



Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Ingeniería  
Programa de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales



**Desarrollo de películas de nanocompuesto de ácido poliláctico/ZnO con propiedades antibacterianas**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

IVÁN DARÍO RESTREPO OCAMPO  
CONCEPCIÓN-CHILE  
2017

Profesores Guía:  
Dr. Paulo Andrés Flores Vega  
Dra. Saddys Rodríguez Llamazares

## **Agradecimientos**

Agradezco a la Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología (CONICYT) por el apoyo en la realización de mi investigación mediante la beca de doctorado nacional y el proyecto PAI 781411004: Tesis de Doctorado en la empresa. Al programa CONICYT Regional (CIPA/R08C1002) y programa de Financiamiento Basal para Centros Científicos y Tecnológicos de Excelencia PFB-27.



## Sumario

Las nuevas tendencias y exigencias del mercado para la industria del plástico destinada al envase y el embalaje requieren de materiales poliméricos con adecuadas propiedades físico-químicas, preferentemente provenientes de fuentes naturales renovables y/o compostables. En este contexto los biopolímeros se han establecido como una alternativa para la sustitución de los polímeros sintéticos existentes. Por otro lado, el campo de la nanotecnología y la ciencia de los polímeros se ha convertido en una prominente área de investigación y desarrollo abarcando un amplio rango de tópicos como por ejemplo, biomateriales basados en polímeros, películas de polímeros, mezclas de polímeros y nanocompuestos en base a una matrices poliméricas. Este último de gran interés, por el efecto de las nanopartículas en las propiedades finales del nanocompuesto. La incorporación de nanopartículas en bajas proporciones (1 a 10 % p/p) en una matriz polimérica, mejora u otorga propiedades (termo-mecánicas, ópticas, eléctricas, de barrera, antimicrobianas entre otras) al material nanocompuesto. Es entonces como nuevas tecnologías, específicamente la nanotecnología enfocada a la fabricación de envases con propiedades definidas, han permitido mejorar de forma considerable las deficiencias de los materiales tradicionales ajustándolos cada vez más a los requerimientos de la industria como por ejemplo el envasado de alimentos.

Sin embargo el completo entendimiento del comportamiento de estos rellenos en matrices poliméricas permanece en continuo desarrollo. Así, por ejemplo, nanopartículas de óxido de Zinc, han sido utilizados para otorgar propiedades antibacterianas a matrices poliméricas a pesar de que el ZnO actúa como catalizador en la depolimerización del poliéster, lo que conlleva a la degradación de las cadenas poliméricas de la matriz resultando en una considerable reducción de las propiedades termo mecánicas del nanocompuesto. Una de las vías propuestas para evitar la degradación del ácido poliláctico (PLA) consiste en el tratamiento superficial de las nanopartículas de ZnO, lo que inhibe su acción catalítica sobre la matriz polimérica

En este contexto, el objetivo de esta tesis de doctorado se enfoca en el desarrollo de un material nanocompuesto en base a una matriz polimérica de PLA y a nanopartículas de óxido de zinc recubiertas con alcohol de polivinilo (PVA), estudiando la influencia de las nanopartículas, en las propiedades termo-mecánicas y antibacterianas del nanocompuesto final. Asimismo se evaluó el efecto de las nanopartículas de ZnO en la matriz de PLA mediante una caracterización fisicoquímica y análisis antibacteriano del nanocompuesto, encontrando que las nanopartículas recubiertas con PVA otorgan propiedades termo-mecánicas y antibacterianas mejoradas al material nanocompuesto. Como control, se utilizaron nanopartículas de ZnO sin recubrir.

Los resultados de esta investigación indican que el PVA actúa como compatibilizante entre las nanopartículas y la matriz de PLA disminuyendo el efecto negativo que presenta el ZnO en las propiedades termomecánicas de la matriz polimérica. En este sentido, al comparar los resultados de algunas propiedades para los nanocompuestos que contienen nanopartículas recubiertas y sin recubrir con PVA, se observa un aumento de 13% y 7% en las temperaturas de degradación (al 5% de pérdida de masa ( $T_{5\%}$ ) y degradación máxima ( $T_{max}$ )), respectivamente para aquellos nanocompuestos conteniendo un 1 % p/p de nanopartículas de ZnO recubiertas. Un aumento más significativo se observó en las propiedades mecánicas de estos nanocompuestos, superando en un 200% los valores de resistencia a la tracción y deformación máxima. Se evidenció además una mayor eficiencia antibacteriana para todos los nanocompuestos conteniendo nanopartículas recubiertas.

## Tabla de Contenido

Agradecimientos .....	ii
Sumario .....	iii
Tabla de Contenido .....	v
Índice de Figuras .....	vii
Índice de tablas .....	xi
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Polímeros biodegradables .....</b>	<b>4</b>
2.1.1 Polímeros naturales .....	5
2.1.2 Polímeros sintéticos .....	6
2.1.2.1 Ácido poliláctico (PLA).....	7
2.1.2.2 Alcohol de polivinilo (PVA) .....	9
<b>2.2 Nanopartículas – Rellenos .....</b>	<b>11</b>
2.2.1 Nanopartículas de óxido de zinc (ZnO):.....	13
<b>2.3. Mezclas poliméricas .....</b>	<b>15</b>
2.3.1 Mezclas de PLA/PVA .....	15
<b>2.4 Nanocompuestos poliméricos .....</b>	<b>16</b>
2.4.1 Nanocompuestos PLA / ZnO .....	17
2.4.1.1 Recubrimiento de nanopartículas de ZnO .....	18
<b>3. HIPOTESIS DE INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>22</b>
<b>4. OBJETIVOS .....</b>	<b>23</b>
<b>5. ESTRATEGIA DE INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>24</b>
<b>5.1 Materiales .....</b>	<b>25</b>
<b>5.2 Preparación de las muestras .....</b>	<b>26</b>
5.2.1 Preparación de las mezclas de PLA/PVA .....	26
5.2.2 Recubrimiento de las nanopartículas .....	26
5.2.3 Preparación de los nanocompuestos PLA/ZnO .....	28
<b>5.3 Técnicas de caracterización .....</b>	<b>29</b>
5.3.1 Dispersión de luz dinámica (DLS) .....	29
5.3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	29
5.3.3 Espectroscopía Raman (ER) .....	29
5.3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	29
5.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	30
5.3.6 Difracción de rayos X (XRD) .....	30
5.3.7 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	30
5.3.8 Ensayo de tracción.....	31
5.3.9 Técnica de excitación por impulso (IET) .....	31
5.3.10 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	32

5.3.11 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	32
5.3.12 Ensayos Antibacterianos.....	33
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>34</b>
<b>6.1 Mezclas de PLA/PVA .....</b>	<b>34</b>
6.1.1 FTIR .....	34
6.1.2 Espectroscopia Raman .....	35
6.1.3 DSC.....	39
6.1.4 TGA.....	41
6.1.5 DRX.....	44
6.1.6 Ensayo de tracción.....	45
6.1.7 SEM .....	48
<b>6.2 Nanopartículas de ZnO recubiertas con PVA .....</b>	<b>50</b>
6.2.1 DLS .....	51
6.2.2 TEM.....	51
6.2.3 FTIR .....	53
<b>6.3 Nanocompuestos PLA/ZnO .....</b>	<b>54</b>
6.3.1 DSC.....	54
6.3.2 TGA.....	56
6.3.3 DRX.....	58
6.3.4 XPS.....	59
6.3.5 Ensayo de Tracción .....	61
6.3.6 SEM .....	64
6.3.7 TEM.....	66
6.3.8 Ensayos antibacterianos .....	67
<b>7. CONCLUSIONES.....</b>	<b>70</b>
<b>8. PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>71</b>
<b>9. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>72</b>



## Índice de Figuras

Figura 1. Proyección de capacidad mundial de producción de plásticos biodegradables para el 2021 (www.european-bioplastics.org) .....	2
Figura 2. Clasificación de los polímeros por fuente de origen y compostabilidad (www.european-bioplastics.org).....	4
Figura 3. Estructura de los isómeros L- y D- ácido láctico (Auras et al., 2004) .	7
Figura 4. Mecanismo de polimerización del ácido láctico por apertura de anillo (Lim et al., 2008) .....	8
Figura 5. Estructura del PVA: a) Parcialmente hidrolizado, b) Totalmente hidrolizado (Chiellini et al., 2003). .....	10
Figura 6. Efecto del peso molecular y el grado de hidrólisis en las propiedades del PVA (Tang and Alavi, 2011).....	11
Figura 7. Nano-objetos usados para nanocompuestos (según la norma ISO/TS 27687:2008) .....	12
Figura 8. (a) Formación de agregados de ZnO; (b) Formación de aglomerados de ZnO (Taghvaei et al., 2011) .....	18
Figura 9. Esquema del enlace de un agente acoplante silano sobre la superficie de la nanopartícula de ZnO (Ma et al., 2008) .....	20
Figura 10. Esquema de las etapas de fabricación del nanocompuesto.....	24
Figura 11. Diagrama de flujo para el recubrimiento de las nanopartículas .....	27
Figura 12. Esquema de la técnica de excitación por impulso (IET) .....	32
Figura 13. Espectros FTIR para el PLA y PVA's.....	34

Figura 14. Espectros Raman para el PLA y PVA's a 25 °C .....	36
Figura 15. Espectros Raman para el PLA y PVA's a 195 °C .....	37
Figura 16. Curvas DSC (segundo barrido) a) PLA y PVA's, b y c ) mezclas PLA/PVA .....	39
Figura 17. Curvas TGA a) PLA y PVA's b, c y d) mezclas PLA/PVA.....	43
Figura 18. Patrones de difracción de rayos X, para el PLA, PVA's y las mezclas de PLA/PVA .....	45
Figura 19. Resistencia a la tracción para el PLA y las mezclas de PLA/PVA..	46
Figura 20. Módulo de Young obtenido del ensayo de tracción para el PLA y las mezclas de PLA/PVA .....	47
Figura 21. Imágenes SEM de la sección transversal de las mezclas PLA/PVA: a) PLA/1PVA:80/20, b) PLA/5PVA:80/20, c) PLA/1PVA:97/3, d) PLA/5PVA: 97/3 .....	49
Figura 22. Imágenes SEM de la sección transversal de las mezclas PLA/PVA: a) PLA/3PVA: 80/20, b) PLA/4PVA: 80/20, b) 3PVA 97/3, c) 4PVA 97/3 .....	50
Figura 23. Distribución de tamaño de partículas de ZnO comercial determinado por Dispersión de luz dinámica (DLS).....	51
Figura 24. Imágenes TEM de nanopartículas de ZnO recubiertas con PVA (PM:13-23 KDa; GH: 87-89%) después del primer lavado .....	52
Figura 25. Imágenes TEM de nanopartículas de ZnO recubiertas con PVA (PM:85-124 KDa; GH: 87-89%) después del tercer lavado .....	52
Figura 26. Imágenes TEM de nanopartículas de ZnO recubiertas con PVA (PM: 85-124 KDa; GH: 87-89%) después del primer lavado .....	53

Figura 27. Espectro FTIR para el 6PVA y las nanopartículas ZnO(c) y ZnO...	54
Figura 28. Curvas DSC (segundo barrido) del PLA y los nanocompuestos PLA/ZnO.....	55
Figura 29. Curvas a) TGA, b) DTG para el PLA y los nanocompuestos PLA– 3% ZnO .....	57
Figura 30. Patrones de difracción para el PLA, ZnO y los nanocompuestos PLA/ZnO.....	58
Figura 31. Espectro XPS de los nanocompuestos PLA/ZnO con 3 y 5 % p/p de nanopartículas de ZnO.....	59
Figura 32. Bandas Zn L <sub>3</sub> M <sub>3,4</sub> M <sub>3,4</sub> y Zn 2p <sub>3/2</sub> en el espectro de alta resolución usadas para calcular los parámetros Auger modificados.....	60
Figura 33. Curvas esfuerzo-deformación para el PLA y los nanocompuestos PLA/ZnO.....	61
Figura 34. Propiedades mecánicas para el PLA y nanocompuestos PLA/ZnO– ZnO(c): a) resistencia a la tracción, b) deformación máxima, c) deformación en el punto máximo de tracción, d) módulo elástico .....	62
Figura 35. Imágenes SEM de la superficie de las películas de nanocompuesto: a) PLA - 1% ZnO, b) PLA - 3% ZnO, c) PLA - 1% ZnO(c) y d) PLA - 3% ZnO(c) .....	64
Figura 36. Imágenes SEM de la sección transversal de las películas de nanocompuesto: a) PLA - 1% ZnO, b) PLA - 3% ZnO, c) PLA - 1% ZnO(c) y d) PLA - 3% ZnO(c).....	65
Figura 37. Imágenes TEM de los nanocompuestos PLA-1% ZnO.....	66

Figura 38. Imágenes TEM de los nanocompuestos PLA-1% ZnO(c) ..... 67

Figura 39. Curvas de crecimiento de *E. coli* en presencia de muestras de nanocompuesto PLA / ZnO ..... 68



## Índice de tablas

Tabla 1. Polímeros biodegradables naturales, adaptado de (Ikada and Tsuji, 2000) .....	6
Tabla 2. Diseño de experimentos.....	25
Tabla 3. Características del PVA y código de las mezclas PLA/PVA .....	26
Tabla 4. Códigos de muestra de los nanocompuestos .....	28
Tabla 5. Número de onda para absorbanza C=O del PVA, PLA y las mezclas PLA/PVA. ....	35
Tabla 6. Modos de vibración para el PLA y las mezclas PLA/PVA a 25 y 195 °C en la región de 200 a 3500 cm <sup>-1</sup> .....	38
Tabla 7. Propiedades térmicas (DSC) del PLA, PVA's y las mezclas de PLA/PVA .....	40
Tabla 8. Propiedades térmicas (TGA y DTG) del PLA, PVA's y las mezclas PLA/PVA .....	42
Tabla 9. Módulo de Young desde IET para el PLA y las mezclas PLA/PVA	48
Tabla 10. Propiedades térmicas (DSC) del PLA y los nanocompuestos PLA/ZnO.....	55
Tabla 11. Propiedades térmicas (TGA y DTG) para el PLA puro y los nanocompuestos PLA/ZnO .....	57
Tabla 12. Recuento de bacterias <i>E. coli</i> sobre la superficie de los nanocompuestos .....	67

## 1. INTRODUCCIÓN

Biopolímero es un término que abarca a toda una familia de materiales poliméricos que pueden ser biobasados, biodegradables o ambos. Como ejemplo de estos biopolímeros están los materiales en base a almidón, celulosa y el ácido poliláctico (PLA). El ácido poliláctico es un polyester alifático lineal, obtenido desde fuentes renovables tales como el almidón y el azúcar. Su monómero precursor, el ácido 2-hidroxi-propanoico o ácido láctico (LA), se puede sintetizar por fermentación de carbohidratos simples obtenidos a partir de maíz, trigo u otros productos ricos en azúcares. Es uno de los bioplásticos más usados debido a sus propiedades ópticas, mecánicas y de barrera, sumado a su buena procesabilidad mediante las técnicas convencionales de transformación de los termoplásticos (Ge et al., 2013). Sus propiedades mecánicas, térmicas y de barrera son de hecho muy similares a polímeros sintéticos tales como el poliestireno (PS) (Auras et al., 2004, 2005; Suyatma et al., 2004). El PLA presenta módulos de tracción y flexión superiores al polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP) y poliestireno (PS), y comparables a las del polietilentereftalato (PET), sin embargo la resistencia al impacto y el porcentaje de elongación a la rotura del PLA son inferiores a la de los polímeros sintéticos (Auras et al., 2005). Se estima que la capacidad mundial de producción del PLA para el 2021 será de 297.000 toneladas, lo que equivale a un incremento del 40% de lo producido en 2016 (ver Fig. 1) (<http://en.european-bioplastics.org/market/> - visitada en Mayo de 2017). El PLA es clasificado por la FDA (“American food and drug administration”) como GRAS siglas en inglés de “Generally Recognized as Safe”, razón por la cual se usa mucho en aplicaciones para el empaque de alimentos. El PLA puede ser biodegradado bajo condiciones de compostabilidad según las normas ASTM D 5338 e ISO 14885-1.

Actualmente el PLA presenta un amplio rango de aplicaciones en la industria del empaque de alimentos, enfocándose al uso de películas de PLA termoformado para envases de fruta y vegetales frescos (Auras et al., 2004a; Lim et al., 2008). Sin embargo, recientes investigaciones se han orientado en las propiedades y aplicaciones del PLA, debido a que algunas propiedades aún no alcanzan las

características deseadas (Wang et al., 1998). Se ha reportado que las propiedades del PLA pueden ser mejoradas cuando es mezclado con otros biopolímeros y/o polímeros sintéticos (Shuai et al., 2001; Thaís et al., 2008; Zhang et al., 2012), o cuando es formulado con rellenos o refuerzos como nanopartículas metálicas dispersadas en la matriz polimérica.

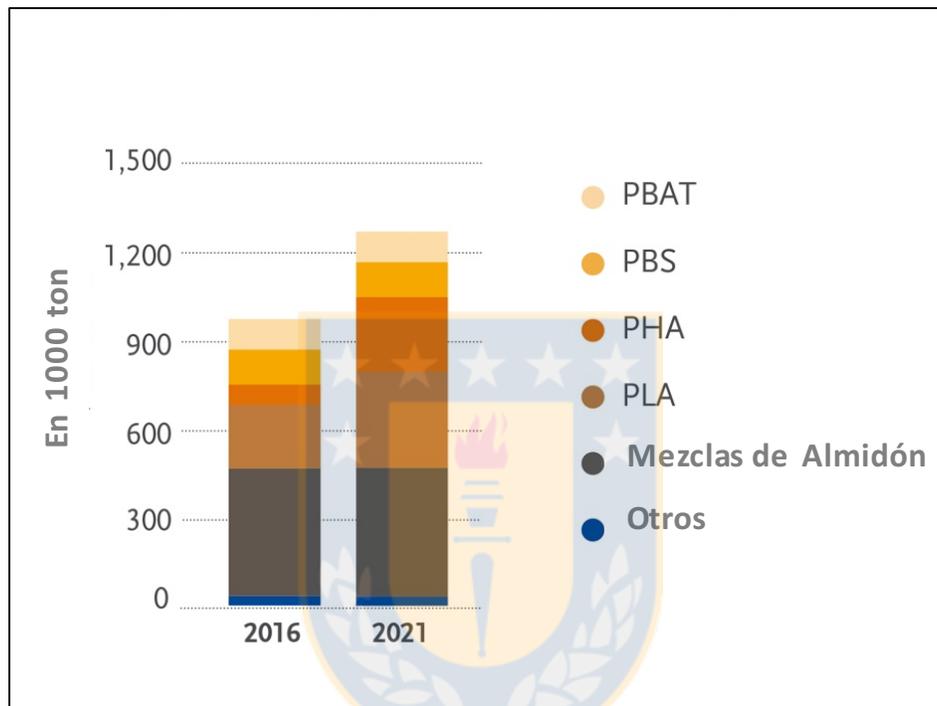
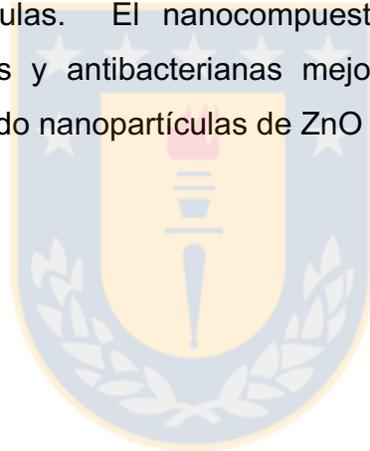


Figura 1. Proyección de capacidad mundial de producción de plásticos biodegradables para el 2021 (www.european-bioplastics.org)

Hoy en día las investigaciones de aplicaciones para el PLA en la industria del embalaje están enfocadas a la elaboración de envases activos (Murariu et al., 2011). Así por ejemplo, con el fin de desarrollar materiales para el empaque de productos alimenticios perecederos, algunos trabajos de investigación han incluido el uso de nanopartículas de óxidos metálicos como ZnO como agente antibacteriano en una matriz polimérica para prevenir el crecimiento bacteriano (Tankhiwale et al., 2012, Murariu et al., 2011; Prasad et al., 2010; Demir et al., 2006). Sin embargo el ZnO actúa como catalizador en la depolimerización del PLA, lo que conlleva a la degradación de las cadenas poliméricas de la matriz resultando en una considerable

reducción de las propiedades termo mecánicas del nanocompuesto, haciendo necesario un tratamiento superficial de las nanopartículas de ZnO previo a su incorporación en la matriz polimérica (Bussiere et al., 2012; Therias et al., 2012)

En el presente trabajo se propone un método para recubrir las nanopartículas de ZnO con PVA previo a su incorporación en la matriz polimérica de PLA. Actualmente no se han reportado en la literatura estudios de las propiedades termo-mecánicas de películas de nanocompuesto, usando PVA como agente estabilizante de las nanopartículas de ZnO en una matriz polimérica de PLA y fabricados por mezclado en fundido. Así, el principal objetivo de esta tesis se enfoca en el desarrollo de nanocompuestos en base a una matriz polimérica de PLA y a nanopartículas de óxido de zinc recubiertas con PVA que actuará como compatibilizante entre la matriz de PLA y las nanopartículas. El nanocompuesto a desarrollar presentará propiedades físico-químicas y antibacterianas mejoradas en comparación con nanocompuestos conteniendo nanopartículas de ZnO sin recubrir.



## 2. ESTADO DEL ARTE

### 2.1 Polímeros biodegradables

Los “Biopolímeros” son aquellos materiales con características plásticas que provienen total o parcialmente de fuentes renovables y/o que son biodegradables. Estos últimos a su vez, pueden provenir de materias primas renovables o derivadas del petróleo (ver Fig. 2).

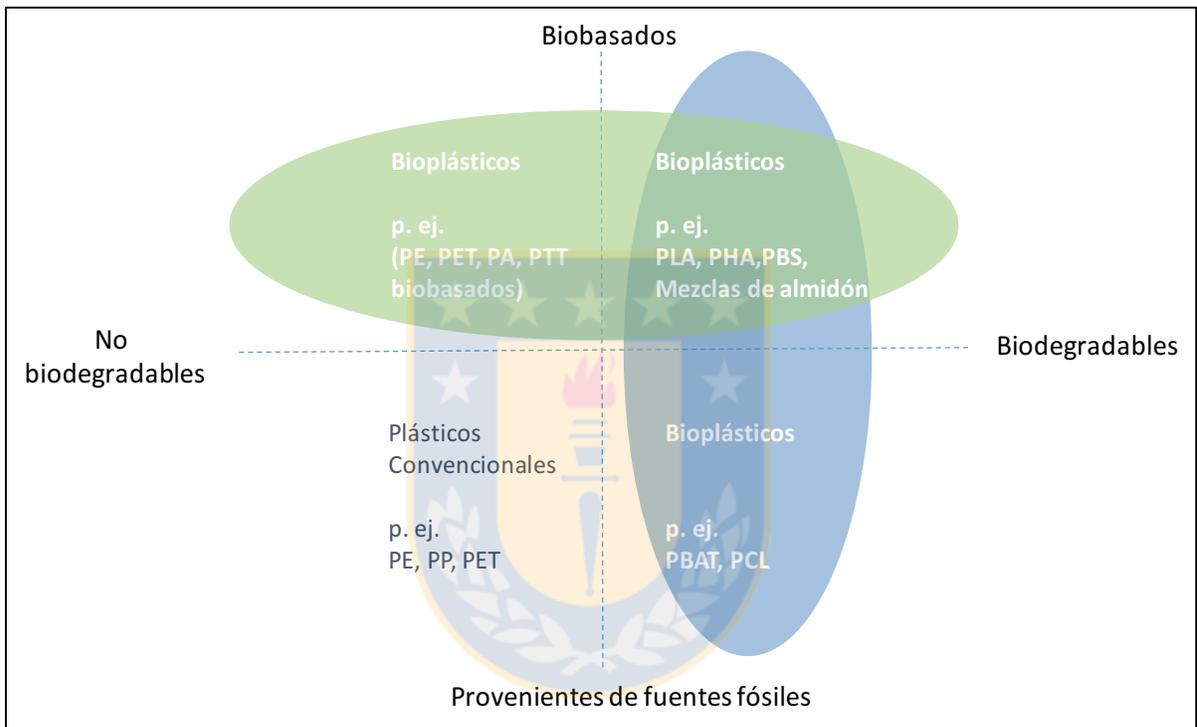


Figura 2. Clasificación de los polímeros por fuente de origen y compostabilidad ([www.european-bioplastics.org](http://www.european-bioplastics.org))

Asociaciones internacionales tales como ISO (“International Standardization Organization”) y ASTM (“American Society for Testing and Materials”) reportan varios criterios y definiciones para los polímeros biodegradables y su biodegradabilidad. Así, por ejemplo, las normas ASTM D6400, D6868 and D7081 especifican que los polímeros biodegradables son aquellos materiales capaces de experimentar degradación biológica aeróbica o anaeróbica, cambiando su estructura química por medio de la acción de enzimas y microorganismos activos tales como bacterias, hongos y actinomicetos. La biodegradación ocurre en un

rango de temperatura de 20 a 60 °C en un ambiente neutro o levemente ácido (Kolybaba et al., 2003). Una degradación completa, corresponde a la transformación total del polímero en moléculas de bajo peso molecular de agua, dióxido de carbono, metano, biomasa microbiana y sales minerales dependiendo de las condiciones ambientales del proceso. Considerando la norma ASTM D6400, el criterio para que un polímero sea aceptado como material biodegradable, consiste en alcanzar un 90% de degradación del polímero en menos de 180 días. Los productos de biodegradación no son tóxicos y se integran en el ciclo de vida de otros organismos como fuente para sobrevivir (Song et al., 2009).

El proceso de biodegradación o erosión de las cadenas poliméricas en fragmentos más pequeños, incluye ruptura hidrolítica o enzimática de enlaces en la cadena polimérica (Nair and Laurencin, 2007). Las características del polímero tales como cristalinidad y peso molecular, afectan su biodegradación (Ikada and Tsuji, 2000). Dentro de los polímeros biodegradables, se considera como subconjunto a los polímeros compostables, que según la norma Europea EN 13432 o su equivalente ASTM D6400, son aquellos que biodegradan en un sistema de compost, experimentando una descomposición biológica para formar CO<sub>2</sub>, agua, compuestos orgánicos y biomasa a una velocidad consistente con materiales compostables conocidos, como por ejemplo la celulosa (Song et al. 2009). Cabe notar que el compost proviene de un proceso de descomposición de desechos orgánicos bajo adecuadas condiciones de calor, agua y oxígeno que permiten a los microbios consumir los desechos orgánicos y mediante la digestión, transformarlos en compost.

Los polímeros biodegradables pueden ser clasificados en dos categorías dependiendo de su origen: naturales y sintéticos. A su vez, los polímeros naturales pueden ser sub-clasificados en naturales y modificados.

### 2.1.1 Polímeros naturales

Los polímeros biodegradables naturales son materiales de origen natural (tales como polisacáridos, proteínas y poli(beta-hidroxi alcanoatos)) o naturalmente

modificados tales como acetato de celulosa (ver tabla 1). Estos últimos tienen mejores propiedades mecánicas y procesabilidad en comparación a los polímeros naturales y se sintetizan desde la fermentación microbiana de bacterias.

Tabla 1. Polímeros biodegradables naturales, adaptado de (Ikada and Tsuji, 2000)

Naturales	Naturales Modificados
Polisacáridos de origen botánico: celulosa, almidón, alginato	Acetato de celulosa
Polisacáridos de origen animal: quitosan, hialuronato	Almidón plastificado
Polisacáridos de origen microbiano: Hialuronato	
Poliésteres de origen microbiano: Poli( $\beta$ -hidroxialcanoato)	
Proteínas: colágeno, albúmina	

### 2.1.2 Polímeros sintéticos

Los poliésteres alifáticos constituyen una de las clases más importantes de polímeros biodegradables sintéticos. Estos pueden ser clasificados en poli( $\alpha$ -hidroxiácidos), poly( $\omega$ -hidroxialcanoatos), los cuales están compuestos por unidades repetitivas de hidroxiácidos y poli(alquilen dicarboxilato), respectivamente y se forman producto de la polimerización por policondensación de dioles y ácido dicarboxílico. Los poli( $\alpha$ -hidroxiácidos) como el ácido poliláctico (PLA) son poliésteres termoplásticos con altos puntos de fusión que pueden ser sintetizados por polimerización por condensación o polimerización por apertura de anillo (ROP), este último para obtener polímeros de alto peso molecular (Reddy et al., 2003). El PLA es un polímero hidrofóbico que ha atraído mucho interés por su síntesis a partir de fuentes naturales renovables como el almidón y que puede ser degradado en

presencia de enzimas o por degradación hidrolítica de la cadena ester (Nair and Laurencin , 2007).

### 2.1.2.1 Ácido poliláctico (PLA)

El PLA es un polímero termoplástico derivado del ácido láctico, que proviene de fuentes renovables como almidón y azúcar. El ácido láctico se produce fundamentalmente mediante fermentación de carbohidratos, ya que la producción de este ácido por síntesis química es económicamente inviable (Datta et al., 2006). El ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico,  $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ ) es un hidroxiaácido con un átomo de carbono asimétrico y tiene dos configuraciones ópticamente activas, los isómeros L(+) láctico y D(-) láctico, producidos por las bacterias encargadas de la fermentación. La Figura 3 muestra la estructura de los isómeros L- y D-ácido láctico.

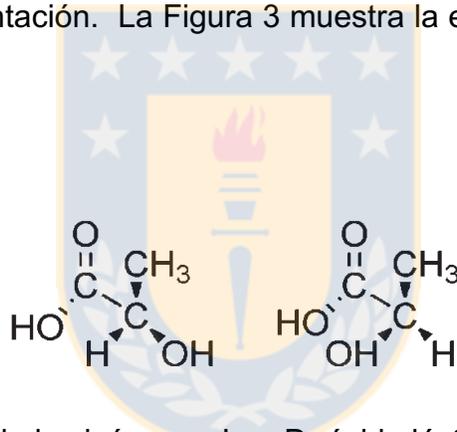


Figura 3. Estructura de los isómeros L- y D- ácido láctico (Auras et al., 2004)

Existen tres métodos para producir PLA de alto peso molecular a escala industrial a partir del ácido láctico: (a) polimerización por condensación directa, (b) condensación deshidratante azeotrópica y (c) polimerización a través de la formación del dímero láctido cíclico (ver Fig. 4). Este último es el método más usado para la producción de PLA de alto peso molecular, si bien la polimerización por condensación directa es el método menos costoso, se limita su uso debido a la dificultad de remover las trazas de agua en la última fase de la polimerización, lo que dificulta la obtención de PLA de alto peso molecular (Lim et al., 2008; Drumright et al., 2000).

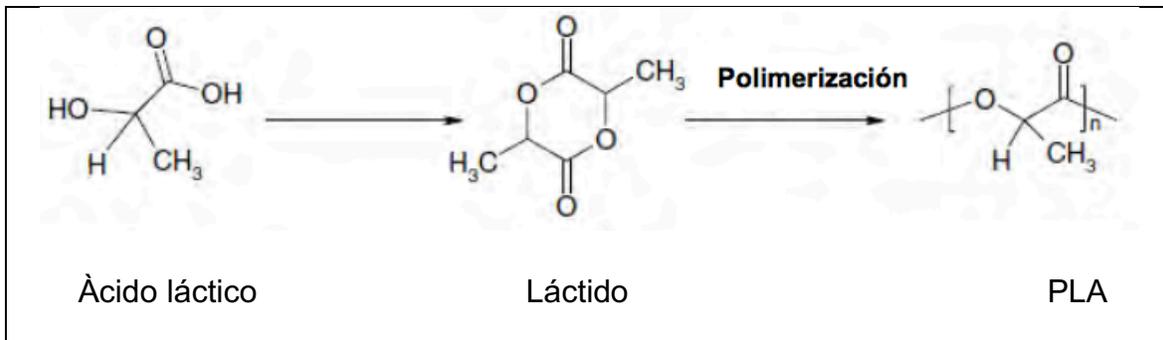


Figura 4. Mecanismo de polimerización del ácido láctico por apertura de anillo (Lim et al., 2008)

Las propiedades fisicoquímicas del PLA dependen de la relación de isómeros L- y D- ácido láctico en su estructura, peso molecular, grado de cristalinidad, entre otros factores. La proporción entre los enantiómeros D(-) y L(+) (arquitectura estereoquímica) determina el grado de cristalinidad, propiedades mecánicas y temperaturas de procesamiento del PLA. En general, los grados comerciales de PLA son copolímeros de poli L-láctico y el poli D,L-láctico los cuales son producidos a partir del L-láctido y D,L-láctido. El isómero L-láctico constituye la principal fracción del PLA comercial. En este sentido el PLA con más de un 90% del isómero L-láctico tiende a ser cristalino y a medida que aumenta la proporción de isómeros D-láctico, disminuye la cristalinidad y la temperatura de transición vítrea. Así, por ejemplo, un PLA con un contenido de D,L-láctido del 6% es un polímero semicristalino y un PLA con un 12% de isómero D,L-láctido es completamente amorfo (Cabedo et al., 2006). Dependiendo de la composición de los enantiómeros L y D,L ópticamente activos, el PLA puede cristalizar en tres formas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). La estructura  $\alpha$  es más estable y tiene una temperatura de fusión de 185 °C, en cambio la estructura  $\beta$  tiene un punto de fusión de 175 °C. La estructura  $\alpha$  y  $\beta$  tienen una celda unitaria ortorrómbica y la  $\gamma$  pseudo-ortorrómbica (Lim et al., 2008; Auras et al., 2004).

Al igual que los polímeros termoplásticos, el PLA semicristalino presenta temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) y de fusión ( $T_m$ ). Por encima de su temperatura  $T_g$ , el PLA es elástico, mientras que por debajo es vítreo. A -45°C

aproximadamente ocurre la transformación  $\beta$  estado en el cual el polímero se comporta como un material quebradizo. El PLA tiene relativamente alta  $T_g$  y baja  $T_m$  comparado con otros termoplásticos. La  $T_g$  y la  $T_m$  del PLA se incrementan cuando aumenta el contenido del enantiómero L en su estructura. Así, por ejemplo, el PLA con una proporción de enantiómeros L / D,L igual a 80/20 presenta una  $T_g$  de 53°C y una  $T_m$  de 125°C, y el PLA con una proporción de 100/0 tiene una  $T_g$  de 63°C y una  $T_m$  alrededor de 178 °C.

Productos elaborados de PLA que requieran alta resistencia térmica pueden ser moldeados por inyección usando resinas de PLA con menos de 1% de contenido de isómeros D,L-láctido. En contraste, resinas de PLA con alto contenido de isómeros D, L-láctido (4-12%) son más apropiadas para su transformación por termoformado, extrusión y extrusión soplado, debido a que la procesabilidad es más fácil cuando el grado de cristalinidad es bajo (Lim et al., 2008).

Uno de los inconvenientes en el procesamiento de PLA en estado fundido es su tendencia a degradar térmicamente por el aumento de la temperatura y tiempo de residencia durante el procesamiento. En general, la degradación térmica de PLA puede ser atribuida a: (a) la hidrólisis por la presencia de agua, aún en concentraciones traza (b) depolimerización tipo zipper, (c) rompimiento oxidativo aleatorio de la cadena principal (d) trans esterificación intermolecular a monómero y a ésteres oligoméricos, y (e) trans esterificación intramolecular conllevando a la formación de monómeros y oligómeros láctidos de bajo peso molecular. Los productos de descomposición reportados para el PLA son: láctidos, anillos oligoméricos y/o acetaldehídos más monóxido de carbono. Desde el punto de vista del procesamiento, la formación de láctido en la depolimerización es indeseable, ya que además de la reducción de la viscosidad en fundido y de la elasticidad del PLA, el láctido es volátil y ennegrece el producto final y el equipo de procesamiento (Lim et al., 2008; Taubner V., and Shishoo R., 2001).

#### *2.1.2.2 Alcohol de polivinilo (PVA)*

El PVA es un polímero sintético, soluble en agua y con características biodegradables. Es producido a escala industrial por hidrólisis parcial o total del

acetato de polivinilo (PVAc) para remover grupos acetato. Se pueden obtener diferentes grados de PVA dependiendo del grado de hidrólisis. PVA hidrolizados parcialmente contienen grupos acetatos residuales los cuales reducen el grado de cristalinidad, punto de fusión, temperatura de disolución en agua y facilitan su procesabilidad, en comparación con los PVA hidrolizados completamente (ver Fig. 5) (Chiellini et al., 2003). Así, PVA con grados de hidrólisis entre 70 - 99 % están comercialmente disponibles para aplicaciones que dependen de propiedades tales como el punto de fusión, grado de polimerización y velocidad de disolución en agua. Asimismo, el grado de cristalinidad y propiedades físicas dependen de varios factores tales como el método de obtención utilizado, el grado de hidrólisis, el peso molecular y el contenido de agua entre otros. La Fig. 6 muestra cómo varían las propiedades del PVA, dependiendo de su grado de hidrólisis y peso molecular. (Tang and Alavi, 2011).

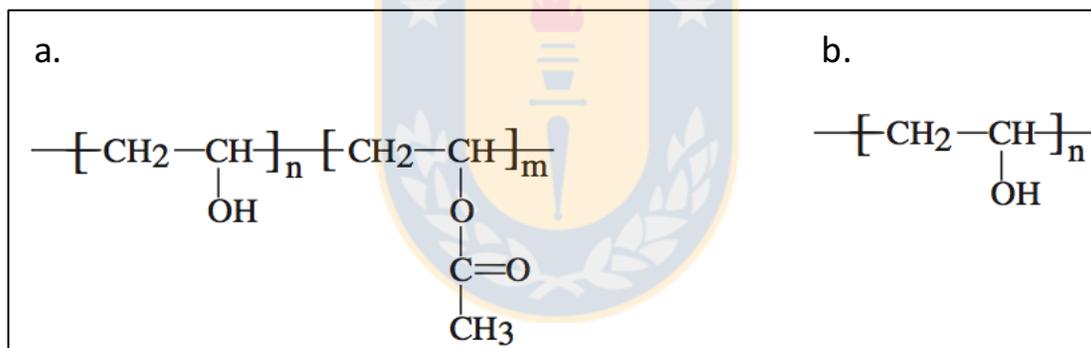


Figura 5. Estructura del PVA: a) Parcialmente hidrolizado, b) Totalmente hidrolizado (Chiellini et al., 2003).

En general, el PVA es un polímero altamente biocompatible, no tóxico, con alta permeabilidad al vapor de agua, buena resistencia química y que puede ser procesado fácilmente. Es un polímero sintético que ayuda a mejorar las propiedades de otros materiales que presentan propiedades físicas limitadas, debido a su alta resistencia mecánica y comportamiento termoplástico (Zhang et al., 2012; Hong K. H., 2007; Gajria et al., 1996). Adicionalmente, el PVA presenta excelentes propiedades de barrera a gases debido a su densa y pequeña estructura

cristalina monoclónica, es flexible, transparente, tenaz y de bajo costo comparado con otros polímeros barrera, razón por la cual el PVA ha sido desarrollado como película barrera para aplicaciones de la industria en el empaquetado de alimentos. Se comercializan diferentes tipos de PVA con diferentes grados de hidrólisis y pesos moleculares. El grado de hidrólisis determina la solubilidad en medio acuoso del PVA. Así, PVA con peso molecular de 77.000 g/mol y alto grado de hidrólisis no es soluble en agua a temperaturas de 20 y 40 °C, pero si a temperaturas por encima de 70 °C, favoreciendo su uso como aditivo hidrofílico en matrices poliméricas (Oh et al., 2003).



Figura 6. Efecto del peso molecular y el grado de hidrólisis en las propiedades del PVA (Tang and Alavi, 2011)

## 2.2 Nanopartículas – Rellenos

La nanociencia y la nanotecnología centran su interés en el estudio de los fenómenos y la manipulación de los materiales a escala atómica, molecular y

macromolecular, donde las propiedades difieren considerablemente de las observadas en escalas superiores.

A través de la nanociencia aplicada a campos como la ingeniería, se pueden mejorar las propiedades de materiales tradicionales ajustándolas cada vez más a las necesidades y requerimientos de la nueva industria. Así, por ejemplo, la nanotecnología aplicada a la industria del envase y el embalaje, mejora las propiedades de los materiales utilizados en la fabricación de envases tradicionales, como por ejemplo, la adición de nanopartículas de óxidos metálicos, le confiere propiedades antibacterianas a los envases frente a determinados microorganismos además de lograr propiedades mecánicas mejoradas (p. Ej., resistencia a la tracción, deformación máxima), lo que al final se traduce en un beneficio de la calidad, inocuidad y vida útil del producto envasado.

Las nanopartículas pueden ser clasificadas según ISO/TS27687:2008 en: Una dimensión: en forma de placas o láminas; Dos dimensiones: Nanotubos y nanofibras con diámetros menores a 100 nm; Tres dimensiones: Nanopartículas isodimensionales (ver Fig. 7). La definición de nanopartícula difiere dependiendo del material y aplicación. Las partículas con tamaño desde 1 nm a 0,1  $\mu\text{m}$  pueden ser llamadas nanopartículas, sin embargo, las nanopartículas más usadas como rellenos en nanocompuestos están en el rango de 1 a 100 nm. Una de las características más importantes es su relación área superficial/volumen; mayor relación incrementa el número de interacciones partícula-matriz, aumentando los efectos sobre las propiedades del material.

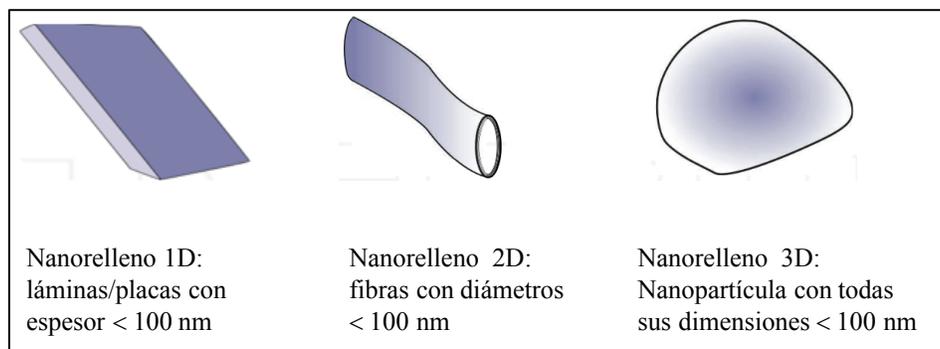


Figura 7. Nano-objetos usados para nanocompuestos (según la norma ISO/TS 27687:2008)

### 2.2.1 Nanopartículas de óxido de zinc (ZnO):

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto químico inorgánico, con una densidad de 5,60 g/cm<sup>3</sup>. Funde a 1975 °C, es insoluble en agua y soluble en disoluciones de bases fuertes y ácidas (comportamiento anfótero). La estructura cristalina del ZnO es hexagonal compacta en condiciones ambientales. Es utilizado en diversas industrias como la del caucho, química, cerámica, pinturas etc., siendo la industria del caucho la mayor consumidora de ZnO ya que éste se utiliza como acelerador en el proceso de vulcanización. Es un material semiconductor, y gracias a sus propiedades optoelectrónicas es utilizado como un material eficiente en la absorción de radiación UV. También es catalogado como un material verde debido a su biocompatibilidad y bioseguridad, razón por la cual se ha utilizado en campos como la medicina y las ciencias del medio ambiente (Thirumavalavan et al., 2013). En los últimos años varios estudios se han enfocado a identificar las propiedades del ZnO. La mayoría de ellos se dirigen al uso de nanopartículas de ZnO en orden de incrementar su actividad antibacteriana.

Las nanopartículas ZnO pueden ser sintetizadas en medio líquido, sólido y gaseoso. La síntesis en medio líquido (método químico) es uno de los métodos más populares por su bajo costo, confiabilidad y bajo impacto ambiental. En particular, las nanopartículas de ZnO se sintetizan fundamentalmente por el método hidrotermal o el método sol- gel (Monge et al., 2003; Andelman et al., 2005). Las propiedades antibacterianas del ZnO dependen fundamentalmente del tamaño de partícula, área superficial y cristalinidad. Ohira et al., 2008 reportaron que la actividad antibacteriana del ZnO con orientación cristalográfica es más fuerte que la actividad antibacteriana del ZnO sin orientación. Asimismo, identificaron que la actividad antibacteriana contra bacterias *E. Coli* se incrementa con la concentración de ZnO independiente de la orientación cristalina. Yamamoto et al., 2001; 2004, encontraron que la actividad antibacteriana frente a bacterias *E. Coli* se incrementa con el aumento del área superficial, independiente de la forma y cristalinidad del ZnO. Además, identificaron que la actividad antibacteriana aumenta con la disminución del tamaño de partícula del ZnO, así las nanopartículas de ZnO

presentan mayor actividad antibacteriana en comparación con las micropartículas. Por otra parte, Stankovic et al., 2013, demostraron que la actividad antibacteriana está relacionada, además, con la forma de las nanopartículas de ZnO. Nanopartículas esféricas estabilizadas con alcohol de polivinilo (PVA) obtenidas por síntesis hidrotermal con un tamaño de 30 nm y un área superficial específica de 25,70 m<sup>2</sup>/g mostraron mayor reducción de la velocidad de crecimiento de bacterias Gram positivas y Gram negativas, que las nanopartículas en forma de alambres (prismáticos hexagonales) y elipsoidales. Sin embargo, el efecto del agente estabilizante de las nanopartículas en la actividad antibacteriana de las nanopartículas no fue estudiado por estos autores.

En la literatura consultada existen reportes de estudios de la toxicidad de las nanopartículas de ZnO, indicando que nanopartículas de ZnO producen un efecto tóxico mínimo a células humanas primarias T a concentraciones tóxicas para bacterias Gram positivas y Gram negativas, por lo que se recomienda su uso en aplicaciones para la industria agrícola y de alimentos, en aplicaciones biomédicas y antibacterianas. (Ravishankar and Jamuna, 2011; Reddy et al., 2007). El mecanismo de actividad antibacteriana de las nanopartículas de ZnO no ha sido completamente dilucidado. La eficiencia antibacteriana de las nanopartículas se atribuye a su tamaño y a su gran superficie específica, características que les permiten interactuar más fácilmente con la membrana bacteriana, además del efecto que produce la liberación del ion metálico (Ren et al., 2009, Maleki S. et al., 2014)). Los mecanismos de acción antibacteriana de las nanopartículas de ZnO están asociados a: 1) la inducción de las especies reactivas de oxígeno (ROS) tales como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el cual es un agente oxidante dañino para las bacterias, 2) a liberación de iones Zn<sup>2+</sup>, y 3) el daño mecánico de la pared celular por la interacción con las nanopartículas. Debido a su actividad antibacteriana, estas nanopartículas de ZnO han sido utilizadas como aditivo en la preparación de materiales poliméricos compuestos con propiedades antibacterianas (Murariu et al., 2011; Prasad et al., 2010).

### 2.3. Mezclas poliméricas

Una mezcla polimérica es la mezcla de al menos dos componentes poliméricos. Las mezclas han sido ampliamente usadas para adaptar y mejorar las propiedades y procesabilidad de polímeros, práctica que resulta menos costosa en comparación con la copolimerización, permitiendo adaptar las propiedades en base a los requerimientos de las aplicaciones finales.

Las mezclas pueden ser caracterizadas fuertemente por el nivel de compatibilidad entre sus componentes. La compatibilidad afecta fuertemente las propiedades, térmicas, mecánicas, reológicas y morfológicas de la mezcla. Mezclas incompatibles presentan múltiples fases. Por otro lado, mezclas parcialmente compatibles contienen parte de cada componente en cada fase. La compatibilidad se da como resultado de interacciones exotérmicas entre los componentes (Energía libre de Gibbs Negativa) la cual conlleva a una única temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para una mezcla (Barlow and Paul, 1987). En sistemas multicomponentes incompatibles el rol de la tensión interfacial es fundamental en la morfología y en las propiedades finales de la mezcla. En este sentido, los pesos moleculares de los componentes influyen en la tensión interfacial de una mezcla incompatible. Así, en general en una mezcla incompatible el componente con fracción en peso más baja, forma una morfología de gotas (droplets morphology). Incrementando la fracción en peso de dicho componente, las gotas tienden a coalescer y transformarse en una morfología co-continua (Wu S., 1971; Anastasiadis et al. 1988; Santos et al., 2005).

#### 2.3.1 Mezclas de PLA/PVA

Estudios han reportado la preparación y caracterización de mezclas de PLA/PVA. Wang et al., (2008) prepararon mezclas PLA/PVA por mezclado en fundido, usando PVA con un grado de hidrólisis de 99% y PLA con peso molecular de  $1 \times 10^4$  g/mol. Identificaron que la absorción de agua y humedad de las mezclas disminuye en la medida que aumenta el contenido de PLA. El PVA puede acelerar la degradación del PLA tanto por un incremento en la hidrofiliidad de la mezcla como por el rompimiento de la cristalinidad del PLA. Además, en el proceso de degradación de

las mezclas en una solución salina, primero se degrada el PLA seguido por la degradación del PVA, sumado a la acidez del solvente que podría catalizar la degradación del PLA la cual se da gradualmente desde la región no cristalina a la cristalina. Concluyeron que la hidrofiliidad y la degradabilidad de la mezcla PLA/PVA puede ser controlada en un cierto rango, ajustando las proporciones de PLA y PVA. Lipsa et al., (2008), fabricaron películas a partir de mezclas PLA/PVA en solución, usando PVA con un grado de hidrólisis del 98% y peso molecular promedio de 18.000 g/mol, en presencia de tetraborato de sodio como agente reticulante y nanopartículas de plata, encontrando que las mezclas PLA/PVA son parcialmente compatibles y presentan una resistencia a la tracción menor en comparación con el PVA puro.

#### 2.4 Nanocompuestos poliméricos

Los nanocompuestos poliméricos, pertenecen a una nueva clase de materiales compuestos donde una matriz polimérica se refuerza con partículas, las cuales deben tener en al menos una dimensión, en el rango nanométrico. En este contexto, el campo de la nanotecnología y la ciencia de los polímeros se ha convertido en una prominente área de investigación y desarrollo abarcando un amplio rango de tópicos como por ejemplo, biomateriales basados en polímeros, películas de polímeros, mezclas de polímeros y nanocompuestos en base a una matriz polimérica. Este último de gran interés, por el efecto de las nanopartículas en las propiedades finales del nanocompuesto.

Hoy en día el desarrollo de nanocompuestos poliméricos constituye una de las áreas más activas en la investigación de nanomateriales; así la incorporación de nanopartículas en bajas proporciones (1 a 10 % p/p) en una matriz polimérica, mejoran u otorgan propiedades (termo-mecánicas, ópticas, eléctricas, de barrera a gases, antimicrobianas, entre otras) diferenciadas de aquellos materiales compuestos con partículas en el rango de la microescala. En este sentido, diversos tipos de nanorellenos han sido utilizados, como nanoarcillas, nano-óxidos, nanotubos de carbono, entre otros).

#### 2.4.1 Nanocompuestos PLA / ZnO

Una adecuada selección del agente activo es clave para garantizar óptimas propiedades finales del nanocompuesto. Así, dentro de los diferentes tipos de nanopartículas que pueden ser incorporados en los nanocompuestos, los óxidos metálicos han sido usados gracias a su marcada actividad antibacteriana, aún en bajas cantidades.

Diversos estudios han confirmado la eficacia del ZnO como agente antibacteriano cuando es usado en polímeros termoplásticos (De Silva et al., 2015; Prasad et al., 2010). Es entonces como el ZnO se ha venido perfilando como un excelente candidato para ser incorporado en matrices poliméricas, con aplicaciones en la industria del envase y el embalaje de alimentos. En este sentido, las nanopartículas de ZnO ofrecen ventajas como alta eficiencia antibacteriana sin impactar negativamente las propiedades sensoriales de los alimentos, capacidad de bloquear la radiación UV y buena compatibilidad frente a las condiciones de procesamiento de los polímeros (Bussiere et al., 2012; Zhang et al., 2017).

Reportes de fabricación de nanocompuestos de PLA/ZnO por mezclado en fundido, con propiedades antibacterianas y absorbentes de radiación ultravioleta e infrarroja es usual en la literatura (Murariu et al 2011; Therias et al., 2012, Marra et al., 2017; Zheng et al., 2012), a pesar de que el ZnO actúa como catalizador en la depolimerización del PLA, lo que conlleva a la degradación de las cadenas poliméricas de la matriz resultando con ello en la reducción de las propiedades termo mecánicas del nanocompuesto. Una de las vías propuestas para evitar la degradación del PLA consiste en el tratamiento superficial de las nanopartículas de ZnO, lo que inhibe su acción catalítica sobre la matriz polimérica (Bussiere et al ., 2012).

En este contexto, los desafíos al preparar nanocompuestos de PLA/ZnO son: 1) el ZnO tiene una superficie hidrofílica polar presentando poca afinidad con el PLA no polar e hidrofóbico, 2) la alta energía superficial del ZnO favorece la formación de agregados cuando se dispersan en matrices poliméricas y 3) la adsorción de moléculas de agua sobre la superficie de la nanopartícula favorece la formación de

enlaces Zn-O-Zn entre nanopartículas, formando aglomerados (ver Fig. 8) (Taghvaei et al., 2011; Tang et al., 2006). Los tratamientos superficiales como los que se han mencionado anteriormente favorecen la dispersión de las nanopartículas en matrices poliméricas garantizando una mayor compatibilidad y adhesión entre éstas y la matriz de PLA.

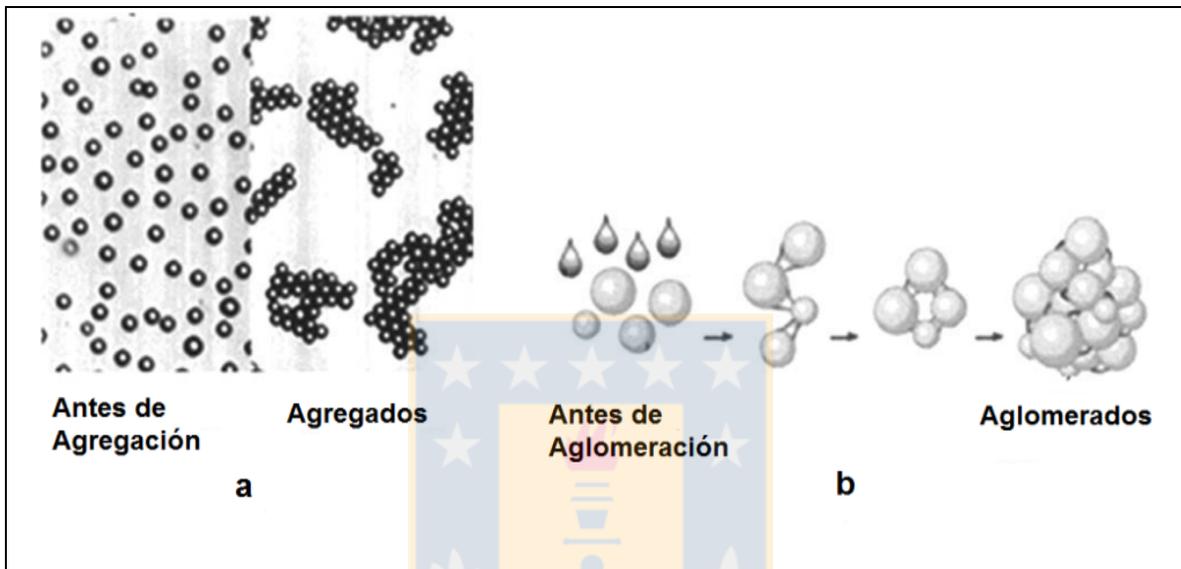


Figura 8. (a) Formación de agregados de ZnO; (b) Formación de aglomerados de ZnO (Taghvaei et al., 2011)

#### 2.4.1.1 Recubrimiento de nanopartículas de ZnO

El tratamiento superficial de las nanopartículas de ZnO para su posterior incorporación en una matriz polimérica permite no solo mejorar su dispersabilidad, sino también inhibir la acción catalítica que estas ejercen en la matriz polimérica. Algunos autores han reportado recubrimientos superficiales de nanopartículas de ZnO como por ejemplo: 1) uso de agentes acoplantes organosilanos que forman enlaces covalentes con los hidroxilos de la superficie de las nanopartículas, que disminuye la hidrofiliidad de esta superficie y reducen la aglomeración de las nanopartículas (Ma et al., 2008; Murariu et al., 2015; Zhang et al., 2017; Zheng et al., 2012). 2) Recubrimiento de las nanopartículas de ZnO con ácido oleico y SiO<sub>2</sub>. Una monocapa de ácido oleico recubre la nanopartícula mejorando la

compatibilidad entre ésta y los solventes orgánicos. Adicionalmente, el  $\text{SiO}_2$  hidratado se conecta con las nanopartículas de ZnO por enlaces covalentes a través de los hidroxilos para formar nanocompuestos de ZnO/ $\text{SiO}_2$  que se caracterizan por reducir la actividad catalítica del ZnO (Hong et al., 2006). En ambos casos se favoreció la reducción de agregados de nanopartículas de ZnO (Hong et al., 2006; Chen et al., 2012; Marra et al., 2017)

En particular, el uso de nanopartículas de ZnO (3% p/p) modificadas superficialmente vía silanos e incorporadas en matrices poliméricas, conlleva a la obtención de nanocompuestos con propiedades termo-mecánicas mejoradas (ej. resistencia a la tracción en el intervalo de 55 a 65 MPa). En la Figura 9, se representa esquemáticamente como un grupo silanol se enlaza a la superficie de la nanopartícula. Los grupos silanol formados como resultado de la reacción de hidrólisis del silano, reaccionan con los grupos hidroxilo en la superficie de la nanopartícula de ZnO. Adicionalmente las moléculas silano también reaccionan unas con otras para generar una estructura multi-molecular de silanos anclados a la superficie de la nanopartícula (Ma et al., 2008; Grasset et al., 2003). Asimismo, Murariu et al., (2011), reportaron que la versatilidad de la estructura química de los silanos facilita la dispersión y contribuye a mejorar la afinidad de las nanopartículas con la matriz, debido a que son capaces de enlazar el refuerzo a la matriz por enlaces químicos o simplemente hacer el refuerzo más hidrofóbico y de esta manera más fácil de dispersar en la matriz polimérica hidrofóbica. Sin embargo, Chen et al, (2012), indican que las cadenas del grupo silano son demasiado cortas y no favorecen el enmarañamiento con las cadenas hidrofóbicas de la matriz de PLA limitando la dispersabilidad/distribución entre nanopartícula y matriz polimérica.

En cuanto a los alcoholes alquílicos lineales de cadena larga, Nakamura and Iji, (2011), reportaron la preparación de nanocompuestos PLA/ZnO, utilizando nanopartículas de ZnO logrando esterificar los hidroxilos de la superficie de la nanopartícula. Los grupos alcoxi formados por la esterificación a través de los grupos silano, se unieron a la superficie del ZnO durante un mezclado a temperatura

ambiente, obteniendo nanopartículas esterificadas con cadenas lineales del grupo alquilo (n-exilo, n-octilo, n-nonilo, y n- decilo). Estos autores incrementaron la conductividad térmica y disminuyeron la resistencia y dureza del nanocompuesto PLA/ZnO, usando nanobarras de ZnO en forma de “whiskers” tratadas previamente a nivel superficial con alcoholes alquílicos de largas cadenas lineales.

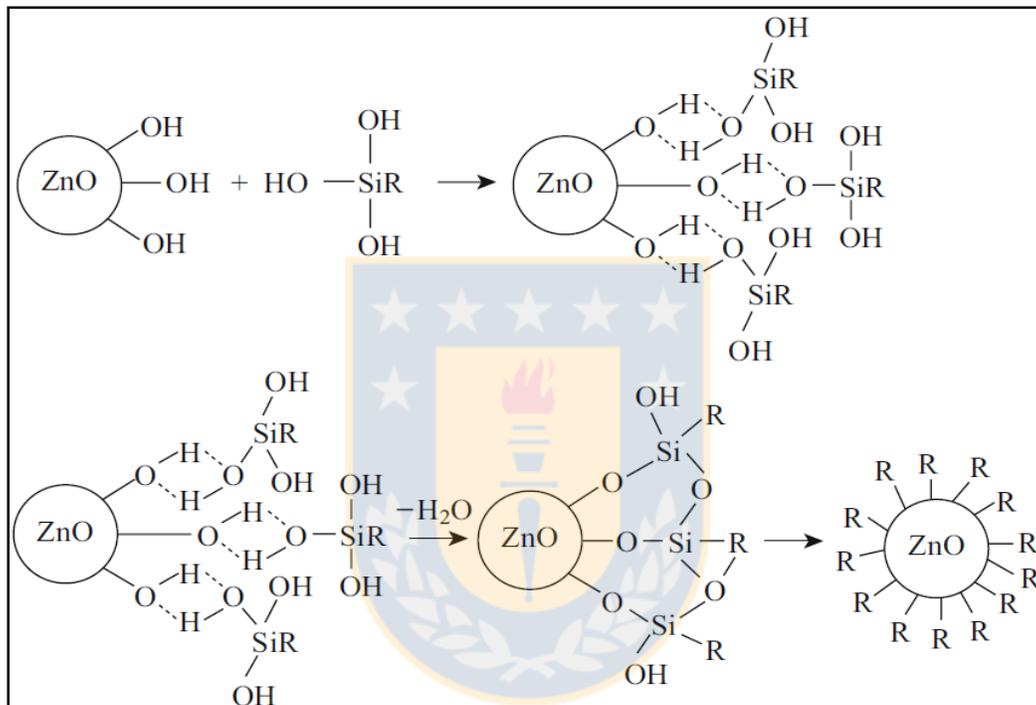


Figura 9. Esquema del enlace de un agente acoplante silano sobre la superficie de la nanopartícula de ZnO (Ma et al., 2008)

Asimismo el PVA podría ser utilizado como modificador superficial de las nanopartículas a través de la interacción por puente de hidrógeno entre los grupos hidroxílicos de su estructura y de la superficie de las nanopartículas. En primera instancia el PVA actuará como barrera entre las nanopartículas y la matriz, aislando o protegiendo la matriz de PLA del efecto catalítico de las nanopartículas de ZnO, evitando así su degradación. Además, las cadenas poliméricas del PVA favorecen entrecruzamientos con la estructura de la matriz de PLA, posibilitando el uso de mezclas PVA/PLA en aplicaciones como fabricación de fibras, coloides de

protección, aplicaciones para textiles y papel, adhesivos, láminas moldeadas, fibras para sutura en cirugía, membranas etc. La adhesión de las bacterias a la superficie del nanocompuesto, depende entre otros factores de las condiciones de hidrofobicidad de la superficie. Por lo que el PVA incorporado a la matriz de PLA, modifica las características hidrofóbicas del PLA, y podría favorecer las propiedades antibacterianas de la mezcla PVA/PLA (Lipsa et al., 2008; Wang et al., 2008).



### 3. HIPOTESIS DE INVESTIGACIÓN

- Las nanopartículas de ZnO encapsuladas en un polímero hidrofílico compatible con el PLA, podrán dispersarse y distribuirse homogéneamente en la matriz de PLA, mediante mezclado en fundido.
- El polímero encapsulante disminuirá la tasa de degradación que producen las nanopartículas de ZnO incorporadas en el PLA por el mezclado en fundido, sin afectar las propiedades mecánicas de la película de nanocompuesto PLA / ZnO.
- El polímero encapsulante seleccionado favorecerá las propiedades antibacterianas de la película de nanocompuesto PLA/ZnO.



#### 4. OBJETIVOS

Objetivo general:

Obtener películas de nanocompuesto PLA/ZnO por mezclado en fundido, recubriendo las nanopartículas de ZnO con PVA, confiriendo propiedades termo-mecánicas y antibacterianas mejoradas al nanocompuesto.

Objetivos específicos:

- Preparar y caracterizar mezclas entre PVA y la matriz de PLA
- Obtener nanocompuestos PLA/ZnO por mezclado en fundido
- Caracterizar morfológica, termo-mecánica y químicamente los nanocompuestos PLA/ZnO
- Evaluar la influencia de las nanopartículas de ZnO recubiertas y sin recubrir con PVA, en la degradación térmica del nanocompuesto PLA/ZnO
- Evaluar la capacidad de la superficie del nanocompuesto PLA/ZnO de inhibir la adhesión bacteriana

## 5. ESTRATEGIA DE INVESTIGACIÓN

La estrategia se basa en un estudio comparativo entre los resultados experimentales de las mezclas de PLA/PVA y de los nanocompuestos PLA/ZnO, con una matriz polimérica pura de PLA procesada en similares condiciones y estudiada como material referencial. En consideración de todos los antecedentes recopilados, la actividad experimental está dividida en tres partes (ver Fig. 10):

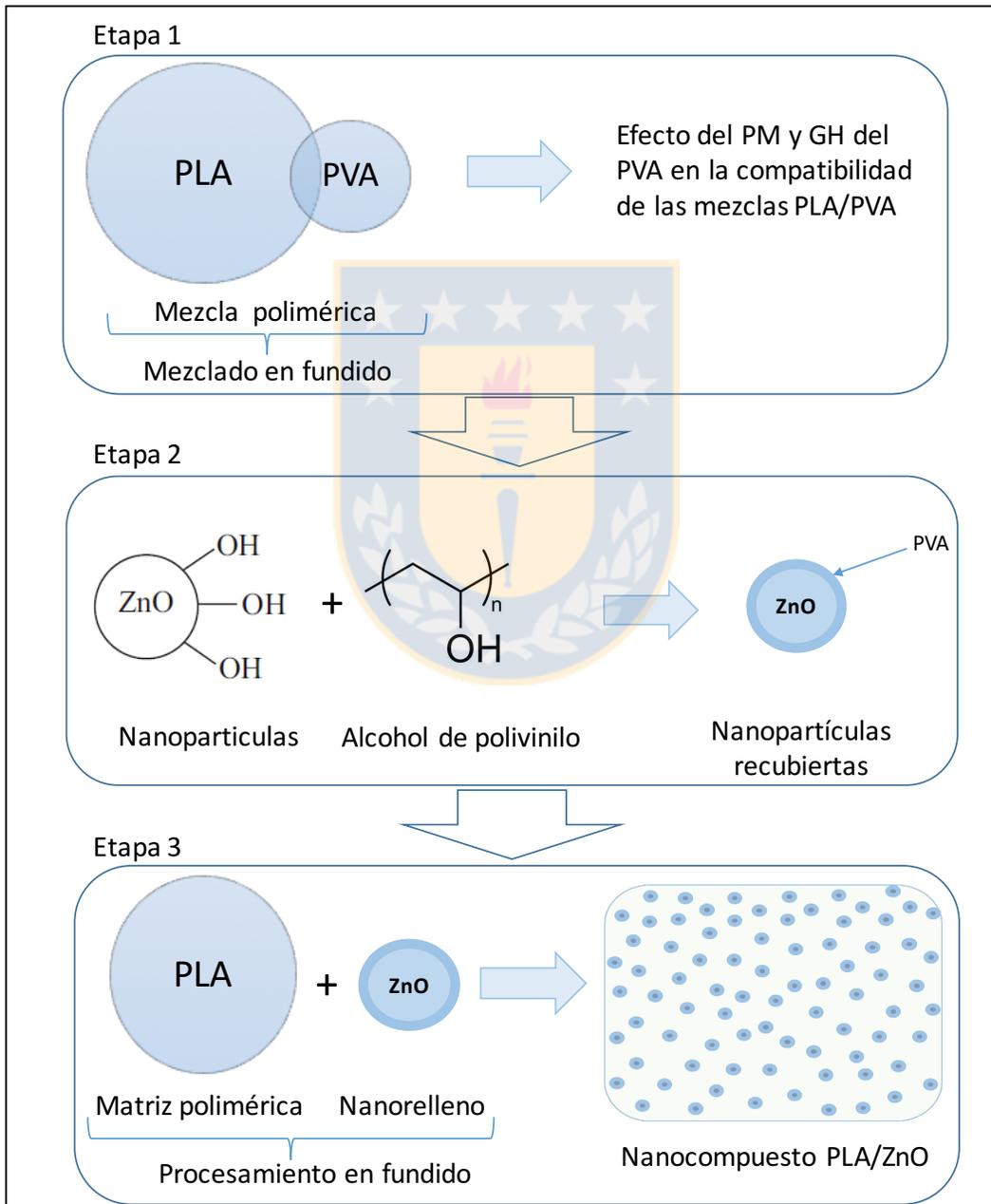


Figura 10. Esquema de las etapas de fabricación del nanocompuesto

En primera instancia, la preparación y caracterización de mezclas de PLA/PVA que permita identificar el grado de compatibilidad entre ambos polímeros para escoger el tipo de PVA a utilizar. Se hacen variaciones en la cantidad, peso molecular y grado de hidrólisis del PVA (ver tabla 2) y se evalúa su influencia en las propiedades finales de la mezcla. Seguidamente, el desarrollo de una metodología que permita el óptimo recubrimiento de las nanopartículas de ZnO con el PVA que presente mejor compatibilidad con la matriz de PLA, garantizando una mejor interacción entre nanopartículas recubiertas y la matriz en la etapa subsiguiente. Finalmente, la fabricación y caracterización del nanocomuesto PLA/ZnO, haciendo un comparativo de las propiedades termomecánicas y antibacterianas de los nanocompuestos conteniendo nanopartículas recubiertas y sin recubrir con PVA.

Tabla 2. Diseño de experimentos

Factores	Niveles		
	I	II	III
Cantidad de PVA en las mezclas PLA/PVA (%p/p)	3	10	20
Peso molecular del PVA (kDa)	13-23	31-50	85-124
Grado de hidrólisis del PVA (%)	87-89	98-99	
Cantidad de ZnO en la matriz de PLA (% p/p)	1	3	5
Superficie de las nanopartículas	<i>Recubiertas</i>	<i>Sin recubrir</i>	

### 5.1 Materiales

Los materiales son ácido poliláctico comercial (PLA) 3251D, con peso molecular de 55,4 kg/mol y contenido de isómeros D de 1.2% (Jazrawi et al., 2013), distribuida por Nature Works®, Estados Unidos. Alcohol de polivinilo (PVA) distribuido por Sigma Aldrich®. Se utilizaron seis tipos de PVA con diferentes grados de hidrólisis y peso molecular, los que se resumen en la tabla 3. Óxido de zinc (ZnO), con un tamaño de partícula promedio menor a 130 nm, distribuido por Sigma Aldrich®.

## 5.2 Preparación de las muestras

### 5.2.1 Preparación de las mezclas de PLA/PVA

El PLA y el PVA fueron previamente secados al vacío a 40 °C durante 12 horas. Las mezclas PLA/PVA fueron procesadas en fundido en una mezcladora tipo Brabender (Plastograph ® EC plus, Mixer 50EHT32, Germany) a 190 °C, 60 rpm por 8 minutos. Las proporciones PLA/PVA fueron 80/20, 90/10 y 97/3 % p/p para los diferentes tipos de PVA utilizados. Después del mezclado, una porción de cada muestra fue moldeada a presión a 30 bares durante 10 minutos, a temperaturas entre 170 y 210 °C (dependiendo de la T<sub>m</sub> del PVA usado), para los análisis XRD y IET (Técnica de Excitación por impulso). Las muestras fueron recocidas en condiciones de vacío (60 cm de Hg) a 120 °C por 20 minutos, antes de ser moldeadas por inyección usando una mini-inyectora (Thermo Scientific Haake Minijet II - Waltham, USA) para la posterior caracterización mecánica mediante el ensayo de tracción; la temperatura del cilindro se mantuvo a temperatura constante a 190 °C, la temperatura del molde a 50 °C y 400 bares de presión de inyección.

Tabla 3. Características del PVA y código de las mezclas PLA/PVA

Nombre del PVA puro	Tipo de PVA		Código de las mezclas de PLA/PVA		
	PM (g/mol)	GH (%)	80/20 % p/p	90/10 % p/p	97/3 % p/p
1PVA 13-23KDa/87-89 GH	13000-23000	87-89	1PVA 80/20	1PVA 90/10	1PVA 97/3
2PVA 13-23KDa/98 GH	13000-23000	98	2PVA 80/20	2PVA 90/10	2PVA 97/3
3PVA 31-50KDa/87-89 GH	31000-50000	87-89	3PVA 80/20	3PVA 90/10	3PVA 97/3
4PVA 31-50KDa/98 GH	31000-50000	98-99	4PVA 80/20	4PVA 90/10	4PVA 97/3
5PVA 89-98KDa/99 GH	89000-98000	99	5PVA 80/20	5PVA 90/10	5PVA 97/3
6PVA 85-124KDa/87-89 GH	85000-124000	87-89	6PVA 80/20	6PVA 90/10	6PVA 97/3

### 5.2.2 Recubrimiento de las nanopartículas

Previo a su incorporación en la matriz de PLA, las nanopartículas se recubrieron con PVA (PM: 85-124 KDa y GH: 89-89%), como se describe a continuación: Se mezclaron en un agitador magnético PVA y ZnO en proporciones 10:1 respectivamente, a 70 °C por 24 horas en presencia de agua destilada. Posteriormente la mezcla resultante fue centrifugada a 5000 rpm durante 2 horas.

Las nanopartículas fueron lavadas con etanol mediante dispersión en sistema de ultrasonido y posterior centrifugado a 5000 rpm por 2 horas; seguidamente fueron secadas en un horno a 80 °C por 12 horas. En la figura 11 se detalla el diagrama de flujo del recubrimiento.

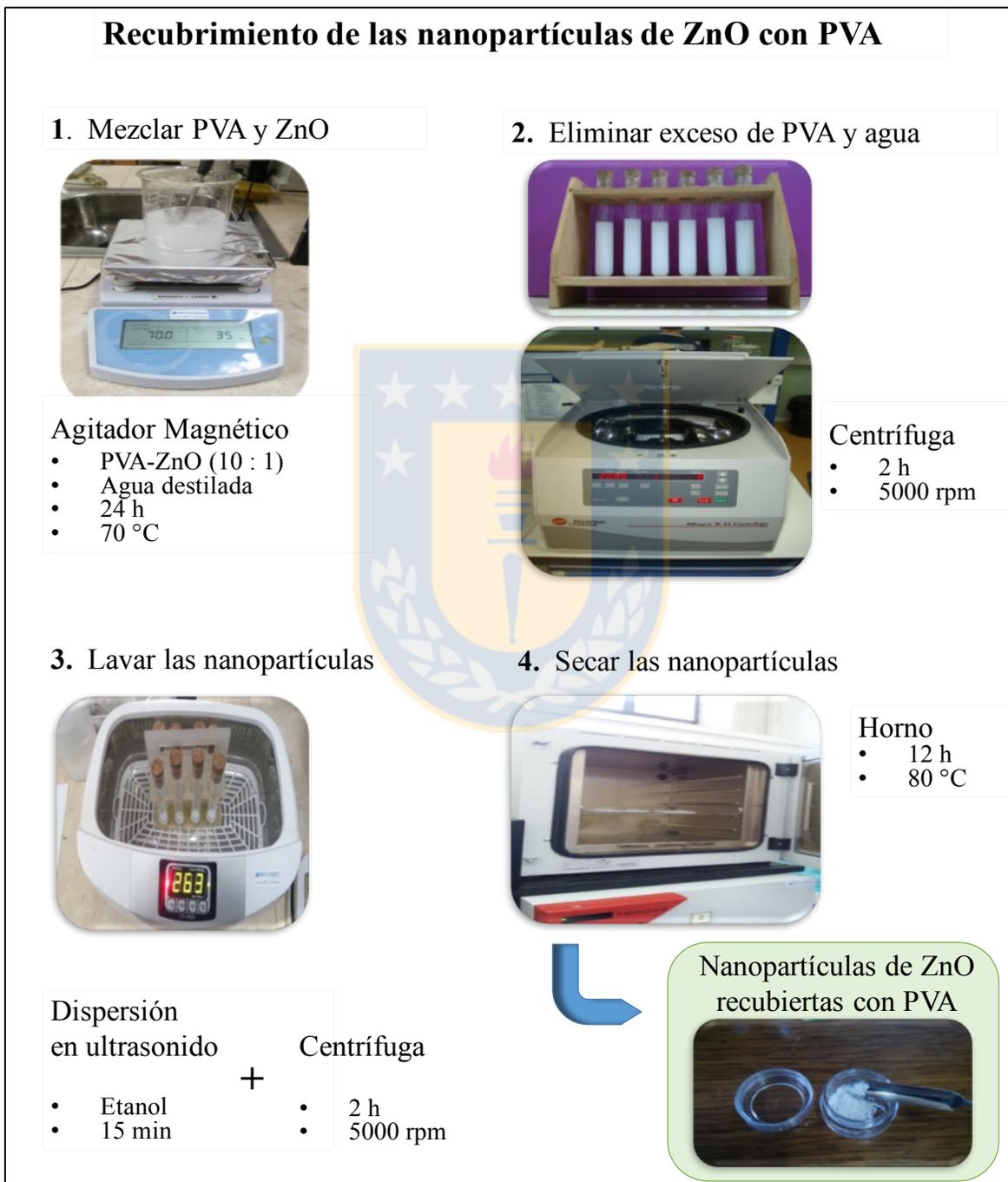


Figura 11. Diagrama de flujo para el recubrimiento de las nanopartículas

### 5.2.3 Preparación de los nanocompuestos PLA/ZnO

Los nanocompuestos PLA/ZnO fueron preparados por mezclado en fundido en una mezcladora tipo Brabender (Plastograph ® EC plus, Mixer 50EHT32, Alemania) a 60 rpm por 8 minutos a 190 °C. El PLA fue previamente secado al vacío a 40 °C durante la noche. El contenido de nanopartículas recubiertas en los nanocompuestos fue de 1, 3 y 5 % p/p, las que fueron adicionadas directamente a la tolva de la mezcladora. Con el fin de comparar, se fabricaron nanocompuestos conteniendo la misma cantidad de nanopartículas sin recubrir (ver tabla 4). Después del mezclado, los nanocompuestos fueron moldeados bajo presión a 30 bares, 190 °C durante 10 minutos con el fin de obtener placas para los análisis por XRD y antibacterianos. Los nanocompuestos fueron sometidos a tratamiento térmico de recocido en condiciones de vacío (60 cm de Hg) a 120 °C por 20 minutos, para luego ser moldeados por inyección usando una mini-inyectora (Thermo Scientific Haake Minijet II - Waltham, USA) para la posterior caracterización mecánica. Las condiciones de inyección fueron: la temperatura del cilindro se mantuvo constante a 190 °C, la temperatura del molde a 50 °C y 400 bares de presión de inyección, con tiempo de precalentamiento de 2 minutos.

Tabla 4. Códigos de muestra de los nanocompuestos

Código de las muestras	Proporción PLA/ZnO (% p/p)		
	PLA	ZnO (recubiertas con PVA)	ZnO (Sin recubrir)
PLA - 1% ZnO(c)	99	1	
PLA - 3% ZnO(c)	97	3	
PLA - 5% ZnO(c)	95	5	
PLA - 1% ZnO	99		1
PLA - 3% ZnO	97		3
PLA - 5% ZnO	95		5

### 5.3 Técnicas de caracterización

#### 5.3.1 Dispersión de luz dinámica (DLS)

La distribución de tamaño de las nanopartículas sin recubrir, se determinó por dispersión de luz dinámica (DLS) con un equipo Brookhaven 90 Plus (EE.UU). Las nanopartículas fueron previamente dispersadas en etanol en una proporción de 40 % p/p mediante ultrasonido por 15 minutos y posteriormente fueron depositadas en una cubeta plástica en cantidades de 2 mililitros para el análisis.

#### 5.3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se usó un espectroscopio en modo reflectancia total atenuada (ATR) con un espectrofotómetro marca Jasco FTIR 4100 (EE.UU). Los espectros FTIR fueron realizados desde 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , a una resolución de 1  $\text{cm}^{-1}$  y una señal/ruido en proporción 22000:1. Los datos fueron analizados con el software administrador espectral, versión 2.

#### 5.3.3 Espectroscopía Raman (ER)

Los espectros Raman fueron realizados en un espectrómetro Horiba-Jobin Yvon, modelo Labram HR (Francia) equipado con un fotodiodo detector de He-Ne usando un dispositivo con carga acoplada (CCD). La potencia del láser fue de 17 mW, con una abertura de 600  $\mu\text{m}$ . Los espectros fueron realizados en un rango de 100 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , a temperaturas de 25 y 195  $^{\circ}\text{C}$  (calentamiento *in-situ*) con el fin de identificar el efecto de la temperatura en cambios de la morfología de las mezclas.

#### 5.3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las propiedades térmicas de las muestras fueron evaluadas usando un analizador de calorimetría diferencial de barrido (DSC), modelo (Netzsch DSC 204 F1 Phoenix), Alemania. Las curvas DSC fueron obtenidas a una velocidad de barrido de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bajo atmósfera de nitrógeno (20 mL/min) y un rango de 25 a 250  $^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente las muestras se enfriaron a 25  $^{\circ}\text{C}$ , y se hizo un segundo barrido de calentamiento hasta llegar a 250  $^{\circ}\text{C}$ . De este último barrido se determinaron: la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalización en frío ( $T_c$ ),

temperatura de fusión ( $T_m$ ), entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) y grado de cristalinidad ( $X_c$ ). El  $X_c$  del PLA en las mezclas PLA/PVA fue calculado por la ecuación:

$$X_c = (\Delta H_m / (\Delta H_m^\circ W)) 100\% \quad (1)$$

Donde,  $\Delta H_m$  es la entalpía de fusión de las mezclas,  $W$  es la fracción en peso del PLA y  $\Delta H_m^\circ$  es la entalpía de fusión del PLA 100% cristalino (93 J/g) (Lim et al., 2008; Pyda et al., 2004)

### 5.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las muestras fue evaluada usando un analizador termogravimétrico (TGA) marca Netzsch TGA 209 F3 (Tarsus, Selb, Alemania). Los barridos fueron realizados a 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno (20 mL/min), desde 35 hasta 600 °C. Se reportaron los siguientes parámetros: (i) temperatura en la máxima velocidad de descomposición para cada etapa de descomposición ( $T_{max}$ ), (ii) pérdida de peso asociada con la  $T_{max}$  ( $WL T_{max}$ ), (iii) la temperatura de inicio ( $T_{onset}$ ) correspondiente a cada etapa de descomposición y (iv) la temperatura correspondiente al 5% de pérdida de peso.

### 5.3.6 Difracción de rayos X (XRD)

Las medidas de DRX fueron realizadas en un difractómetro Bruker endeavor modelo D4/MAX-B (EE.UU) operado a 40 kV y 20 mA, a temperatura ambiente, usando una fuente de Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ . Los espectros fueron tomados en un rango de  $3^\circ < 2\theta < 30^\circ$  a un paso de  $0.02^\circ$  y una velocidad de barrido de  $1^\circ/\text{min}$ . Todas las muestras fueron previamente recocidas durante 20 minutos a 120 °C bajo condiciones de vacío.

### 5.3.7 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Los espectros XPS fueron medidos usando un analizador hemiesférico modelo (Physical Electronics 1257 system). Una fuente de rayos X de ánodo doble (Mg y Al) se operó a una potencia constante de 200 W usando una radiación Al  $K\alpha$  (1486.6

eV) para las mediciones XPS. La muestra se ubicó en una portamuestras que permite variar el ángulo de emisión. Para este caso, el ángulo de emisión fue 45°.

### 5.3.8 Ensayo de tracción

Las propiedades mecánicas fueron evaluadas mediante el ensayo de tracción, el cuál fue realizado en dos máquinas de ensayos universal: Para las mezclas PLA/PVA se usó el modelo Karg Industrietechnik machine (Alemania); y para los nanocompuestos PLA/ZnO se usó el modelo Instron 880 (EE.UU), ambos equipos usados de acuerdo a la norma ASTM D638. Previo a los ensayos, las muestras fueron acondicionadas a 25 °C y 65% de humedad relativa (HR) por 7 días. La velocidad de apertura de las mordazas fue fijada a 10mm/min. Los valores para el módulo de Young, resistencia a la tracción y porcentaje de elongación en el punto de ruptura se obtuvieron desde las curvas esfuerzo-deformación. Al menos 5 medidas individuales fueron realizadas para cada formulación reportándose los valores promedio y su respectiva desviación estándar. La información recolectada fue evaluada mediante un análisis de varianza con un nivel de confiabilidad del 95%.

### 5.3.9 Técnica de excitación por impulso (IET)

El módulo elástico de las mezclas PLA/PVA fue evaluado mediante IET. Muestras rectangulares de 2x2 cm, obtenidas por prensado, fueron suspendidas simulando condiciones de frontera “libre-libre” y posteriormente excitadas por un martillo de impacto. La vibración de las muestras es capturada por un micrófono conectado a un sistema de adquisición de datos. Un software de procesamiento de señales calcula la frecuencia de las señales medidas, y estas a su vez, permiten identificar la frecuencia de resonancia experimentales. Este procedimiento se ilustra en la Figura 12. Una vez identificadas las frecuencias de resonancia experimentales, el módulo elástico se calcula usando las siguiente relaciones (Leissa, A. W., 1973):

$$\omega = \frac{21.603h}{a^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho(1-\nu^2)}} \quad (2)$$

donde  $\nu=0.4$  es la relación de Poisson,  $\rho$  es la densidad,  $h=0,85$  y  $a=20$ , son el espesor y la longitud en milímetros de las placas, respectivamente. La variable  $\omega$  corresponde a la segunda frecuencia de resonancia, medida al excitar la placa.

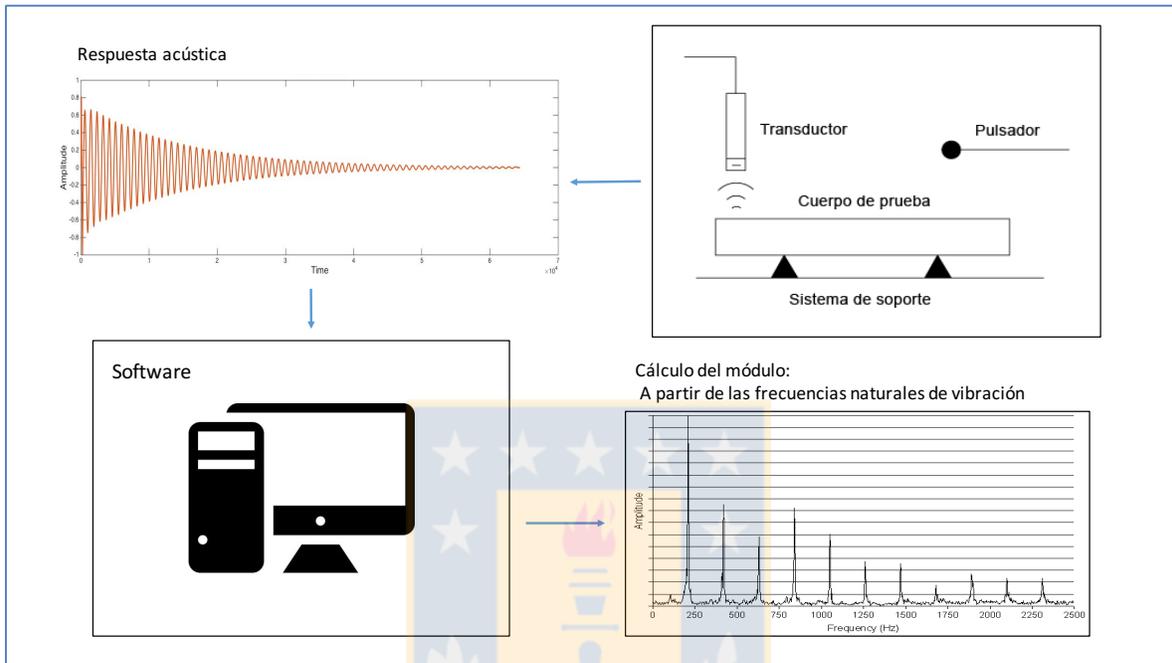


Figura 12. Esquema de la técnica de excitación por impulso (IET)

### 5.3.10 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de la sección transversal (por fractura criogénica) de las muestras fue analizada en un microscopio electrónico de barrido, marca (JEOL JSM 6380 LV, Tokyo-Japan) operado a 20 y 5 kV. Las muestras fueron fracturadas bajo nitrógeno líquido para luego ser recubiertas con una capa de oro. Los aumentos fueron de 100x y 500x.

### 5.3.11 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes de las muestras fueron obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) FEI modelo Tecnai G2 F20 S-Twin, equipado con una fuente de electrones de 2 (Å) de diámetro, operado a una

corriente de 120 kV y un voltaje de extracción de 3400 V. Los aumentos fueron de 100x y 500x.

### 5.3.12 Ensayos Antibacterianos

La actividad antibacteriana fué evaluada mediante el ensayo de suspensión bacteriana, utilizando como inóculo una suspensión de una cepa de *E. Coli* ATCC 25922, incubada por 24 horas a 25 °C en un medio de cultivo de tripticasa, obtenida de la colección de cepas bacterianas del Laboratorio de Investigación en Agentes Antibacterianos (LIAA-UdeC) del Departamento de Microbiología, Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad de Concepción.

Placas de nanocompuesto PLA-1% ZnO(c), PLA-1% ZnO, PLA-3% ZnO(c), y PLA-3% ZnO) con dimensiones 0,1 x 1 x 1 cm cada una, fueron incorporadas en el medio de cultivo, previamente inoculadas por separado con *E. Coli* en fase exponencial de crecimiento. Las placas se incubaron a 37 °C en una cámara húmeda y se procedió a determinar el número de bacterias sobrevivientes en el tiempo en muestras de 10 µL, mediante recuento de bacterias viables en placas de agar tripticasa de soya utilizando un método de diseminación superficial.

Se hicieron mediciones a los tiempos 2, 4, 6 y 8 horas post-inoculación. Se emplearon como controles placas de similar dimensión de PLA-1% ZnO y PLA-3% ZnO conteniendo nanopartículas sin recubrir con PVA. Se realizaron 3 réplicas de cada uno de los experimentos y los recuentos fueron efectuados en triplicado. Los resultados presentados indican los recuentos bacterianos expresados en unidades formadoras de colonias por mililitro (UFC/mL), el % de células bacterianas sobrevivientes y % de disminución del inóculo bacteriano. Se graficó el recuento bacteriano (UFC/mL) a través del tiempo, expresados en horas.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Mezclas de PLA/PVA

#### 6.1.1 FTIR

Los espectros FTIR correspondientes al PLA y PVA puros se muestran en la Figura 13. El PLA puro mostró una banda de la vibración de tensión característica del grupo carbonilo a  $1746\text{ cm}^{-1}$  (Yeh et al., 2008; Shuai et al., 2001), además se observaron los picos correspondientes al modo de vibración de tensión  $\nu\text{C-H}$  a  $2994\text{--}2942$  y  $2923\text{ cm}^{-1}$ . Los PVA's puros mostraron una amplia banda alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$  de los grupos hidroxilos (Prosanov and Matvienko, 2010). Además, los PVA's con grado de hidrólisis más bajos, mostraron una banda de absorción en el rango  $1732\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$  atribuida al modo de vibración de tensión  $\nu\text{C=O}$  de los grupos acetato que permanecen después de la hidrólisis parcial. Por otro lado, se observó una banda de absorción de tensión  $\nu\text{C-O}$  a  $1140\text{ cm}^{-1}$  para el PVA puro con alto grado de hidrólisis. Al comparar las mezclas PLA/PVA con el PLA puro, no se observaron corrimientos para los números de onda correspondientes al grupo carbonilo (ver tabla 5).

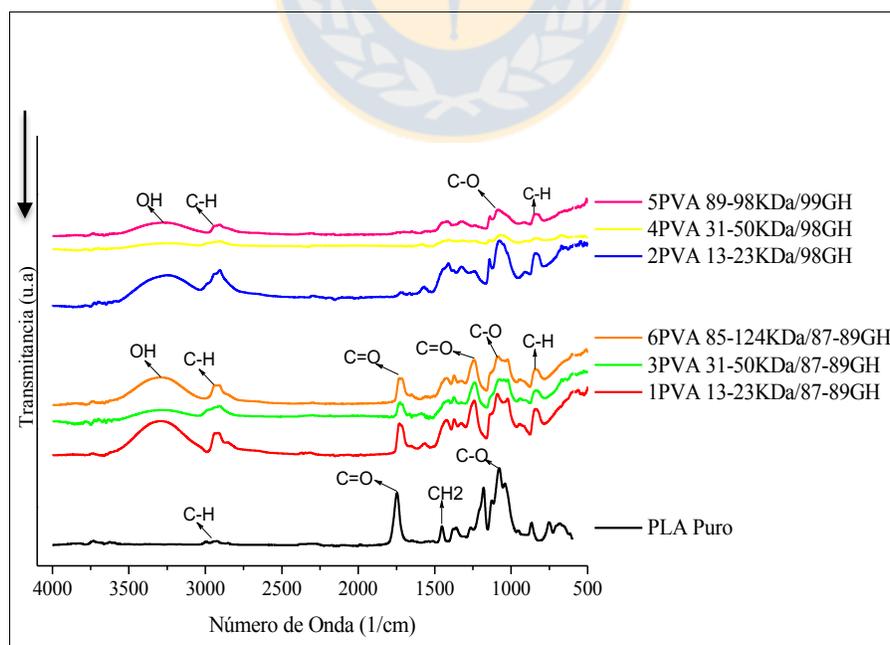


Figura 13. Espectros FTIR para el PLA y PVA's

Tabla 5. Número de onda para absorbancia C=O del PVA, PLA y las mezclas PLA/PVA.

<b>Absorbancia C=O</b> (Referencia PLA puro: 1746.7 (1/cm))							
<b>Código de las muestras</b>	<b>Número de onda (1/cm)</b>	<b>Código de muestras</b>	<b>Número de onda (1/cm)</b>	<b>Código de muestras</b>	<b>Número de onda (1/cm)</b>	<b>Código de muestras</b>	<b>Número de onda (1/cm)</b>
1PVA 13-23KDa/87-89GH	1718-1732	1PVA 80/20	1749	1PVA 90/10	1748	1PVA 97/3	1747
2PVA 13-23KDa/98GH	n.o*	2PVA 80/20	1748	2PVA 90/10	1748	2PVA 97/3	1748
3PVA 31-50KDa/87-89GH	1710-1726	3PVA 80/20	1747	3PVA 90/10	1748	3PVA 97/3	1748
4PVA 31-50KDa/98GH	n.o*	4PVA 80/20	1748	4PVA 90/10	1748	4PVA 97/3	1748
5PVA 89-98KDa/99GH	n.o*	5PVA 80/20	1747	5PVA 90/10	1747	5PVA 97/3	1747
6PVA 85-124KDa/87-89GH	1716-1730	6PVA 80/20	1747	6PVA 90/10	1747	6PVA 97/3	1747

\*n.o: no observado

Es importante considerar, la dificultad que puede existir para detectar interacciones entre el PVA y el PLA a través de enlaces de hidrógeno, en los rangos de composición estudiados. Adicionalmente, se debe considerar que el PVA al ser un polímero auto-asociado, en estado puro puede formar enlaces de hidrógeno inter y/o intramoleculares.

En base a lo anterior, los resultados de FTIR concuerdan con lo reportado por Shuai et al., (2001), quienes indican que para mezclas de PLA/PVA con contenidos de PVA menores a 50 % p/p, no se observan desplazamientos en la banda de la vibración del grupo carbonilo, sin embargo, cuando el contenido de PVA es mayor al 50 % p/p pueden observarse desplazamientos hacia números de onda más bajos como resultado de una fuerte interacción interpolímero mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilos y carbonilos del PVA y PLA respectivamente. Se hace necesario entonces, recurrir a técnicas de caracterización adicionales que puedan complementar el análisis entre las mezclas de PLA/PVA presentadas anteriormente.

### 6.1.2 Espectroscopia Raman

En las figuras 14 y 15 se muestran los espectros Raman de los materiales de referencia (PLA y PVA's puros) a 25 y 195 °C en la región de 200 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Se observan en los espectros a 25 y 195 °C para el PLA semicristalino, una intensa banda de vibración de tensión a 2947  $\text{cm}^{-1}$  asociada a la tensión simétrica del  $\text{CH}_3$ , además de los modos simétricos y asimétricos de vibración de tensión característicos del grupo metilo alrededor de 3002  $\text{cm}^{-1}$  y 2882  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Asimismo, es posible identificar el modo de vibración del carbonilo (del grupo carboxilo) a 1770 y 1760  $\text{cm}^{-1}$  (Kister et al., 1998). Por otro lado, se identificaron los característicos modos de vibración de tensión y flexión en el PVA puro a 2915 y 1445  $\text{cm}^{-1}$ , para el CH y (CH, OH), respectivamente, (Thomas and Stuart, 1997).

Los espectros para el PLA, PVA puros y las mezclas de PLA/PVA mostraron algunos cambios debido al aumento de la temperatura (ver tabla 6). Así por ejemplo, las vibraciones de COC: 1093  $\text{cm}^{-1}$ , C- $\text{CH}_3$ : 1044  $\text{cm}^{-1}$  y C=O: 739  $\text{cm}^{-1}$  observadas en el PLA puro y las mezclas PLA/PVA a 25 °C, no se identificaron a 195 °C. De igual manera, para los PVA's puros los modos vibracionales de tensión C-C: 915  $\text{cm}^{-1}$ , no se identificaron en los espectros al aumentar la temperatura. Particularmente en las mezclas PLA/PVA, el modo de vibración CH: 2882  $\text{cm}^{-1}$  no se observa en los espectros a 195 °C. Cabe notar que al comparar las mezclas de PLA/PVA con el PLA puro, los números de onda en los modos de vibración del grupo carbonilo son muy similares a 25 y 195 °C, con valores cercanos a 1770  $\text{cm}^{-1}$ .

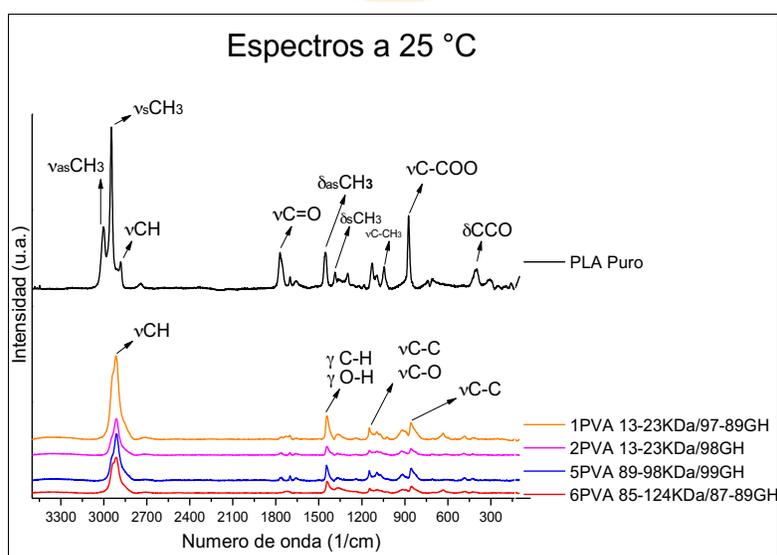


Figura 14. Espectros Raman para el PLA y PVA's a 25 °C

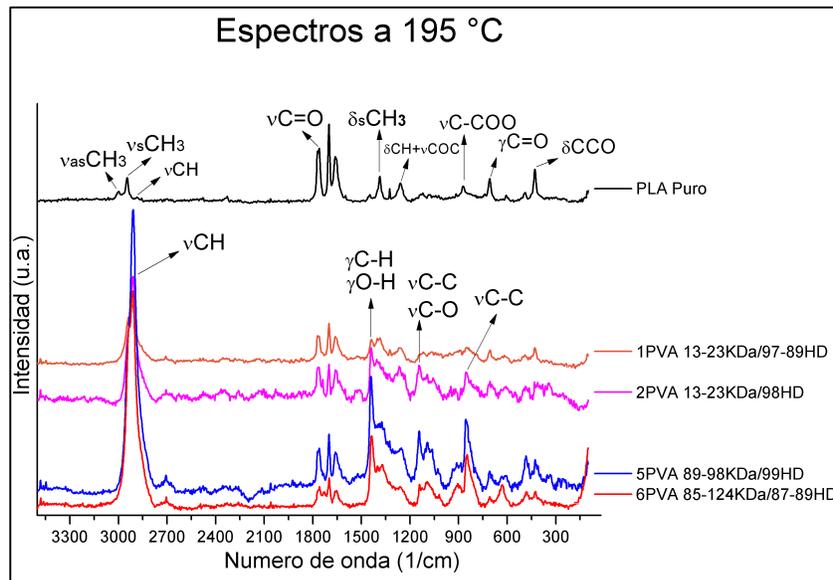


Figura 15. Espectros Raman para el PLA y PVA's a 195 °C

Respecto a las intensidades para algunos modos vibracionales en los espectros del PLA y las mezclas de PLA/PVA, se observaron cambios con la variación de la temperatura. Así por ejemplo, al comparar los espectros de las mezclas de PLA/PVA, fue posible identificar que las intensidades para la vibración de tensión y flexión de los grupos carbonil e hidroxil respectivamente, son mayores a 25 °C en las mezclas conteniendo PVA de mayor peso molecular. De forma general, los modos vibracionales de tensión del grupo carbonilo en el PLA y las mezclas conteniendo 10 % p/p de PVA, mostraron las más altas intensidades a 195 °C.

El aumento de la temperatura favorece las interacciones entre el PLA y el PVA, sin embargo los cambios observados particularmente en los modos de vibración del grupo carbonilo y metilo para el PLA y las mezclas de PLA/PVA están asociados a una disminución en la cristalinidad de la matriz polimérica al aumentar la temperatura de 25 a 195 °C (Qin D. And Kean R.T 1998)

Tabla 6. Modos de vibración para el PLA y las mezclas PLA/PVA a 25 y 195 °C en la región de 200 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

PLA puro - 25 °C													
$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{as CH}}$	$\delta_{\text{s CH}}$	$\delta_{\text{z CH}}$	$\delta_{\text{CH}} + \nu_{\text{COC}}$	$\gamma_{\text{s CH}}$	$\nu_{\text{C-CH}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{C=O}}$	$\gamma_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{CCO}}$
3002	2947	2882	1771	1763	1453	1387	n.o	1127	1044	873	739	710 (04)	398
PLA puro - 195 °C													
$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{as CH}}$	$\delta_{\text{s CH}}$	$\delta_{\text{z CH}}$	$\delta_{\text{CH}} + \nu_{\text{COC}}$	$\gamma_{\text{s CH}}$	$\nu_{\text{C-CH}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{C=O}}$	$\gamma_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{CCO}}$
2997	2946	2884	1770	1760	1448	1386	1260	1121	n.o	873	n.o	708	n.o
97PLA/3PVA - 25°C													
$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{as CH}}$	$\delta_{\text{s CH}}$	$\delta_{\text{z CH}}$	$\delta_{\text{CH}} + \nu_{\text{COC}}$	$\gamma_{\text{s CH}}$	$\nu_{\text{C-CH}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{C=O}}$	$\gamma_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{CCO}}$
3000	2947	n.o	1770	1760	1454	1387	n.o	1128	1042	873	n.o	706	n.o
3002	2948	2883	1771	1760	1454	1389	n.o	1129	1044	874	738	708	410
3001	2947	2882	1771	1757	1451	1388	n.o	1130	1042	872	n.o	707	411
3001	2946	2881	1769	1757	1456	1387	n.o	1125	1044	871	n.o	n.o	n.o
97PLA/3PVA - 195°C													
$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{as CH}}$	$\delta_{\text{s CH}}$	$\delta_{\text{z CH}}$	$\delta_{\text{CH}} + \nu_{\text{COC}}$	$\gamma_{\text{s CH}}$	$\nu_{\text{C-CH}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{C=O}}$	$\gamma_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{CCO}}$
3004	2997	n.o	1770	1758	1445	1387	1261	n.o	n.o	n.o	n.o	707	426
3008	2998	2946	1771	1761	1448	1388	1259	n.o	n.o	870	n.o	709	430
3000	2993	n.o	1770	1764	1449	1387	1254	n.o	n.o	872	n.o	707	427
n.o	2999	2945	1766	1753	1450	1389	n.o	n.o	n.o	872	n.o	n.o	418
90PLA/10PVA - 25°C													
$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{as CH}}$	$\delta_{\text{s CH}}$	$\delta_{\text{z CH}}$	$\delta_{\text{CH}} + \nu_{\text{COC}}$	$\gamma_{\text{s CH}}$	$\nu_{\text{C-CH}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{C=O}}$	$\gamma_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{CCO}}$
3002	n.o	2947	1771	1760	1453	1387	n.o	1127	1044	874	739	705	399
3000	n.o	2946	1767	1758	1451	1383	n.o	1129	1040	872	739	705	395
3001	n.o	2947	1769	1757	1451	1387	n.o	1129	1043	872	736	704	397
3001	n.o	2946	1769	n.o	1451	1387	n.o	1128	1041	873	736	710	395
90PLA/10PVA - 195°C													
$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{as CH}}$	$\delta_{\text{s CH}}$	$\delta_{\text{z CH}}$	$\delta_{\text{CH}} + \nu_{\text{COC}}$	$\gamma_{\text{s CH}}$	$\nu_{\text{C-CH}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{C=O}}$	$\gamma_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{CCO}}$
n.o	n.o	n.o	1770	1760	n.o	1388	1257	n.o	n.o	n.o	n.o	708	n.o
n.o	n.o	n.o	1770	1760	n.o	1386	1259	n.o	n.o	n.o	n.o	710	n.o
n.o	2997	2945	1770	1760	1446	1388	1264	1128	n.o	n.o	n.o	705	399
n.o	2998	2945	1768	1760	1445	1399	1258	1132	n.o	n.o	n.o	709	396
97PLA/3PVA - 25°C													
$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{as CH}}$	$\delta_{\text{s CH}}$	$\delta_{\text{z CH}}$	$\delta_{\text{CH}} + \nu_{\text{COC}}$	$\gamma_{\text{s CH}}$	$\nu_{\text{C-CH}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{C=O}}$	$\gamma_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{CCO}}$
3001	n.o	2946(2906)	1771	n.o	1453	1387	n.o	1126	1043	872	n.o	707	396
3002	n.o	2948	1770	n.o	1456	1386	n.o	1128	1043	874	n.o	705	396
3001	n.o	2947	1771	n.o	1453	1387	n.o	1129	1043	874	n.o	709	396
3002	n.o	2946	1770	1760	1455(1446)	1386	n.o	1129	1042	872	n.o	705	399
97PLA/3PVA - 195°C													
$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{CH}}$	$V_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{as CH}}$	$\delta_{\text{s CH}}$	$\delta_{\text{z CH}}$	$\delta_{\text{CH}} + \nu_{\text{COC}}$	$\gamma_{\text{s CH}}$	$\nu_{\text{C-CH}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{C=O}}$	$\gamma_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{CCO}}$
3001	n.o	2947	1771	1757	1453	1390	1247	n.o	n.o	867	n.o	707	n.o
n.o	n.o	2946	1770	1760	1445	1386	1257	n.o	n.o	872	n.o	707	n.o
n.o	2998	2946	1770	1762	1452	1389	1262	n.o	n.o	872	n.o	706	n.o
n.o	2999	2945	1771	1762	1455	1388	1264	n.o	n.o	873	n.o	705	n.o

n.o: No observado

### 6.1.3 DSC

Las curvas DSC para el PLA, PVA y las mezclas de PLA/PVA se muestran en la figura 16.

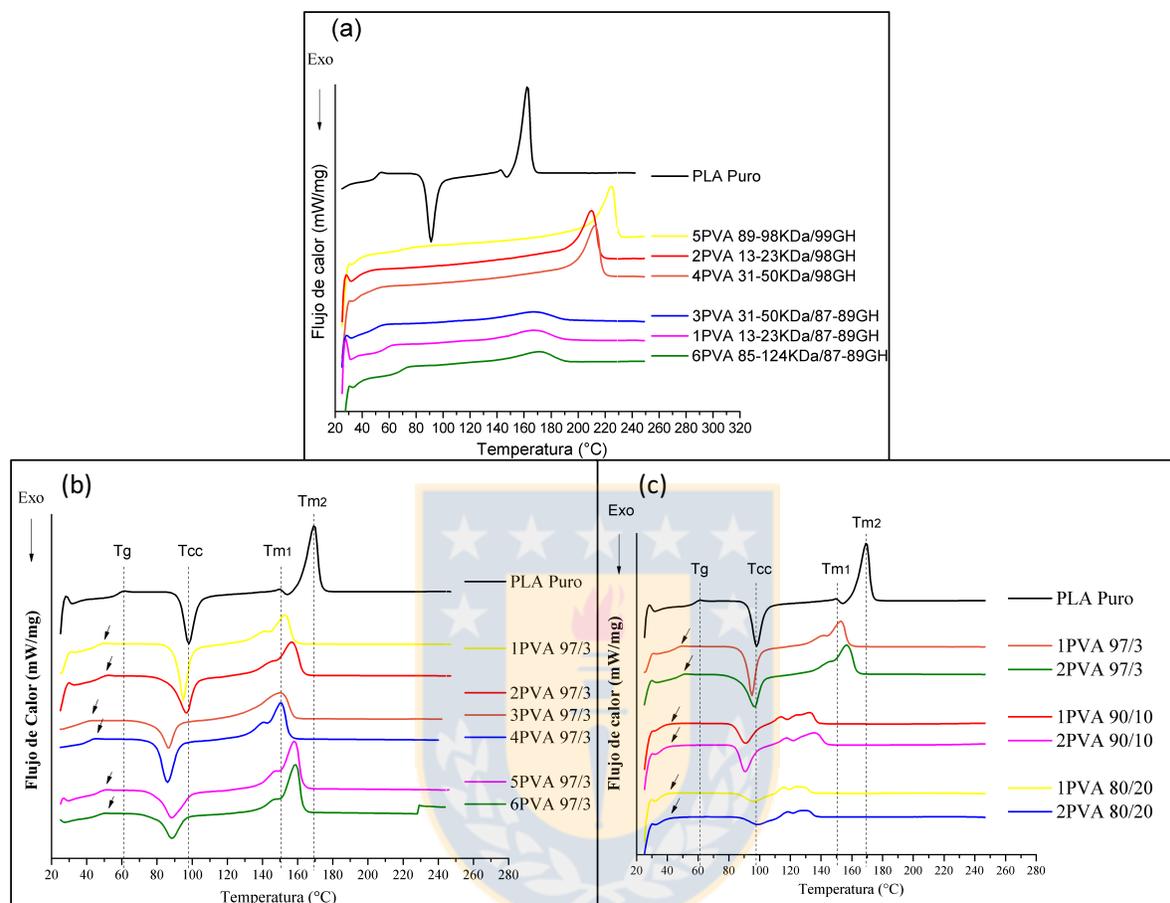


Figura 16. Curvas DSC (segundo barrido) a) PLA y PVA's, b y c ) mezclas PLA/PVA

Los termogramas para el PLA puro y las mezclas de PLA/PVA exhiben picos sucesivos correspondientes a la transición vítrea ( $T_g$ ), cristalización en frío ( $T_{cc}$ ) y fusión ( $T_m$ ). La  $T_g$ ,  $T_{cc}$  y  $T_m$  están resumidas en la tabla 7. Se observó un único pico  $T_g$  para las mezclas PLA/PVA en un rango de temperaturas de 42 a 55 °C, el cual está comprendido en un valor intermedio entre los valores  $T_g$  del PLA y el PVA puros. Este comportamiento es característico de mezclas compatibles. Shuai et al., (2001) reportaron por medio de espectroscopía de resonancia magnética nuclear del estado sólido, la presencia de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del PVA y los grupos carbonilo del PLA en la región amorfa de las mezclas con

contenidos de PVA de 30 % p/p. En este contexto, una única Tg observada en las mezclas de PLA/PVA con contenidos de PVA menores a 20 % p/p se atribuye a las interacciones interpolímero. Cabe resaltar que el pico correspondiente a la Tg es desplazado a menores temperaturas con el incremento de PVA en las mezclas.

Las mezclas PLA/PVA y el PLA exhibieron dos picos endotérmicos de fusión característicos de la formación de dos estructuras cristalinas de PLA durante su cristalización en frío, conocidas como formas  $\alpha$  y  $\beta$ . La temperatura de fusión de la forma  $\alpha$  es más alta debido a su mejor calidad y mayor tamaño de sus cristales (Fukushima et al., 2009; Pluta 2006).

Tabla 7. Propiedades térmicas (DSC) del PLA, PVA's y las mezclas de PLA/PVA

Código de las muestras	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	$\Delta H_m$ (J.g <sup>-1</sup> )	Xc (%)
<b>PLA Puro</b>	61	98	150	169	54	58
<b>1PVA 13-23KDa/87-89GH</b>	37	—	167	—	20	—
<b>1PVA 80/20</b>	42	96	116	124	14	19
<b>1PVA 90/10</b>	43	91	114	133	22	26
<b>1PVA 97/3</b>	50	95	142	153	41	45
<b>2PVA 13-23KDa/98GH</b>	40	—	210	—	66	—
<b>2PVA 80/20</b>	44	99	118	130	14	19
<b>2PVA 90/10</b>	42	91	118	136	25	30
<b>2PVA 97/3</b>	53	97	143	157	49	54
<b>3PVA 31-50KDa/87-89GH</b>	44	—	167	—	21	—
<b>3PVA 80/20</b>	55	89	111	132	15	20
<b>3PVA 90/10</b>	43	92	121	138	23	27
<b>3PVA 97/3</b>	50	94	143	157	52	57
<b>4PVA 31-50KDa/98GH</b>	42	—	212	—	61	—
<b>4PVA 80/20</b>	51	91	112	130	16	22
<b>4PVA 90/10</b>	42	88	117	136	27	32
<b>4PVA 97/3</b>	54	94	149	159	47	53
<b>5PVA 89-98KDa/99GH</b>	42	—	225	—	50	—
<b>5PVA 80/20</b>	42	94	142	150	24	32
<b>5PVA 90/10</b>	43	90	149	157	37	44
<b>5PVA 97/3</b>	55	91	151	161	59	65
<b>6PVA 85-124KDa/87-89GH</b>	42	—	171	—	24	—
<b>6PVA 80/20</b>	48	91	133	149	43	57
<b>6PVA 90/10</b>	56	90	150	162	49	59
<b>6PVA 97/3</b>	56	94	153	164	55	61

Las temperaturas de fusión de las mezclas se desplazaron a menores temperaturas con el aumento del contenido de PVA, independiente del peso molecular y el grado de hidrólisis. Además, los valores para el grado de cristalinidad ( $X_c$ ) en las mezclas disminuyen, especialmente cuando se adiciona un 20 % p/p de PVA. Así, la cristalización del PLA se ve afectada en presencia del PVA debido a la formación de cristales imperfectos en el PLA, considerando que la presencia de PVA puede causar una dilución de los núcleos de la matriz polimérica, efecto combinado con la posible interferencia entre las cadenas del PLA y PVA debido a la compatibilidad parcial entre ellos. Resultados contradictorios se reportan en la literatura. Yeh et al., (2008), encontraron que la cristalinidad del PLA es mayor cuando se adiciona un 20 % p/p de PVA (PM: 75KDa, GH: 98%) en mezclas de PLA/PVA; atribuida a las interacciones entre el PLA y el PVA que promueven la cristalización del PLA. Sin embargo, Tsuji and Muramatsu (2001) reportaron un valor de  $X_c$  para el PLA igual a cero, en mezclas PLA/PVA (proporciones 90/10 a 50/50 % p/p) indicando que el PLA es amorfo en las mezclas. Adicionalmente Shuai et al., (2001) reportaron una disminución en los valores  $X_c$  del PLA en mezclas PLA/PVA cuando se adicionaron altas cantidades de PVA en contenidos mayores a 70 % p/p. Variación entre los valores de  $T_{cc}$ ,  $T_m$  y  $X_c$  en las mezclas de PLA/PVA son usualmente atribuidos a las interacciones entre los componentes, por lo que la disminución en la cristalinidad del PLA está relacionada a la naturaleza parcialmente compatible de las mezclas (Yeh et al., 2008; Zhang L., 1998).

#### 6.1.4 TGA

En la tabla 8 se resumen los parámetros térmicos del PLA, PVA y las mezclas PLA/PVA. La curva TGA para el PLA, mostró un paso de descomposición con una pérdida de peso de 99 % asociada con la depolimerización tipo “unzipping” de los grupos ester (Tsuji H., 2005; Nalbandi A. 2001). La  $T_{max-1}$  para el PLA puro fue 364 °C. En contraste, los PVA's mostraron tres pasos de degradación. El primero entre 31 y 188 °C con una pérdida de peso inferior al 5 %, que se asocia con la humedad absorbida por el PVA. El segundo paso, entre 190 y 388 °C y una pérdida de peso en un rango de 65 a 77 % relacionada con la pérdida de sustancias de bajo peso

molecular, tales como grupos acetatos residuales, polienos no-conjugados, ácido acético y agua. El tercer paso, entre 351 y 426 °C, está asociado al rompimiento de las cadenas del polímero (Ding et al., 2009). El principal producto de la degradación térmica del PVA es agua, la cual es formada por la eliminación de los grupos hidroxilos (Holland and Hai 2001).

Tabla 8. Propiedades térmicas (TGA y DTG) del PLA, PVA's y las mezclas PLA/PVA

Código de las muestras	TGA	DTG					
	T <sub>5%</sub>	T <sub>onset-1</sub> (°C)	T <sub>max-1</sub> (°C)	WL-1 (%)	T <sub>Onset-2</sub> (°C)	T <sub>max-2</sub> (°C)	WL-2 (%)
<b>PLA puro</b>	334	284	364	99	—	—	—
<b>1PVA 13-23KDa/87-89GH</b>	241	216	306	77	391	426	12
<b>1PVA 80/20</b>	268	191	301	90	381	425	7
<b>1PVA 90/10</b>	280	232	312	92	392	427	5
<b>1PVA 97/3</b>	301	256	353	97	411	420	1
<b>2PVA 13-23KDa/98GH</b>	186	216	261	69	351	421	15
<b>2PVA 80/20</b>	272	188	305	93	383	428	4
<b>2PVA 90/10</b>	286	231	330	95	406	419	2
<b>2PVA 97/3</b>	301	251	348	97	411	421	1
<b>3PVA 31-50KDa/87-89GH</b>	261	221	314	75	391	426	16
<b>3PVA 80/20</b>	275	218	305	88	388	432	7
<b>3PVA 90/10</b>	285	225	322	93	395	422	3
<b>3PVA 97/3</b>	301	241	345	97	406	427	1
<b>4PVA 31-50KDa/98GH</b>	215	206	260	71	351	416	14
<b>4PVA 80/20</b>	270	220	380	87	390	435	4
<b>4PVA 90/10</b>	288	240	331	94	393	427	3
<b>4PVA 97/3</b>	311	261	356	98	421	431	1
<b>5PVA 89-98KDa/99GH</b>	231	191	255	78	381	421	12
<b>5PVA 80/20</b>	282	222	316	88	392	432	7
<b>5PVA 90/10</b>	301	261	339	95	396	427	3
<b>5PVA 97/3</b>	312	261	356	97	416	427	1
<b>6PVA 85-124KDa/87-89GH</b>	257	213	322	65	398	423	24
<b>6PVA 80/20</b>	286	226	326	92	386	427	5
<b>6PVA 90/10</b>	301	256	355	97	416	425	1
<b>6PVA 97/3</b>	310	256	354	98	411	421	0

Para un mismo peso molecular, los PVA's con mayor grado de hidrólisis (98%), mostraron los menores valores de  $T_{max-1}$  en el segundo paso de degradación, con valores alrededor de 260°C asociada a una pérdida de peso de 69-78 % (ver tabla 8), indicando que el PVA con GH: 87-89%, presenta mayor estabilidad térmica. En este contexto (Ballisteri et al., 1980) demostraron que los grupos acetatos presentes en el PVA con menor GH, confieren mayores temperaturas de descomposición al PVA, favoreciendo su estabilidad térmica.

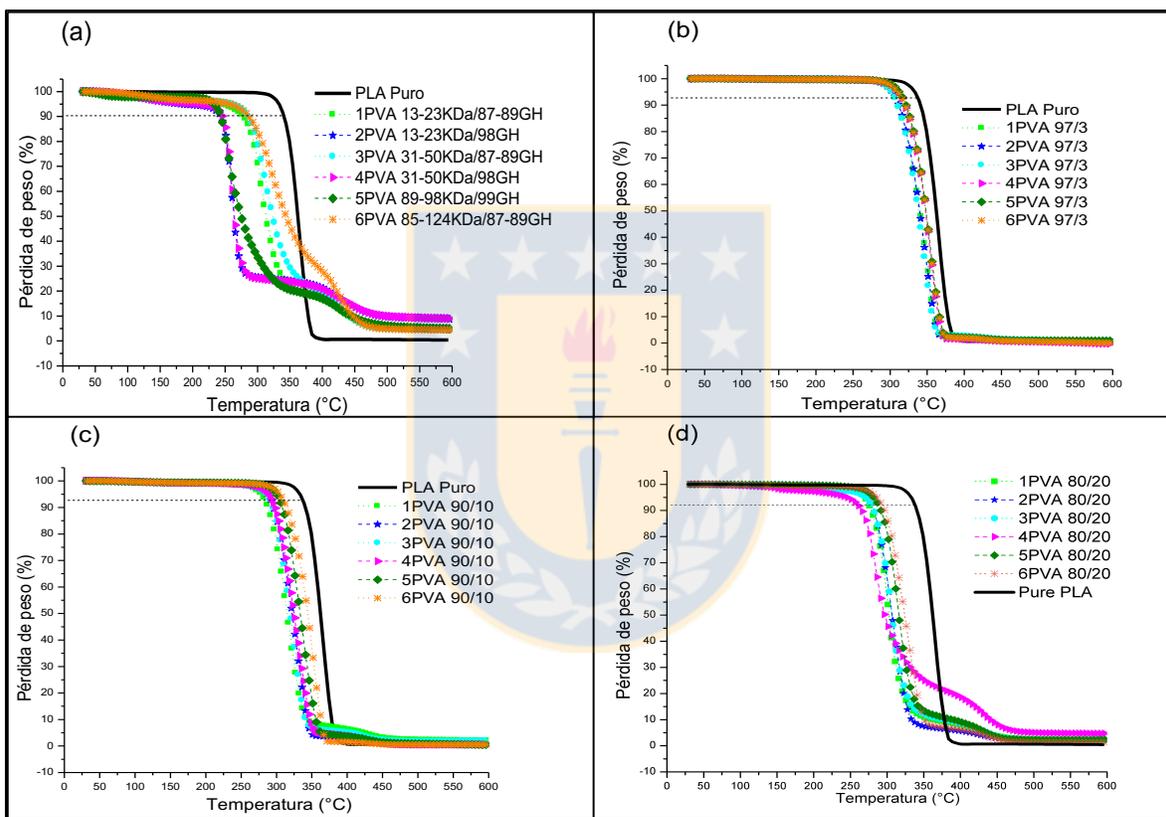


Figura 17. Curvas TGA a) PLA y PVA's b, c y d) mezclas PLA/PVA

Respecto a las mezclas de PLA/PVA, se observaron dos pasos de degradación (ver Fig. 17) sugiriendo que la descomposición térmica del PLA y el PVA ocurre como un proceso combinado (Ding et al., 2009). El primer paso de descomposición fue entre 188 y 386 °C con una pérdida de peso de 75-98 %. El segundo fue entre 381 y 507 °C con una pérdida de peso de 0,2 y 7,4 %. Al incrementar el contenido de PVA en las mezclas, el principal paso de degradación se desplaza hacia menores

temperaturas. El agua absorbida por el PVA, podría favorecer la degradación hidrolítica del PLA. Las mezclas que contienen PVA con mayor PM y menor GH, mostraron valores de  $T_{\max-1}$  más altos. Con el incremento del PM del PVA, se favorece el entrecruzamiento a lo largo de las cadenas del PLA y el PVA. Thaís et al., (2008); Peng and Kong (2007); Alexy et al., (2001) demostraron que altos PM de PVA favorecen el entrecruzamiento intramolecular entre el PVA y el PLA, principalmente, debido a la esterificación de los grupos hidroxilos del PVA y los grupos carboxilos del PLA, mejorando la estabilidad térmica del PVA en la mezcla.

#### 6.1.5 DRX

Los patrones de difracción de rayos X para el PLA, PVA puros y las mezclas de PLA/PVA se muestran en la figura 18. Los picos más intensos para los PVA's están alrededor de  $2\theta=19.3^\circ$ ,  $20^\circ$  and  $22.7^\circ$ , relacionados a las reflexiones de los planos  $1\bar{0}1$ , 101, y 200 respectivamente, asociadas con una celda unitaria monoclinica (Tsuji and Muramatsu, 2001). Assender and Windle (1998), postulan que las cadenas de PVA están distribuidas a lo largo del eje b de esta celda unitaria. Dos picos característicos de la estructura de cristales pseudo ortorrómbicos  $\alpha$ -phase (grupo espacial  $P3_2$ ) fueron observados para el PLA puro alrededor de  $16.5^\circ$  y  $18.8^\circ$  ( $2\theta$ ), correspondiente a la reflexión de los planos 110/200 y 203 con dos cadenas de conformación helicoidal (Yeh et al., 2008; Puiggali et al., 2000; Tabatabaei and Ajji, 2011).

Los patrones de difracción para el PLA puro y las mezclas de PLA/PVA fueron similares. La ausencia de los picos característicos del PVA en las mezclas, es atribuida a la ausencia de cristalización del PVA en presencia del PLA, sugiriendo que las moléculas de PVA fueron atrapadas en un estado amorfo en la fase de PLA y/o las moléculas de PLA, reduciendo la densidad de núcleos de cristales de PVA (Tsuji and Muramatsu, 2001). Con la adición de PVA en la matriz de PLA, no se observaron desplazamientos en los picos de difracción característicos del PLA en ninguna de las mezclas, lo cual significa que no hay un efecto significativo del PVA sobre la estructura cristalina del PLA (Yeh et al., 2008).

Sin embargo, Shuai et al., (2001) reportaron la presencia de dos fases cristalinas aisladas (llamadas fases co-cristalinas) coexistiendo en las mezclas de PLA/PVA, sin interacciones interpolímero, pero sí identificaron la presencia de enlaces de hidrógeno formados en la fase amorfa de las mezclas PLA/PVA en proporciones 90/10 % p/p.

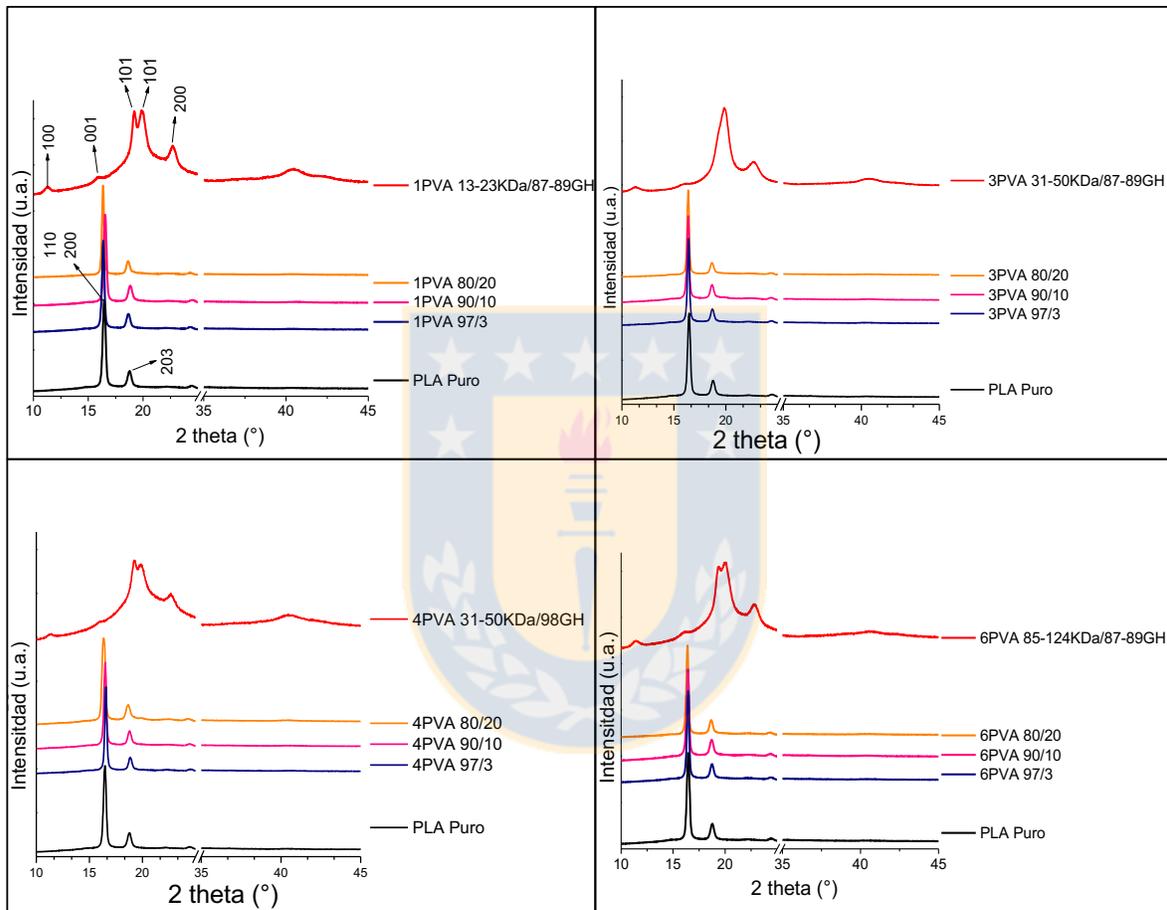


Figura 18. Patrones de difracción de rayos X, para el PLA, PVA's y las mezclas de PLA/PVA

### 6.1.6 Ensayo de tracción

Los resultados del ensayos de tracción para el PLA y las mezclas PLA/PVA se muestran en la figura 19. Comparado con el PLA puro, la resistencia a la tracción de las mezclas con 3 % p/p de PVA presenta valores muy similares. Sin embargo, a medida que aumenta el contenido de PVA la resistencia a la tracción de las

mezclas tiende a valores más bajos, especialmente para aquellas con 20 % p/p de PVA con GH: 98 % (nótese la excepción de las mezclas con 6PVA). Respecto a las mezclas que contienen 10 % p/p de PVA con mayor PM mostraron valores más altos en la resistencia a la tracción, independiente del GH.

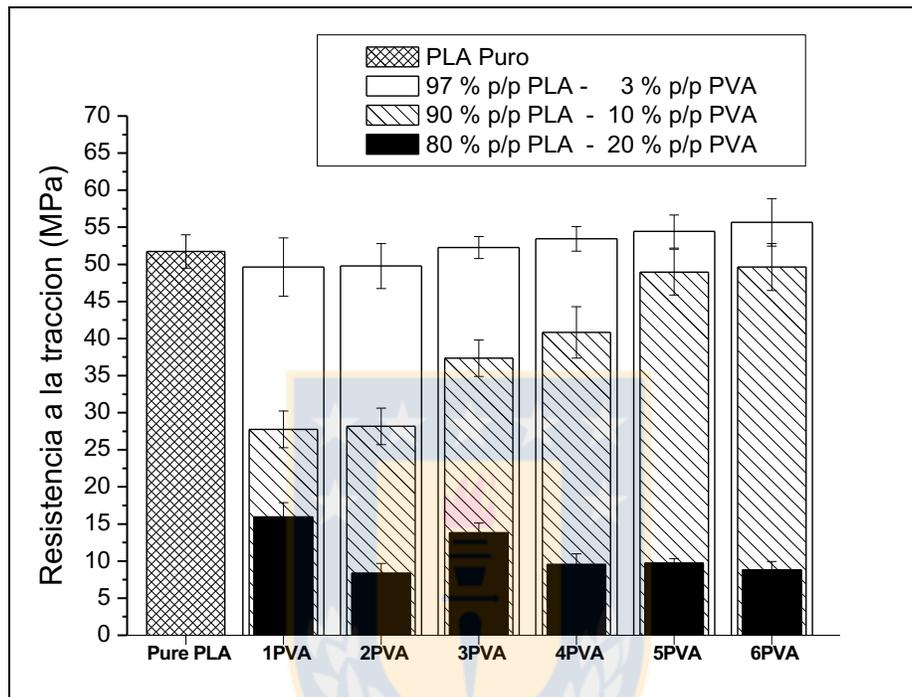


Figura 19. Resistencia a la tracción para el PLA y las mezclas de PLA/PVA

Los resultados respecto al módulo de Young para el PLA y las mezclas de PLA/PVA son presentados en la figura 20. Se observó una disminución en el módulo del PLA en presencia de PVA, especialmente para las mezclas con mayores contenidos de PVA y GH:98% indicando que la presencia de PVA afecta gradualmente la rigidez del PLA.

El efecto del PM y el GH del PVA es mucho mas claro en los valores del módulo de Young de las mezclas obtenidos por el análisis IET presentados en la tabla 9. Así, para contenidos de PVA de 20 % p/p, a medida que aumenta el PM disminuyen los valores del módulo para las mezclas con PVA de GH:87-89%, comportamiento opuesto para las mismas mezclas conteniendo PVA con mayor GH.

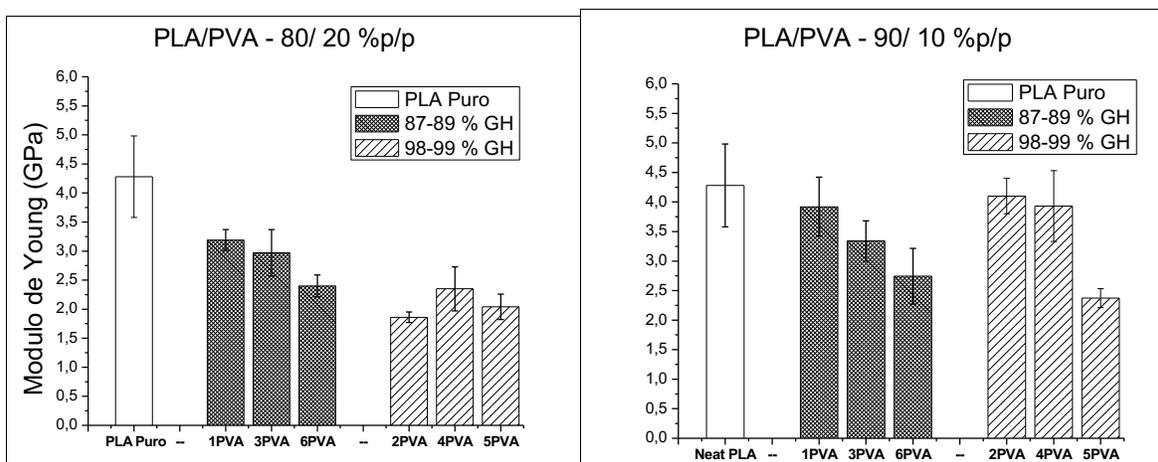


Figura 20. M3dulo de Young obtenido del ensayo de tracci3n para el PLA y las mezclas de PLA/PVA

La flexibilidad del PVA, induce a la disminuci3n en la rigidez de las mezclas PLA/PVA en comparaci3n con el PLA, sugiriendo adem3s que los grupos acetatos presentes en el PVA con menor GH influyen la movilidad de las cadenas polim3ricas en las mezclas. En este contexto y considerando los resultados obtenidos por SEM (secci3n 6.1.7) donde se observan superficies porosas para las mezclas y los resultados obtenidos por DSC observ3ndose una disminuci3n en la cristalinidad del PLA en presencia de PVA, puede esperarse una disminuci3n en las propiedades mec3nicas de las mezclas PLA/PVA.

Resultados reportados por Shuai et al., (2001) y Tsuji and Muramatsu, (2001) para mezclas de PLA/PVA, indican que la disminuci3n en la resistencia a la tracci3n con el aumento del contenido de PVA, es atribuido a la compatibilidad parcial de las mezclas, resultado de la d3bil adhesi3n interfacial entre las dos fases.

No obstante, en base al comportamiento observado en los resultados mostrados previamente, el PVA con mayor PM confiere mayor resistencia a las mezclas de PLA/PVA, actuando como agente de entrecruzamiento entre las mol3culas de PLA y PVA.

Tabla 9. Módulo de Young desde IET para el PLA y las mezclas PLA/PVA

Código de las muestras	Módulo de Young (GPa)		
	80/20 % p/p	90/10 % p/p	100 % p/p
PLA Puro			4,7
PLA/1PVA	4,3	4,1	
PLA/2PVA	2,1	4,0	
PLA/3PVA	4,1	4,0	
PLA/4PVA	3,0	4,2	
PLA/5PVA	3,5	4,2	
PLA/6PVA	2,9	4,1	

### 6.1.7 SEM

Las figuras 21 y 22, muestran las imágenes SEM de la sección transversal de las mezclas de PLA/PVA seleccionadas.

En general el contenido de PVA influye fuertemente sobre la morfología de las mezclas, lo cual es evidenciado en las características de los poros observados. En este sentido, las mezclas con mayores cantidades de PVA, presentan mayor densidad de poros, indicando una mayor separación de fases. Las mezclas que contienen menor cantidad de PVA (especialmente de alto PM e independiente del GH) presentan poros más pequeños, sugiriendo una mayor compatibilidad entre el PLA y el PVA (Hong-Zheng et al., 2014).

Se observan morfologías porosas para todas las mezclas, relacionadas a la naturaleza parcialmente compatible de las mezclas PLA/PVA. Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura, así por ejemplo, Zhang et al., (2012), observaron que al aumentar el contenido de PVA (con grado de polimerización: 1700 y GH: 88%) de 10 a 80 % p/p en mezclas de PLA/PVA, se obtienen superficies más porosas. Resultado atribuido a un exceso en el contenido de PVA, que conlleva a fuertes y extensos enlaces de hidrógeno intramoleculares, resultando a su vez en la agregación del PLA. Tsuji and Muramatsu (2001), mostraron el desarrollo de poros con tamaños de 5  $\mu\text{m}$  para mezclas de PLA /PVA conteniendo 50 % p/p de

PVA, sugiriendo la formación de dos fases separadas; una fase rica en PLA en forma de dominios que favorece la aparición de poros y otra fase continua de PVA.

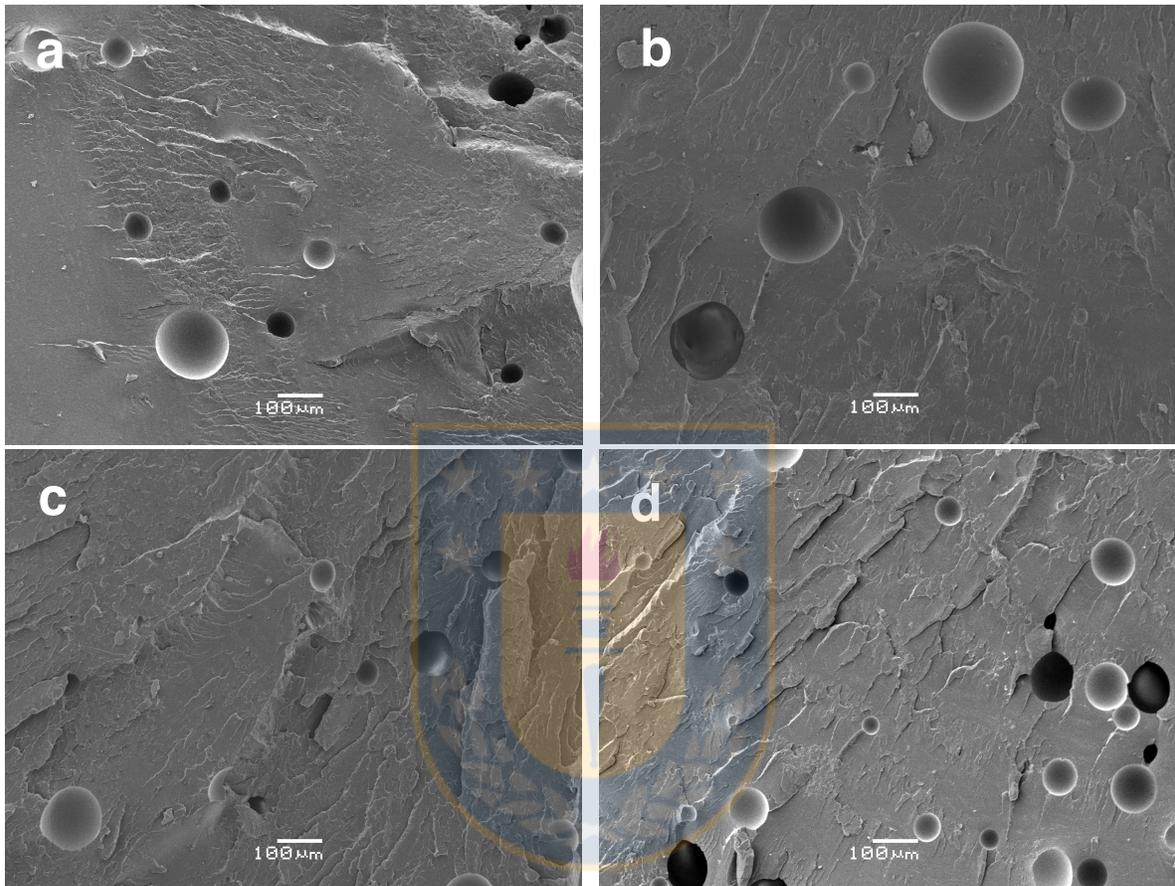


Figura 21. Imágenes SEM de la sección transversal de las mezclas PLA/PVA: a) PLA/1PVA:80/20, b) PLA/5PVA:80/20, c) PLA/1PVA:97/3, d) PLA/5PVA: 97/3

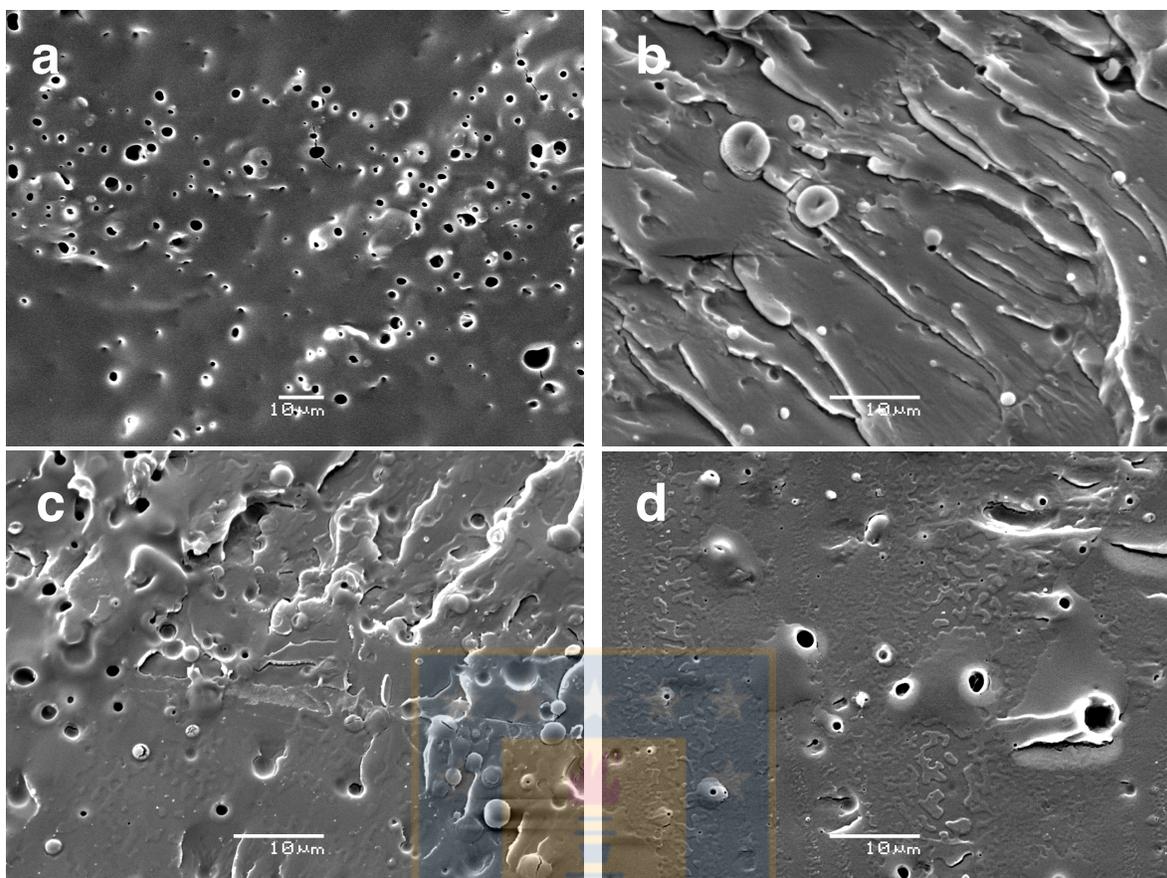


Figura 22. Imágenes SEM de la sección transversal de las mezclas PLA/PVA:  
 a) PLA/3PVA: 80/20, b) PLA/4PVA: 80/20, b) 3PVA 97/3, c) 4PVA 97/3

## 6.2 Nanopartículas de ZnO recubiertas con PVA

En base a los resultados obtenidos en la sección anterior respecto a la compatibilidad entre las mezclas de PLA/PVA, se determina utilizar el PVA con mayor peso molecular 125-184 KDa y GH:87-89% para el recubrimiento de las nanopartículas, con el fin de favorecer las interacciones entre nanopartículas recubiertas con PVA y la matriz polimérica de PLA. No obstante a modo comparativo se hicieron pruebas de recubrimiento con PVA de bajo peso molecular 13-23 KDa y GH:87-89%. Adicionalmente se realizaron hasta 3 lavados para determinar el punto óptimo del recubrimiento, eliminando el exceso de PVA sobre las nanopartículas.

### 6.2.1 DLS

La figura 23 muestra la distribución de tamaño de las nanopartículas de ZnO obtenida por DLS. Se observa una distribución de tamaño de partícula bimodal con dos rangos de tamaño de partícula, alrededor de 35nm y 130 nm en una proporción 9:1, respectivamente, información acorde a lo informado por el proveedor de las nanopartículas, quien indica un tamaño de partícula inferior a 130 nm.

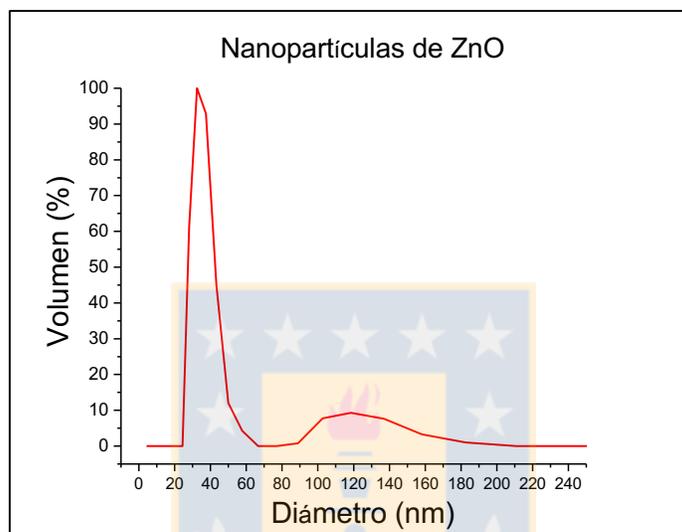


Figura 23. Distribución de tamaño de partículas de ZnO comercial determinado por Dispersión de luz dinámica (DLS)

### 6.2.2 TEM

Las imágenes TEM de las nanopartículas de ZnO recubiertas y sin recubrir con PVA se muestran en las figuras 24 al 26. En la figura 24 se observan las nanopartículas que fueron tratadas con PVA de bajo peso molecular, en las cuales después del primer lavado para eliminar el exceso de PVA, no se observan indicios de recubrimiento. En este mismo sentido, la figura 25 muestra las nanopartículas tratadas con PVA de alto peso molecular, pero que fueron sometidas a tres lavados, indicando la ausencia de PVA en su superficie. Caso contrario fue observado para las nanopartículas tratadas con PVA de alto peso molecular y una etapa de lavado (ver Fig. 26), donde puede verificarse una capa que recubre las nanopartículas, dando indicios de un posible recubrimiento de PVA, lo cuál podrá corroborarse con el análisis por FTIR. Si bien, eliminar el exceso de PVA después del tratamiento se

hace necesario, los resultados observados sugieren que un solo lavado puede ser suficiente para garantizar un recubrimiento adecuado de las nanopartículas.

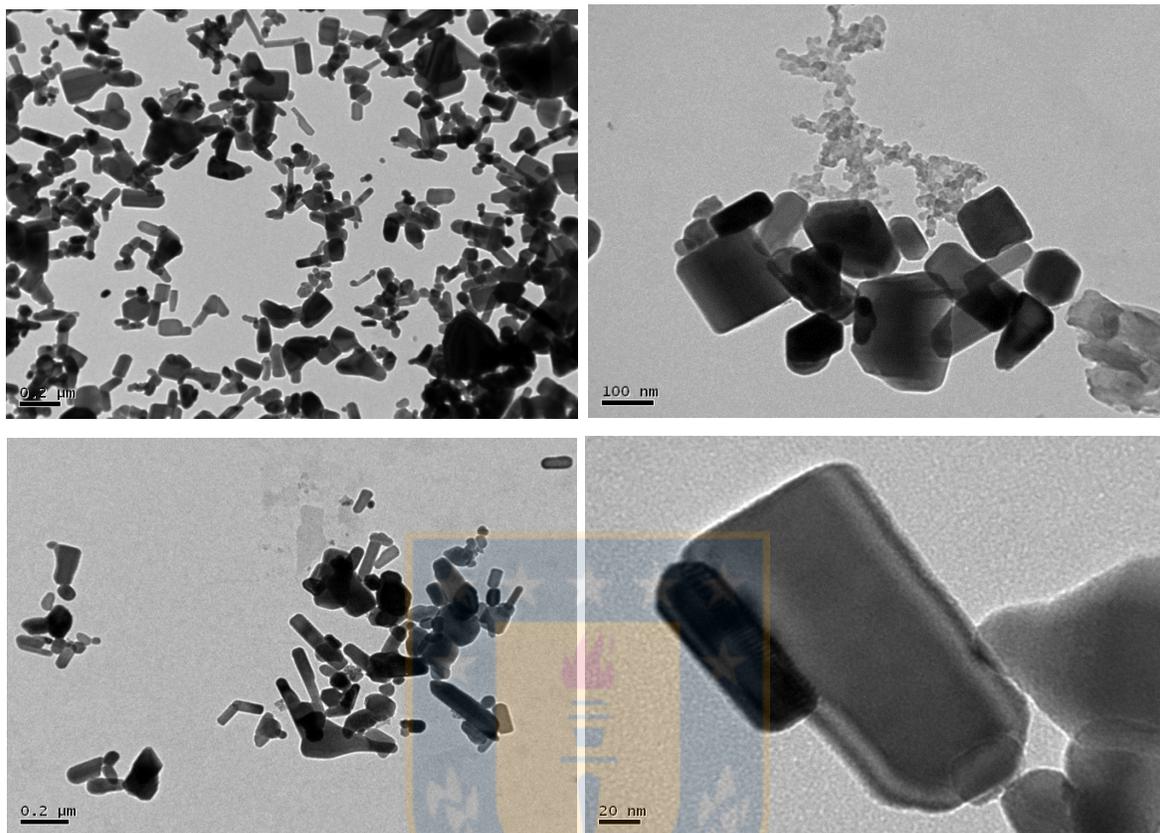


Figura 24. Imágenes TEM de nanopartículas de ZnO recubiertas con PVA (PM:13-23 KDa; GH: 87-89%) después del primer lavado

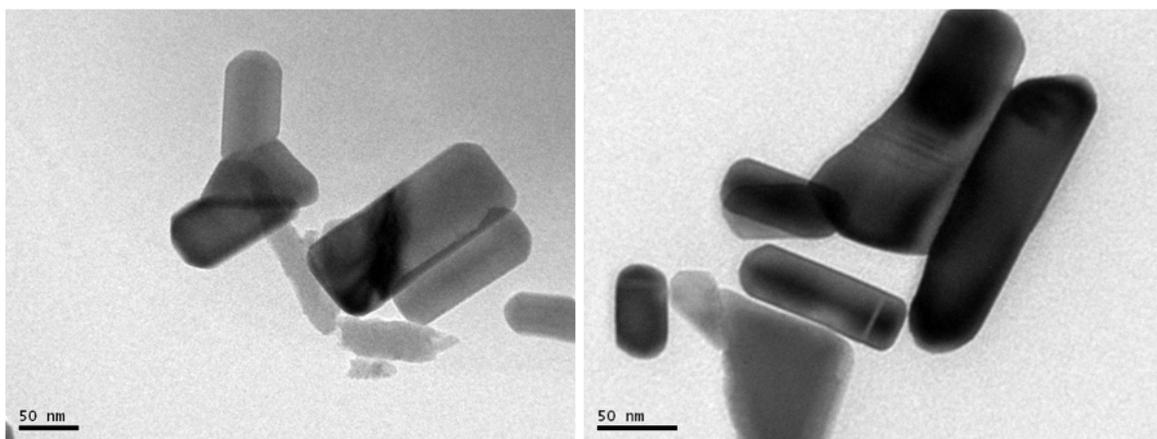


Figura 25. Imágenes TEM de nanopartículas de ZnO recubiertas con PVA (PM:85-124 KDa; GH: 87-89%) después del tercer lavado

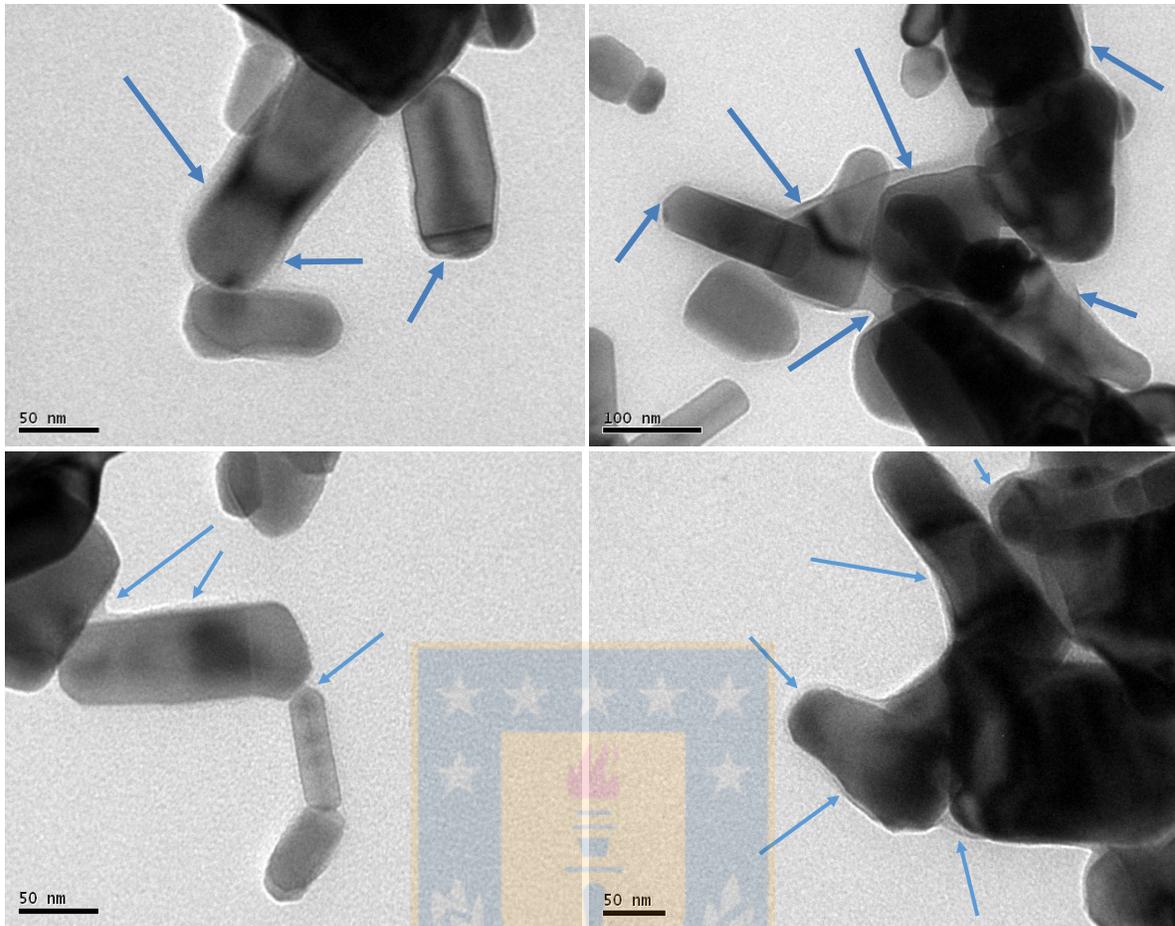


Figura 26. Imágenes TEM de nanopartículas de ZnO recubiertas con PVA (PM: 85-124 KDa; GH: 87-89%) después del primer lavado

### 6.2.3 FTIR

Los espectros FTIR para el PVA (PM: 85-124 KDa; GH: 87-89%), las nanopartículas de ZnO recubiertas y sin recubrir con PVA (PM: 85-124 KDa; GH: 87-89%) se muestran en la figura 27.

Se observa para el PVA una característica banda de vibración alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos hidroxilos y una banda de absorción en el rango  $1732\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$  atribuida al modo de vibración de tensión  $\nu\text{C=O}$  de los grupos acetato que permanecen después de la hidrólisis parcial (Prosanov and Matvienko, 2010). Por su parte para el espectro del ZnO puro, se observa parcialmente la banda correspondiente a la vibración del enlace Zn-O entre  $600\text{ y }400\text{ cm}^{-1}$  (Xiong et al., 2006).

En el espectro de las nanopartículas de ZnO recubiertas con PVA, fue posible observar la banda correspondiente a la vibración del grupo hidroxilo del PVA a  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Adicionalmente, al compararlo con el espectro del PVA, se identificó un leve desplazamiento hacia números de ondas más bajos, en el pico de absorción del  $\nu\text{CH}_2$  ubicado a  $2940\text{ cm}^{-1}$ , como indicación de posibles interacciones entre el PVA y las nanopartículas. Asimismo, se observaron variaciones en las bandas de las vibraciones  $\nu\text{COOasim}$  y  $\nu\text{COOsim}$  a  $1525\text{ cm}^{-1}$  y  $1430\text{ cm}^{-1}$  respectivamente en los espectros de las nanopartículas recubiertas. En base a lo reportado por algunos autores (Nabiyouni et al., 2011; Zhang and Han, 2016) dichas modificaciones sugieren la adsorción del PVA sobre las nanopartículas.

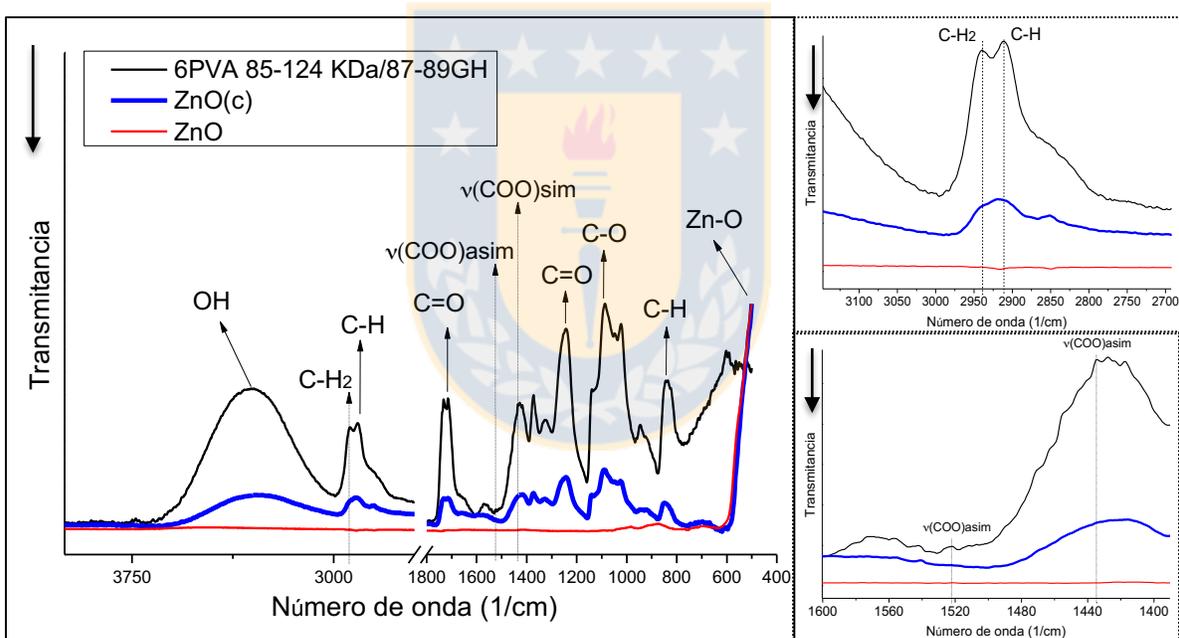


Figura 27. Espectro FTIR para el 6PVA y las nanopartículas ZnO(c) y ZnO

### 6.3 Nanocompuestos PLA/ZnO

#### 6.3.1 DSC

Las curvas DSC para el PLA y los nanocompuestos PLA/ZnO se muestran en la Figura 28. La curva DSC para el PLA puro mostró tres picos sucesivos

correspondientes a la transición vítrea ( $T_g$ ), cristalización en frío ( $T_{cc}$ ) y fusión ( $T_m$ ). Las temperaturas y entalpias características de las transiciones térmicas de PLA y los nanocompuestos se resumen en la Tabla 10.

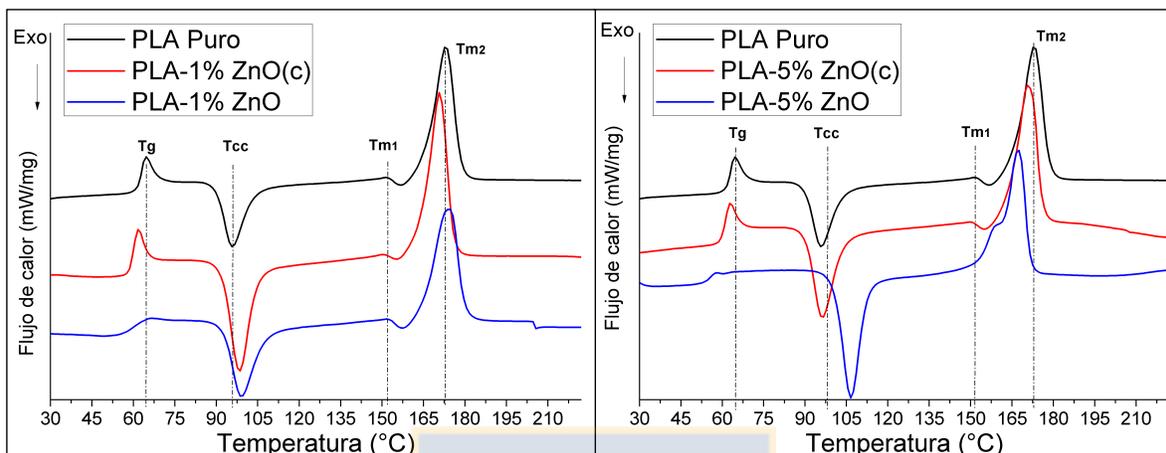


Figura 28. Curvas DSC (segundo barrido) del PLA y los nanocompuestos PLA/ZnO

Tabla 10. Propiedades térmicas (DSC) del PLA y los nanocompuestos PLA/ZnO

Código de la muestra	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_m$ (J.g <sup>-1</sup> )	Xc (%)
PLA Puro	65	96	152	173	54	58
PLA - 1% ZnO(c)	62	99	150	171	55	59
PLA - 3% ZnO(c)	62	93	149	171	53	55
PLA - 5% ZnO(c)	63	97	150	171	55	56
PLA - 1% ZnO	65	99	152	174	54	57
PLA - 3% ZnO	60	102	154	173	56	58
PLA - 5% ZnO	57	107	159	167	52	53

En general, las temperaturas de fusión de los nanocompuestos permanecen muy similares a la temperatura de fusión del PLA, excepto para la muestra PLA-5% ZnO. Adicionalmente, las temperaturas  $T_g$  de los nanocompuestos se desplazaron hacia valores más bajos, lo que sugiere la formación de oligómeros de ácido láctico o

ácido láctico como resultado de la degradación de la matriz PLA (Murariu et al., 2011). Los valores de  $X_c$  del PLA permanecen muy similares en los nanocompuestos PLA/ZnO, sugiriendo que la naturaleza semicristalina de la estructura del PLA no se modifica por la presencia de las nanopartículas de ZnO recubiertas y sin recubrir. Estos resultados son consistentes con algunos reportes de la literatura, indicando que las fases cristalinas de PLA son más resistentes a la degradación hidrolítica ejercida por las nanopartículas de ZnO, en comparación con sus fases amorfas (Lizundia et al., 2016, Murariu et al., 2011).

### 6.3.2 TGA

La estabilidad térmica del PLA y los nanocompuestos PLA/ZnO fueron evaluados mediante análisis por TGA (ver Fig. 29). Las propiedades térmicas se resumen en la tabla 11. La curva TGA para el PLA puro muestra un paso de descomposición térmica, con una pérdida de peso de 99%, asociada con la depolimerización tipo “unzipping” de los grupos ester (Tsuji H., 2005; Nalbandi A., 2001); y una  $T_{\max-1}$  de 364 °C. Los nanocompuestos PLA/ZnO mostraron dos pasos de descomposición, el primero entre 167 y 350 °C con una pérdida de peso que oscila desde 87 a 98 % la cual está relacionada con la descomposición del PLA cercano a la superficie de las nanopartículas de ZnO, y el segundo paso, entre 367 y 425 °C el cuál puede asociarse la degradación del PLA que está lejos de las nanopartículas (Lizundia et al., 2016).

La adición de nanopartículas de ZnO sin recubrir a la matriz de PLA, conlleva a menor  $T_{5\%}$  y  $T_{\max-1}$  en comparación con el PLA. Esta reducción en la estabilidad térmica de los nanocompuestos de PLA/ZnO está en directa relación con la concentración de las nanopartículas en la matriz de PLA. Así, al incrementar el contenido de ZnO, disminuye la estabilidad térmica para los nanocompuestos. La adición de ZnO a varias matrices poliméricas puede generar tanto efectos de estabilización como de degradación (Murariu et al 2011). En el presente caso, los nanocompuestos PLA/ZnO que contienen nanopartículas recubiertas presentaron mayor estabilidad térmica que aquellos conteniendo nanopartículas sin recubrir. Resultados que van acorde con la compatibilidad parcial entre el PLA y el PVA que

recubre las nanopartículas (Thaís et al., 2008; Peng and Kong, 2007; Alexy et al., 2001).

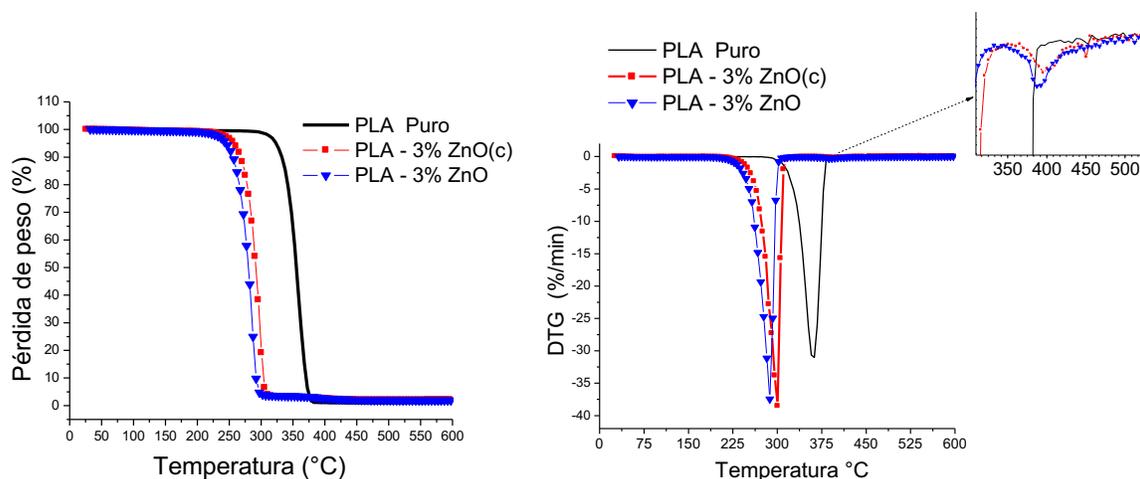


Figura 29. Curvas a) TGA, b) DTG para el PLA y los nanocompuestos PLA-3% ZnO

El PVA al recubrir las nanopartículas de ZnO disminuye su acción catalítica sobre la matriz polimérica de PLA ya que actúa como una capa aislante o “sándwich”, favoreciendo las interacciones entre las nanopartículas y la matriz. Como resultado, se observó una mayor estabilidad térmica de los nanocompuestos PLA/ZnO(c) en comparación con aquellos que contienen nanopartículas sin recubrir.

Tabla 11. Propiedades térmicas (TGA y DTG) para el PLA puro y los nanocompuestos PLA/ZnO

Código de muestra	TGA	DTG					
	T <sub>5%</sub>	T <sub>onset-1</sub> (°C)	T <sub>max-1</sub> (°C)	WL-1 (%)	T <sub>Onset-2</sub> (°C)	T <sub>max-2</sub> (°C)	WL-2 (%)
PLA Puro	334	284	364	99	—	—	—
PLA - 1% ZnO(c)	284	235	310	98	380	410	0.3
PLA - 3% ZnO(c)	269	200	301	96	370	396	0.7
PLA - 5% ZnO(c)	265	200	295	94	375	410	0.8
PLA - 1% ZnO	252	182	292	98	377	401	0.2
PLA - 3% ZnO	243	182	287	96	377	387	0.8
PLA - 5% ZnO	228	167	277	87	367	382	2.5

### 6.3.3 DRX

Los patrones de difracción DRX para el PLA, ZnO puros y los nanocompuestos PLA/ZnO(c) se muestran en la figura 30. Dos picos característicos de la estructura de cristales pseudo ortorrómbicos  $\alpha$ -phase (grupo espacial  $P3_2$ ) fueron observados para el PLA puro, alrededor de  $16.5$  y  $18.8^\circ$  ( $2\theta$ ), correspondiente a la reflexión de los planos 110/200 y 203 con dos cadenas de conformación helicoidal (Yeh et al., 2008; Tabatabaei and Ajji 2011). Adicionalmente, fueron identificados los picos de difracción característicos del ZnO, revelando la presencia de las nanopartículas en los nanocompuestos. Así, los picos más intensos que corresponden a los planos de la estructura hexagonal compacta (hcp) del ZnO, se observaron alrededor de  $32$  y  $36^\circ$  ( $2\theta$ ).

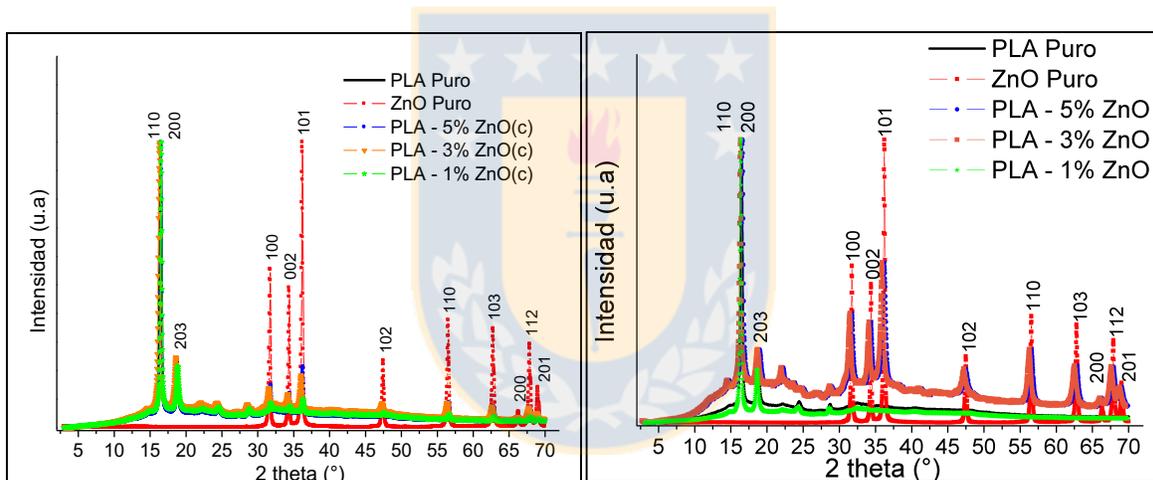


Figura 30. Patrones de difracción para el PLA, ZnO y los nanocompuestos PLA/ZnO

Los patrones para el PLA y los nanocompuestos PLA/ZnO fueron similares, indicando que la cristalización del PLA no se ve afectada por la presencia de las nanopartículas de ZnO. La ausencia de los picos de difracción característicos del PVA en los nanocompuestos con nanopartículas recubiertas, se atribuye a la ausencia de cristalización del PVA en la presencia de PLA.

### 6.3.4 XPS

Los nanocompuestos PLA/ZnO con 3 y 5 % p/p de nanopartículas recubiertas con PVA fueron analizadas por XPS. La figura 31 muestra el espectro de ambos nanocompuestos donde se pueden observar los elementos químicos C, O, Si y una pequeña contribución de Zn como los componentes de los nanocompuestos. Para el caso de la muestra PLA-5% ZnO(c), se observa una contribución relacionada con fluor. Tanto el fluor como silicio se consideran como contaminación, incorporados durante la manipulación y procesamiento de las muestras.

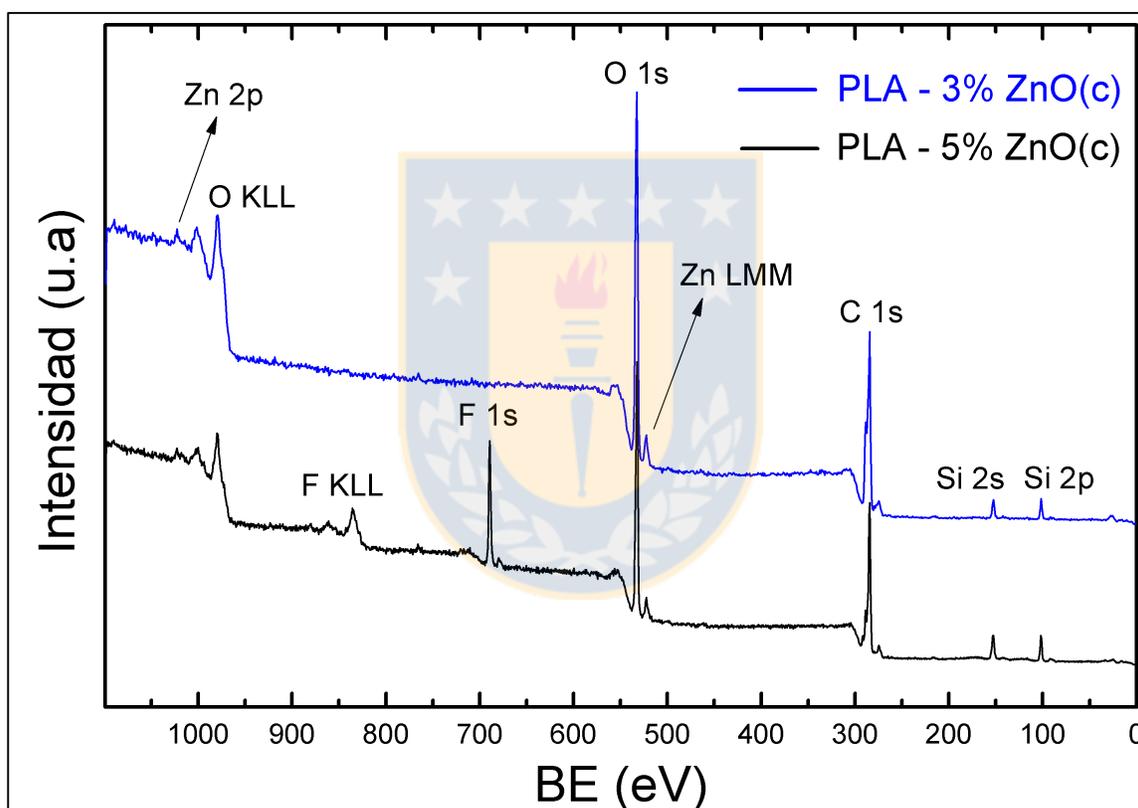


Figura 31. Espectro XPS de los nanocompuestos PLA/ZnO con 3 y 5 % p/p de nanopartículas de ZnO

Se midieron las bandas Zn  $2p_{3/2}$  y Zn  $L_3M_{3,4}M_{3,4}$  en los espectros de alta resolución. La banda Zn  $2p_{3/2}$  no provee suficiente información sobre el estado químico del zinc debido a la pequeña diferencia en la energía de enlace entre Zn<sup>0</sup> y Zn<sup>2+</sup> (solo 0,3eV) (Biesinger et al., 2010). Sin embargo, la determinación del estado químico del Zn

puede realizarse usando la transición Auger Zn  $L_3M_{3,4}M_{3,4}$  y los parámetros Auger modificados  $\alpha'$  dados por la ecuación (3) (Martin-Concepción et al., 2003).

$$\alpha' = BE (Zn 2p_{3/2}) + KE (Zn L_3M_{4,5}M_{4,5}) \quad (3)$$

En este caso, los parámetros Auger modificados  $\alpha'$  son 2009,7 y 2009,6 eV, para los nanocompuestos PLA/ZnO con 3 y 5 % p/p de nanopartículas de ZnO respectivamente (ver Fig. 32). Estos valores concuerdan con los valores característicos de 2009.8 eV reportados para el ZnO tetraedral (Biesinger et al., 2010). Los pequeños cambios (0,1-0,2 eV) en los parámetros modificados Auger, se deben a la interface y efectos de tamaño relacionados con la presencia de nanopartículas (Lassaletta et al., 1995; Espinos et al., 2002). Los espectros XPS permitieron confirmar la presencia de ZnO estequiométrico en los nanocompuestos. Los valores de parámetros Auger observados, indicaron que no existe interacción de las nanopartículas aún en su superficie, con el PVA que recubre su superficie como con el PLA, al ser incorporadas durante el mezclado en fundido.

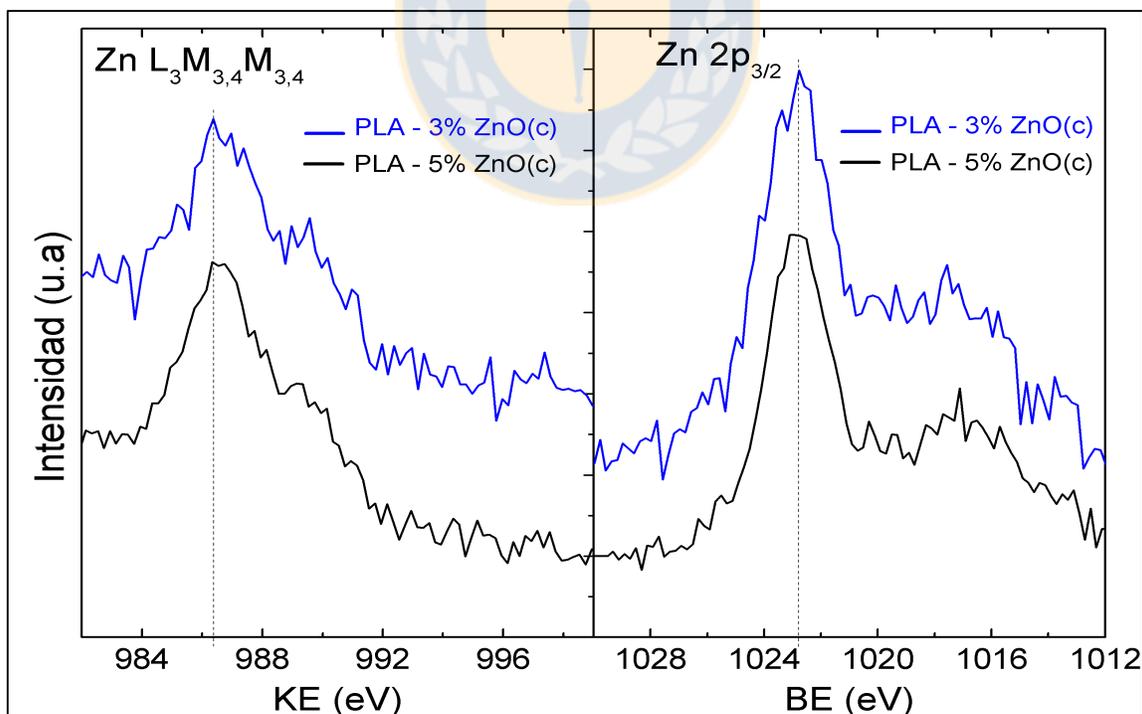


Figura 32. Bandas Zn  $L_3M_{3,4}M_{3,4}$  y Zn  $2p_{3/2}$  en el espectro de alta resolución usadas para calcular los parámetros Auger modificados

### 6.3.5 Ensayo de Tracción

Las curvas características esfuerzo-deformación para el PLA y los nanocompuestos PLA/ZnO se muestran en la figura 33, donde puede observarse un comportamiento mecánico con deformación plástica para el PLA. Sin embargo, este comportamiento cambió de dúctil a frágil cuando se adicionaron nanopartículas (cubiertas y sin recubrir) a la matriz polimérica.

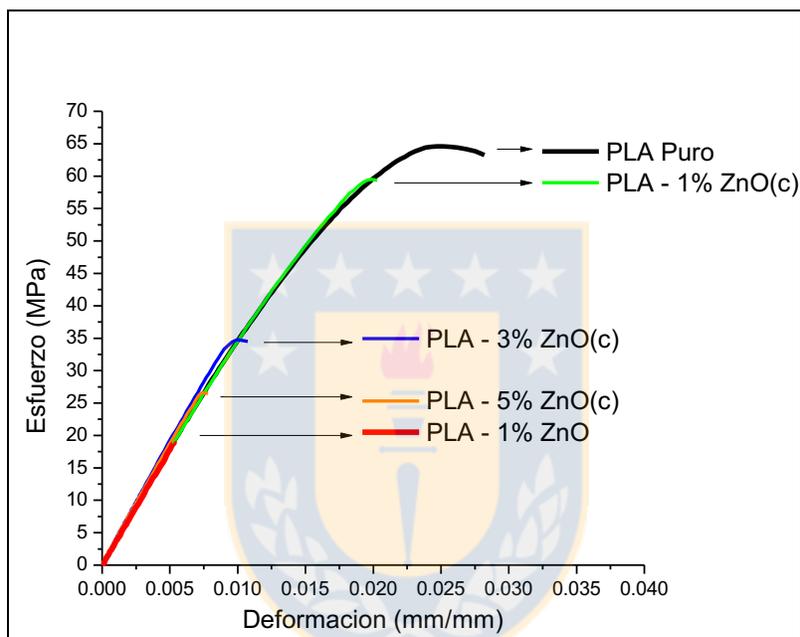


Figura 33. Curvas esfuerzo-deformación para el PLA y los nanocompuestos PLA/ZnO

Los resultados de resistencia a la tracción, módulo elástico, deformación en el punto máximo de tracción y deformación máxima para el PLA y los nanocompuestos PLA/ZnO se muestran en la figura 34. Los nanocompuestos que contienen nanopartículas de ZnO recubiertas con PVA, presentaron los valores más altos en las propiedades mecánicas en comparación con aquellos con nanopartículas sin recubrir. Además, comparados con el PLA, los nanocompuestos conteniendo 1 % p/p de ZnO(c), no presentan variación en propiedades tales como resistencia a la tracción, deformación en el punto máximo de tracción y deformación máxima, comportamiento opuesto para los nanocompuestos con 1 % p/p de ZnO sin recubrir,

donde estos valores disminuyen. Sin embargo, aumentando el contenido de nanopartículas recubiertas, disminuyen gradualmente las propiedades mecánicas de los nanocompuestos. Cabe notar la excepción para los resultados en el módulo de Young para los nanocompuestos con nanopartículas recubiertas y sin recubrir, los cuales permanecen de hecho muy similares a la matriz de PLA. En este sentido, se ha reportado para polímeros rígidos con valores de módulo elástico mayores a 2,5 GPa, que la adición de nanopartículas en bajas cantidades (menor a 3 % p/p) no influye en el módulo elástico de los nanocompuestos (Ci and Bai, 2006; Pantani et al., 2013). Sin embargo otros reportes encontraron un incremento del 40 % en el módulo elástico cuando un 5 % p/p de nanopartículas de ZnO fueron incorporadas (De Silva et al., 2015).

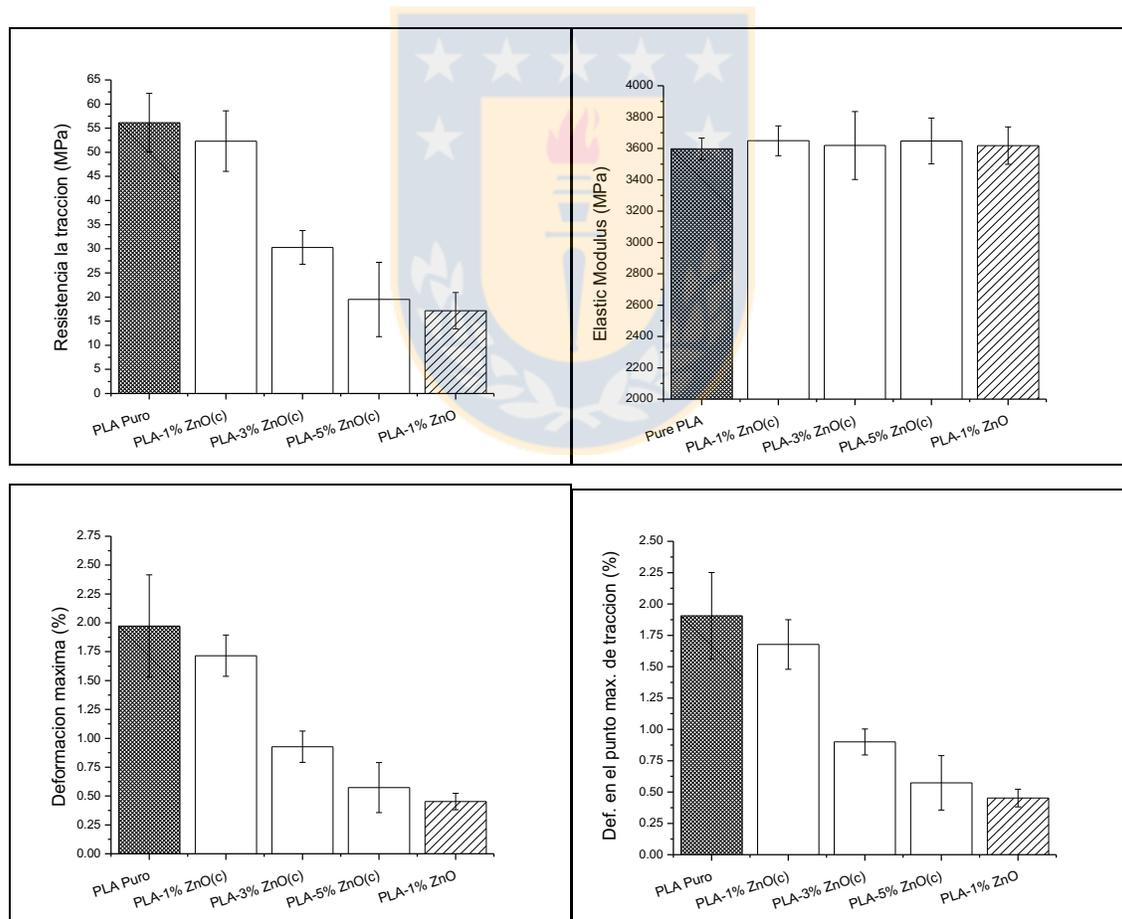


Figura 34. Propiedades mecánicas para el PLA y nanocompuestos PLA/ZnO-ZnO(c): a) resistencia a la tracción, b) deformación máxima, c) deformación en el punto máximo de tracción, d) módulo elástico

En general, la adición de nanopartículas de ZnO a la matriz de PLA puede inducir a nanocompuestos frágiles con menores propiedades mecánicas, reflejadas por ejemplo en una menor resistencia a la tracción debido a la alta susceptibilidad de la matriz polimérica a la degradación térmica e hidrolítica en presencia de las nanopartículas de ZnO (Raquez et al., 2013). Los tratamientos superficiales a las nanopartículas de ZnO, previo a su incorporación en la matriz polimérica, permiten mejorar la interacción interfacial con el polímero conllevando a mejores propiedades mecánicas del material nanocompuesto (Murariu et al., 2011).

En este contexto, los nanocompuestos conteniendo nanopartículas recubiertas con PVA presentaron mejores resultados en cuanto a las propiedades mecánicas (por ejemplo, resistencia a la tracción) en comparación a los nanocompuestos conteniendo nanopartículas sin recubrir. Estos resultados son atribuidos tanto a la interacción presente entre el PVA y el ZnO mediante enlaces de hidrógeno según lo reportado por Kumar et al., (2014); Nabiyouni et al., (2011) como a la compatibilidad parcial observada entre el PVA y el PLA según los resultados termomecánicos y morfológicos presentados en este trabajo, y corroborado por la literatura (Lipsa et al., 2008; Thomas et al., 2014; Yeh et al., 2008; Zhang L., 1998).

En base a lo anterior, una adecuada interacción entre la matriz y las nanopartículas, que permita una mayor tensión interfacial entre ellas, otorga mejores propiedades mecánicas a los nanocompuestos gracias a una mayor transferencia de esfuerzos. Sin embargo, la disminución en la resistencia a la tracción observada en los nanocompuestos que contienen nanopartículas de ZnO recubiertas, se asocia a algunos puntos de aglomerados de nanopartículas, creando defectos que actúan como concentradores de esfuerzos.

### 6.3.6 SEM

Imágenes SEM representativas de los nanocompuestos se presentan en las figuras 35 y 36. Se incluyen las imágenes SEM para la superficie y sección transversal de los nanocompuestos PLA/ZnO.

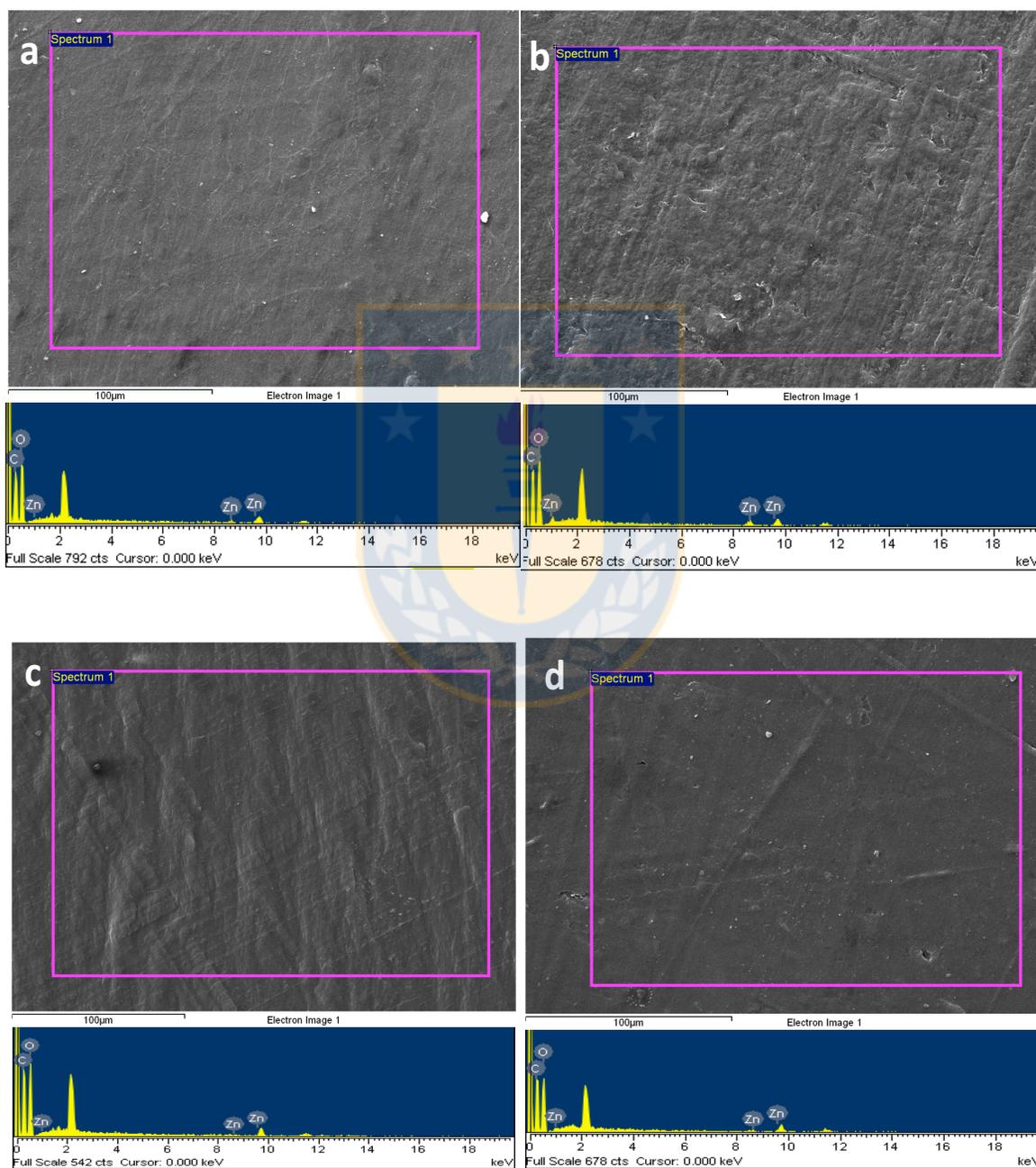


Figura 35. Imágenes SEM de la superficie de las películas de nanocompuesto: a) PLA - 1% ZnO, b) PLA - 3% ZnO, c) PLA - 1% ZnO(c) y d) PLA - 3% ZnO(c)

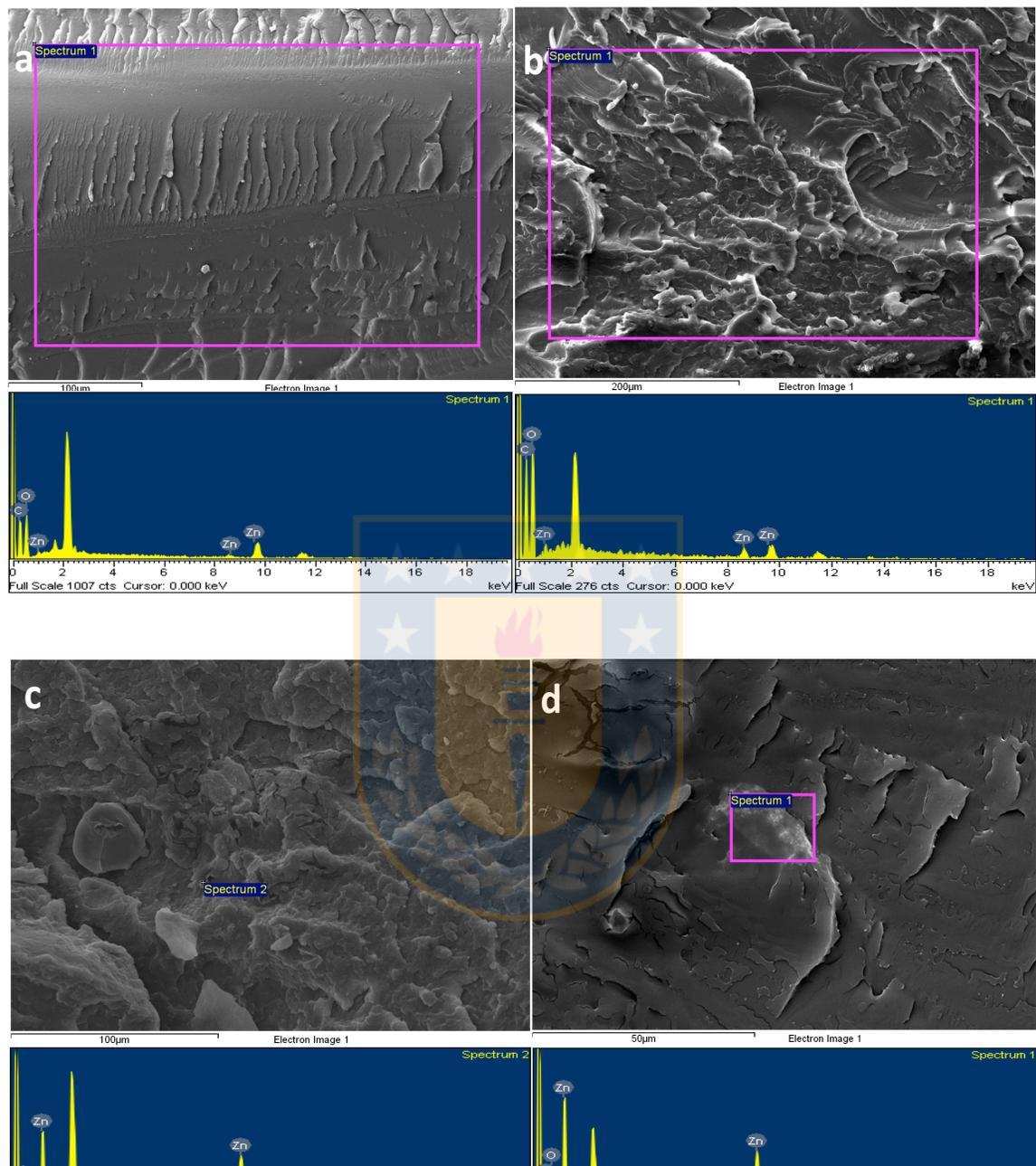


Figura 36. Imágenes SEM de la sección transversal de las películas de nanocompuesto: a) PLA - 1% ZnO, b) PLA - 3% ZnO, c) PLA - 1% ZnO(c) y d) PLA - 3% ZnO(c)

Para los nanocompuestos conteniendo nanopartículas de ZnO sin recubrir, se observa a nivel superficial una distribución de partículas no homogénea, con múltiples puntos de aglomeraciones. Por otro lado, para los nanocompuestos

PLA/1% ZnO(c) se observan en la sección transversal, nanopartículas dispersas y también algunos puntos de aglomerados. En general, la agregación de las nanopartículas incrementa con el aumento del contenido de ZnO en la matriz de PLA, sin embargo, los agregados formados fueron distribuidos uniformemente en la matriz polimérica. El recubrimiento de PVA sobre las nanopartículas favorece una mayor dispersión y distribución de las nanopartículas en la matriz. No obstante, se observan algunos puntos de aglomerados especialmente en los nanocompuestos que contienen 3 % p/p de nanopartículas recubiertas.

### 6.3.7 TEM

Las imágenes TEM para los nanocompuestos seleccionados con 1 % p/p de nanopartículas de ZnO recubiertas y sin recubrir con PVA, se presentan en la figura 37 y 38 respectivamente. En los nanocompuestos conteniendo nanopartículas sin recubrir se identificaron zonas de aglomeración de las nanopartículas en diversos puntos de la superficie observada. Para los nanocompuestos conteniendo nanopartículas recubiertas se observó un mayor grado de dispersión y distribución de las nanopartículas, sin embargo, también se identificaron algunas zonas de aglomerados de nanopartículas en menor grado. Se confirmó la efectividad del recubrimiento de PVA, al mejorar la estabilidad superficial de las nanopartículas y favorecer una distribución más homogénea sobre la matriz de PLA.

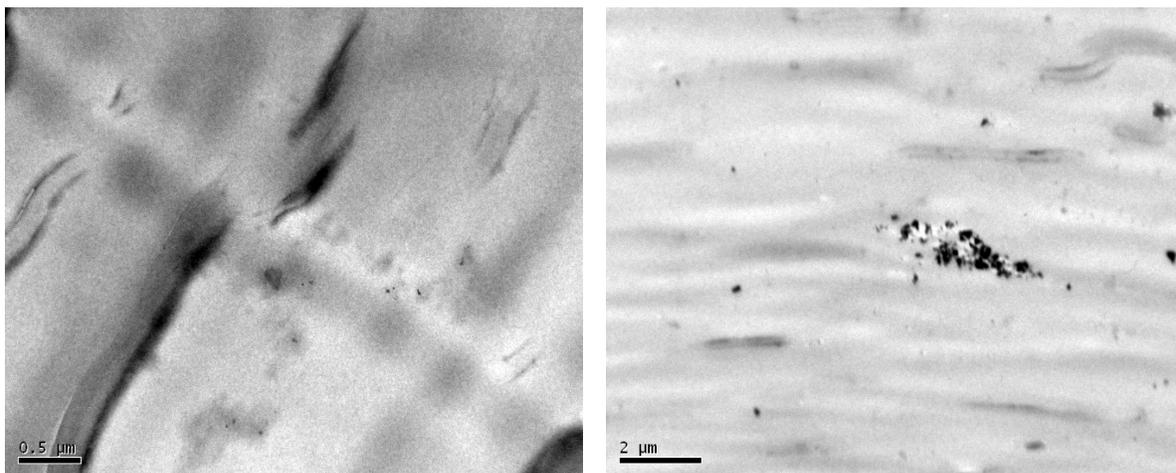


Figura 37. Imágenes TEM de los nanocompuestos PLA-1% ZnO

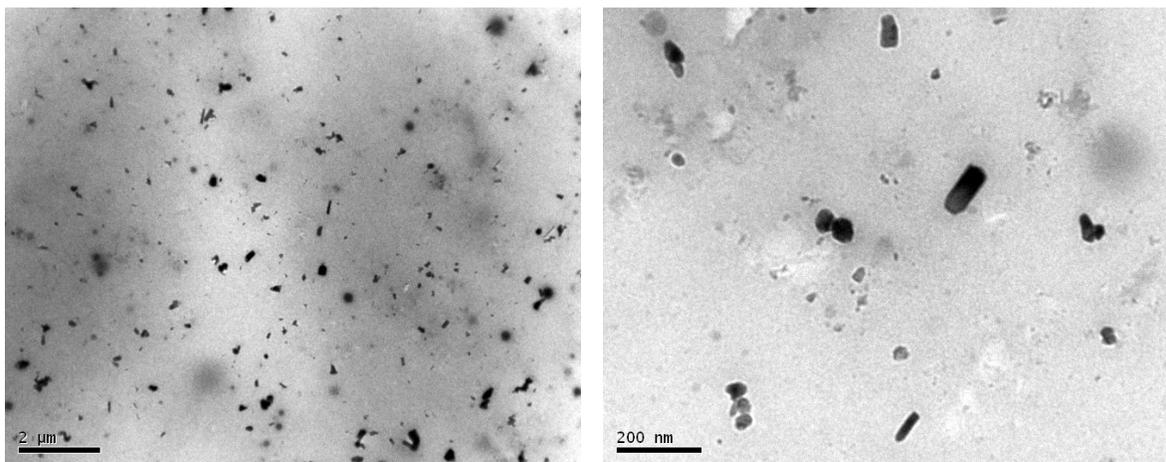


Figura 38. Imágenes TEM de los nanocompuestos PLA-1% ZnO(c)

### 6.3.8 Ensayos antibacterianos

La acción bactericida de los nanocompuestos PLA/ZnO con 1 y 3 % p/p de nanopartículas recubiertas y sin recubrir, sobre suspensión bacteriana *E. Coli* se presenta en la tabla 12 y figura 39.

Tabla 12. Recuento de bacterias *E. coli* sobre la superficie de los nanocompuestos

Time (h)	Re-count (ufc/ml)			
	PLA - 1% ZnO	PLA – 1% ZnO(c)	PLA - 3% ZnO	PLA – 3% ZnO(c)
0	8.10E+05 ± 37825	8.10E+05 ± 37825	8.10E+05 ± 37825	8.10E+05 ± 37825
2	5.13E+04 ± 38865	1.03E+04 ± 7336	1.65E+05 ± 16917	0 0
4	3.69E+04 ± 14929	0 0	8.27E+04 ± 17628	0 0
6	1.67E+03 ± 2269	0 0	1.40E+05 ± 71627	0 0
8	4.17E+02 ± 1021	0 0	1.11E+04 ± 3333	0 0

Los resultados corresponden al valor promedio ± DS (DS, Deviación estándar)

Los nanocompuestos conteniendo nanopartículas de ZnO recubiertas con PVA mostraron una clara reducción del recuento de células viables, expresado como

log<sub>10</sub> CFU/mL. Después de 2 horas de incubación, las CFU para la muestra PLA - 1% ZnO(c) disminuyeron casi un log<sub>10</sub> en comparación con los valores en el tiempo cero.

El nanocompuesto PLA-3% ZnO(c) tuvo una inhibición total del crecimiento de *E. coli* después de 2 horas de incubación. En contraste, no se alcanzó la inhibición completa del crecimiento bacteriano para los nanocompuestos con nanopartículas de ZnO sin recubrir. Cabe notar que el crecimiento de *E. coli* comenzó a disminuir después de 2 h de incubación para el nanocompuesto PLA-1% ZnO y las células viables para el nanocompuesto PLA-3% ZnO permanecieron casi constantes durante el ensayo antibacteriano.

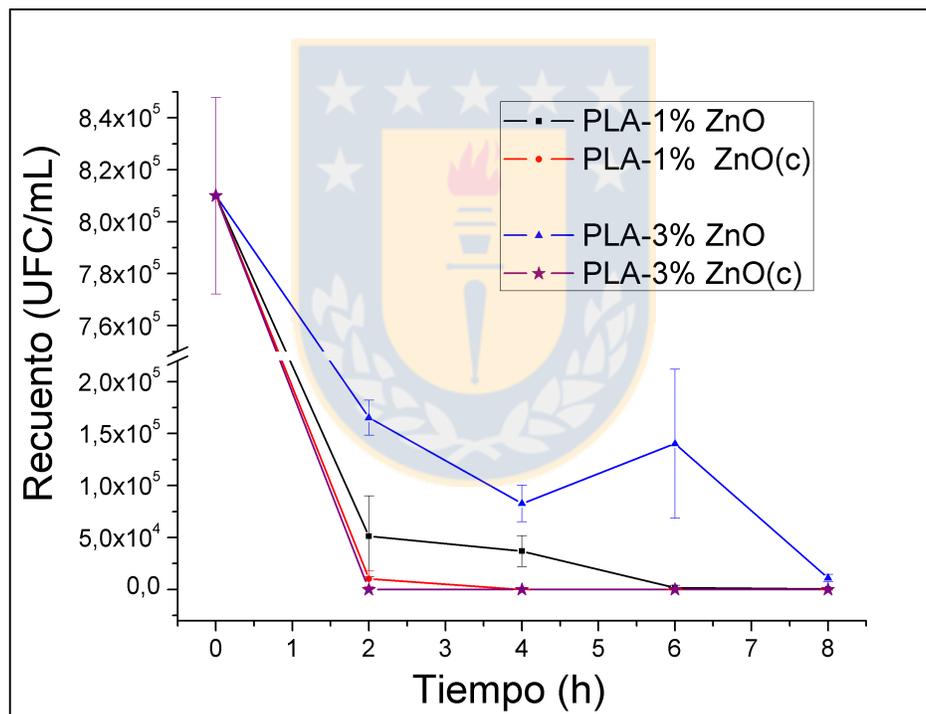


Figura 39. Curvas de crecimiento de *E. coli* en presencia de muestras de nanocompuesto PLA / ZnO

El aumento de la actividad antibacteriana con el aumento del contenido de nanopartículas de ZnO no se observó para los nanocompuestos conteniendo nanopartículas de ZnO sin recubrir. Esto se atribuye a la distribución no homogénea

de las nanopartículas sobre la superficie del nanocompuesto, como se revela mediante las imágenes SEM.

El efecto del PVA como agente estabilizante de las nanopartículas de ZnO sobre la actividad antibacteriana de nanocompuestos fué informado previamente por Stankovic et al., (2013) quienes atribuyeron a una mayor área superficial específica, y por lo tanto una mayor generación superficial de las especies químicas  $H_2O_2$ , como responsables de la fuerte actividad antibacteriana de los nanocompuestos. Sin embargo, además de los efectos de superficie relacionados con la dispersión y distribución de las nanopartículas, el recubrimiento de PVA de las nanopartículas puede también incrementar la actividad antibacteriana permitiendo la contribución de NPs de capas por debajo de la superficie como resultado de su hidrofiliidad. El hinchamiento del nanocompuesto en contacto con las soluciones acuosas (medio de cultivo) podría permitir la interacción de moléculas de agua que difunden con las nanopartículas de ZnO dispersas cerca de la superficie, y de este modo aumentar la liberación de especies antimicrobianas ( $H_2O_2$ ) desde la película de nanocompuesto conteniendo nanopartículas recubiertas con PVA.

## 7. CONCLUSIONES

- Se evidenció la naturaleza parcialmente compatible entre las mezclas de PLA/PVA asociada con la variación en la cristalinidad del PLA puro. En este sentido, al aumentar el contenido de PVA de 3 a 20 % p/p, la cristalinidad del PLA se ve más afectada, conllevando a una mayor reducción en las propiedades mecánicas de las mezclas. Así por ejemplo, para las mezclas conteniendo 20 % p/p de PVA se observó una reducción en la resistencia a la tracción hasta un 85% a diferencia de las mezclas conteniendo 3 % p/p de PVA, las cuales mostraron valores muy similares a la matriz de PLA.
- La estabilidad térmica de las mezclas de PLA/PVA se ve afectada por la preparación, peso molecular y grado de hidrólisis del PVA utilizado. Mezclas con bajas cantidades de PVA con alto PM y GH de 87-89%, presentaron mayores temperaturas de descomposición, asociadas a las mayores temperaturas de degradación que otorgan las cadenas mas largas de PVA parcialmente hidrolizado.
- Se demostró la efectividad del método propuesto para recubrir y estabilizar las nanopartículas de ZnO con PVA, evidenciado en mayores propiedades termo-mecánicas para los nanocompuestos conteniendo nanopartículas recubiertas. Así, los nanocompuestos con 1% p/p de nanopartículas de ZnO recubiertas con PVA, no presentaron detrimento de las propiedades mecánicas de la matriz de PLA a diferencia de los nanocompuestos conteniendo nanopartículas sin recubrir, donde se observa por ejemplo para la resistencia a la tracción una reducción del 70%. No obstante, a medida que aumenta el contenido de nanopartículas recubiertas, las propiedades termo-mecánicas tienden a disminuir.
- Se comprobó una mayor actividad antibacteriana en los nanocompuestos que contienen nanopartículas recubiertas con PVA, gracias al recubrimiento superficial de PVA en las nanopartículas de ZnO, favoreciendo su dispersión y

distribución en la matriz polimérica, permitiendo aumentar el área superficial específica de contacto entre estas y las bacterias.

## 8. PERSPECTIVAS FUTURAS

1. Un estudio sistemático y detallado de la compatibilidad entre el PLA y un polímero hidrofílico biodegradable diferente al PVA, evaluando la influencia de cantidad y peso molecular.
2. Un estudio comparativo entre nanocompuestos de PLA/ZnO y PLA/otras partículas metálicas estabilizadas con PVA y evaluar la respuesta antibacteriana de cada material compuesto.



## 9. BIBLIOGRAFÍA

Alexy P., Bakos D., Crkonova G., Kolomaznik K., & Krsiak M. (2001). Blends of Polyvinyl alcohol with collagen hydrolysate: Thermal degradation and processing properties. *Macromolecular Symposia*, 170, 41-49.

Anastasiadis S.H., Gancarz I., Koberstein J.T. (1988). Interfacial Tension of Immiscible Polymer Blends: Temperature and Molecular Weight Dependence. *Macromolecules*, 21. 2980-2987.

Andelman T., Gong Y., Polking M., Yin M. (2005). Morphological Control and Photoluminescence of Zinc Oxide Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B.* 109, 14314-14318. DOI: 10.1021/jp050540o

Assendert, H. E., & Windle, A. H. (1998). Crystallinity in poly (vinyl alcohol). An X-ray diffraction study of atactic PVOH. *Polymer*, 39 (18), 4295–4302. doi: 10.1016/S0032-3861(97)10296-8

Auras R., Harte B., & Selke S. (2004). Effect of Water on the Oxygen Barrier Properties of Poly (ethylene terephthalate) and Polylactide Films. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 1790–1803. doi: 10.1002/app.20148

Auras R., Harte B., & Selke S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular bioscience*, 4(9), 835–64. doi:10.1002/mabi.200400043

Auras B. R. A., Singh S. P., & Singh, J. J. (2005). Evaluation of Oriented Poly(lactide) Polymers vs. Existing PET and Oriented PS for Fresh Food Service Containers. *Packaging Technology and Science*, 18, 207–216. doi:10.1002/pts.692

Ballistreri A., Foti S., Montaudo G., & Scamporrino E. (1980). Evolution of Aromatic Compounds in the Thermal Decomposition of Vinyl Polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18, 1147-1153. doi: 10.1002/pol.1980.170180401

Barlow J.D., Paul D.R. (1987). The importance of enthalpic interactions in polymeric systems. *Polymer Engineering and Science*. 27, 20. 1482 – 1494.

Biesinger M.C., Lau L.W.M., Gerson A.R, Smart R. (2010). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 257, 887–898.  
DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.07.086

Bussiere P.O., Therias S., Gardette J-L., Murariu M., Dubois P., Baba M. (2012). Effect of ZnO nanofillers treated with triethoxy caprylsilane on the isothermal and non-isothermal crystallization of poly (lactic acid). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 12301–12308. DOI: 10.1039/c2cp41574g

Cabedo L., Feijoo J.L., Villanueva M.P., Lagarón, J. M., Giménez E. (2006). Optimization of Biodegradable Nanocomposites Based on a PLA/PCL Blends for Food Packaging Applications. *Macromolecular Symposium*. 233, 191–197 DOI: 10.1002/masy.200650124 191.

Chen H., Guo Z., Jia L. (2012). Preparation and surface modification of highly dispersed nano-ZnO with stearic acid activated by N,N'-carbonyldiimidazole. *Materials Letters* 82, 167–170.

Chiellini E., Corti A., D'Antone S, Solaro R. (2002). Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. *Progress in Polymer Science*. 28, 963–1014. doi:10.1016/S0079-6700(02)00149-1

Ci L., Bai J. (2006). The reinforcement role of carbon nanotubes in epoxy composites with different matrix stiffness. *Composites Science and Technology*, 66(3), 599-603.

Datta R., Henry M. (2006). Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies – a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 81:1119–1129. DOI: 10.1002/jctb.1486

De Silva R. T., Pasbakhsh P., Mae L.S., Kit A.Y. (2015). ZnO deposited/encapsulated halloysite–poly (lactic acid) (PLA) nanocomposites for high performance packaging films with improved mechanical and antimicrobial properties. *Applied Clay Science* 111, 10–20  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.024>

Demir M. M., Memesa M., Castignolles P., Wegner G. (2006). PMMA/Zinc Oxide Nanocomposites Prepared by In-Situ Bulk Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*, 27, 763–770. DOI: 10.1002/marc.200500870

Ding, J., Chen S., Wang X., & Wang Y. (2009). Synthesis and Properties of Thermoplastic Poly (vinyl Alcohol) -Graft-Lactic Acid Copolymers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 788–793 788–793. doi: 10.1021/ie8013428

Drumright R.E., Gruber P. R., and Henton D. E. (2000). Polylactic Acid Technology. *Advanced materials* 12, 23. 1841 – 1846.

Espinos J.P., Morales J., Barranco A., CaballeroA., Holgado J.P., Gonzalez-Eliphe A.R. (2002). Interface Effects for Cu, CuO and Cu<sub>2</sub>O Deposited on SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>,

XPS Determination of the Valence State of Copper in Cu/SiO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub> Catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 6921-6929

Fukushima K., Tabuani D., Camino, G. (2009). Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite. *Materials Science and Engineering: C*, 29 (4), 1433–1441 doi: 10.1016/j.msec.2008.11.005.

Gajria A.M., Dave V., Gross R.A., McCarthy S.P. (1996). Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate). *Polymer*, 37, 3. 437-444.

Ge, H., Yang F., Hao Y., Wu G., Shang H., & Dong L. (2013). Thermal, mechanical and rheological properties of plasticized poly(L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 127(4), 2832–2839. doi:10.1002/app.37620

Grasset F., Saito N., Li D., Park D., Sakaguchi I., Ohashi N., Haneda H., Roisnel T. (2003). Surface modification of zinc oxide nanoparticles by aminopropyltriethoxysilane *Journal of Alloys and Compounds* 360, 298–311.

Holland, B. J. & Hay J. N. (2001). The thermal degradation of poly(vinyl alcohol). *Polymer*, 42, 6775–6783. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00166-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00166-5)

Hong K. H. (2007). Preparation and Properties of Electrospun Poly(vinyl alcohol)/Silver Fiber Web as Wound Dressings. *Polymer Engineering and Science*. 47:43–49. DOI 10.1002/pen.20660

Ikada Y., Tsuji H. (2000). Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromolecular Rapid Communications* 21, 117–132.

Jazrawi B., Noroozi N., Ansari M., & Hatzikiriakos S. G. (2013). Processing aids for biodegradable polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 128 (6), 3592–3600 doi:10.1002/app.38562

Kister G., Cassanas G., Vert M. (1998). Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s. *Polymer*, 39, 2. 267-273.

Kolybaba M., Tabil L.G., Panigrahi S., Crerar W.J., Powell T., Wang B. (2003). Biodegradable polymers: Past, present and future. *The society for engineering in agricultural, food, and biological systems*.

Kumar N.B., Crasta V., Praveen B.M. (2014). Advancement in Microstructural, Optical, and Mechanical Properties of PVA (Mowiol 10-98) Doped by ZnO Nanoparticles. *Physics Research International*.

Lassaletta G., Fernandez A., Espinos J.P., Gonzalez-Elipe A.R. (1995). Spectroscopic Characterization of Quantum-Sized TiO<sub>2</sub> Supported on Silica: Influence of size and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Interface Composition. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 1482-1490

Leissa A.W. (1973). The free vibration of rectangular plates. *Journal of Sound and vibration*, 31 (3), 257-293. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0022-460X\(73\)80371-2](https://doi.org/10.1016/S0022-460X(73)80371-2)

Lim L-T., Auras R., & Rubino M. (2008). Processing technologies for poly (lactic acid). *Progress in Polymer Science* 33, 820–852. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004

Lipsa R., Tudorachi N., & Vasile C. (2008). Poly (vinyl alcohol)/Poly (lactic acid) blends biodegradable films doped with colloidal silver. *Revue Roumaine de Chimie*, 53 (5), 405–413.

Lizundia E., Ruiz-Rubio L., Vilasab J.L., Leonab L.M. (2016). Towards the development of eco-friendly disposable polymers: ZnO-initiated thermal and hydrolytic degradation in poly(L-lactide)/ZnO nanocomposites. *Royal Society of Chemistry advances*, 6, 15660. DOI: 10.1039/c5ra24604k

Ma S-R., Shi L-Y., Feng X., Yu W-J., Lu B. (2008). Graft modification of ZnO nanoparticles with silane coupling agent KH570 in mixed solvent. *J. Shanghai Univ (Engl Ed)*, 12(3): 278–282.

Marra A., Rollo G., Cimmino S., Silvestre C. (2017). Assessment on the Effects of ZnO and Coated ZnO Particles on iPP and PLA Properties for Application in Food Packaging. *Coatings*, 7, 29; doi:10.3390/coatings7020029

Martin-Concepción A.I., Yubero F., Espinos J.P., González-Elipe A.R., Tougaard S. (2003). X-ray photoelectron spectroscopy study of the first stages of ZnO growth and nanostructure dependence of the effects of polarization at ZnO/SiO<sub>2</sub> and ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 21, 1393. DOI: 10.1116/1.1564033

Monge M., Kahn M.L., Maisonnat, A., Chaudret B. (2003). Room-Temperature Organometallic Synthesis of Soluble and Crystalline ZnO Nanoparticles of Controlled Size and Shape. *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 5321 – 5324. DOI: 10.1002/anie.200351949

Murariu M., Doumbia A., Bonnau L., Dechief A. N., Paint Y Ferreira M., Campagne C., Devaux E., Dubois P. (2011). High-Performance Polylactide/ZnO Nanocomposites Designed for Films and Fibers with Special End-Use Properties. *Biomacromolecules*, 12, 1762–1771. DOI: 10.1021/bm2001445

Murariu M., Paint Y., Murariu O., Raquez J-M, Bonnaud L., Dubois P. (2015). Current progress in the production of PLA–ZnO nanocomposites: Beneficial effects of chain extender addition on key properties. *Journal of Applied Polymer Science*. DOI: 10.1002/APP.42480

Nabiyouni G., Barati A., Saadat M. (2011). Surface adsorption of polyethylene glycol and polyvinyl alcohol with variable molecular weights on zinc oxide nanoparticles. *Iranian Journal of Chemical Engineering*; 8(1), 21.

Nair L., Laurencin Cato T. (2007). Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science* 32 (2007) 762–798. Doi:101016/j.progpolymsci.2007.05.017

Nakamura, A., Iji, M. (2011). How hybridization with zinc oxide whiskers and carbon fibers affects the thermal diffusivity and mechanical properties of poly(L-lactic acid) nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 46(5), 1439–1445.

Nalbandi A. (2001). Kinetics of Thermal Degradation of Polylactic Acid Under N<sub>2</sub> Atmosphere. Iranian Polymer Journal, 10 (6), 371–376. Retrieved from <http://en.journals.sid.ir/ViewPaper.aspx?ID=17392>

Oh S.H., Kang S.G, Kim E.S. Cho S. H. (2003). Fabrication and characterization of hydrophilic poly(lactic-co- glycolic acid)/poly(vinyl alcohol) blend cell scaffolds by melt-molding particulate-leaching method. Biomaterials 24. 4011–4021. doi:10.1016/S0142-9612(03)00284-9

Ohira T., Yamamoto O., Iida Y., Nakagawa Z. (2008). Antibacterial activity of ZnO powder with crystallographic orientation. Journal of Material Science : Materials in Medicine. 19:1407–1412. DOI 10.1007/s10856-007-3246-8

Peng Z., & Kong L. X. (2007). A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites. Polymer Degradation and Stability, 92(6), 1061–1071 doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.012

Pluta M. (2006). Melt Compounding of Polylactide/Organoclay: Structure and Properties of Nanocomposites. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 44, 3392–3405. doi:10.1002/polb

Prasad V., Shaikha A.J., Kathe A.A., Bisoyib D.K., Verma A.K., Vigneshwarana N. (2010). Functional behaviour of paper coated with zinc oxide–soluble starch nanocomposites. Journal of Materials Processing Technology, 210, 1962–1967. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2010.07.009

Prosanov I.Yu., Matvienko A.A. (2010). Study of PVA Thermal Destruction by Means of IR and Raman Spectroscopy *Physics of the Solid State*, Vol. 52, No. 10, pp. 2203–2206.

Puiggali J., Ikada Y., Tsuji H., Cartiera L., Okiharaa T., Lotza B. (2000). The frustrated structure of poly(L-lactide). *Polymer* 41, 8921–8930. doi: 10.1016/S0032-3861(00)00235-4

Pyda M., Bopp R. C., & Wunderlich B. (2004). Heat capacity of poly (lactic acid). *Journal Chemistry Thermodynamics* 36, 731–742. doi:10.1016/j.jct.2004.05.003

Raquez J.M., Habibi Y., Murariu M., Dubois P. (2013). Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10), 1504-1542.

Ravishankar Rai V. and Jamuna Bai A. (2011). Nanoparticles and their potential application as antimicrobials. *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*.

Reddy C.S.K., Ghai R., Rashmi, V.C. Kalia. (2003). Poly hydroxyalkanoates: an overview. *Bioresource Technology* 87, 137–146.

Reddy K. M., Feris K, Bell J. (2007). Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic systems. *Applied physics letters* 90, 213902.

Ren G., Hu D., Cheng E.W.C., Vargas-Reus M. (2009). Characterization of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *International Journal of Antimicrobial Agents* 33 587–590.

Santos J.M.R.C.A., Guthrie J.T. (2005). Analysis of interactions in multicomponent polymeric systems: The key-role of inverse gas chromatography. *Materials Science and Engineering R* 50, 79–107.

Shuai X., He Y., Asakawa N., & Inoue Y. (2001). Miscibility and Phase Structure of Binary Blends of Poly (L-lactide) and Poly (vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 762–772. doi: 10.1021/ma011530y

Song J. H., Murphy R. J., Narayan R., Davies G.B.H. (2009). Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. *Philosophical transactions of the royal society B*, 364, 2127-2139. doi:10.1098/rstb.2008.0289

Stankovic A., Dimitrijevic., Uskokovic D. (2013). Influence of size scale and morphology on antibacterial properties of ZnO powders hydrothermally synthesized using different surface stabilizing agents. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 102) 21–28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.07.033>

Suyatma, N. E., Copinet A., Tighzer L., & Coma V. (2004). Mechanical and Barrier Properties of Biodegradable Films Made from Chitosan and Poly (Lactic Acid) Blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 12 (1), 1–6. doi:10.1023/B: JOOE.0000003121.12800.4e

Tabatabaei S. H., & Aji A. (2011). Crystal Structure and Orientation of Uniaxially and Biaxially Oriented PLA and PP Nanoclay Composite Films. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 4854–4863. Doi: 10.1002/app.35563

Taghvaei-ganjali, S., Malekzadeh, M., Farahani, M., Abbasian, A. (2011). Effect of Surface-Modified Zinc Oxide as Cure Activator on the Properties of a Rubber Compound Based on NR /SBR.

Tang, E., Cheng, G., Ma, X., Pang, X., & Zhao, Q. (2006). Surface modification of zinc oxide nanoparticle by PMAA and its dispersion in aqueous system. *Applied Surface Science*, 252(14), 5227–5232.

Tang X., Alavi S. (2012). Structure and Physical Properties of Starch/Poly Vinyl Alcohol/Laponite RD Nanocomposite Films. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60, 1954–1962. [dx.doi.org/10.1021/jf2024962](https://doi.org/10.1021/jf2024962)

Tankhiwale R., Bajpai S.K. (2012). Characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 90, 16–20. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2011.09.031

Taubner V., Shishoo R. (2000). Influence of Processing Parameters on the Degradation of Poly(L-lactide) During Extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 79, 2128–2135

Thaís M. C., de Carvalho R. A., Sobral P. J., Habitante A. M., & Solorza-Feria J. (2008). The effect of the degree of hydrolysis of the PVA and the plasticizer concentration on the color, opacity, and thermal and mechanical properties of films based on PVA and gelatin blends. *Journal of Food Engineering*, 87 (2), 191–199. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2007.11.026

Therias S., Larche J.F., Bussiere P-O., Gardette J.I., Murariu M., Dubois P. (2012). Photochemical Behavior of Poly(lactide)/ZnO Nanocomposite Films. *Biomacromolecules*, 13, 3283–3291 DOI: 10.1021/bm301071w

Thirumavalavan M., Huang K-I., Lee J-F. (2013). Colloids and Surfaces A: Synthesis and properties of nano ZnO using polysaccharides as chelating agents: Effects of various parameters on surface modification of polysaccharides Physicochemical and Engineering Aspects, 417, 154–160. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.11.001

Thomas, Grohens, Jyotishkumar (ed.). Characterization of polymer blends: miscibility, morphology and interfaces. John Wiley & Sons, 2014.

Thomas P.S., Stuart B.H. (1997). A Fourier transform Raman spectroscopy study of water sorption by poly(vinyl alcohol). Spectrochimica acta part A. 53, 2275 – 2278.

Tsuji H. (2005). Poly(lactide) stereocomplexes: formation, structure, properties, degradation, and applications. Macromolecular bioscience, 5 (7), 569–97. doi:10.1002/mabi.200500062

Tsuji H., & Muramatsu H. (2001). Blends of Aliphatic Polyesters IV. Morphology Swelling Behavior, and Surface and Bulk Properties of Blends from Hydrophobic Poly (L -lactide) and Hydrophilic Poly (vinyl alcohol), 1–4. Journal of Applied Polymer Science, 81, 2151–2160. Doi doi/10.1002/app.1651/abstract

Wang H., Sheng M., Zhai L., & Li Y. (2008). Study on hydrophilicity and degradability of polyvinyl alcohol/polylactic acid blend film. Journal of biomedical Engineering, 25 (1), 139-142. Retrieved from <http://europepmc.org/abstract/med/18435276>

Wang L., MA W., Gross R. A., McCarthy S. P. (1998). Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly (lactic acid) and poly(e-caprolactone). Polymer Degradation and stability, 59, 161-168.

Wu Souheng. (1971). Calculation of interfacial tension in polymer systems. *Journal of polymer science: polymer symposia*. 34, 1. 19-30.

Xiong G., Pal U., Serrano J.G., Ucer K.B., Williams R.T. 2006. Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective. *phys. stat. sol. (c)* 3, No. 10, 3577 – 3581.

Yamamoto O. (2001). Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. *International Journal of Inorganic Materials* 3, 643–646

Yamamoto O., Komatsu M., Sawai J., Nakagawa Z. (2004). Effect of lattice constant of zinc oxide on antibacterial characteristics. *Journal of materials science: materials in medicine*. 15, 847-851

Yeh J.-T., Yang M.-G., Wu C.-H., Wu X., & Wu C.-S. (2008). Study on the Crystallization Kinetic and Characterization of Poly (lactic acid) and Poly(vinyl alcohol) Blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47(12), 1289–1296. doi:10.1080/03602550802497958

Zhang B. and Han J. (2016). Preparation and UV-protective Property of PVAc/ZnO and PVAc/TiO<sub>2</sub> Microcapsules/poly(lactic acid) Nanocomposites. *Fibers and Polymers*, 17(11), 1849-1857. DOI 10.1007/s12221-016-6679-1

Zhang H., Hortal M., Jorda-Beneyto M., Rosa E., Lara-Lledo M., Lorente I. (2017). ZnO-PLA nanocomposite coated paper for antimicrobial packaging application. *LWT - Food Science and Technology* 78 250-257. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2016.12.024>

Zhang, L., Goh, S. H., & Lee, S. Y. (1998). Miscibility and crystallization behavior of poly(L-lactide)/poly(p-vinylphenol) blends. *Polymer*, 39 (20), 4841–4847. doi:10.1021/ma960615

Zhang, R., Xu, W., Jiang, F. (2012). Fabrication and characterization of dense Chitosan/polyvinyl-alcohol/poly-lactic-acid blend membranes. *Fibers and Polymers*, 13(5), 571–575. DOI:10.1007/s12221-012-0571-4

Zheng H., Zhao A., Liu Y., Zhao X., Xi K. (2012). Preparation of PLA/nano-ZnO composites. *Advanced Materials Research Vols. 476-478*, pp 1901-1904 doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.476-478.1901

Páginas de internet visitadas:

European Bioplastic: Visitada en Mayo 20 de 2017.  
Obtenida desde [www.europeanbioplastics.org/market](http://www.europeanbioplastics.org/market)

