VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Estudio de un polímero biodegradable alternativo al polietileno, mediante simulaciones moleculares

Study of a biodegradable polymer alternative to polyethylene using molecular simulations.

Moises Hernández Galván[1], Edith Nadir de Jesús González1 [2], Julio César Armas Perez[1]
[1] División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato, Loma del bosque 103, Lomas del Campestre, León Guanajuato.
[2] Investigadora Posdoctorante SECIHTI adscrita División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato, Loma del bosque 103, Lomas del Campestre, León Guanajuato.
nadir.gonzalez@ugto.mx, jc.armas@ugto.mx

Resumen

En este trabajo se evaluaron las propiedades termodinámicas, estructurales y mecánicas del polietileno (PE) y del ácido poliláctico (PLA) mediante simulaciones de dinámica molecular. A través de modelos de interacción simplificados, se analizó el comportamiento de la densidad en función de la temperatura, determinando una temperatura de transición vítrea (Tg) de 219 K para el PE y de 325.5 K para el PLA. La caracterización conformacional reflejó radios de giro de 1.15 nm para el PE y 5.8 nm para el PLA, acordes a sus respectivos pesos moleculares. Las pruebas de deformación uniaxial revelaron un comportamiento elástico y plástico bien definido para ambos sistemas, alcanzando el punto de fractura cerca del 200% de elongación. Estos resultados validan la precisión de las herramientas computacionales para predecir el comportamiento físico de materiales poliméricos.

Palabras clave: polietileno, ácido poliláctico, simulación molecular, plástico.

Introducción

La contaminación por plásticos es uno de los mayores problemas ambientales de la actualidad. Durante el 2020 se produjeron cerca de 430 millones de toneladas de plástico, 234 millones de toneladas más que en el año 2000 (Organisation for Economic Co-operation and Development [OECD], 2022). Del total producido a nivel mundial, cerca del 26% corresponde al Polietileno (PE), consolidandose como el plástico de mayor demanda en la industria de envases y empaques (MundoPlast, 2024).

Particularmente, México presenta un consumo de aproximadamente 7.1 millones de toneladas de plástico al año, en el que el PE es el que presenta mayor demanda en el sector de embalaje y empaquetado (Asociación Nacional de Industrias del Plástico [ANIPAC] & Asociación Nacional de la Industria Química [ANIQ], 2024).

El polietileno es un material polimérico versátil y químicamente estable que puede presentar una estructura molecular lineal o ramificada, manifestándose a nivel macroscópico en formas de alta, baja y ultrabaja densidad. Se caracteriza por una estructura semicristalina con un grado de cristalinidad del 40-60%, lo que le otorga un balance óptimo entre opacidad y resistencia mecánica. Presenta una resistencia a la tracción de 8 a 15 MPa y una notable flexibilidad, respaldada por una elongación a la rotura del 100% al 650% que le permite deformarse ampliamente sin fracturarse. Asimismo, su baja densidad (0.910–0.940 g/cm³) lo convierte en un material ligero y fácil de manipular, mientras que su punto de fusión entre 105 y 115 °C muy por encima de la temperatura ambiente y de los alimentos cocinados lo que favorece su uso en aplicaciones de envasado térmico (Figura 1a). Sin embargo, esta elevada estabilidad química y estructural que lo hace tan adecuado para diversas industrias representa un importante reto ambiental, ya que su tiempo de degradación natural puede alcanzar hasta los 500 años.

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Por otro lado, el ácido poliláctico (conocido como PLA) es un biopolímero derivado de recursos renovables como el maíz, la caña de azúcar y la remolacha, cuyo proceso de síntesis abarca desde la obtención del ácido láctico y su posterior polimerización en pellets hasta la fabricación de productos sostenibles (Figura 1b). Este material destaca por ser biodegradable y compostable, ofreciendo una alternativa efectiva para reducir la acumulación de residuos plásticos. Sus propiedades físicas y térmicas incluyen una densidad de 1.24 a 1.27 g/cm³ y un punto de fusión amplio de 105 a 180 °C. En el plano mecánico, exhibe una resistencia a la tracción de 8 a 15 MPa, una elongación a la rotura del 100 al 650% y un grado de cristalinidad del 40 al 60%, parámetros que le otorgan un desempeño adecuado para sustituir plásticos convencionales en aplicaciones cotidianas como envases o vasos desechables.

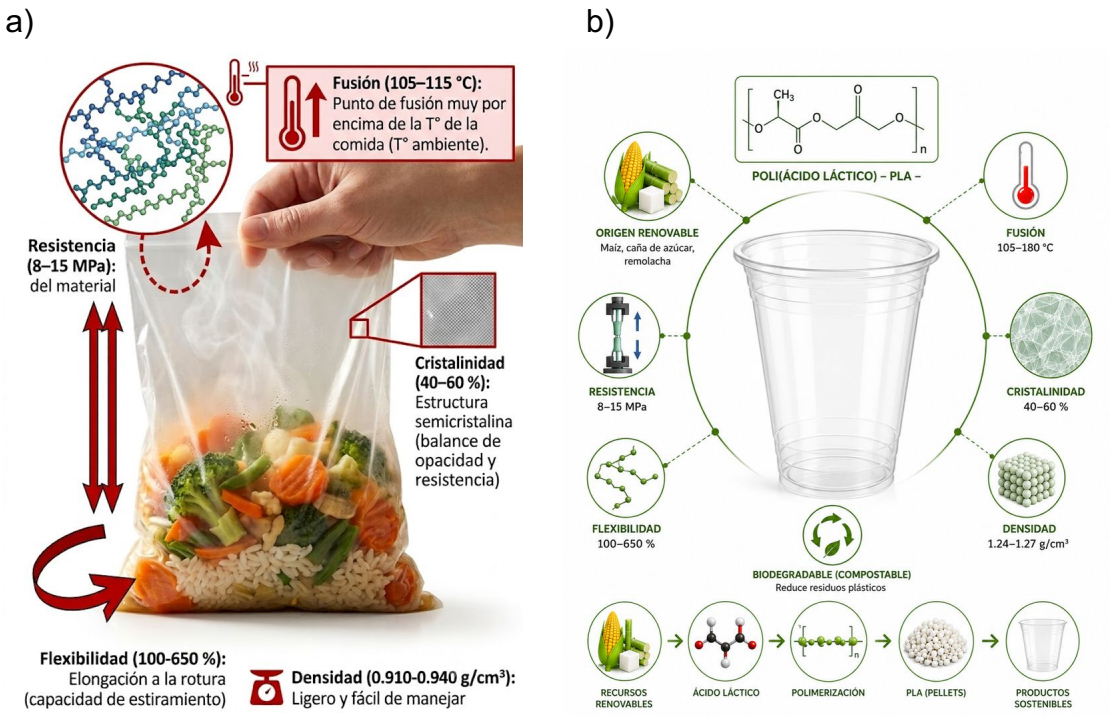


*Figura 1. Comparativa entre un plástico convencional y un biopolímero alternativo: **a)** Propiedades físicas, térmicas y mecánicas del polietileno en aplicaciones cotidianas de embalaje. **b)** Estructura, origen renovable, síntesis y propiedades sostenibles del ácido poliláctico (PLA) como sustituto biodegradable.*

Existen distintas formas de gestionar el PE tras su uso. La principal es el reciclaje mecánico, el cual contempla etapas de acopio, lavado, clasificación según el tipo de polímero (alta o baja densidad), molienda, fundido, extrusión y la obtención final del material, comúnmente en forma de *pellets*. Por otro lado, existen métodos químicos que consisten en degradar el polímero o fragmentarlo en moléculas más pequeñas; sin embargo, estas metodologías resultan más complejas y costosas para su aplicación a escala industrial (Al-Salem et al., 2009; Hopewell et al., 2009).

A pesar de los esfuerzos por incentivar estrategias de consumo responsable y reciclaje mecánico, la tasa de acopio y la gestión final de los residuos continúan siendo insuficientes para frenar la acumulación en la naturaleza. Del plástico generado a nivel mundial, únicamente el 9% se recicla, el 10% se incinera, el 52% se deposita en rellenos sanitarios y alrededor del 22% termina contaminando los ecosistemas (Bioenergy International, 2022). Esto desencadena graves problemáticas, como la alteración de cuerpos de agua y la proliferación de microplásticos, como se ilustra en la Figura 2.



Figura 2. Isla de plástico ubicada en el océano pacífico, una muestra de la contaminación del agua. Imagen tomada de El alarmante aumento de la «isla de plástico» o «isla de basura», por Fundación Aquae, 2021 (https://www.fundacionaquae.org/wiki/alarmante-aumento-de-la-isla-de-basura/)

Actualmente existen esfuerzos para abordar el problema del consumo y la contaminación por plásticos, algunos de los cuales consisten en el desarrollo de nuevos materiales capaces de degradarse más rápidamente y que presenten propiedades similares a las de los plásticos en cuestión. En este trabajo se explora el uso de herramientas de simulación molecular para el cálculo de algunas propiedades de interés del PE y de un material alternativo, un polímero de origen vegetal con menor tiempo de degradación, como lo es el ácido poliláctico (PLA).

Metodología

Se empleó la metodología de simulación computacional conocida como dinámica molecular (DM), la cual permite seguir la evolución temporal de un sistema compuesto por átomos o moléculas mediante la integración numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton para cada una de las partículas del sistema:

$$\mathrm{F} = m\mathrm{a} = -\boldsymbol{\nabla}\mathrm{U}(\mathbf{r})$$

Donde **F** representa la fuerza neta que actúa sobre un átomo o sitio de interacción, y **U** es el potencial interatómico que describe la energía potencial total del sistema. El potencial constituye un pilar fundamental en las simulaciones de DM, ya que la precisión de las propiedades calculadas depende directamente de la capacidad de esta función para representar el comportamiento físico real.

Dado que las ecuaciones de movimiento se resuelven para cada átomo, -también llamado sitio de interacción, el costo computacional aumenta considerablemente al estudiar sistemas moleculares de gran tamaño. Por esta razón, con frecuencia se recurre al desarrollo y uso de modelos de interacción simplificados (modelos de átomo unido y de grano grueso), que aproximan ciertos detalles estructurales para reducir el número de grados de libertad del sistema. En este trabajo, al analizar estructuras moleculares de gran escala, como el polietileno (PE) y el ácido poliláctico (PLA), se optó por emplear este tipo de aproximaciones (Hossain et al., 2010; Li et al., 2017)).

En el caso del PE, se simularon cadenas poliméricas de 731 g/mol, lo que equivale a 26 unidades repetitivas (monómeros de etileno). Como configuración inicial, se colocaron 125 cadenas en una caja de simulación cúbica de 8 nm por lado, con el fin de calcular la densidad del sistema a diferentes temperaturas. En el caso del PLA se emplearon cadenas poliméricas considerablemente más largas, con un peso molecular de 50,101.8 g/mol, equivalente a 695 monómeros de ácido láctico; se colocaron 27 cadenas en una caja cúbica de 40 nm de lado.

Primero, se llevó a cabo una minimización de energía del sistema, seguida por una simulación de 1 ns a número de moléculas, volumen y temperatura (500 K) constantes (NVT). Posteriormente, se ejecutó una simulación a número de moléculas, presión (1 bar) y temperatura (500 K) constantes (NPT) durante 30 ns. A

continuación, se realizó un enfriamiento paulatino del sistema, equilibrando durante 15 ns cada 50 K; las densidades a cada temperatura se calcularon empleando los últimos 5 ns de cada tramo de simulación. Se utilizó un radio de corte de 1.1 nm, un barostato de Berendsen y un termostato de Nosé-Hoover. El flujo de trabajo llevado a cabo se representa de manera esquemática en la Figura 3.



Figura 3. Representación esquemática del flujo de trabajo para realizar las simulaciones moleculares

Se calculó la temperatura de transición vítrea (Tg), que permite determinar la temperatura a la que el polímero pasa del estado vítreo (rígido y frágil) al estado gomoso (dúctil). En el caso de los polímeros, es posible calcular esta propiedad a partir del comportamiento de la densidad en función de la temperatura. En este tipo de materiales, la densidad presenta dos regímenes lineales distintos, uno a bajas temperaturas (régimen vítreo) y otro a altas temperaturas (fase gomosa). De esta manera, se determina el Tg como el punto de intersección de las dos rectas que ajustan ambos comportamientos.

Asimismo, se evaluó el radio de giro (R_g), una propiedad geométrica que describe la distribución espacial de la masa atómica alrededor de su centro de masas, permitiendo determinar el grado de empaquetamiento o replegamiento de las cadenas poliméricas. El R_g se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{M}\sum_{i=1}^{N} m_i |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm}|^2}$$

Donde M representa la masa total de la cadena, m_i es la masa de cada átomo o sitio de interacción, $\mathbf{r}_i$ denota la posición de cada átomo y $\mathbf{r}_{cm}$ es la posición del centro de masas del sistema.

Por otro lado, se realizaron simulaciones de deformación uniaxal a lo largo del eje *x* con la finalidad de obtener las curvas de tensión-deformación (*stress-strain*) tanto para el PE como para el PLA. En el caso del polietileno, los ensayos de tracción virtual se llevaron a cabo a 300 K, mientras que para el PLA se ejecutaron a 350 K; en ambos casos se aplicó una tasa de deformación de 1.0×10^{10} s^{-1}

Todas las simulaciones fueron desarrolladas utilizando los softwares de código abierto GROMACS (Abraham et al., 2015) y LAMMPS (Thompson et al., 2022). Se emplearon unidades de procesamiento gráfico (GPU) para acelerar el cálculo computacional, lo que permitió optimizar los tiempos de ejecución, reduciendo el tiempo de simulación de una semana en una CPU a tan solo horas mediante aceleración por GPU. Las simulaciones se llevaron a cabo en las instalaciones de la División de Ciencias e Ingenieras, Campus León, en el Laboratorio de Computo Avanzado (LabCA) con equipo de cómputo de alto rendimiento, como se

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

observa en Figura 4.



Figura 4. Infraestructura del Laboratorio de Cómputo Avanzado (LabCA), equipado con estaciones de trabajo DELL, procesadores Intel Core i9 y tarjetas gráficas NVIDIA GeForce RTX 4090 para el procesamiento de simulaciones de dinámica molecular con aceleración por GPU.

Resultados

Como se observa en la Figura 5, existe un cambio claro en la pendiente de la densidad en función de la temperatura para el PE y PLA. Como se mencionó anteriormente, el Tg se estimó a partir del punto de intersección entre los ajustes lineales realizados en los regímenes de alta y baja temperatura. Para el caso del PE la densidad varía desde 940 kg/m^3 a 100 K hasta 775 kg/m^3 a 500 K; se obtuvo un Tg de 219 K a partir de los siguientes ajustes lineales:

Este valor de Tg concuerda con los valores reportados en la literatura, que van de 200 K a 250 K (Llao et al., 2018) para estudios de dinámica molecular, mientras que el valor experimental ronda los 140-163 K.

Por su parte, el ácido poliláctico presenta densidades mayores que van de 1200 kg/m^3 a 100 K a 1098 kg/m3 a 500 K, con un Tg de 325.5 K, acorde con los valores reportados en trabajos de simulación molecular y experimentales. Los ajustes lineales obtenidos para este caso son:

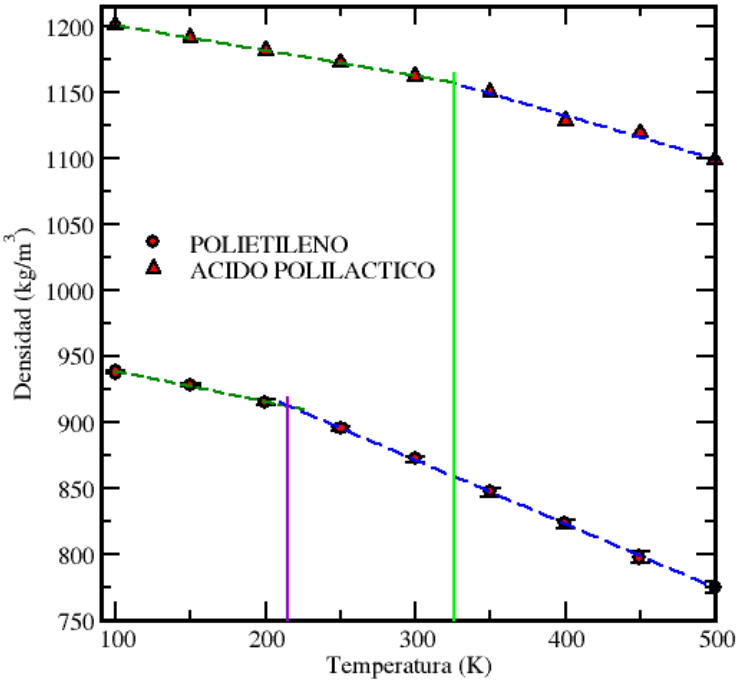


Figura 5. Densidad del polietileno y ácido polilláctico en función de la temperatura. La línea violeta indica la ubicación de la temperatura de transición vítrea para el PE, mientras la línea verde lo hace para el caso del PLA.

Se observa que, debido a su estructura distinta, el PLA presenta una temperatura de transición vítrea más alta que la del PE, lo que sugiere que se requiere más energía térmica para pasar de un estado vítreo a uno dúctil en el caso del PLA.

En cuanto a la conformación estructural de los polímeros, se obtuvo un radio de giro de 1.15 nm para el PEy y de 5.8 nm para el PLA. Sin embargo, en este caso no es posible establecer una comparación directa entre ambos polímeros, ya que era de esperarse un Rg sustancialmente mayor para el PLA debido a que la longitud del modelo simulado (50,101.8 g/mol, 695 monómeros) fue considerablemente superior a la de las cadenas de PE (731 g/mol, 26 monómeros).

Mediante las simulaciones de tensión-deformación es posible analizar el comportamiento mecánico de ambos sistemas. En la Figura 6. Se observa que ambos materiales presentan una fase elástica y una fase plástica, y que se produce una fractura en el material cuando se alcanza aproximadamente el 200% de elongación.

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

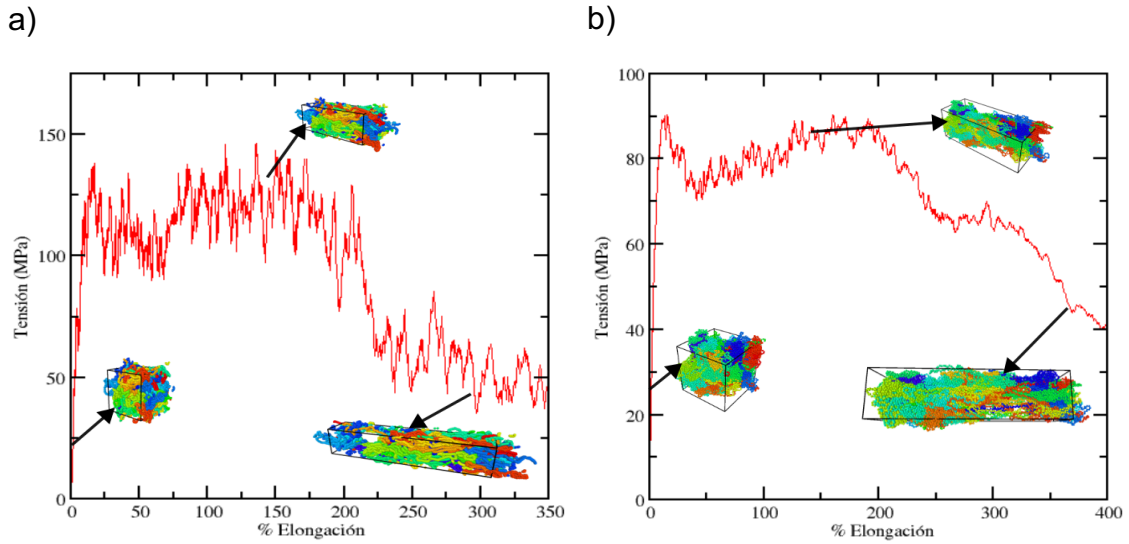


Figura 6. Curva de tensión-deformación para el a)polietileno y b)ácido poliláctico. La taza de deformación empleada fue de $1x10^{10}$ s^{-1}

Conclusiones

En este trabajo se empleó la metodología de dinámica molecular para estudiar y comparar las propiedades termodinámicas, estructurales y mecánicas del polietileno y del ácido poliláctico, lo que demostró la capacidad predictiva de los modelos de potencial simplificados para este tipo de sistemas macromoleculares. A partir de los valores de densidad en función de la temperatura, se determinó que el polietileno presenta una temperatura de transición vítrea (219 K) significativamente menor que la del PLA (Tg = 325.5 K), como consecuencia directa de la estructura de la cadena de este último. Cabe destacar que, a pesar de emplear representaciones simplificadas, se obtuvieron para el PLA valores de Tg muy cercanos al intervalo experimentalmente reportado (328 K – 338 K).

Por otro lado, la caracterización conformacional y mecánica permitió describir la distribución espacial de las cadenas mediante el radio de giro, acorde con el peso molecular simulado de cada polímero, así como identificar una respuesta elástica y plástica clara, con un punto de fractura cercano al 200% de elongación para ambos materiales. En conjunto, estos hallazgos confirman la aplicabilidad de las herramientas computacionales empleadas para predecir el comportamiento físico de polímeros sustentables.

Referencias

Al-Salem, S. M., Lettieri, P., & Baeyens, J. (2009). *Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review*. *Waste Management, 29*(10), 2625–2643. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.004

Abraham, M. J., Murtola, T., Schulz, R., Páll, S., Smith, J. C., Hess, B., & Lindahl, E. (2015). GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. SoftwareX, 1-2, 19–25. https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001

Asociación Nacional de Industrias del Plástico, & Asociación Nacional de la Industria Química. (2024). *Quinto informe del Acuerdo Nacional para la Nueva Economía del Plástico en México*. ANIPAC. https://anipac.org.mx/

Bioenergy International. (2022, 22 de febrero). *Plastic pollution rises as recycling and waste management fall short – OECD*. https://bioenergyinternational.com/plastic-pollution-rises-as-recycling-and-waste-management-fall-short-oecd/

Fundación Aquae. (2021, 19 de mayo). *El alarmante aumento de la «isla de plástico» o «isla de basura»*. https://www.fundacionaquae.org/wiki/alarmante-aumento-de-la-isla-de-basura/

Hopewell, J., Dvorak, R., & Kosior, E. (2009). *Plastics recycling: Challenges and opportunities*. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 364*(1526), 2115–2126. https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0311

Hossain, D., Tschopp, M. A., Ward, D., Bouvard, J.-L., Wang, P., & Horstemeyer, M. F. (2010). Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene. *Polymer*, *51*(25), 6071–6083. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.009

Li, X., Xiao, T., & Xiao, N. (2017). The application of nonlocal theory method in the coarse-grained molecular dynamics simulations of long-chain polylactic acid. *Acta Mechanica Solida Sinica*, *30*(6), 643–651. https://doi.org/10.1016/j.camss.2017.10.003

Liao, L., Huang, C., & Meng, C. (2018). Study on mechanical properties of polyethylene with chain branching in atomic scale by molecular dynamics simulation. *Molecular Simulation*, *44*(12), 1016–1024. https://doi.org/10.1080/08927022.2018.1471691

MundoPlast. (2024, 6 de noviembre). *La producción mundial de plásticos sigue creciendo*. https://mundoplast.com/produccion-mundial-plasticos-2024/

Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D., Shan, R., Stevens, M. J., Tranchida, J., Trott, C., & Plimpton, S. J. (2022). LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. Computer Physics Communications, 271, Artículo 108171. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171

Organisation for Economic Co-operation and Development. (2022, February 22). *Plastic pollution rises as recycling and waste management fall short*. https://www.oecd.org/en/about/news/press-releases/2022/02/plastic-pollution-rises-as-recycling-and-waste-management-fall-short.html