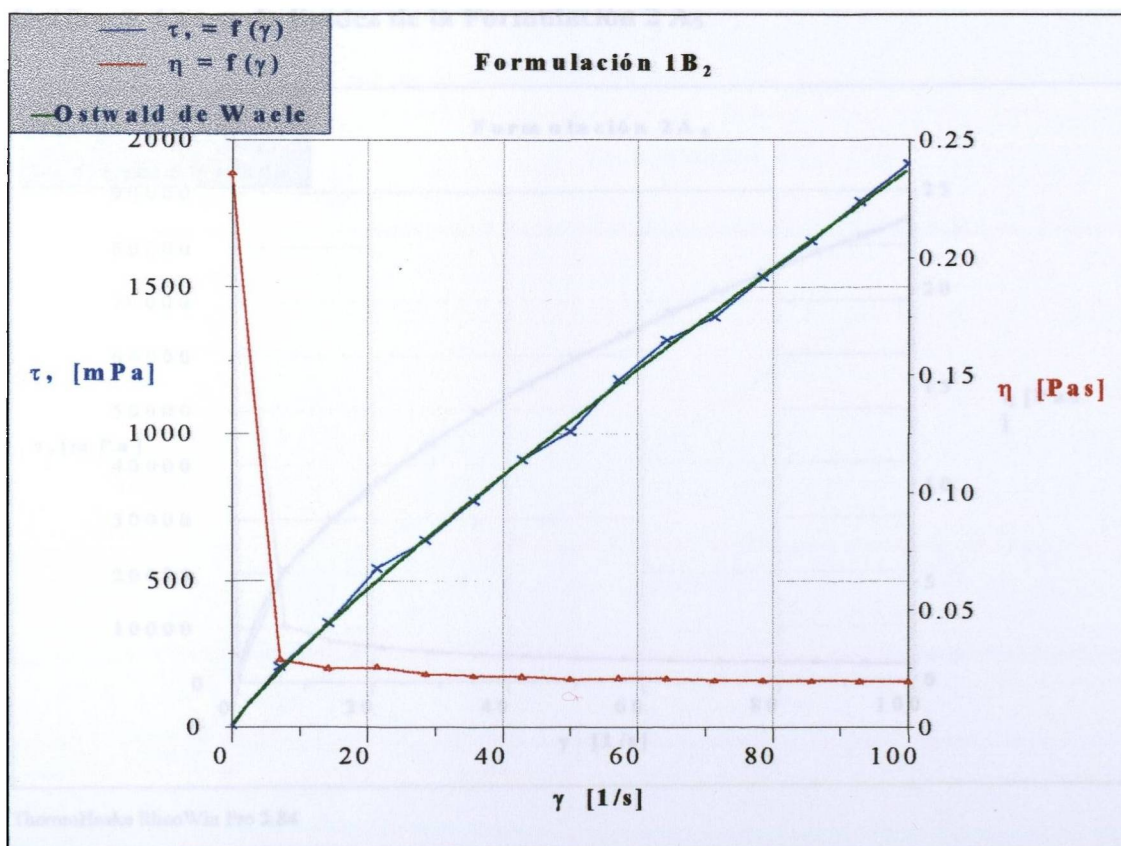
MUESTREO	T [s]	T_SEG [s]	τ , [Mpa]	γ [1/s]	T [°C]	η [Pas]	η (CP)
1/1	15.47	15.22	8.951	0.03794	22.8	0.2360	236
1/2	30.94	30.69	267.6	7.178	22.8	0.03728	37.28
1/3	46.46	46.21	489.2	14.32	22.8	0.03416	34.16
1/4	61.95	61.70	699.9	21.46	22.8	0.03261	32.61
1/5	77.40	77.15	928.1	28.60	22.8	0.03245	32.45
1/6	92.85	92.60	1068	35.74	22.8	0.02989	29.89
1/7	108.3	139.0	1278	42.88	22.8	0.02979	29.79
1/8	123.8	108.1	1461	50.02	22.8	0.02921	29.21
1/9	139.2	123.5	1693	57.16	22.8	0.02962	29.62
1/10	154.7	154.4	1894	64.30	22.8	0.02946	29.46
1/11	170.1	169.9	2035	71.44	22.8	0.02849	28.49
1/12	185.6	185.3	2213	78.58	22.8	0.02816	28.16
1/13	201.0	200.8	2420	85.72	22.8	0.02823	28.23
1/14	216.5	216.2	2606	92.86	22.8	0.02806	28.06
1/15	232.0	231.7	2761	100.00	22.8	0.02761	27.61

Gráfica 1. Curva de fluidez de la Formulación 1 A₈

ThermoHaake RheoWin Pro 2.84

Tabla 9. Comportamiento Reológico de la Formulación 1B₂

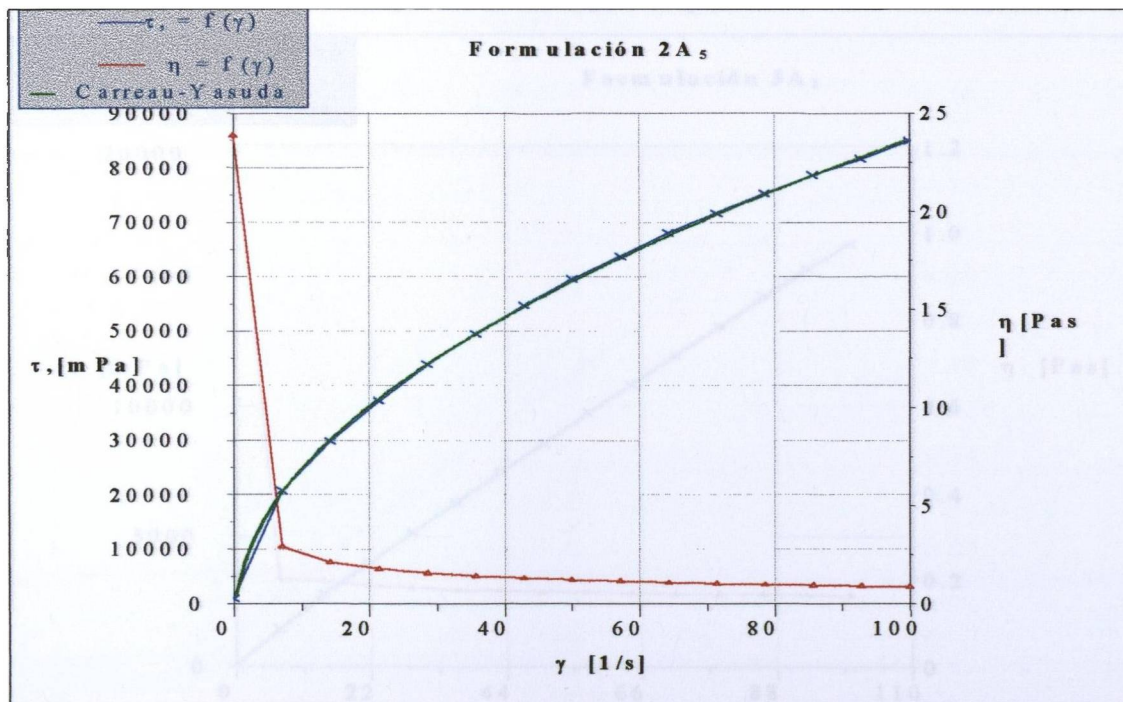
	T [s]	T_SEG [s]	τ , [Mpa]	γ [1/s]	T [° C]	η [Pas]	η (CP)
1/1	15.51	15.24	8.677	0.03682	22.9	0.236	236
1/2	31.05	30.79	204.5	7.178	22.9	0.02849	28.49
1/3	46.54	46.28	354.5	14.32	22.9	0.02476	24.76
1/4	62.01	61.75	541.8	21.45	22.9	0.02526	25.26
1/5	77.44	77.18	635.8	28.60	22.9	0.02223	22.23
1/6	92.88	92.62	769.3	35.74	22.9	0.02153	21.53
1/7	108.3	108.1	910.0	42.88	22.9	0.02122	21.22
1/8	123.8	123.5	1006	50.02	22.9	0.02012	20.12
1/9	139.2	139.0	1183	57.16	22.9	0.02070	20.70
1/10	154.7	154.4	1319	64.30	22.9	0.02052	20.52
1/11	170.1	169.9	1398	71.44	22.9	0.01957	19.57
1/12	185.6	185.3	1535	78.58	22.9	0.01954	19.54
1/13	201.1	200.8	1657	85.72	22.9	0.01933	19.29
1/14	216.6	216.3	1792	92.86	22.9	0.01929	19.29
1/15	232.0	231.7	1918	100.00	22.9	0.01918	19.18

Grafica 2. Curva de fluidez de la Formulación 1B₂

ThermoHaake RheoWin Pro 2.84

Tabla 10. Comportamiento Reológico de la Formulación 2A₅

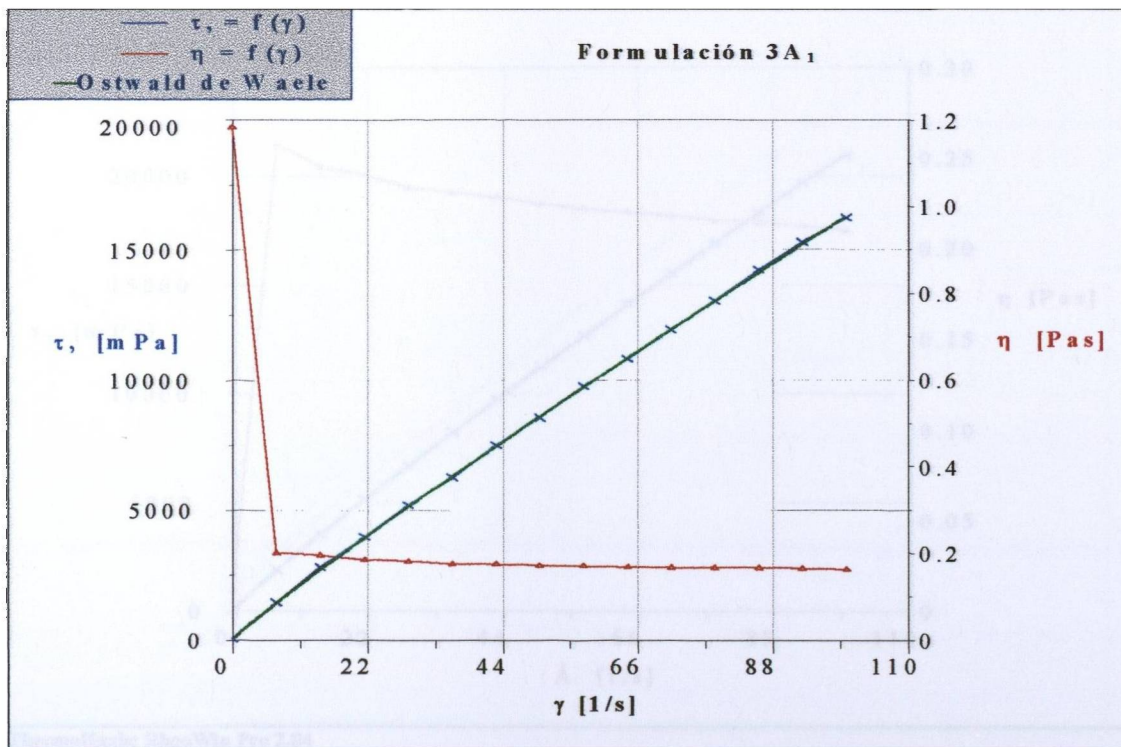
	T [s]	T_SEG [s]	τ , [Mpa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	T [°C]	η [Pas]	η (CP)
1 1	15.53	15.25	881.9	0.03696	21.8	23.86	23860
1 2	31.05	30.77	20730	7.175	21.8	2.889	2889
1 3	46.61	46.33	29850	14.33	21.8	2.083	2083
1 4	62.09	61.82	37210	21.47	21.8	1.733	1733
1 5	77.60	77.33	43780	28.60	21.8	1.531	1531
1 6	93.10	92.82	49430	35.75	21.8	1.383	1383
1 7	108.6	108.3	54670	42.86	21.9	1.275	1275
1 8	124.1	123.8	59460	50.02	21.9	1.189	1189
1 9	139.6	139.3	63690	57.17	21.9	1.114	1114
1 10	155.1	154.8	67980	64.29	21.9	1.057	1057
1 11	170.6	170.3	71590	71.46	21.9	1.002	1002
1 12	186.0	185.8	75240	78.59	21.9	0.957	957
1 13	201.6	201.3	78630	85.72	21.9	0.917	917
1 14	217.0	216.8	81630	92.86	21.9	0.879	879
1 15	232.5	232.3	84850	99.99	21.9	0.849	849

Gráfica 3. Curva de fluidez de la Formulación 2 A₅

ThermoHaake RheoWin Pro 2.84

Tabla 11. Comportamiento Reológico de la Formulación 3A₁

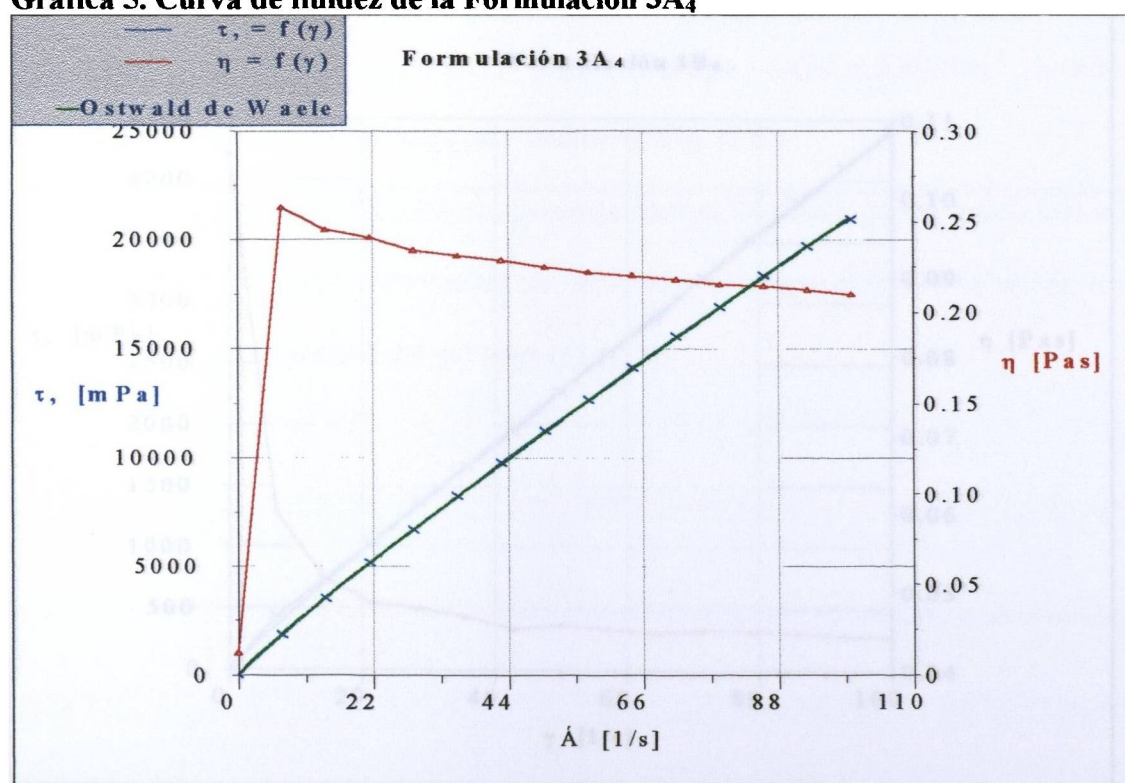
	T [S]	T_SEG [S]	τ , [MPa]	γ [1/S]	T [° C]	η [PAS]	η (CP)
1/1	15.50	15.23	43.44	0.03669	22.6	1.184	1184
½	31.03	30.75	1436	7.178	22.6	0.200	200
1/3	46.49	46.22	2791	14.32	22.6	0.195	195
¼	61.99	61.72	3971	21.46	22.6	0.185	185
1/5	77.49	77.22	5187	28.60	22.6	0.181	181
1/6	92.98	92.71	6251	35.74	22.6	0.175	175
1/7	108.5	108.3	7496	42.88	22.6	0.175	175
1/8	124.1	123.8	8536	50.02	22.6	0.171	171
1/9	139.7	139.4	9752	57.15	22.6	0.171	171
1/10	155.2	154.9	10800	64.30	22.6	0.168	168
1/11	170.6	170.3	11930	71.43	22.6	0.167	167
1/12	186.1	185.9	13050	78.59	22.6	0.166	166
1/13	201.6	201.4	14230	85.72	22.6	0.166	166
1/14	217.1	216.8	15280	92.84	22.6	0.165	165
1/15	232.6	232.3	16230	100.0	22.6	0.162	162

Gráfica 4. Curva de fluidez de la Formulación 3A₁

ThermoHaake RheoWin Pro 2.84

Tabla 12. Comportamiento Reológico de la formulación de 3A₄

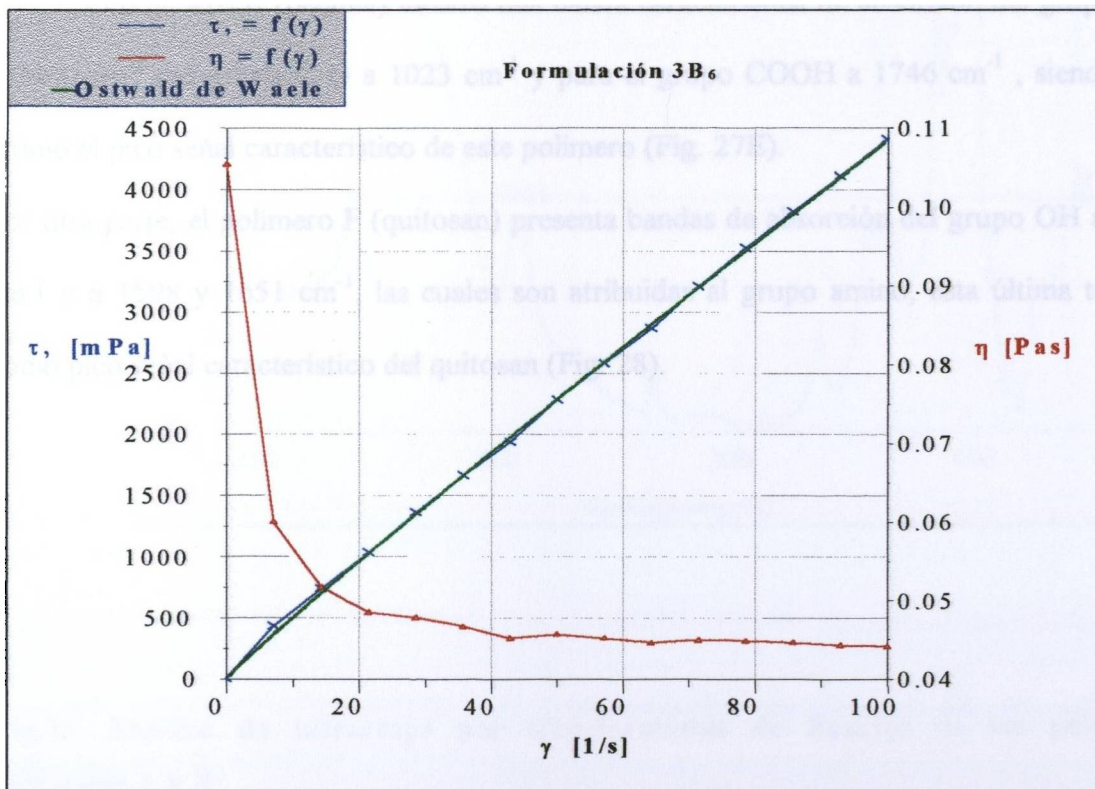
	T [s]	T_SEG [s]	τ , [MPa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	T [°C]	η [Pas]	η (CP)
1 1	15.47	15.23	0.450	0.03772	22.2	0.01192	119.2
1 2	30.97	30.72	1849	7.177	22.2	0.258	258
1 3	46.47	46.22	3509	14.32	22.2	0.245	245
1 4	61.95	61.70	5168	21.46	22.2	0.241	241
1 5	77.46	77.21	6689	28.60	22.2	0.234	264
1 6	92.90	92.65	8248	35.73	22.2	0.231	231
1 7	108.4	108.2	9785	42.88	22.2	0.228	228
1 8	123.9	123.7	11240	50.02	22.2	0.225	225
1 9	139.5	139.2	12680	57.16	22.2	0.222	222
1 10	154.9	154.7	14150	64.29	22.2	0.220	220
1 11	170.4	170.2	15560	71.43	22.2	0.218	218
1 12	185.9	185.6	16920	78.58	22.2	0.215	215
1 13	201.4	201.2	18370	85.72	22.2	0.214	214
1 14	216.9	216.6	19710	92.87	22.2	0.212	212
1 15	232.4	232.1	20960	100.0	22.2	0.210	210

Grafica 5. Curva de fluidez de la Formulación 3A₄

ThermoHaake RheoWin Pro 2.84

Tabla 13. Comportamiento Reológico de la formulación 3B₆

	T [s]	T_SEG [s]	τ , [Mpa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	T [° C]	η [Pas]	η (CP)
1 1	15.58	15.33	3.911	0.03715	22.6	0.105	105
1 2	31.09	30.84	430.2	7.178	22.6	0.05993	59.93
1 3	46.59	46.34	738.7	14.32	22.6	0.05160	51.60
1 4	62.08	61.84	1038	21.46	22.6	0.04839	48.39
1 5	77.58	77.33	1367	28.60	22.6	0.04779	47.79
1 6	93.06	92.81	1667	35.74	22.6	0.04663	46.63
1 7	108.6	108.3	1935	42.88	22.6	0.04512	45.12
1 8	124.0	123.8	2283	50.02	22.6	0.04563	45.63
1 9	139.5	139.3	2581	57.16	22.6	0.04515	45.15
1 10	155.1	154.8	2863	64.31	22.6	0.04452	44.52
1 11	170.6	170.3	3209	71.44	22.6	0.04492	44.92
1 12	186.0	185.8	3520	78.58	22.6	0.04479	44.79
1 13	201.5	201.3	3822	85.72	22.6	0.04459	44.59
1 14	217.1	216.8	4108	92.86	22.6	0.04424	44.24
1 15	232.6	232.3	4405	100.00	22.6	0.04405	44.05

Gráfica 6. Curva de fluidez de la Formulación 3B₆

ThermoHaake RheoWin Pro 2.84

Caracterización por Infrarrojo

Los espectros de espectroscopia de infrarrojo correspondientes a cada uno de los polímeros se muestran en la Figuras 26-28.

Los espectros de los polímeros A, B y D presentaron bandas de absorción amplia correspondiente al grupo OH a 3400 cm^{-1} , con una banda menor a 2921 cm^{-1} y un juego de bandas de absorción fuerte característico del grupo C-O, entre 1190 y 960 cm^{-1} . Estos grupos se presentaron en todos los almidones, encontrando diferencias principalmente en la región de la huella digital.

Tomando como banda señal la presente en la región $1190-960\text{ cm}^{-1}$. (Fig. 26-27D).

El polímero E (pectina) mostró una banda característica de absorción del grupo OH a 3400 cm^{-1} del grupo C-O a 1023 cm^{-1} y para el grupo COOH a 1746 cm^{-1} , siendo este último el pico señal característico de este polímero (Fig. 27E).

Por otra parte, el polímero F (quitosan) presenta bandas de absorción del grupo OH a 3400 cm^{-1} y a 1598 y 1651 cm^{-1} , las cuales son atribuidas al grupo amino, esta última tomada como pico señal característico del quitosan (Fig. 28).

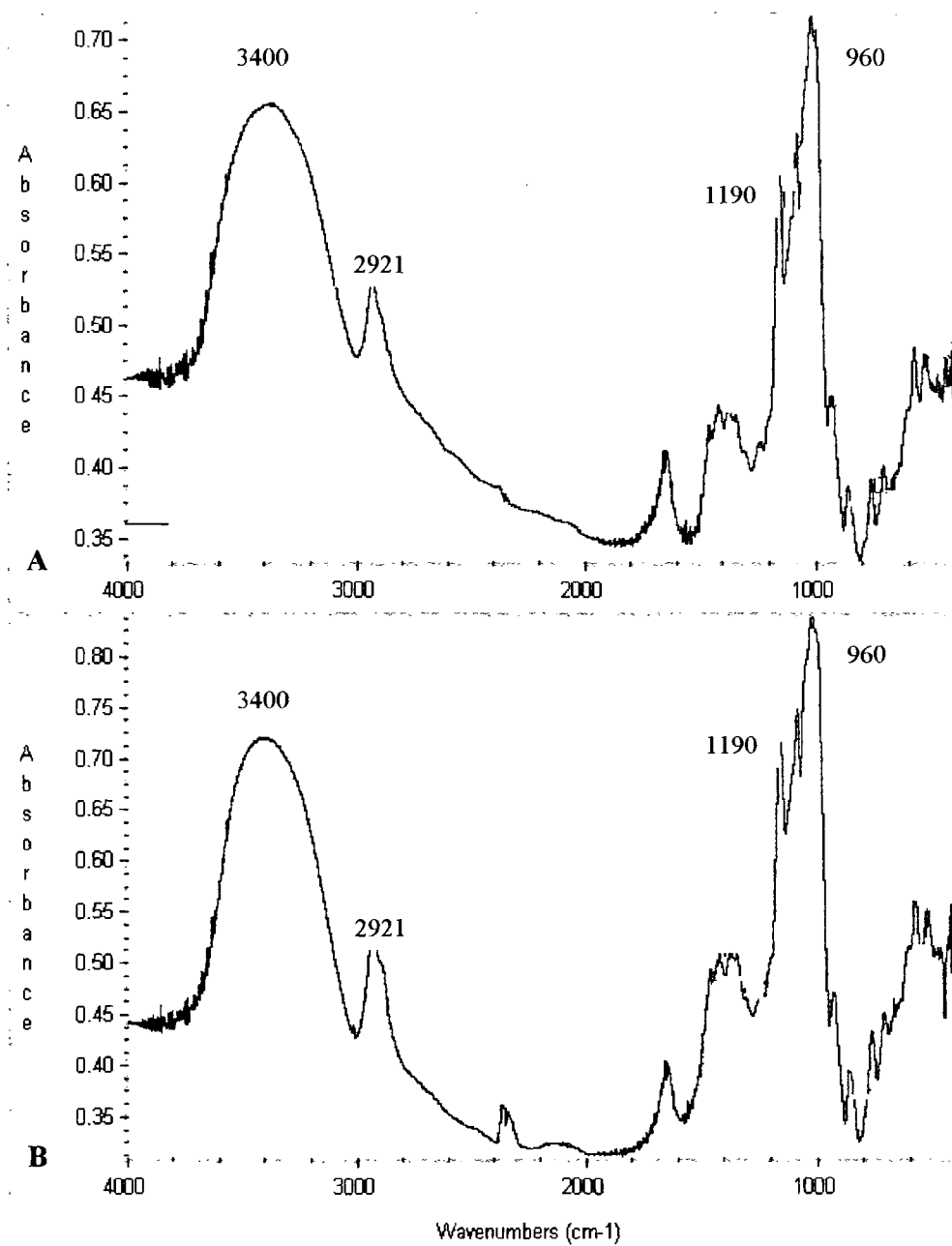


Fig.26. Especto de infrarrojo por transformadas de Fourier de los polímeros catiónicos A y B.

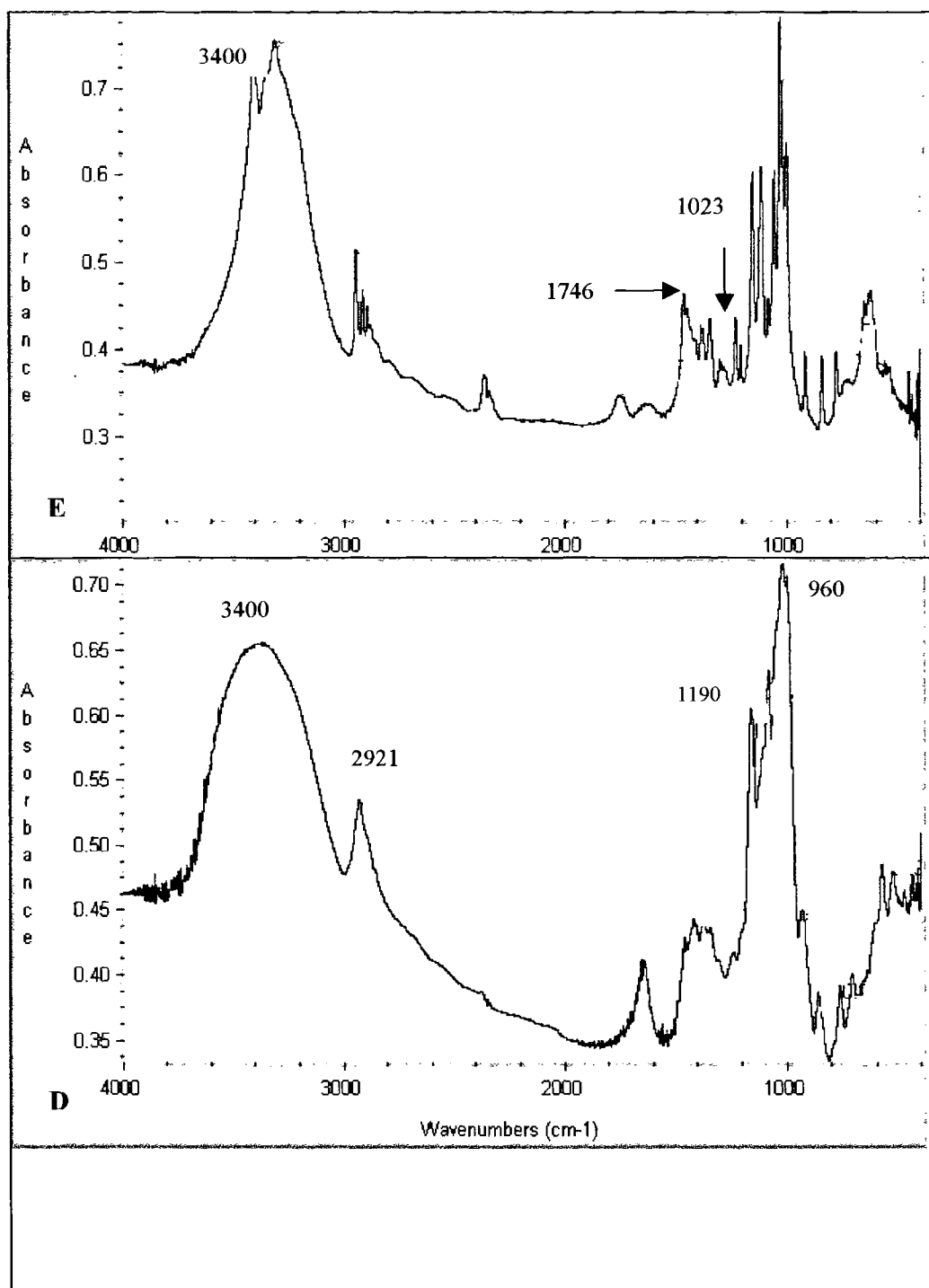


Fig. 27. Especto de infrarrojo por transformadas de Fourier de los polímeros aniónicos D y E.

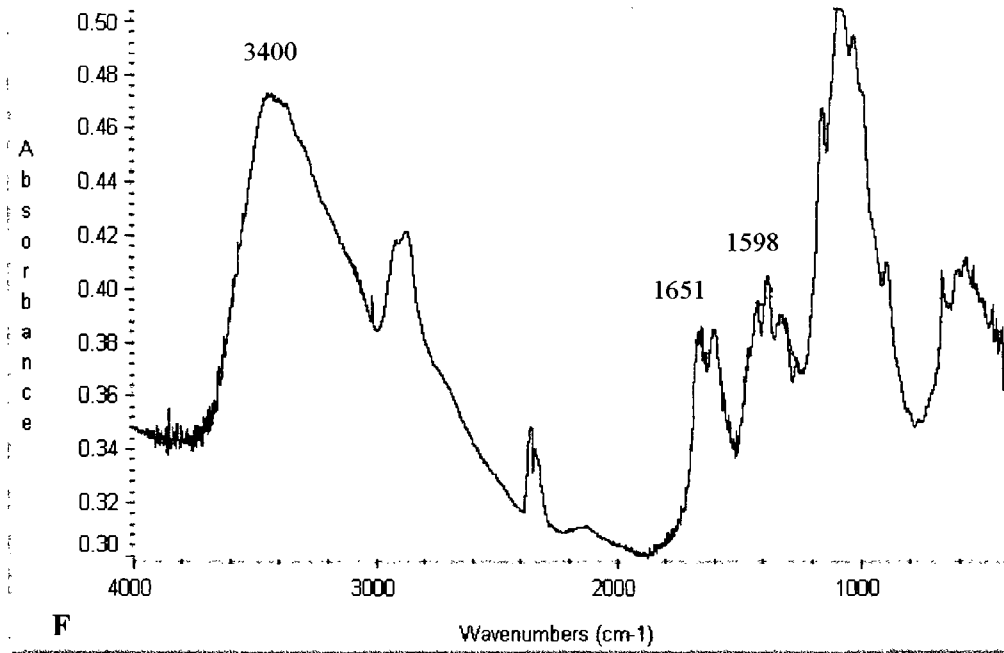


Fig.28. Especto de infrarrojo por transformadas de Fourier del polímero catiónico F.

ELABORACIÓN DE LAS PELICULAS PLÁSTICAS

Los plásticos tienen la ventaja de poder variar de presentación, por lo que se pueden encontrar en una gran variedad de presentaciones que van desde envases rígidos hasta envases o películas plásticas. Cuando se habla de películas generalmente se hace referencia a materiales plásticos presentados en espesores que no excedan a 0.010 pulg (0.254 mm), ya que los espesores mayores se conocen como hojas (Rodríguez,1991). Estas películas pueden obtenerse de 3 procesos, principalmente: por “casting” (vaciado en placa), por calandrado y por extrusión.

El método por el cual fueron elaboradas estas películas fue el de casting o colada, donde pueden convertirse en películas los plásticos solubles en algún disolvente o que se puedan dispersar. Se entiende por dispersión una suspensión estable con tamaño de partícula muy reducido, de tal forma que la solución es dispersada en un recipiente, posteriormente el solvente es evaporado y la película es recuperada.

Se prepararon un total de 9 formulaciones para cada una de las combinaciones, es decir, (Polímero catiónico A- Polímero aniónico E) Grupo 1, (Polímero Cationico B- Polímero aniónico E), Grupo 2 (Polímero Aniónico D-Polímero catiónico F) Grupo 3. Las propiedades físico-mecánicas que presentan estas membranas se muestran en las tablas (14-16) respectivamente para cada formulación.

PRUEBAS FÍSICO-MECÁNICAS

Para seleccionar la mejor formulación obtenida a partir de cada grupo, se compararon las concentraciones de los biopolímeros y los tipos de plastificante, en el grupo 1 (Almidón catiónico A-Pectina,) mediante un análisis de varianza (ANOVA) muestra que el comportamiento de la resistencia a la tensión presenta una alta diferencia significativa ($F= 16.36$, $P<0.05$). La prueba de rango múltiple de Tukey mostró cinco diferentes grupos de homogeneidad (tabla 12). El comportamiento de la elongación en este grupo muestra una diferencia significativa ($F= 3.95$ $P<0.05$). La prueba de rango múltiple de Tukey mostró 4 diferentes grupos de homogeneidad (tabla 14).

Encontrando que para la concentración de los biopolímeros 1:1, las mejores formulaciones fueron las obtenidas con glicerol como plastificante. Para la concentración 1:0.75 no hubo diferencia con el tipo de plastificante utilizado, y la concentración 1:0.50 encontramos que la mejor fue la obtenida a partir del polietilenglicol.

Por lo tanto, se seleccionaron las formulaciones 1A₈ y la 1B₂.

Al someter las películas obtenidas a partir del primer grupo 2 (Almidón catiónico B-Pectina,) muestra que el comportamiento de la resistencia a la tensión presenta una alta diferencia significativa ($F= 7.963$, $P<0.05$). La prueba de rango múltiple de Tukey mostró cinco diferentes grupos de homogeneidad (tabla 14). El comportamiento de la elongación en este grupo muestra una diferencia significativa ($F= 1.766$. $P<0.05$). La prueba de rango múltiple de Tukey mostró un solo grupos de homogeneidad (tabla 15).