

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: CARLOS SERGIO TENA SALCIDO FIRMA



TITULO: Estudio de la Biodegradabilidad de Mezclas de LDPE/
Almidón Termoplástico.

ASESOR: Dr. Francisco J. Rodríguez González FIRMA:



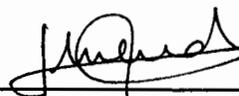
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 26 de Octubre de 2007



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA**

TESIS

**Estudio de la biodegradabilidad
de mezclas de LDPE/Almidón Termoplástico**

Presentada por:

I.B.Q. Carlos Sergio Tena Salcido

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN POLÍMEROS



CENTRO DE INFORMACIÓN

04 MAR 2008

RECIBIDO

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA
Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

TESIS

Estudio de la Biodegradabilidad de Mezclas de LDPE/Almidón Termoplástico

Presentada por:

CARLOS SERGIO TENA SALCIDO

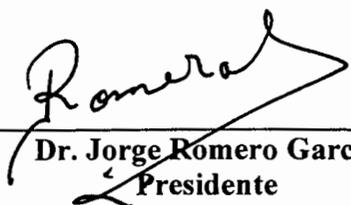
Para obtener el grado de:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesorado por:

DR. FRANCISCO J. RODRÍGUEZ GONZÁLEZ

SINODALES



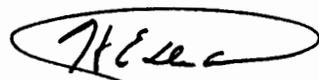
Dr. Jorge Romero García
Presidente



Dr. Roberto Benavides Cantu
Secretario



Dr. Mario H. Gutiérrez Villarreal
1er. Vocal



Dr. Hugo Eduardo de Alva Salazar
2do. Vocal



Dr. Juan Carlos Contreras Esquivel
3er. Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 26 de Octubre de 2007



CARLOS SERGIO TENA SALCIDO

Nombre y Firma

DEDICATORIA

A Dios por ser generoso conmigo al permitirme llegar a esta etapa de mi vida.

A mi esposa Olga Patricia y a mi hijo Carlos Sebastián por ser parte esencial en mi vida, mi apoyo y la fuente de mi inspiración y superación día con día.

A mis padres José Luis y Julieta quienes con sus esfuerzos, dedicación y ejemplo han llegado a forjar el hombre que soy hasta ahora.

A mis hermanos José Luis, Karina y Julieta por todo el cariño y los momentos felices que hemos compartido.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor y gran amigo el Dr. Francisco Rodríguez González por la confianza y el tiempo dedicado a mi formación y desarrollo como doctor.

Al centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por permitirme realizar mis estudios de doctorado en esta institución.

Al CONACYT por la beca otorgada No. 176076 para la realización de dichos estudios

A mis sinodales internos de CIQA, Dr. Jorge Romero García, Dr. Mario Gutiérrez Villareal, Dr. Roberto Benavides Cantú, así como a mis sinodales externos Dr. Juan Carlos Contreras Esquivel de la FCQ-UA de C y Dr. Hugo de Alva Salazar del Tecnológico de Ciudad Madero por el tiempo invertido y sus invaluable aportes en la revisión de este documento.

A la empresa Magna-Formex por permitirme haber realizado estudios de biodegradación en su planta de lodos activados.

A los técnicos del departamento de procesos de transformación Concepción González Cantú, Francisco Zendejo Rodríguez, Jesús Rodríguez Velásquez y Rodrigo Cedillo García por su ayuda generosa y sus aportes en conocimiento y manejo de equipos de transformación de plásticos.

De igual manera quisiera agradecer al personal de que labora en el edificio de instrumentación analítica en especial a los técnicos Blanca Huerta Martínez, Miriam Lozano Estrada, Josefina Zamora, Esmeralda Saucedo Salazar y Maria Luisa López Quintanilla por su disposición en la ayuda y manejo de equipos de caracterización de polímeros.

Al Ing. Mario Reyes Aguirre por su soporte y conocimientos de informática.

A mis amigos y compañeros en especial a Leonor Méndez y Hugo Martínez cuyo apoyo y amistad siempre ha sido invaluable.

A mi amigo y cuñado Gustavo Guzmán Moreno por su gran ayuda incondicional en la escritura de este trabajo.

A mis amigos y compañeros de mi generación Víctor Ovando, Tania Lara, Gustavo de Luna, Guillermo Soriano, Valeria González y Yolanda del Ángel con quienes compartí muy gratos momentos. Del mismo modo a mis amigos que fui conociendo durante el doctorado en especial a Flora y Fauna (Adriana) en quienes he visto y forjado una gran de amistad

Y por último y de manera muy significativa a mis suegros (Don Peter y Olga Juárez) y cuñados por su gran apoyo y cariño que siempre me han brindado desde que llegué a Saltillo.

Índice general

1. Resumen	11
2. Introducción	13
3. Revisión de la Literatura	16
3.1. Almidón y sus componentes	16
3.1.1. Generalidades	16
3.1.2. Gelificación y plastificación del almidón	17
3.1.3. Retrogradación	18
3.1.4. Influencia de los cambios estructurales sobre las propiedades del ATP	18
3.2. Mezclas de polímeros inmiscibles	20
3.2.1. Rompimiento de gota	20
3.2.2. Relación de viscosidades y composición	22
3.2.3. Fenómeno de coalescencia	24
3.2.4. Continuidad e inversión de fases	26
3.2.5. Mezclas de materiales compuestos a base de almidón granular	29
3.2.6. Mezclas con almidón gelificado (GS)	29
3.2.7. Mezclas con almidón termoplástico (ATP)	30
3.3. Degradabilidad de los materiales a base de almidón	31
3.3.1. Hidrólisis en medio ácido	31
3.3.2. Hidrólisis enzimática del almidón	32
3.3.3. Biodegradación bacteriana de almidón	35
3.4. Propiedades mecánicas de mezclas con almidón	37

Índice general	II
3.5. Conclusiones de la revisión de la literatura	37
4. Hipótesis	40
5. Objetivos	41
5.1. Objetivo General	41
5.2. Objetivos Específicos	41
6. Sección Experimental	42
6.1. Materiales	42
6.2. Preparación de las muestras	43
6.2.1. Preparación del ATP	43
6.2.2. Preparación de mezclas LDPE/ATP	43
6.3. Acondicionamiento de las muestras	44
6.4. Viscosidad aparente de corte de los componentes	45
6.5. Evaluación de la morfología de mezclas LDPE/ATP	45
6.5.1. Análisis morfológicos	45
6.5.2. Análisis de imagen	45
6.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	46
6.7. Análisis de difracción de Rayos X	47
6.8. Degradación hidrolítica	47
6.9. Hidrólisis enzimática	47
6.9.1. Análisis de los productos de degradación por azúcares reductores	48
6.9.2. Análisis de los productos de degradación por azúcares totales y glucosa	48
6.9.3. Cromatografía de filtración en gel	49
6.10. Biodegradación bacteriana	49
6.11. Propiedades mecánicas de los componentes	49
7. Resultados y Discusión	51
7.1. Influencia de los fenómenos de retrogradación y plastificación sobre las propiedades térmicas y mecánicas del almidón termoplástico	51
7.1.1. Absorción de agua	51

7.1.2.	Efecto de la plastificación	51
7.1.3.	Efecto de la retrogradación	53
7.1.4.	Competencia entre los fenómenos de retrogradación y plastificación	57
7.2.	Influencia de la morfología sobre la biodegradación de almidón termoplástico en mezclas LDPE/ATP	60
7.2.1.	Viscosidad aparente en corte (η_a)	60
7.2.2.	Efecto del contenido de ATP sobre la morfología de mezclas LDPE/ATP	60
7.2.3.	Influencia de la viscosidad del LDPE sobre la morfología	64
7.2.4.	Continuidad de ATP en mezclas LDPE/ATP	66
7.2.5.	Hidrólisis enzimática de mezclas LDPE/ATP	66
7.2.6.	Biodegradación bacteriana en lodos activados de mezclas LDPE/ATP	75
7.3.	Propiedades de tracción de mezclas LDPE/ATP	78
7.3.1.	Efecto de la morfología	78
7.3.2.	Influencia de la humedad relativa	79
7.3.3.	Efecto de la biodegradación bacteriana	81
8.	Conclusiones	83
	Referencias	86
	Anexo I. Evaluación del contenido de polietileno en mezclas LDPE/ATP	109
	Anexo II. Determinación de las dimensiones de las partículas elongadas de ATP	100
	Divulgación de los resultados de la Tesis Doctoral	107

Índice de figuras

3.1. Representación esquemática de las cadenas de almidón.	17
3.2. Representación esquemática de la gelificación del almidón.	18
3.3. Modos de deformación y rompimiento de gota a distintas relaciones de viscosidad.	21
3.4. Diámetro promedio en volumen vs la relación de viscosidades de mezclas PP/PC a 7 y 23 % en volumen de concentración de la fase dispersa.).	22
3.5. Representación esquemática de la teoría de percolación.	27
3.6. Eficiencia de la extracción de almidón en función del porcentaje en volumen de almidón a diferentes espesores de muestra.	27
3.7. Representación esquemática de la hidrólisis con HCl del almidón.	29
3.8. Conversión de glucosa a hidroximetil furanosa en presencia de un ácido fuerte.	32
3.9. Representación esquemática de la hidrólisis enzimática de almidón y sus productos.	34
3.10. Esquema de reacción de un azúcar reductor.	35
6.1. Configuración del extrusor doble husillo ZSK30 para la preparación de ATP.	43
6.2. Representación esquemática del sistema de extrusión en un solo paso usado para la preparación de mezclas LDPE/ATP.	44
7.1. Porcentaje de ganancia en peso en función del tiempo de acondicionamiento para ATP a diferentes HR.	52
7.2. Variaciones en la T_g de especímenes de ATP acondicionados a diferentes HR.	53

7.3. Termogramas de DSC de especímenes de ATP acondicionados a diferentes HR y distintos tiempos de acondicionamiento	54
7.4. Entalpías de fusión (ΔH_f) para especímenes de ATP expuestos a diferentes HR distintos tiempos de acondicionamiento.	55
7.5. Difractogramas de rayos X de ATP a 3, 6 y 9 días de acondicionamiento a diferentes HR.	56
7.6. Curvas esfuerzo-deformación de especímenes de ATP acondicionadas a diferentes HR y distintos tiempos.	58
7.7. Influencia de la HR sobre ϵ_b de ATP en función del tiempo de acondicionamiento.	59
7.8. Influencia de la HR sobre E de ATP en función del tiempo de acondicionamiento.	59
7.9. Mediciones de la η_a en función de $\dot{\gamma}$ para PE1, PE2 y ATP determinados por reometría capilar.	61
7.10. Influencia del contenido de almidón en la morfología de mezclas PE/ATP con fractura criogénica en dirección al flujo.	62
7.11. Efecto del contenido de almidón sobre el tamaño de partícula (volumen) de mezclas LDPE/TPS.	64
7.12. Influencia de la viscosidad del PE sobre la morfología de mezclas LDPE/ATP criogénicamente microtomadas.	65
7.13. Accesibilidad de los dominios de almidón de mezclas LDPE/ATP expuestas en solución de HCL 6N y 60°C durante 72 horas.	67
7.14. Cinética de degradación enzimática expresada como pérdida de peso de ATP y mezclas PE1/ATP en peso de ATP, y PE2/ATP función del tiempo de exposición con la enzima	68
7.15. Cinética de degradación enzimática, expresado como porcentaje en pérdida de peso con respecto a la concentración teórica de almidón susceptible a la extracción.	70
7.16. Porcentaje de azúcares reductores liberados con respecto a la cantidad máxima teórica de almidón en solución	72

7.17. Análisis de azúcares totales y glucosa del producto de la hidrólisis enzimática del almidón fraccionado por cromatografía.	74
7.18. Cinética de biodegradación bacteriana expresada como porcentaje en pérdida de peso.	76
7.19. Elongación al rompimiento relativo (ϵ/ϵ_0) y módulo de Young relativo (E/E_0) de mezclas PE1/ATP y PE2/ATP como una función de la concentración de ATP.	79
7.20. Elongación al rompimiento relativo (ϵ/ϵ_0) de mezclas PE1/ATP y PE2/ATP como una función de la concentración de ATP a 0 %, 50 % y 90 % HR.	80
7.21. Módulo de Young relativo (E/E_0) de mezclas PE1/ATP y PE2/ATP como una función de la concentración de ATP a 0 %, 50 % y 90 % HR.	80
7.22. Evolución de ϵ_b para LDPE y mezclas LDPE/ATP durante su biodegradación en lodos activados por 45 días.	81
8.1. Termogramas típicos de TGA para PE1, ATP, y mezclas PE1/ATP.	101
8.2. Representación esquemática de las formas de partículas que pueden ser evaluadas utilizando la relación $1/F - c/a$	103
8.3. Los valores de c/a son graficados contra el inverso del factor de forma (F) para determinar la relación para el cálculo del volumen de un elipsoide como una función de su forma.	104

Índice de tablas

3.1. Contenido de humedad y temperaturas de transición vítrea de almidones expuestos a diferentes humedades relativas	19
3.2. Propiedades mecánicas de PVOH/ATP en función Contenido de humedad.	19
7.1. Factor de forma y $D_{n,equiv}$ para mezclas PE1/ATP y PE2/ATP con distintos contenidos de ATP.	63
7.2. Velocidades de biodegradación para ATP y mezclas LDPE/ATP en función del tiempo de exposición con el lodo activado.	77
8.1. Cálculo de las dimensiones de las partículas alagadas como una función de F para una mezcla PE1/ATP con 32 % en peso de ATP.	106

Nomenclatura

Símbolo	Descripción
α	Probabilidad de coalescencia después de la colisión
$\dot{\gamma}$	Velocidad de corte
ε	Deformación
ε_0	Elongación al rompimiento relativo
ε_b	Elongación al rompimiento
$[\eta]$	Viscosidad intrínseca
η_a	Viscosidad en corte aparente
η_d	Viscosidad de la fase dispersa
η_i	Viscosidad de la fase i
η_m	Viscosidad de la matriz
π	Tensión interfacial
σ	Esfuerzo
ϕ_1	Concentración de inversión de fases para el componente 1
ϕ_2	Concentración de inversión de fases para el componente 2
ϕ_d	Fracción volumen de la fase dispersa
ϕ_i	Composición de la inversión de fases
ϕ_m	Fracción volumen de la matriz en el punto de percolación
ΔH_f	Entalpía de fusión
a	Eje de la elipse
b	Eje de la elipse

c	Eje mayor de la elipse
d	Diámetro de la partícula
d_{eq}	Diámetro de la partícula en equilibrio
$\frac{dn}{dt}$	Número de partículas en función del tiempo
d_v	Diámetro promedio en volumen
f	Función del número capilar de Taylor
n	Número de partículas
p	Relación de viscosidad
p_c	Umbral de percolación
p_r	Probabilidad de que la colisión una partícula resulte en una coalescencia
r_c	Radio crítico de la gota
r	Radio de la gota en el equilibrio
w_1	Peso de la muestra original sin acondicionar
w_2	Peso final de la muestra
z	Promedio de co-ordenación por dominio
A	Área de la partícula
Ca	Número capilar
Ca_{crit}	Número crítico capilar
D	Diámetro del capilar
$D_{n,equiv}$	Diámetro equivalente promedio en número
$D_{v,equiv}$	Diámetro equivalente promedio en volumen
E	Módulo de Young
E_0	Módulo de Young relativo
E_{DK}	Energía del rompimiento de la masa
F	Factor de forma
HR	Humedad relativa
K	Ganancia en peso de humedad
L	Longitud del capilar
N_T	Número total de colisiones por unidad de tiempo
P	Perímetro de la partícula

\bar{P}	Promedio en número de los dominios esféricos
Q_1	Fracción de los dominios esféricos
Q_{cr}	Concentración crítica en la cual ocurre la percolación
Q_s	Fracción de los dominios cilíndricos
R	Radio de la gota
R_o	Radio de la partícula deformada
T_g	Temperatura de transición vítrea

CAPÍTULO 1

Resumen

En este trabajo se plantea el estudio de materiales parcialmente biodegradables elaborados a partir de almidón. La preparación de los materiales se llevó a cabo en un extrusor doble husillo ZSK30 equipado con 9 zonas de barril en donde se procedió al mezclado del almidón termoplástico (ATP) con dos polietilenos con diferente índice de fluidez (0.25 y 25 g/10 min). De esta forma se obtuvieron mezclas LDPE/ATP con contenidos de ATP de 31 % a 62 % en peso. Con la finalidad de evaluar la influencia de la humedad relativa (HR), sobre las propiedades micro y macro estructurales del ATP se extruyeron cintas de ATP utilizando el extrusor doble husillo con 5 zonas de calentamiento.

De esta forma, se acondicionaron especímenes de cintas de ATP a 50 %, 75 % y 90 % de HR. La evaluación del efecto de la humedad relativa, se llevo a cabo a través de técnicas tales como la ganancia en peso, DSC y rayos X en donde se modificó la concentración de HR a distintos tiempos de acondicionamiento. A 6 días de exposición, se llega a la ganancia en peso al equilibrio. La T_g disminuyó a medida que transcurrió el tiempo de acondicionamiento, percibiéndose el mayor cambio después de 6 días de acondicionamiento, después de ese tiempo también se observó que el fenómeno de retrogradación fue más rápido. Con respecto a las propiedades de tracción del ATP, se comprobó que existe una competencia entre los fenómenos de plastificación y retrogradación. Las curvas de esfuerzo (σ)- deformación (ϵ) revelaron una disminución en el módulo de Young (E) a tiempos cortos de acondicionamiento y HR por encima del 50 %. De manera contraria, a tiempos prolongados de acondicionamiento y HR por debajo de 50 %, se observó un

comportamiento frágil con incrementos en el módulo de Young debido a la formación de cristales inducidos por el fenómeno de retrogradación.

Con el afán de conocer la viscosidad de los componentes de las mezclas LDPE/ATP se realizaron pruebas de reometría capilar. Una vez conocida la relación de viscosidades de la fase dispersa y continua de las mezclas, se procedió a la evaluación de la morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), en donde se estudió el efecto de la concentración de ATP y la viscosidad del LDPE en las mezclas. Las mezclas PE1/LDPE favorecen la presencia de morfologías fibrilares. Al incrementar la concentración de ATP las partículas pequeñas coalescen dando lugar a partículas más grandes y fáciles de deformar. Por otra parte, las mezclas PE2/LDPE propician el desarrollo de morfologías esféricas, y el efecto de la coalescencia se observa por medio de la disminución del número de partículas pequeñas mientras que las partículas grandes aparentemente coalescen menos y solo percolan. La morfología de los materiales juega un papel determinante en la conductividad de las partículas de ATP inmersas en la matriz de LDPE. La degradación en un medio agresivo como el HCl 6N nos da una idea de forma rápida y relativamente sencilla de la cantidad de partículas de ATP que se encuentran interconectadas y susceptibles al ataque bacteriano. La degradación enzimática nos da una información más real de lo que podemos esperar por la degradación bacteriana. Sin embargo, es difícil establecer una correlación de estas dos técnicas con la biodegradación bacteriana debido al depósito acumulativo de biomasa a través de poros vacíos dejados por la pérdida de ATP. Esta diferencia es más pronunciada para las dos tipos de mezclas que contienen $\approx 30\%$ de ATP.

A su vez, la biodegradación bacteriana puede afectar las propiedades mecánicas de las mezclas LDPE/ATP. La elongación al rompimiento (ϵ_b) y E disminuyen significativamente durante los primeros 21 días. Sin embargo, las mezclas que contienen 32% de ATP se mantienen dúctiles después de 45 días de biodegradación. Al igual que el ATP, las mezclas LDPE muestran susceptibilidad a la HR. No obstante, la ductilidad de estas mezclas puede conservar hasta cerca de un 50% de la ductilidad del LDPE puro en mezclas con concentraciones mayores de 50% de ATP.

CAPÍTULO 2

Introducción

La contaminación debido al manejo inadecuado de grandes cantidades de plásticos derivados del petróleo en el medio ambiente ha conducido a aumentar el interés por desarrollar materiales a base de polímeros naturales, biodegradables y de fuentes renovables. Es así como se han llevado a cabo diversos estudios sobre el almidón, debido a que es abundante, biodegradable y de bajo costo. El almidón en su forma nativa esta compuesta de gránulos [Zobel, 1988]. Durante la extrusión, los gránulos de almidón son expuestos a altas temperaturas y esfuerzos de corte experimentando cambios en la estructura tales como gelificación y degradación [Gómez y Aguilera, 1984]. Una vez que se ha llevado a cabo la ruptura de los gránulos del almidón, se tiene como resultado la gelificación del almidón, el cual se puede mezclar con un buen plastificante como la glicerina [Arvanitoyannis y Biliaderis, 1997; Forssell y col., 1997; Lourdin y col., 1997a; Lourdin y col., 1997b; Van Soest y col., 1996a; Van Soest y col., 1996b] para reducir la temperatura de fusión y mejorar su procesabilidad. Al material obtenido de esta manera se le conoce como almidón termoplástico (ATP). Sin embargo, además de la glicerina, se han elaborado otros plastificantes en el ATP tales como azúcares [Arvanitoyannis y Biliaderis, 1997; Kalichevsky y col., 1993] y otros compuestos orgánicos [Lourdin y col., 1997a; Lourdin y col., 1997b]. En la mayoría de la literatura, los polioles son frecuentemente los más utilizados.

Desde el punto de vista estructural, el ATP es un material complejo que presenta varios niveles de organización y cuando es sometido a condiciones de humedad presentan cam-

bios en su estructura debido a fenómenos tales como plastificación y reordenamiento de sus cadenas (retrogradación) [Van Soest, 1997; Farhat y col., 2000]. En donde las unidades de glucosas pueden formar interacciones por puentes de hidrógeno con el agua, de esta forma las moléculas de agua pueden insertarse en las cadenas de almidón y actuar como plastificantes [Zeleznač y Hoseney, 1987]. El ATP plastificado por el agua puede tener la tendencia a retrogradar después de almacenarlos por tiempo prolongados [Biliaderis, 1992]. La reorganización de las cadenas de almidón puede provocar el aumento en el orden cristalino y un aumento en la rigidez del material [Fredriksson y col., 1998]. Esto trae como consecuencia que sus propiedades mecánicas se vean disminuidas. Una forma de solventar tales desventajas es mezclar el ATP con polímeros sintéticos como el polietileno para producir parcial o completamente materiales biodegradables cuyas propiedades se parezcan a la de los plásticos comerciales [Favis y col., 1999; Rodríguez-González y col., 2003a; Rodríguez-González y col., 2003b]. Las propiedades de estos materiales dependen del contenido de almidón, la adhesión interfacial con la matriz polimérica, la morfología y la naturaleza de los dominios de almidón [Arends, 1992].

En el caso de las mezclas poliméricas se tienen identificadas tres tipos de morfologías: dispersa, estratificada (laminar, sandwich) y co-continuas (interpenetradas) [Utracki, 1989]. El mecanismo para el desarrollo de la morfología incluye, principalmente, el rompimiento de las partículas dispersas y su eventual coalescencia. Es posible obtener morfologías altamente continuas a través del incremento en el contenido de almidón y la deformación orientada de las partículas [Rodríguez-González y col., 2003b]. Las morfologías con dominios de partículas altamente continuas y/o co-continuas en mezclas parcialmente biodegradables son esenciales para asegurar una accesibilidad enzimática sobre la fase biodegradable de almidón.

Con respecto al estudio de la biodegradabilidad de mezclas de almidón con polímeros sintéticos, se ha demostrado que sólo la fracción de almidón es biodegradable y el porcentaje de biodegradación está directamente relacionado con la concentración de almidón [Chandra y Rustgi, 1997; Bikiaris y col., 1997b; Bikiaris y col., 1998; Prinos y col., 1998]. Es decir, a concentraciones por debajo del 30 % en peso de almidón, solo la su-

perficie esta expuesta al ataque biológico y la conectividad de la fracción de almidón es muy baja [Peanasky y col., 1991]. Sin embargo, la conectividad de la fase menor de ATP se puede mejorar por la presencia de partículas alargadas como lo han demostrado los trabajos de Rodríguez-González y col. (2003a). Lo cual podría contribuir en valores más altos de biodegradación.

Por todo lo anterior, es necesario resaltar que con respecto al estudio de la biodegradabilidad de mezclas LDPE/ATP existe muy pocos trabajos. También existe muy poca información acerca de una posible relación entre la morfología y la biodegradación de mezclas PE/ATP, lo cual representa una desventaja en cuanto a una mejor comprensión de los fenómenos que se ven involucrados en estos sistemas. Lo anterior sugiere que tales estudios deberían llevarse a cabo con el fin de tener un conocimiento más a detalle de este tipo de materiales y sistemas. Por lo que el objetivo de este trabajo se centra en evaluar la influencia de la morfología sobre la biodegradabilidad de mezclas LDPE/ATP, tomando en consideración los efectos del contenido de almidón, viscosidad del polietileno, condiciones de procesado, entre otros. Además, un estudio de la influencia de la HR sobre las propiedades térmicas y mecánicas del ATP, es llevado a cabo para evaluar el desarrollo de los cambios estructurales que ocurren en el ATP debido a los fenómenos de plastificación y retrogradación.

CAPÍTULO 3

Revisión de la Literatura

3.1. ALMIDÓN Y SUS COMPONENTES

3.1.1. Generalidades

El almidón es un carbohidrato que se encuentra almacenado en las plantas como reserva de energía. Se encuentra en forma de gránulos en raíces, tubérculos, tallos, semillas y frutos. Los gránulos de almidón tienen una gran variedad de formas, por ejemplo: esferas, elipsoides, polígonos, láminas y formas tubulares irregulares, de las cuales el tamaño de partícula oscila entre 0.5 a 175 μm [Zobel, 1988]. El almidón es un polisacárido compuesto de una fracción lineal llamada amilosa y su contraparte ramificada denominada amilopectina (Figura 3.1). La glucosa es la unidad repetitiva polimérica en ambas moléculas. Las moléculas lineales de amilosa contienen enlaces α -(1 \rightarrow 4) y tiene un peso molecular promedio determinado por GPC utilizando como solvente el DMSO (dimetil sulfóxido) que varía desde 150 000 a 400 000 g/mol (900 a 2500 unidades de glucosa) dependiendo de la fuente botánica del almidón [Cornell y col., 1999]. Mientras que la amilopectina cuya estructura ramificada está formada por enlaces α -(1 \rightarrow 4) y α -(1 \rightarrow 6) posee un peso molecular mayor de 10 a 14 millones [Cornell y col., 2002]. El contenido de amilosa en la mayor parte de los almidones es de 20 a 30 % en peso [Morrison y col., 1984]. Sin embargo, en ciertas plantas mutantes, comúnmente llamadas cerosas, el almidón puede tener un contenido menor de amilosa, o carecer completamente de ella [Jane y col., 1999; Morrison y col., 1984; Banks y col., 1970; Geárdard y col., 2002; Vasanthan y Bhatta, 1996]. Las propiedades del almidón dependen de la relación amilosa-amilopectina y sus

características estructurales.

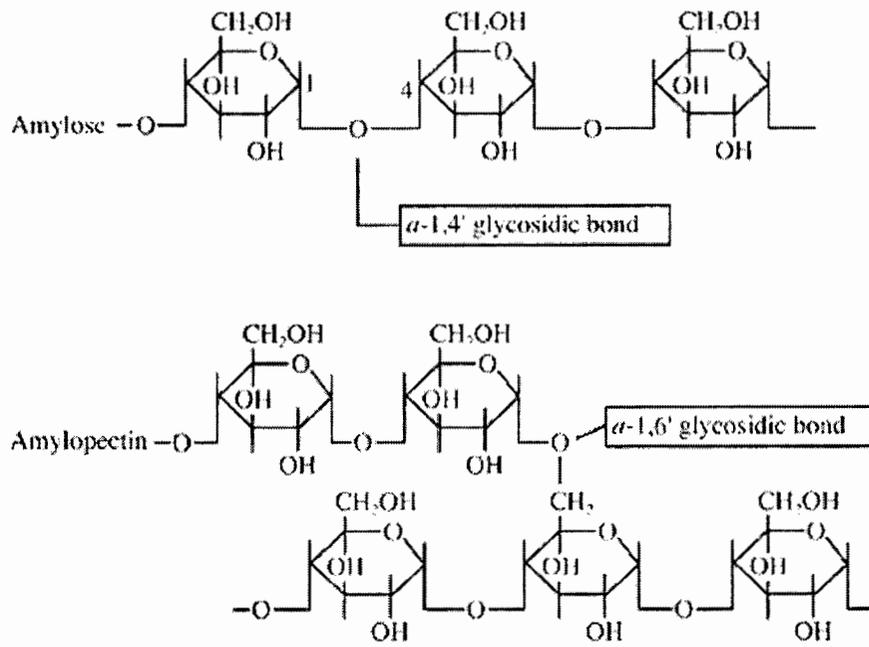


FIGURA 3.1: Representación esquemática de las cadenas de almidón: cadenas de amilosa (arriba) y amilopectina (abajo) [Zobel, 1988].

3.1.2. Gelificación y plastificación del almidón

El procesado y las propiedades físicas dependen de la magnitud de los cambios estructurales del almidón. Durante la extrusión, los gránulos de almidón son expuestos a altas temperaturas y esfuerzos de corte, experimentando cambios en la estructura tales como gelificación y degradación [Gómez y Aguilera, 1984] (Figura 3.2). Una vez que se ha llevado a cabo la ruptura de los gránulos del almidón, se tiene como resultado la gelificación del almidón, el cual se puede mezclar con un buen plastificante como la glicerina para reducir la temperatura de fusión y mejorar su procesabilidad. Al material obtenido de esta forma se le conoce como almidón termoplástico (ATP). El agua es un buen plastificante para el almidón termoplástico, pero el uso de esta causa una alta dependencia en las propiedades finales en condiciones ambientales de humedad.

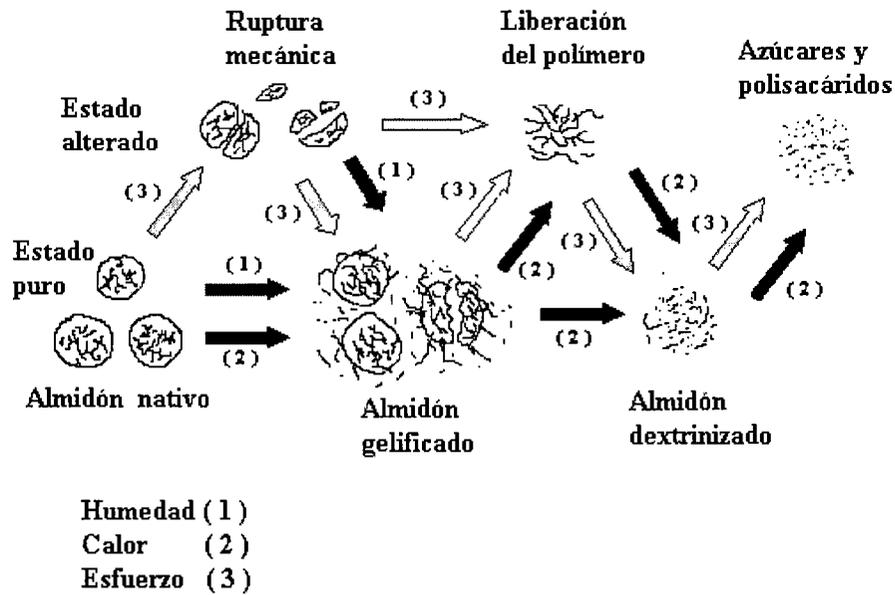


FIGURA 3.2: Representación esquemática de la gelificación del almidón [Gómez y Aguilera, 1984].

3.1.3. Retrogradación

Los almidones gelificados son estructuras termodinámicamente inestables, ya que al cambiar a una temperatura menor, puede permitir el reordenamiento de las cadenas del almidón, provocando así formación de agregados cristalinos [Biliaderis, 1992]. Este proceso es conocido como retrogradación. La retrogradación de la amilosa es un proceso rápido, mientras que en el caso de la amilopectina este proceso puede tener una duración de varios días o semanas debido su alto grado de ramificación [Fredriksson y col., 2000]. La retrogradación puede considerarse un problema ya que provoca cambios en la estructura del almidón en función del tiempo.

3.1.4. Influencia de los cambios estructurales sobre las propiedades del ATP

Algunas técnicas tales como DSC, DMTA, difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear (NMR) han sido utilizadas para evaluar los cambios estructurales [Della Valle y Burleon, 1998; Lourdin y col., 1997a; Van Soest, 1997]. La plastificación del almidón ha sido comúnmente estudiada a través de la disminución de la T_g (Tabla 3.1). Es importante

observar que la T_g disminuye hasta casi diez veces de su valor cuando se expone el almidón de 20 % a 90 % HR. Por otro lado, diversos autores han estudiado la influencia del contenido de humedad o plastificantes como la glicerina sobre las propiedades mecánicas del ATP [Loomis y col., 1993; Kirby y col., 1993; Shogren, 1993; Stephan y col., 1998; Van Soest y col., 1996b; Van Soest, 1997]. Dichos autores han reportado que la humedad muestra un efecto plastificante sobre el almidón como se indica en las Tablas 3.1 y 3.2.

TABLA 3.1: *Contenido de humedad y temperaturas de transición vítrea de almidones expuestos a diferentes humedades relativas [Shogren, 1993].*

Humedad Relativa (%)	Contenido de agua (%)	T_g (°C)
10	4	ND
20	7	140
50	11	95
80	18	53
90	24	18

De acuerdo con la tabla 3.2, si aumenta el contenido de agua en mezclas de PVOH/almidón, se observa una disminución importante del módulo de Young, aunado a un aumento en la elongación a la ruptura. El análisis de las curvas de esfuerzo (σ) - deformación (ϵ) muestra un material que presenta una transición de frágil (<7.4 %) a dúctil y tenaz (8.5 - 9.5 %) en función del contenido de humedad. A contenidos de agua mayores a 11.6 %, el material se considera aún como dúctil, pero progresivamente pierde la tenacidad.

TABLA 3.2: *Propiedades mecánicas de PVOH/ATP en función del Contenido de humedad [Loomis y col., 1993].*

%H₂O	6.6	7.4	8.5	9.5	11.6	21.0
Módulo de Young (MPa)	2900	2500	1600	1300	350	29
Elongación Young (MPa)	2	7	100	130	130	130

3.2. MEZCLAS DE POLÍMEROS INMISCIBLES

3.2.1. Rompimiento de gota

Las teorías de rompimiento de gota inicialmente fueron enfocadas a los fluidos newtonianos. Taylor (1932, 1934) en sus trabajos clásicos, observó que el rompimiento o deformación de una gota puede ocurrir bajo ciertas condiciones de velocidad de corte y ciertos tamaños de gota. Él expresó el grado de deformación de dichas gotas, deformadas a bajos esfuerzos mediante un flujo de corte uniforme estable, a partir del número capilar (Ca),

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\pi} \quad (3.1)$$

Y la relación de viscosidad (p):

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (3.2)$$

Donde η_d y η_m son la viscosidad de la fase dispersa y la matriz, respectivamente; $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte; R es el radio de la gota; y π es la tensión interfacial. Las condiciones críticas para el rompimiento de la gota están dadas por el número crítico capilar (Ca_{crit}). Si Ca es mayor que el Ca_{crit} , la gota puede entonces deformarse y romperse. Taylor derivó una simple expresión para calcular el Ca_{crit} de un sistema newtoniano bajo un flujo de corte simple:

$$Ca_{crit} = \left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{16p + 16}{19p + 16}\right) \quad (3.3)$$

Rumscheidt y Manson (1961) propusieron dos modelos básicos para un flujo de corte simple basado en la relación de viscosidades (Figura 3.3). A $p < 0.1$ las gotas alcanzan una forma elipsoidal seguidas por pequeñas gotas que se separan en los extremos. A $0.1 < p < 2$, las gotas se rompen para formar dos más pequeñas. A $p > 4$ no existe rompimiento y las gotas solo sufren deformación.

La morfología final de mezclas poliméricas inmiscibles han sido evaluadas como una función de su relación de viscosidades [Wu, 1987; Favis y Chalifoux, 1987; Eveaert y col., 1999]. Basado en sus resultados experimentales, Wu (1987) formuló una ecuación para el

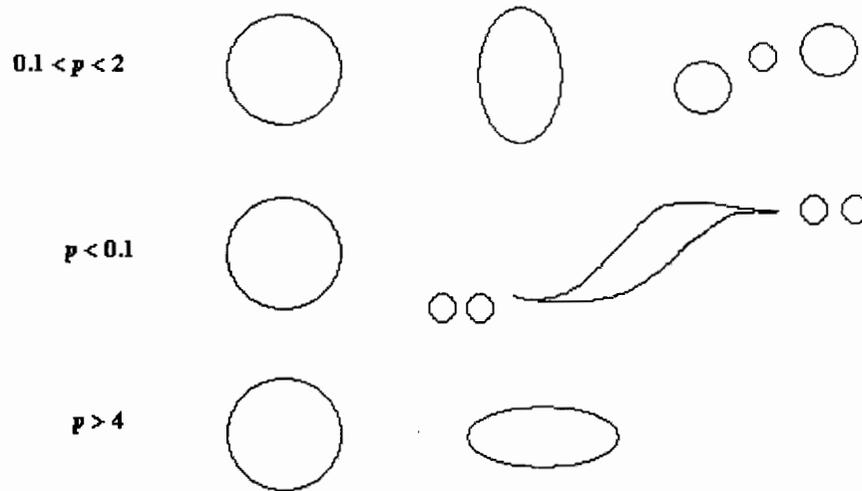


FIGURA 3.3: Modos de deformación y rompimiento de gota a distintas relaciones de viscosidad (p). Intervalos propuestos por [Rumscheidt y Mason, 1961].

cálculo del diámetro final de una partícula (d).

$$d = \frac{4 \pi p^{\pm 0.84}}{\dot{\gamma} \eta_m} \quad (3.4)$$

Donde el signo (+) del exponente aplica a $p > 1$ y el signo (–) a $p < 1$. Taylor trabajó con una gota suspendida en un fluido, mientras que en el trabajo de Wu, todas las mezclas contenían 15 % en peso de la fase dispersa. Favis y Chalifoux (1987) estudiaron el efecto de la relación de viscosidades en la morfología de mezclas de polipropileno (PP)/policarbonato (PC). Una viscosidad a 100 s^{-1} fue utilizada para el cálculo de la relación de viscosidades. La relación de viscosidades de estas mezclas contenía 7 y 23 % en volumen de PC, en la matriz de PP ($p > 1$), y PP en la matriz de PC ($p < 1$), las cuales fueron graficadas contra el diámetro en promedio en volumen (d_v) de la fase menor, respectivamente, (Figura 3.4).

Ellos encontraron que con ligeros aumentos en la relación de viscosidades se obtenían incrementos considerables en el diámetro de las partículas, demostrando con ello el efecto de la coalescencia a altas composiciones en la morfología de mezclas poliméricas inmiscibles.

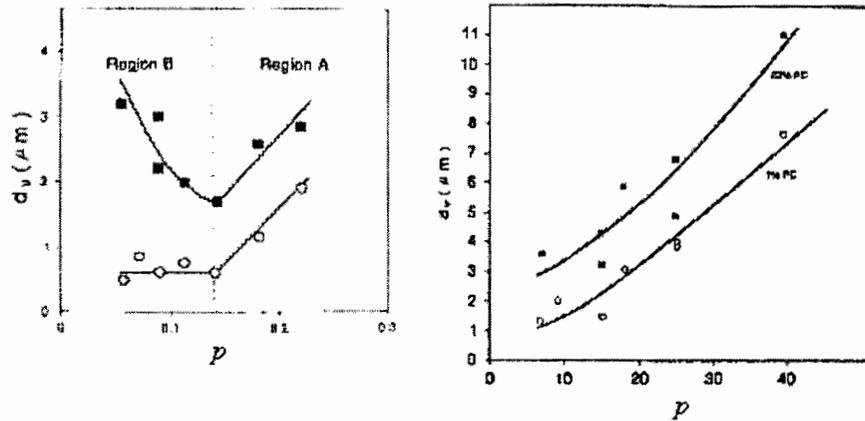


FIGURA 3.4: Diámetro promedio en volumen vs la relación de viscosidades de mezclas PP/PC a 7 y 23 % en volumen de concentración de la fase dispersa. Izquierda: $p < 1$, PP disperso en PC; derecha: $p > 1$, PC disperso en PP [Favis y Chalifoux, 1987].

3.2.2. Relación de viscosidades y composición

En 1975, Avgeropoulos y col., estudiaron la influencia de la relación de torque y la composición en la fase continua de mezclas EPDM/polibutadieno. Ellos encontraron que existe una competencia entre los efectos de la composición y los parámetros reológicos. A medida que la relación de torque alcanza la unidad, la región de conversión está compuesta por muestras con fases co-continuas. Paul y Barlow (1980) formularon un modelo basado en las observaciones hechas por Avgeropoulos indicando que la condición para la inversión de fases puede expresarse como:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\phi_1}{\phi_2} \tag{3.5}$$

Donde, ϕ_i es la composición de la inversión de fases y η_i es la viscosidad de la fase i .

Meltelkin y Blekht (1984) propusieron una expresión para la predicción de la fase continua, la cual se basa en la Teoría de Tomokita (1935) de inestabilidad capilar. La concentración de inversión de fases para el componente 1 puede ser calculada como:

$$\phi_1 = \left[1 + \frac{\eta_1}{\eta_2} F \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} \right) \right]^{-1} \tag{3.6}$$

Donde F es una función de la relación de viscosidades.

$$F\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right) = \left[1 + 2.25 \log\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right) + 1.81 \left(\log\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)\right)^2\right] \quad (3.7)$$

Utracki (1989) encontró una buena correlación entre la ecuación (3.5) y la ecuación (3.6). Por consecuencia, en su trabajo propuso una ecuación basada en un modelo de emulsión (1991).

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \left[\frac{\phi_m - \phi_2}{\phi_m - \phi_1}\right]^{[\eta] \phi_m} \quad (3.8)$$

Donde, ϕ_m se refiere a la fracción volumen de la matriz en el punto de percolación, y $[\eta]$ se refiere a la viscosidad intrínseca. Es importante mencionar que las dos últimas ecuaciones predicen que el componente menos viscoso tiende a encapsular a la fase más viscosa.

Jordhamo y col. (1986) reportaron que la región de la fase continua de polibutadieno / poliestereno (PB/PS) obedecía a la ecuación reologica de viscosidad/fracción volumen:

$$\frac{\eta_1 \phi_2}{\eta_2 \phi_1} \begin{cases} > 1 & \text{fase 2 continua} \\ = 1 & \text{continuidad en ambas fases} \\ < 1 & \text{fase 1 continua} \end{cases} \quad (3.9)$$

Miles y Zurek (1988) examinaron la co-continuidad de una mezcla de tres sistemas (PS/PB, PS/PMMA y PMMA/EPR) con la ecuación anteriormente mencionada encontrando una buena congruencia con sus resultados experimentales. En años recientes, Willems y col., (1999) desarrollaron una relación semi-empírica basada en requerimientos geométricos para la formación de estructura co-continuas:

$$\frac{1}{\phi_d} = 1.38 + 0.0213 \left(\frac{\eta_m \dot{\gamma} R_o}{\pi}\right)^{4.2} \quad (3.10)$$

Donde ϕ_d es la fracción volumen de la fase dispersa, η_m es la viscosidad de la matriz, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte, π es la tensión interfacial y R_o es el radio de la partícula deformada. A partir de esta relación se conocen los límites inferior y superior de la fracción volumen dentro del cual puede existir una estructura co-continua. Una desventaja de este modelo

es que no puede utilizarse de forma predecible debido a que el radio de la partícula tiene que determinarse primero de forma experimental.

3.2.3. Fenómeno de coalescencia

La coalescencia partícula-partícula es un fenómeno probabilístico relacionado con la composición. La coalescencia de mezclas de fluidos newtonianos ha sido estudiada por varios investigadores [Coulaloglou y Tavlarides, 1997; Chen y col., 1984; Jeelani y Heartland, 1991; Uttandaraman y Macosko, 1996]. Chen y col. (1984) encontraron que la coalescencia inducida de dos fluidos newtonianos es dependiente de la viscosidad de la matriz, el tamaño de partícula de las gotas dispersas y la relación de densidades entre la matriz y las partículas de la fase dispersa. El mecanismo dinámico para la coalescencia de dos fluidos newtonianos puede ser dividido en tres etapas: el acercamiento de dos gotas; el drenaje de la película de la fase continua entre dos gotas; y la ruptura del resto de la fase continua, usualmente por la creación de un "hueco" en la parte más delgada de la sección interfacial.

Numerosos estudios han dejado claro que la remoción de la fase continua en sistemas newtonianos es la que mayor tiempo consume [Liem y Woods, 1974; Viyaran y Ponter, 1974; Viyaran y Ponter, 1975]. La hidrodinámica de este proceso esta gobernada por la deformabilidad de las partículas de la fase dispersa y la movilidad de las interfaces. La deformabilidad de las partículas dispersas puede variar de gotas completamente deformables a partículas rígidas. En el caso de las mezclas inmiscibles poliméricas, la movilidad interfacial de un polímero altamente viscoso es considerado como una fase inmóvil relativa [Van Gisbersen y Meijer, 1991]. Sin embargo, Elmendorp y Van der Vegt (1986) encontraron, experimentalmente, que los polímeros tenían probablemente alta coalescencia durante el mezclado y que también estos polímeros poseían interfases completamente móviles.

Se han desarrollado diversas teorías para interpretar el fenómeno de coalescencia; Tokita (1977) propuso una teoría dependiente de la composición para el análisis del tamaño de las partículas dispersas en mezclas poliméricas. Dicha teoría se basa en el equilibrio del diámetro de las partículas a partir del rompimiento continuo y la coalescencia de las

partículas de la fase dispersa. Él consideró el número total de colisiones (N_T) por unidad de tiempo propuesto por Smoluchowski (1916, 1917)

$$N_T = \frac{4n\phi_d\dot{\gamma}}{\pi} \quad (3.11)$$

Donde n es el número de partículas. Asumiendo que la coalescencia es proporcional al número total de partículas, la reducción del número de partículas en función del tiempo se puede representar por:

$$\frac{dn}{dt} = -p_r N_T n \quad (3.12)$$

Donde p_r es la probabilidad de que una colisión resulte en una coalescencia. De la misma manera, el incremento en el número de partículas debido al rompimiento de gota en función del tiempo puede ser calculado con la siguiente expresión:

$$\frac{dn}{dt} = n \left[\frac{\eta_m \dot{\gamma}^2}{E_{DK} + 6\sigma_{12}/d} \right] \quad (3.13)$$

Donde E_{DK} es la energía del rompimiento macroscópico de la masa. El tamaño de partícula en las condiciones de equilibrio del rompimiento de gota y la coalescencia se puede obtener a partir de la combinación de las dos últimas ecuaciones (3.12) y (3.13)

$$d_{eq} = \left(\frac{24p_r\sigma_{12}\phi_d}{\pi} \right) \left(\eta_m \dot{\gamma} - \frac{4p_r E_{DK} \phi_d}{\pi} \right) \quad (3.14)$$

Esta ecuación sugiere que el rompimiento de gota en el equilibrio se incrementa con la concentración y la tensión interfacial. Por otra parte, el tamaño de partícula disminuye con el esfuerzo de corte lo cual concuerda con la teoría de Taylor. Una de las principales contribuciones de este desarrollo es la consideración del efecto de la composición sobre el tamaño de la gota.

Siguiendo un procedimiento similar al de Tokita, Fortelny y col. (1989, 1993) propusieron una ecuación que considera tanto rompimiento de gota como coalescencia para predecir el tamaño de la gota en el equilibrio,

$$r = r_c + \left(\frac{\sigma_{12} \alpha}{\eta_m f} \right) \phi_d \quad (3.15)$$

Donde r_c representa el radio crítico de la gota, calculada a partir de Ca_{crit} ; α es la probabilidad de coalescencia después de la colisión; f es una función del número capilar de Taylor (Ca) y las propiedades reológicas del sistema. Una desventaja de esta ecuación es la utilización de ciertos parámetros que no son fáciles de cuantificar en el mezclado de polímeros viscoelásticos.

3.2.4. Continuidad e inversión de fases

La estructura co-continua es una forma única en la morfología de mezclas poliméricas inmiscibles. La evolución de esta estructura involucra la transición de una fase dispersa a una fase continua. El proceso de transición puede ser explicado por la teoría de percolación. El concepto de percolación está relacionado con el valor del umbral de percolación, p_c en el cual existe primero una conectividad infinita de los sitios ocupados (o enlaces), y la probabilidad de encontrar una partícula conectada con otra esta en función de p . Iniciando con un homopolímero simple, seguido de la adición de partículas del mismo componente [Hsu y Wu, 1993] (Figura 3.5). A una baja fracción volumen de la fase dispersa, las partículas se encuentran desconectadas y separadas una de otras (Figura 3.5A). A medida que la fracción volumen de la fase dispersa se incrementa, las partículas comienzan a interconectarse, como se muestra progresivamente por las comparaciones en B y C. Eventualmente, la continuidad se llega a establecer como se muestra en la Figura 3.5D.

Peanasky (1991) presentó una revisión detallada de la teoría de percolación en mezclas de almidón con LDPE (Figura 3.6). A través de simulaciones por computadora, sus resultados demostraron que existe una diferencia cualitativa de dichos agregados por encima del umbral de percolación. Algunos investigadores [Hsu y Wu, 1993; Arends, 1992; Peanasky y col., 1991] han aplicado el concepto de percolación para interpretar el cambio en las propiedades mecánicas en la región de transición, en función de la morfología en mezclas de polímeros. Ellos mostraron que el concepto de percolación puede ser exitosamente usado para analizar los datos y explicar las transiciones.

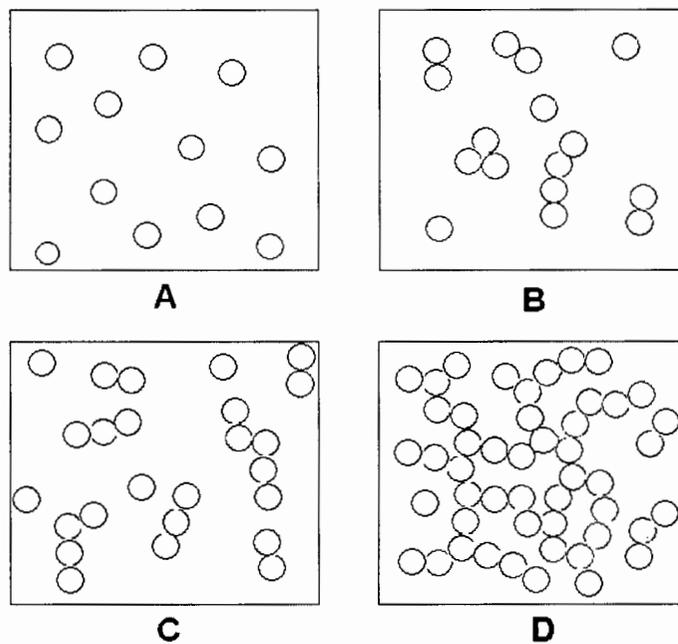


FIGURA 3.5: Representación esquemática de la teoría de percolación [Hsu y Wu, 1993].

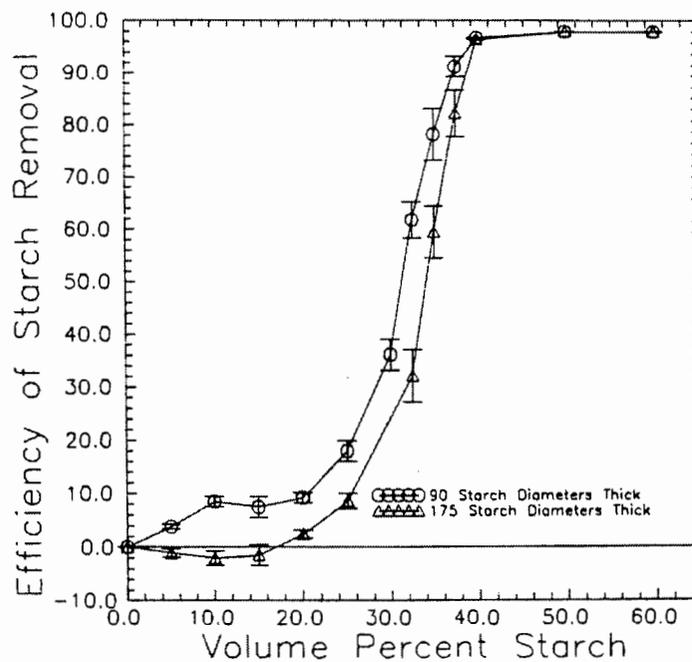


FIGURA 3.6: Eficiencia de la extracción de almidón en función del porcentaje en volumen de almidón a diferentes espesores de muestra [Peanasky y col., 1991].

El porcentaje de continuidad puede ser definido como el volumen conectado de uno de los componentes embebido en una fase continua, dividido por el volumen total del componente. La inversión de fases se refiere a la transición de la composición, en donde la fase dispersa pasa a ser la fase continua. En la literatura podemos encontrar que el término de co-continuidad e inversión de fases ha sido utilizado de manera errónea al intercambiar ambos conceptos. La co-continuidad puede existir en un intervalo de composiciones, mientras que la inversión de fases ocurre a cierta composición.

Varios modelos han sido propuestos para tratar de predecir la formación de estructuras co-continuas. Basados en la teoría de percolación, Jorgensen y Utracki (1991) formularon una ecuación en la cual ellos sugieren dos tipos de dominios. Un dominio pequeño y esférico, y otro dominio grande y cilíndrico. La concentración crítica (Q_{cr}) en la cual la percolación ocurre puede ser expresada de la siguiente manera:

$$Q_{cr} = 1/z \quad (3.16)$$

Donde z es el promedio de co-ordenación por dominio, y $z = z(Q_l, Q_s, \bar{P})$, Q_l y Q_s son las fracciones de los dominios cilíndricos y esféricos, respectivamente, y \bar{P} es el promedio en número de los dominios esféricos en el cual un cilindro puede descomponerse. Utilizando este modelo ellos examinaron como sistema una mezcla polimérica de polimetilmetacrilato (PMMA)/poliestireno (PS) analizando la fracción volumen en el punto crítico de inversión de fases. El valor observado fue 0.113 comparado con el valor predicho de 0.109. Por supuesto, este modelo también puede utilizarse para estimar la transición de la composición de los dominios esféricos, especialmente, para el sistema poliestireno/polietileno de alta densidad (PS/HDPE). El valor observado fue 0.15, mientras el valor predicho fue 0.156. De esta forma los resultados experimentales correlacionan bien con los valores pronosticados. Para los sistemas anteriormente mencionados, tal parece que el umbral de percolación puede disminuir cuando los agregados están compuestos de dominios no esféricos.

Arends (1992) investigó la percolación de mezclas de materiales moldeados por inyección

y compresión de policarbonato (PC)/poli (estireno-co-acrilonitrilo) (SAN). Él midió la variación del módulo de las mezclas con la composición, a temperaturas entre las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los dos componentes. Al comparar los módulos de ambos encontró que el primero era tres veces mayor que el segundo. El atribuyó tales variaciones a la diferencia en conectividad del componente menor, y modeló la morfología de estos materiales utilizando la teoría de la percolación. En sus simulaciones pudo observar que factores intrínsecos tales como el estado de la dispersión, el tamaño de partícula, y la orientación puede afectar de manera significativa el umbral de percolación.

Factores que influyen la co-continuidad.—Es bien sabido que existen parámetros básicos que son muy importantes en el control de la morfología de mezclas poliméricas durante su procesamiento. Estos incluyen la composición, la relación de viscosidades de los componentes, la relación de elasticidad, la tensión interfacial, y su historial de procesado [David y col., 1993; Jorgensen y Utracki, 1991; Favis, 1992].

3.2.5. Mezclas de materiales compuestos a base de almidón granular

El almidón nativo ha sido utilizado como relleno en materiales compuestos. En trabajos pioneros, Griffin (1977) reportó la preparación de materiales compuestos a base de almidón granular. Se prepararon películas dúctiles a bajas cargas de almidón, pero estas películas llegaron a ser muy frágiles y quebradizas cuando el contenido excedió 15 %. Similar a una carga mineral, la adición de almidón granular al PE trae como consecuencia la reducción del esfuerzo (ϵ_{max}) y la elongación al rompimiento (ϵ_b) mientras que el módulo (E) incrementa [Willet, 1994; Kim y col., 1995; Chandra y Rustgi, 1997]. El incremento de ϵ_{max} y E se puede lograr mejorando la adhesión interfacial entre el polímero no polar (PE) y la polaridad del almidón granular.

3.2.6. Mezclas con almidón gelificado (GS)

Diversos trabajos se han destinado al desarrollo de materiales que contienen almidón gelificado (GS). Otey y col. (1980, 1982) desarrollaron películas de mezclas etilenacidoacrílico y almidón gelificado (GS/EAA) que presentaron buena transparencia, flexibilidad y buenas propiedades mecánicas. Almidón y EAA fueron mezclados con otros aditivos. La

masa resultante fue extruida en varias ocasiones para mejorar la homogeneidad y reducir el contenido de humedad hasta un valor deseable [Otey y Westhoff, 1982]. Las películas sopladas de mezclas GS/EAA opcionalmente compuestas con polietileno de baja densidad (LDPE) y/o alcohol polivinílico (PVOH), fueron extruidas en otra etapa. La adición de LDPE condujo a la reducción de ambos valores, el ϵ_{max} y ϵ_b . La incorporación de PVOH incrementó ϵ_b de las películas. El proceso de Otey fue mejorado por el mismo (1987) y modificado por otros autores [Wool y col., 1990; Shi y Seib, 1995]. El uso de la formulación original y/o ligeras modificaciones fueron características de estos trabajos. Trabajos subsecuentes de estos sistemas poliméricos han sido enfocados fundamentalmente al entendimiento de las interacciones entre el almidón y EAA.

Varias técnicas han sido utilizadas para estudiar la complejación de la amilosa y la amilopectina con EAA. Dichas técnicas fueron la extracción de solventes [Fanta y col., 1990], análisis por difracción de rayos X [Shogren y col., 1991b], análisis por espectroscopía de masas en estado sólido, NMR [Shogren y col., 1991a], degradación bacteriana y DSC [Shogren y col., 1992]. Estos trabajos demostraron que la amilosa y la amilopectina tienden a formar complejos de inclusión con el EAA. El segmento hidrofóbico de las moléculas de EAA son atrapadas dentro del núcleo hidrófobo de la hélice del almidón. Los complejos amilosa/EAA son altamente cristalinos y consecuentemente resistentes al ataque enzimático. Contrariamente, los complejos amilopectina/EAA presentan baja cristalinidad, por lo tanto, son susceptibles a la hidrólisis enzimática. La evaluación morfológica de estas mezclas mostraron la naturaleza continua de la fase GS. Lo cual puede ser una ventaja para el ataque bacteriano, pero también puede conducir a la fragilidad de estas películas debido a la naturaleza del GS. Ellos, finalmente proponen que la utilización de otros compatibilizantes diferentes al EAA, pueden mejorar la adhesión interfacial con el PE y entonces reducir el tamaño de partícula de GS sin promover la formación de complejos con las cadenas de almidón.

3.2.7. Mezclas con almidón termoplástico (ATP)

El mezclado de ATP con polímeros sintéticos ha manifestado características típicas de mezclas de polímeros inmiscibles [St-Pierre y col., 1997]. El mezclado de ATP con

polímeros sintéticos ha dado lugar a una serie de desarrollos científicos y tecnológicos. Tales trabajos difieren en el protocolo de mezclado y el tipo de aditivos utilizados. Algunos autores han propuesto el uso de dos etapas para la preparación de mezclas de ATP [Aburto y col., 1997; Bikiaris y col., 1997a; Bikiaris y col., 1997b; Bikiaris y col., 1998; Prinos y col., 1998; Ruch y Fritz, 2000; Averous y col., 2000b; Averous y col., 2000a; Averous y col., 2001; Averous y Frigant, 2001; Martin y Averous, 2001; Rodríguez-González y col., 2003b] mientras otros prefieren el proceso de una etapa [St-Pierre y col., 1997; Rodríguez-González y col., 2003a]. Las mezclas de almidón preparadas en dos etapas son generalmente caracterizadas por la preparación de ATP en etapa de extrusión por separado. Rodríguez-González y col. (2003a) desarrollaron un sistema de extrusión combinando un extrusor doble husillo con un extrusor monohusillo. El ATP fue preparado durante las primeras etapas del doble husillo a partir de una suspensión (elaborada con almidón, glicerina y agua). Seguida de una alimentación lateral de polietileno fundido a través de un extrusor monohusillo, de esta forma, se logró el mezclado de polietileno con ATP en las últimas zonas del extrusor doble husillo. Con ello demostraron experimentalmente que el control de la morfología de mezclas LDPE/ATP fue posible variando la concentración de ATP desde 29 a 53 % en peso. Estas mezclas mostraron altos niveles de ductilidad.

3.3. DEGRADABILIDAD DE LOS MATERIALES A BASE DE ALMIDÓN

3.3.1. Hidrólisis en medio ácido

La hidrólisis ácida del almidón involucra el rompimiento de los enlaces glucosídicos a través de la adición de una molécula de agua. Los enlaces son hidrolizados de manera aleatoria creando cadenas de diferente tamaño hasta glucosa, como se ilustra en la figura 3.7 [Peanasky y col., 1991].

En presencia de un ácido fuerte, la glucosa pierde tres moléculas de agua para formar hidroximetil furanosa (Figura 3.8). Este producto tiene una tonalidad ámbar la cual puede ser utilizada para monitorear el progreso de la hidrólisis ácida.

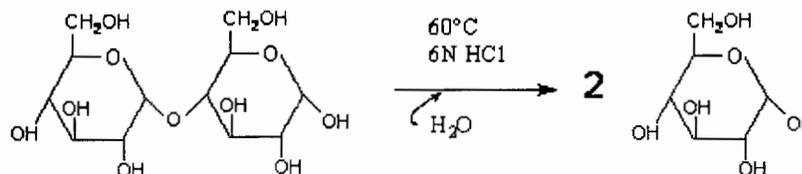


FIGURA 3.7: Representación esquemática de la hidrólisis del almidón con HCl 6N [Peanasky y col., 1991].

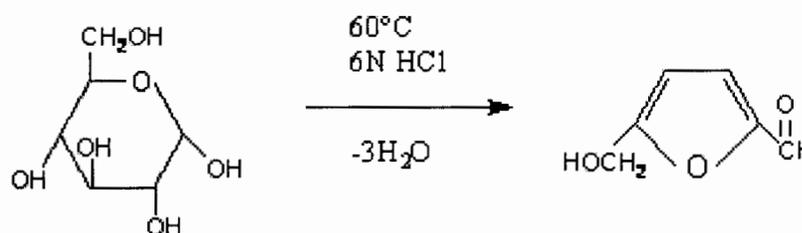


FIGURA 3.8: Conversión de glucosa a hidroximetil furanosa en presencia de un ácido fuerte [Peanasky y col., 1991].

3.3.2. Hidrólisis enzimática del almidón

Importancia de las enzimas.—El almidón es uno de los carbohidratos más abundantes encontrados en la naturaleza, es una de las fuentes de nutrición tanto para el ser humano como para los animales. El uso del almidón y sus derivados en diversos procesos industriales, particularmente en el procesamiento de alimentos, ha conducido al desarrollo de numerosas metodologías para su procesamiento y su depolimerización. La depolimerización del almidón por las enzimas, puede llevarse a cabo a partir de la hidrólisis de los enlaces de las cadenas del almidón. Las enzimas son proteínas con actividad catalítica producida por las células y son sensibles principalmente a cambios de pH y temperatura [Leach, 1984]. En años recientes, se han desarrollado metodologías enzimáticas las cuales han substituido, en gran parte, el empleo de sustancias químicas. Tales avances se han debido a que las enzimas son más seguras y amigables, tanto para el ambiente como para los consumidores de productos derivados del almidón. Además, las enzimas son de gran utilidad debido a que llevan a cabo reacciones de hidrólisis más específicas, dando conversiones más altas, creando menos subproductos, por lo que requieren menos pasos de purificación [Kennedy y col., 1995]. El ambiente industrial que se requiere para que las enzimas actúen sobre el almidón es en la mayoría de los casos diferente del ambiente

natural en el cual se desenvuelven. Por tal motivo, en la mayoría de los casos, las enzimas que comercialmente se utilizan en un principio tienen que aislarse. Por consiguiente, las condiciones de reacción tienen que ser manipuladas para equilibrar aquellos requerimientos exigidos por la enzima, o bien, la enzima tiene que modificarse para actuar como parte del proceso industrial que se está llevando a cabo.

Influencia del tipo de enzima sobre las cadenas de almidón.—Se pueden distinguir dos tipos de enzimas que actúan sobre el almidón clasificándolas por su actividad. Las α -Glucanohidrolasas catalizan la hidrólisis de los enlaces glucosídicos α -(1 \rightarrow 4) y/o α -(1 \rightarrow 6) que conducen a la depolimerización total del almidón, y las α -Glucanotransferasas que promueven la transferencia de monómeros u oligómeros de un donante glucosilo a un aceptor glucosilo [Coutinho y Henrissat, 1999].

Henrissat clasificó todas las enzimas que tienen actividad sobre los carbohidratos en un número de familias de acuerdo a su homología en sus aminoácidos. Las enzimas que actúan sobre el almidón y sus derivados (Figura 3.9) están clasificadas en varias de estas familias y se pueden observar en el sitio web CAZy (<http://www.cazy.org/index.html>). Este sitio web incluye más de 91 familias distintas, de las cuales las familias 4, 13, 31, 57, 70 y 77 incluyen las enzimas las cuales muestran actividad sobre el almidón y sus derivados. Por ejemplo, dentro del grupo de las α -Glucanohidrolasas, la familia 13 incluye las enzimas como: la α -amilasa (EC 3.2.1.1), pululanasa (EC 2.4.1.41), isoamilasa (EC 3.2.1.68), ciclodextrin glucosiltransferasas (EC 2.1.4.19), por mencionar algunas. La familia 57 comprende las enzimas: α -amilasa (EC 3.2.1.1), α -galactosidasa (EC 3.2.1.22), 4- α -glucanotransferasa (EC 2.4.1.25), mientras que la familia 77 comprende las enzimas: amilomaltasa o 4- α -glucanotransferasa (EC 2.4.1.25). La familia 4 contiene diversas enzimas incluyendo maltosa-6-fosfato glucosidasa (EC 3.2.1.122), α -glucosidasa (EC 3.2.1.20), α -galactosidasa (EC 3.2.1.22), 6-fosfo-glucosidasa (EC 3.2.1.86), glucuronidasa (EC 3.2.1.139). La familia 31 incluye: α -glucosidasa (EC 3.2.1.20), α -1,3-glucosidasa (EC 3.2.1.84), sucrosa-isomaltasa (EC 3.2.1.48) (EC 3.2.1.10), α -xilosidasa (EC 3.2.1.-), α -glucano liasa (EC 4.2.2.13), isomaltosiltransferasa (EC 2.4.1.-). El modo de acción de las enzimas depende de su origen, así como de la temperatura, el pH, y la conformación

espacial de su sitio activo [Robyt, 1985; Van der Maarel y col., 2002].

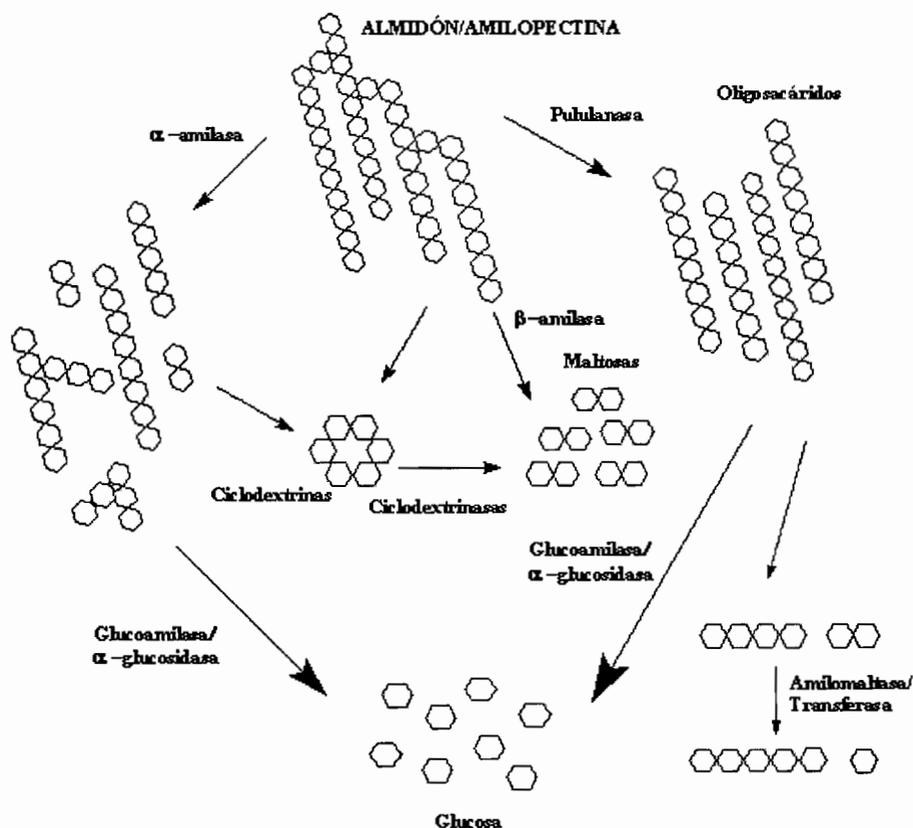


FIGURA 3.9: Representación esquemática de la hidrólisis enzimática de almidón y sus productos. Por razones de claridad no todas las enzimas y sus productos están incluidos [Van der Maarel y col., 2002].

Poder reductor de los azúcares.—Una característica fundamental de los aldehídos y de las cetonas es la existencia en su estructura del grupo funcional carbonilo ($C=O$). Cuando el carbonilo está asociado a un carbono primario se forman los aldehídos, y cuando está en un carbono secundario da lugar a las cetonas [Morrison y Boyd, 1985]. Los monosacáridos, según tengan el grupo funcional aldehído o cetona, se dividen en aldosas o cetosas. Los aldehídos y las cetonas de 6 o más carbonos forman estructuras cíclicas del tipo furanosa o piranosa. La estructura abierta (no cíclica) de estas moléculas se caracteriza porque el carbono del grupo carbonilo no es asimétrico, pero cuando se forman los ciclos (estructuras de Fischer y de Haworth), el carbono que forma parte del grupo carbonilo se hace asimétrico (unido a cuatro grupos distintos) [Morrison y Boyd, 1985]. Las

estructuras abiertas y cerradas son convertibles entre sí y existe un equilibrio entre ambas formas.

Se denominan azúcares reductores a aquellos monosacáridos u oligosacáridos que son oxidados fácilmente por otras sustancias. Dichos azúcares poseen un grupo carbonilo que tiene una alta reactividad, el cual es fácilmente reducido por el reactivo de Fehling [Pigman y Goepf, 1998]. Existen varias modificaciones de la reacción de Fehling, pero todas ellas se basan en mismo principio (Figura 3.10).

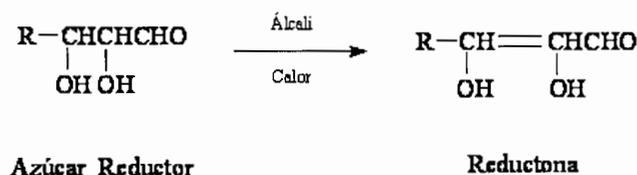


FIGURA 3.10: Esquema de reacción de un azúcar reductor [Pigman y Goepf, 1998].

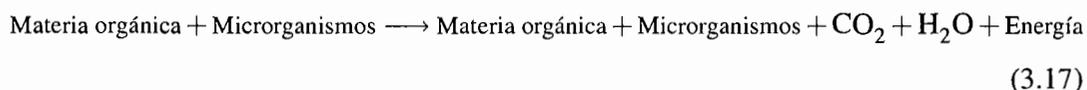
3.3.3. Biodegradación bacteriana de almidón

Varios autores han estudiado la biodegradabilidad de materiales compuestos a base de almidón granular [Tanna y col., 1992; Ramsay y col., 1993; Chandra y Rustgi, 1997; Ratto y col., 1999] y mezclas poliméricas [Shogren y col., 1991b; Shogren y col., 1992; Psomiadou y col., 1997; Bikiaris y col., 1997b; Bikiaris y col., 1998; Prinos y col., 1998]. Cuando el almidón es mezclado con polímeros biodegradables, una significativa mejora en la velocidad de biodegradación puede observarse [Tanna y col., 1992; Ratto y col., 1999]. Esto ha sido atribuido a la rápida biodegradación que tiene el almidón frente a otros polímeros biodegradables. El caso de un sistema almidón/polímero no biodegradable, es completamente diferente, ya que solo la fracción de almidón es biodegradable. En tales sistemas, el grado de biodegradación depende de la naturaleza del almidón y su concentración, así como la presencia de compatibilizante. Prinos y col. (1998) reportaron que mezclas de ATP con LDPE mostraban un mayor grado de biodegradación que aquellas preparadas con almidón granular. Esta diferencia fue explicada en base a una distribución más homogénea del ATP, lo cual permitió que una mayor cantidad de almidón estuviera

disponible para los microorganismos (bacterias, protosaurios y hongos). Se ha observado que a contenidos por debajo del 30 % en peso de almidón, solo una cantidad límite puede degradarse. Esto concuerda con el umbral de percolación para las partículas dispersas de almidón (0.31 en fracción volumen calculada por Peanasky y col., (1991)). Por lo anteriormente mencionado, uno puede deducir que la biodegradación del almidón en sistemas parcialmente biodegradables es dependiente de la accesibilidad de los dominios de almidón y su continuidad en las mezclas. Arends (1992) observó en sus trabajos que la presencia de fibras podría resultar en una alta continuidad que su contraparte esférica a la misma composición en el sistema polimérico inmisible. Lo cual nos indica que el desarrollo de morfologías fibrilares puede favorecer el incremento en el grado de biodegradación en estas mezclas.

Biodegradación en lodos activados.—Actualmente uno de los problemas que más preocupa a la humanidad es la gran cantidad de contaminantes que se desechan en el agua [Comisión Nacional del Agua (CNA), 1994]. El tratamiento de estas aguas residuales es de gran importancia ya que ofrece una alternativa de solución a la contaminación ambiental, siendo más utilizados los tratamientos que involucran microorganismos debido a que son económicos, eficientes y no generan subproductos contaminantes [López, 1981].

La exposición en un lecho de microorganismos vivientes, como los lodos activados, es una buena alternativa para degradar diversos materiales a través del consumo de los productos de desperdicio por los microorganismos [Gibbon, 1997], lo anterior puede representarse por la siguiente ecuación:



Por otra parte, se han llevado a cabo diversos trabajos para estudiar la biodegradabilidad de los polímeros biodegradables a base de almidón en condiciones ambientales cuyos estudios incluyen: lodos activados, compostas, rellenos sanitarios, ambientes marinos y fúngicos [Thiebaud y col., 1997; Goheen y Wool, 1991; Breslin, 1993; Breslin y Swanson, 1993; Thakore y col., 2001]. De los ambientes mencionados, los lodos activados

poseen la ventaja de tener un medio líquido rico en microorganismos (bacterias, hongos y protozoarios), por lo que el proceso de biodegradación es más rápido en comparación con otros ambientes de degradación [Gibbon, 1997; Breslin y Swanson, 1993]. Además de reflejar las condiciones ambientales más reales que otros métodos de biodegradación.

3.4. PROPIEDADES MECÁNICAS DE MEZCLAS CON ALMIDÓN

Las propiedades mecánicas de los materiales a base de almidón son altamente dependientes de la fase dispersa de almidón. Por ejemplo, los gránulos de almidón se comportan como un relleno típico, incrementado el módulo, pero disminuyendo el esfuerzo y la elongación a la ruptura en materiales compuestos [Willet, 1994; Ratto y col., 1999]. Willet (1994) estudió la influencia de la fracción volumen de almidón, el tamaño del gránulo, y la presencia de compatibilizantes sobre las propiedades mecánicas de mezclas LDPE/almidón granular. Él encontró que sus resultados experimentales ajustaban bien con las predicciones teóricas. La humedad y los modificadores interfaciales no afectaron el esfuerzo y la elongación al rompimiento, mientras que una mejora en la adhesión interfacial incrementó el módulo. Contrariamente, las propiedades mecánicas de mezclas de ATP con polímeros sintéticos fueron altamente sensibles a la humedad y contenido de plastificantes [Psomiadou y col., 1997; Martin y Averous, 2001]. Las propiedades finales de las mezclas de ATP fueron afectadas por el tipo de concentración de compatibilizantes [Dehennau y Depireux, 1993; Prinos y col., 1998].

3.5. CONCLUSIONES DE LA REVISIÓN DE LA LITERATURA

El mezclado de almidón con polímeros sintéticos constituye una excelente alternativa para la obtención de materiales menos costosos, con un beneficio en el aspecto ambiental y además que poseen un alto nivel de ductilidad.

Las propiedades mecánicas dependen enormemente de la morfología de la mezcla. Además, es posible tener un buen control de la morfología mediante el conocimiento de las propiedades reológicas de los componentes de las mezclas y de otras variables de proceso que afectan el equilibrio ruptura-coalescencia y la estabilidad de las partículas alargadas.

Entre las diversas técnicas de procesado, reportadas en la literatura, el proceso de extrusión en un solo paso es una buena opción para la preparación y obtención de mezclas de ATP con alta ductilidad.

Las propiedades de tracción de los sistemas multifase dependen de varios factores, tales como: la naturaleza y concentración de almidón, y plastificante; contenido de humedad; propiedades de los materiales en estado puro; y de las condiciones de proceso.

En el caso de los materiales poliméricos dúctiles, se ha reportado que la elongación a la ruptura es la que mayormente se ve afectada. Se ha observado que el efecto del contenido de almidón y el contenido de humedad en las mezclas tienen una influencia significativa en las propiedades mecánicas.

Para un sistema almidón/polímero sintético, especialmente cuando el polímero sintético es no biodegradable, solo la fracción de almidón es biodegradable. El grado de biodegradación en estos sistemas parcialmente biodegradables, es dependiente de la accesibilidad de los dominios de almidón y su continuidad en las mezclas. A concentraciones por debajo de 30 %, los dominios de almidón son principalmente encapsulados en una matriz no biodegradable lo que resulta en bajos valores de biodegradación.

La revisión de la literatura nos sugiere que una serie de procedimientos, relacionados con la preparación de los mezclas de almidón/polímero sintético y su caracterización, deben primordialmente ser estudiados.

1. El desarrollo de un sistema de extrusión que permita la preparación de mezclas altamente dúctiles y continuas. Este sistema de extrusión debe de ser lo suficientemente flexible para permitir un control completo de las diferentes etapas que componen el proceso (gelificación, plastificación y mezclado con LDPE).
2. El estudio de los fenómenos de plastificación y retrogradación en el ATP podría

aportar información hacia un mejor entendimiento de los cambios estructurales que ocurren en almidón al ser expuestos en ambientes con HR controlada.

3. El control de la morfología permitirá la obtención de mezclas de LDPE/ATP con altos grados de biodegradación. Comparandose estos grados de biodegradación con otras técnicas de degradación tales como la degradación enzimática e hidrolítica.
4. Finalmente, un análisis de la influencia de parámetros, tales como: el efecto del contenido de almidón, biodegradación, y la humedad relativa sobre las propiedades de tracción de mezclas LDPE/ATP, aportará conocimiento acerca del manejo para usos prácticos de estos materiales.

Además de lo mencionado, es importante remarcar que existen muy pocos trabajos en la literatura que estudien la relación entre la morfología y la biodegradación de mezclas LDPE/ATP. Por tal motivo, es imprescindible un estudio en detalle que nos conduzca hacia un mejor entendimiento de estos materiales para aplicaciones potenciales.

CAPÍTULO 4

Hipótesis

Debido al carácter hidrófilo del almidón, el agua puede formar interacciones por puente de hidrógeno con los grupos OH de las cadenas de almidón. Estas interacciones generan un incremento en el volumen libre de las cadenas, dando lugar al fenómeno de plastificación. La plastificación del almidón por el agua podría permitir una mayor movilidad de las cadenas del almidón, lo cual se traduciría en un mayor reordenamiento de las mismas. Dicho reordenamiento favorece la aparición del fenómeno de retrogradación, observándose como un aumento en la rigidez de los materiales. El control de las variables ambientales puede favorecer el fenómeno de plastificación sobre el fenómeno de retrogradación y viceversa.

La coalescencia de las partículas dispersas en una matriz polimérica depende de la tensión superficial de los componentes de la mezcla y de las viscosidades a bajos esfuerzos de corte. La utilización de polietilenos con mayores viscosidades no solamente puede ayudar a disminuir los tamaños de partícula. Por otra parte, se ha reportado que la morfología de la fase dispersa en mezclas de polímeros inmiscibles juega un papel preponderante en la continuidad de la misma. También se ha observado que la presencia de fibras o partículas elipsoidales promueve la formación de fases continuas a concentraciones menores de la fase dispersa. El control de la morfología puede conducir a materiales parcialmente biodegradables, es decir mezclas con altas concentraciones de ATP cuyas partículas se encuentren totalmente conectadas y mezclas con bajas concentraciones de ATP, donde la fase almidón puede encontrarse en gran parte accesible.

CAPÍTULO 5

Objetivos

5.1. OBJETIVO GENERAL

El objetivo de este trabajo, es el estudio de la relación entre la morfología y la biodegradabilidad de mezclas LDPE/ATP.

5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Estudiar el efecto humedad relativa sobre los fenómenos de plastificación y retrogradación del ATP.
2. Analizar el efecto de la morfología sobre la biodegradabilidad de la fase de almidón en mezclas LDPE/ATP.
3. Evaluar la influencia de la humedad relativa y la biodegradación bacteriana sobre las propiedades de tracción de mezclas LDPE/ATP.

CAPÍTULO 6

Sección Experimental

6.1. MATERIALES

Se utilizó polietileno de baja densidad (LDPE133A; MFI = 0.22 g/10 min, y LDPE993; MFI = 25 g/10 min) proporcionados Dow Chemical Co, EUA. Almidón de maíz (*Zea mays*) con aproximadamente 8.3 % de humedad, fue obtenido de Arancia Corn Products (México). Agua destilada y glicerina (Proquisa S.A, México) se emplearon para gelificar y plastificar el almidón. Se utilizaron los preparados enzimáticos conocidos como Liquozyme Supra 2.2X (Novozymes, Dinamarca), el cual es una mezcla líquida de α -amilasas de *Bacillus licheniformis* (EC 3.2.1.1) y Dextrozyme DX 1.5X (Novozymes, Dinamarca) la cual es una mezcla balanceada de glucoamilasas de *Bacillus* expresada genéticamente en *A. Niger* (EC 3.2.1.3) y pululanasa (EC 3.2.1.41). La densidad de las enzimas Liquozyme y Dextrozyme fue 1.26 y 1.17 g/ml, mientras que la actividad enzimática de estos preparados fue de 250 y 282 U/ml (Una unidad es equivalente a la cantidad de enzima que hidroliza 1 μ mol de glucosa por minuto a 100°C, pH 5.5). La concentración de proteína fue de 43 y 84 kg/m³ para Liquozyme y Dextrozyme, respectivamente y fue determinada por el método de Bronsted. Por último, se preparó el cóctel enzimático a partir de mezclar un mililitro de cada uno de los preparados diluídos previamente a una relación de 1:50.

6.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

6.2.1. Preparación del ATP

Para la preparación de películas de ATP se utilizó un extrusor doble husillo ZSK30 equipado con 5 zonas de barril (Figura 6.1). Las películas se obtuvieron a partir de una mezcla homogénea de almidón con agua (en una relación 3 a 1) preparadas en un mezclador intensivo marca Henshel. La glicerina se alimentó por separado con flujo de 14 g/m mediante una bomba centrífuga. El extrusor consta con una zona de alimentación Z1 (T 25°C, donde se alimenta el almidón, la glicerina y el agua. En las secciones Z2 y Z3 (T=100°C) se lleva a cabo la gelificación y plastificación del almidón, posteriormente continúa con una zona de venteo (Z4, T=150°C) donde es removida el agua en forma de vapor, por esta razón el ATP obtenido puede considerarse como un sistema binario de almidón y glicerina, de esta forma la glicerina contenida en nuestro material de estudio es de 36%. Finalmente, la zona Z5 (T=150°C) es la zona de bombeo en donde la presión es aumentada para hacer fluir el extruido a través de un dado de sección rectangular (40 × 3 mm).

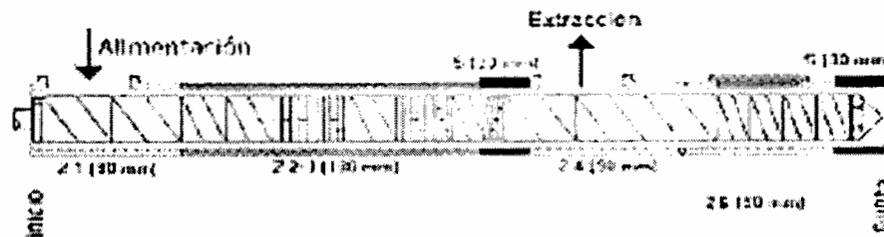


FIGURA 6.1: Configuración del extrusor doble husillo ZSK30 para la preparación de ATP.

6.2.2. Preparación de mezclas LDPE/ATP

Para la preparación de mezclas LDPE/ATP se utilizó un extrusor doble husillo ZSK30 equipado con 9 zonas como se muestran en la Figura 6.2. Una mezcla homogénea de almidón nativo con agua (en una relación 3 a 1) fue preparada en un mezclador intensivo marca Henschel y se alimentó en la primera zona (Z1), seguida de una alimentación por separado de glicerina mediante una bomba centrífuga con flujo de 14 g/m. De esta manera los gránulos de almidón fueron gelificados, plastificados en las zonas 2-4 del extrusor

doble husillo. El agua fue removida en la cuarta zona (Z4) a 110°C por venteo a vacío. Polietileno fundido ($T \sim 160^\circ\text{C}$) fue alimentado a partir de un extrusor monohusillo Killion KTS-100 en la zona 5 (Z5), utilizando un adaptador diseñado especialmente para este propósito. El mezclado del ATP con el LDPE empezó desde la Z5 y continuó hasta la séptima zona (Z8) del extrusor doble husillo. La última zona (Z9) fue la zona de bombeo la cual fue utilizada para incrementar la presión del extruido ($T \sim 160^\circ\text{C}$). La velocidad del tornillo para todas las mezclas fue de 150 rpm, y las mezclas fueron extruidas a través de un dado rectangular de 40×3 mm. El extruido fue enfriado con agua a temperatura ambiente a través de un sistema de calandreo para formar cintas de aproximadamente 3 mm de espesor. Por último las mezclas fueron preparadas conteniendo 32-62 % en peso de ATP.

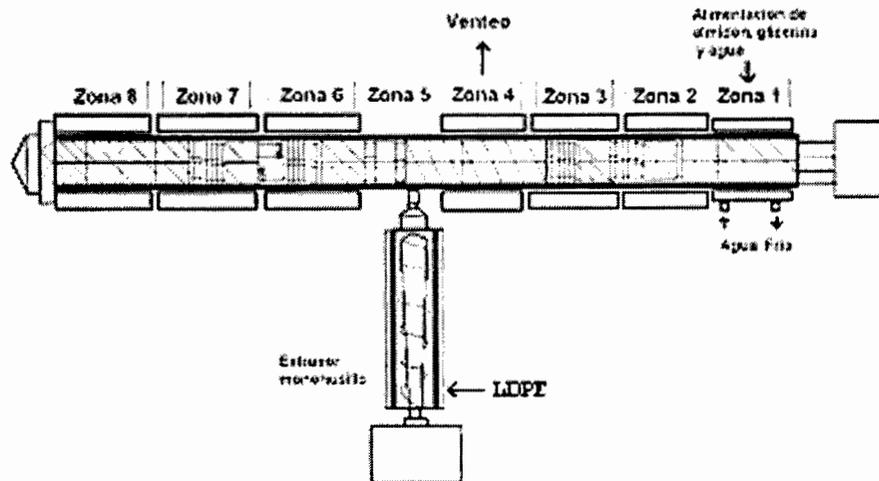


FIGURA 6.2: Representación esquemática del sistema de extrusión en un solo paso usado para la preparación de mezclas LDPE/ATP.

6.3. ACONDICIONAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Después del proceso de extrusión se cortaron muestras de ATP con dimensiones de $15 \times 40 \times 3$ mm, manteniéndolas en un desecador a 0 % HR, posteriormente fueron expuestas en cámaras de acondicionamiento con soluciones acuosas de glicerina al equilibrio de 50 %, 75 % y 90 % HR por 10 días según la norma ASTM D 5032-97. La ganancia en

peso de humedad (K) de muestras evaluadas a diferentes tiempos de acondicionamiento, se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$K = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100 \% \quad (6.1)$$

dónde, w_2 es el peso final de la muestra (g), y w_1 es el peso de la muestra sin acondicionar (g).

6.4. VISCOSIDAD APARENTE DE CORTE DE LOS COMPONENTES

Se evaluó la viscosidad en corte aparente (η_{ap}) tanto del ATP como del LDPE según la norma ASTM D 3835-93a, las mediciones se llevaron a cabo en un reómetro capilar Modelo INSTRON 4467 utilizando dados capilares de 10 y 30 L/D a 160°C.

6.5. EVALUACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE MEZCLAS LDPE/ATP

6.5.1. Análisis morfológicos

Se obtuvieron superficies lisas de mezclas LDPE/ATP, mediante el corte criogénico utilizando un ultramicrotomo LEICA Ultracut modelo EMFCS (Suiza). Para mejorar el contraste, el ATP fue extraído con HCl 6N a 60°C por 48 horas, después las muestras fueron lavadas varias veces con agua destilada y posteriormente secadas a vacío por 24 horas a 60°C. Las muestras secas fueron revestidas con una aleación de oro/paladio y observadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JSM-820.

6.5.2. Análisis de imagen

El área y el perímetro de los dominios de ATP fueron medidos utilizando un analizador de imágenes Sigma Scan Pro 5 System. En todos los casos al menos 3 campos de alrededor de 400 partículas fueron visualizados para cada mezcla con el fin de tener suficientes partículas para una evaluación estadística. El grado de deformación fue medido usando el factor de forma (F) como un índice de referencia. $F = 4 A/P^2$, donde A es el área y P es el perímetro de la partícula. Para una esfera perfecta $F = 1$ y para la deformación máxima, $F = 0$ (una fibra muy larga con un diámetro despreciable).

Para cuantificar el volumen de las partículas se propuso la metodología siguiente: el volumen se puede calcular usando la formula del volumen de una elipse ($V = 4/3 a^2c$, donde a y b son los ejes menores, c es el eje mayor de la elipse). Para una esfera, $a = b = c = r$ donde r es el radio. Para una fibra, c es la longitud en la dirección longitudinal, a y b pueden ser calculadas a partir de las dimensiones de un fibra en la dirección transversal. Asumiendo deformación unidireccional (ejemplo $a = b$) el volumen de una elipse en revolución esta dada ($V = 4/3 a^2c$). Y solo depende de las dimensiones en la sección longitudinal (a y c). Se utilizó una ecuación para encontrar una relación entre $1/F$ a partir del radio (c/a). La ecuación de ajuste de la regresión no lineal de una hipérbola (doble rectangular de 5 parámetros) ajustó perfectamente los puntos de la gráfica $\text{Log}(c/a)$ vs $\text{Log}(1/F)$. Dicha expresión fue la siguiente:

$$y = \frac{b_1x}{b_2x} + \frac{b_3x}{b_4x} + b_5x \quad (6.2)$$

Donde, b_1 , b_2 , b_3 , b_4 , y b_5 son constantes. Sus valores fueron determinados como: 0.0736, 0.0024, 0.2643, 0.0931, y 0.9858, respectivamente, utilizando Sigma Plot software. Para manejar los resultados en una manera más robusta, independiente del grado de deformación, los volúmenes fueron considerados como el volumen de una esfera equivalente. Usando dicho supuesto el diámetro equivalente promedio en número ($D_{n,equiv}$) y en volumen ($D_{v,equiv}$) de los dominios de ATP fueron calculados. Es importante remarcar que $D_{n,equiv}$ y $D_{v,equiv}$ están relacionados con el volumen promedio de las partículas. Un incremento de estos promedios indica el fenómeno de coalescencia. $D_{v,equiv}$ traza a las partículas mas grandes y $D_{n,equiv}$ traza a las partículas mas pequeñas.

6.6. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La evaluación de la temperatura de transición vítrea (T_g) se llevó a cabo en un equipo DSC (MDSC2920 TA Instruments, EUA). Se tomaron alrededor de 15 mg de cada muestra y se colocaron en cápsulas de aluminio herméticas calentándose en una primera etapa desde -150 a 25°C a una velocidad 10°C min⁻¹ y en una segunda etapa (a la misma velocidad) de -25 a 250°C. Cabe mencionar que las evaluaciones se llevaron a partir de muestras

previamente acondicionadas a 50, 75 y 90 % HR en función del tiempo (3, 6 y 9 días) de ATP así como de mezclas LDPE/ATP.

6.7. ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se determinó la presencia de estructuras cristalinas en muestras de ATP y mezclas LDPE/ATP con dimensiones de $30 \times 15 \times 3$ mm y acondicionadas a 50, 75 y 90 % HR y diferentes tiempos (3, 6 y 9 días), mediante difracción de rayos X utilizando un equipo Siemens que operó a 30kV, 25mA y con ángulo de barrido (2θ) de 5° a 30° en $0.6^\circ/\text{min}$.

6.8. DEGRADACIÓN HIDROLÍTICA

Especímenes de mezclas LDPE/ATP fueron molidos criogénicamente para obtener fracciones con aproximadamente 3 mm de diámetro. Con el fin de evaluar la accesibilidad de los dominios de almidón en estas mezclas, se llevó a cabo la degradación química con HCl 6N de estos especímenes durante 72 horas a 60°C . Una vez extraída la fase de almidón de estas mezclas, se lavó vigorosamente en varias ocasiones con agua destilada y secadas a vacío a 60°C durante 24 horas. El porcentaje de degradación química de las mezclas LDPE/ATP fue evaluada por pérdida de peso y se expresó como porcentaje de accesibilidad, el cual nos relaciona la cantidad de partículas conectadas de la fase dispersa.

6.9. HIDRÓLISIS ENZIMÁTICA

Se pesaron 0.5 g de muestra molida y se colocaron en matraces Erlenmeyer con 50 ml de buffer de acetato 0.2 M (pH 5.5). La degradación enzimática de las mezclas se inició adicionando a cada matraz el cóctel enzimático diluido 1:50 con 40 ppm de CaCl_2 para activar la enzima. Los matraces se incubaron a 37°C bajo agitación constante de 30 rpm durante 72 horas. Una vez transcurrido el tiempo de exposición de la muestra con los cócteles de enzimas, se procedió a inactivar las enzimas con 50 mg de EDTA. Posteriormente, se separó la fase sólida de la solución por filtración con papel de fibra de vidrio (Whatman) y membrana de acetato de celulosa ($0.45 \mu\text{m}$). Se llevaron los sólidos a peso constante, y se cuantificó el porcentaje de degradación por pérdida de peso. Por último, el líquido del filtrado se congeló para estudios posteriores.

6.9.1. Análisis de los productos de degradación por azúcares reductores

Los productos de la hidrólisis enzimática fueron analizados mediante la detección de azúcares reductores de acuerdo al método de Nelson-Somogyi (Nelson, 1944). En una prueba típica se agregaron 10 μl del líquido filtrado, y se diluyeron (1:25) en 240 μl de buffer de acetato (pH 5.5), adicionándoles 250 μl del reactivo de Somogyi. Posteriormente, se incubó la mezcla durante 10 min en agua hirviendo, y se dejó enfriar en agua con hielo por 5 min. Se agregaron 250 μl de reactivo de Nelson y se agitó vigorosamente y se dejó reposar por 30 min. Una vez concluido el tiempo de reposo, se le añadieron 4 ml de agua y se tomaron lecturas de absorbancia a 660 nm en un espectrofotómetro UV/visible Multispec-1501 (EUA). Los valores de absorbancia de la muestra se ajustaron a una curva de calibración que se elaboró a partir de una solución de concentración conocida de glucosa (500 ppm).

6.9.2. Análisis de los productos de degradación por azúcares totales y glucosa

La detección de azúcares totales se llevo a cabo por el método de Doboys y col. (1956). Se colocaron 250 μl de filtrado diluido apropiadamente en un tubo de ensayo y se adicionaron 250 μl de reactivo fenol al 5 % (*p/v*) a cada tubo agitándose por espacio de 10 min. Se agregó 1 ml de ácido sulfúrico concentrado agitándose por 1 min y se calentó a ebullición por 5 min. Posteriormente, se enfrió por 5 min y se tomó lectura a 488 nm en un espectrofotómetro UV/visible Multispec-1501 (EUA). Los valores de absorbancia de la muestra se ajustaron a una curva de calibración con glucosa (500 ppm). De manera paralela, se llevó a cabo este procedimiento con una solución de buffer de acetato sin enzima como control.

La cantidad de glucosa en las muestras fue determinada por un kit de glicemia enzimática (Weiner lab, Argentina). Se adicionaron 50 μl de muestra en un tubo de ensayo. Posteriormente, se colocaron 950 μl del reactivo de trabajo dejándose reposar por 20 min. Por último, se tomó lectura a 505 nm y se ajustaron los valores de absorbancia a una curva de calibración con glucosa. Un blanco con buffer de acetato se corrió en forma paralela.

6.9.3. Cromatografía de filtración en gel

Con el fin de determinar la distribución del tamaño de las cadenas hidrolizadas, se llevaron a cabo análisis de cromatografía y filtración en gel, en donde, se conectaron cuatro columnas (5 ml de gel cada una; Sephadex G25, Hi Trap Desalting Amersham Biosciences, Suiza) a un equipo Acta Prime (Amersham Biosciences, Suiza) y equilibradas con 40 ml de agua desionizada. Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: volumen de muestra 0.5 ml, volumen de elución 30 ml, velocidad de 1 ml/min, recolectándose fracciones de 2 ml de fase de agua desionizada. De esta forma, las partículas de mayor tamaño eluyen más rápido que las partículas de menor tamaño.

6.10. BIODEGRADACIÓN BACTERIANA

Pequeños fragmentos 3 mm de diámetro de muestras de mezclas LDPE/ATP (conteniendo 31 % a 62 % en peso de ATP) se sumergieron durante 45 días en el tanque de lodos activados de la planta de tratamiento de aguas residuales de la empresa MAGNA FORMEX, ubicada en el parque industrial de Ramos Arizpe, Coahuila. Una vez concluido el tiempo de exposición las mezclas fueron removidas del tanque de lodos activados y fueron trasladadas al laboratorio para lavarse minuciosamente durante varias ocasiones, posteriormente se secaron a vacío a 60°C a peso constante y se procedió a cuantificar la pérdida en peso de ATP en una balanza analítica con un grado de incertidumbre de hasta cuatro milésimas.

6.11. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS COMPONENTES

Cintas de ATP y mezclas LDPE/ATP fueron cortadas con un suaje para obtener probetas del tipo V. De esta manera, las propiedades de tracción de las mezclas biodegradadas así como las que no fueron sometidas a biodegradación, fueron analizadas en un maquina universal Instron modelo 4301 de acuerdo al método estándar ASTM D-638. Las muestras fueron deformadas a 15 mm/min con una celda de 500 N conectada a un software para la adquisición de datos. El promedio de los valores del módulo de Young y la elongación al rompimiento fueron calculados a partir de 10 mediciones.

Con el fin de evaluar el efecto de la humedad sobre las propiedades mecánicas, las probetas fueron acondicionadas a diferentes humedades relativas (50, 75 y 90 %) y diferentes tiempos (3, 6 y 9 días). Del mismo modo y por separado, algunas probetas fueron sumergidas dentro de un tanque de lodos activados a distintos tiempos, una vez concluido el tiempo de exposición con el lecho bacteriano las probetas fueron retiradas del lodo se lavaron y se secaron a vacío a 60°C por 24 horas. Una vez extraídas del lecho bacteriano, las propiedades de tracción de las mezclas biodegradadas así como las que no fueron sometidas a biodegradación fueron evaluadas.

CAPÍTULO 7

Resultados y Discusión

7.1. INFLUENCIA DE LOS FENÓMENOS DE RETROGRADACIÓN Y PLASTIFICACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS DEL ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO

7.1.1. Absorción de agua

El almidón es un material muy higroscópico, debido a que las unidades de glucosa pueden generar interacciones moleculares mediante puentes de hidrógeno con el agua [Brouillet-Fourmann y col., 2002]. En la Figura 7.1 se muestra la ganancia en peso de humedad (%K) en función del tiempo de acondicionamiento de las muestras, el cual es mas evidente a medida que la HR se incrementa, hasta alcanzar un valor de equilibrio al sexto día. Los valores al equilibrio para los especímenes acondicionados a 50 %, 75 % y 90 % de HR fueron 8.5 %, 18 % y 50 %, respectivamente. La absorción de agua esta relacionada a la velocidad de difusión dentro del sistema y a la creación de nuevos espacios entre las moléculas donde se puede formar agua molecular [Huang y col., 2004].

7.1.2. Efecto de la plastificación

Se ha comprobado que la presencia de ciertos aditivos, modifica la estructura de polímeros tales como el PVC, promoviendo las interacciones aditivo-polímero y reduciendo las interacciones polímero-polímero, en un fenómeno conocido como plastificación [Utracki, 1989]. Técnicas tales como DSC, DMTA, difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear (NMR) han sido utilizados para evaluar los cambios estructurales [Della Valle y

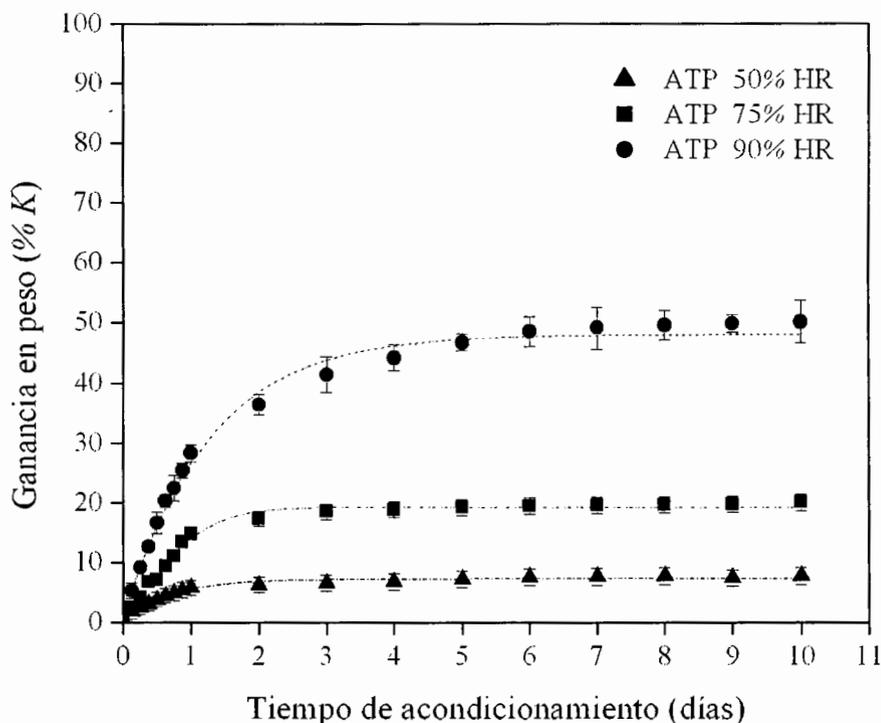


FIGURA 7.1: Porcentaje de ganancia en peso en función del tiempo de acondicionamiento para ATP a diferentes HR. 50 % (\blacktriangle), 75 % (\blacksquare) y 90 % (\bullet).

Burleon, 1998; Lourdin y col., 1997a; Van Soest, 1997]. El agua, además de promover la gelificación, es un excelente plastificante para el almidón [Rodríguez-González y col., 2004]. La plastificación del almidón por el agua se ha observado en cambios en la T_g [Zeleznak y Hosney, 1987]. En la Figura 7.2 se observa el efecto de la humedad relativa y del tiempo de acondicionamiento sobre la T_g de ATP.

Las evaluaciones de DSC por debajo de la temperatura ambiente revelan transiciones entre -40°C a -100°C . La T_g del material antes del acondicionamiento (0 % HR) se detectó a -51.60°C . Sin embargo, la T_g del ATP disminuye a medida que transcurre el tiempo de acondicionamiento y aumenta el % de HR. Durante los primeros 3 días de acondicionamiento las muestras presentan una T_g de -58°C , -67°C y -72°C para los especímenes de ATP acondicionados a 50 %, 75 % y 90 % de HR, respectivamente. Esta reducción sigue incrementándose gradualmente en los próximos 3 días hasta los 9 días en el cual la T_g de

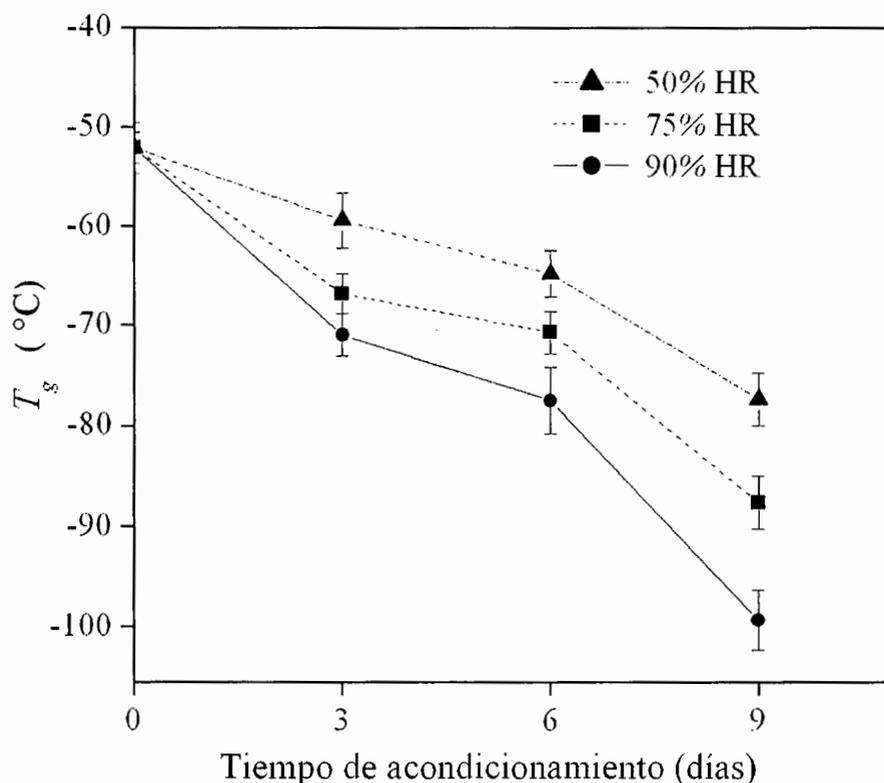


FIGURA 7.2: Variaciones en la T_g de especímenes de ATP acondicionados a 50 % (\square ▲), 75 % (\blacksquare) y 90 % (\bullet).

los materiales caen hasta -76°C , -87°C y -98°C para 50 %, 75 % y 90 % de HR, respectivamente. Es importante mencionar que, independientemente de la HR, el mayor cambio de T_g se percibió entre los 6 y 9 días de acondicionamiento, periodo en el cual se llegó al equilibrio de absorción de humedad. Este hecho pone en evidencia diferencias entre las cinéticas de plastificación y absorción de humedad debido al involucramiento de otros fenómenos tales como difusión e hinchamiento [Lourdin y col., 1997b]. Estas diferencias dificultan la correlación entre la absorción de humedad del ambiente y el proceso de plastificación del agua.

7.1.3. Efecto de la retrogradación

La reorganización de las cadenas de almidón gelificado, también llamada retrogradación, ha sido relacionada con cambios estructurales y un aumento en la rigidez de los materiales, durante el acondicionamiento por encima del 50 % HR [Takaya y col., 2000; Biliaderis, 1992; Chinnaswamy y col., 1989]. La Figura 7.3 muestra los termogramas de ATP

expuestos a diferentes HR y distintos tiempos (Fig. 7.3a, 6 días, y Fig. 7.3b, 9 días). En esta Figura se aprecia la presencia de un pico de fusión cercano a los 150°C. La entalpía de fusión (ΔH_f) de las regiones retrogradadas se incrementa con la HR y el tiempo de exposición de las muestras pasando de 153 a 480 J/g cuando aumenta la HR de 50 % a 90 % y de 48 a 480 J/g a medida que transcurre el tiempo de 6 a 9 días de acondicionamiento a 90 % HR.

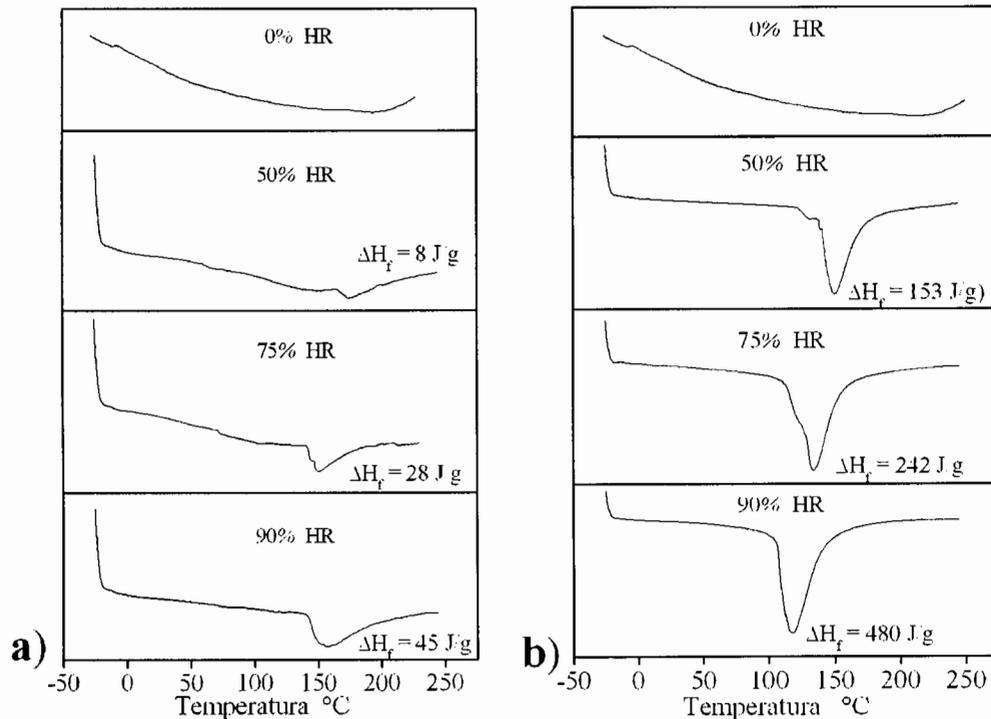


FIGURA 7.3: Termogramas de DSC de especímenes de ATP acondicionados (a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) a diferentes HR (0 %, 50 %, 75 % y 90 %) y distintos tiempos de acondicionamiento: 6 días (a) y 9 días (b).

En la Figura 7.4 se observa la cinética de retrogradación del ATP. Las entalpías de fusión incrementan con el tiempo de acondicionamiento, podemos observar que el incremento no es muy evidente durante los primeros 3 días de acondicionamiento. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo de 6 a 9 días la cristalinidad del ATP se incrementa de manera dramática sobre todo a 90 %; el valor de la entalpía de fusión aumenta en casi 10

veces su valor a 6 días (45 J/g). El incremento en el volumen libre de las cadenas del almidón favorece el reordenamiento de las cadenas de almidón. A partir de los estudios de Fredriksson y col. (2000) podemos pensar que la retrogradación en ese punto es principalmente atribuida a la retrogradación de la amilopectina. Al incrementar los espacios en las cadenas, las que poseen mas ramificaciones comienzan a alinearse entre si impartiendo cristalinidad de una manera mas notoria.

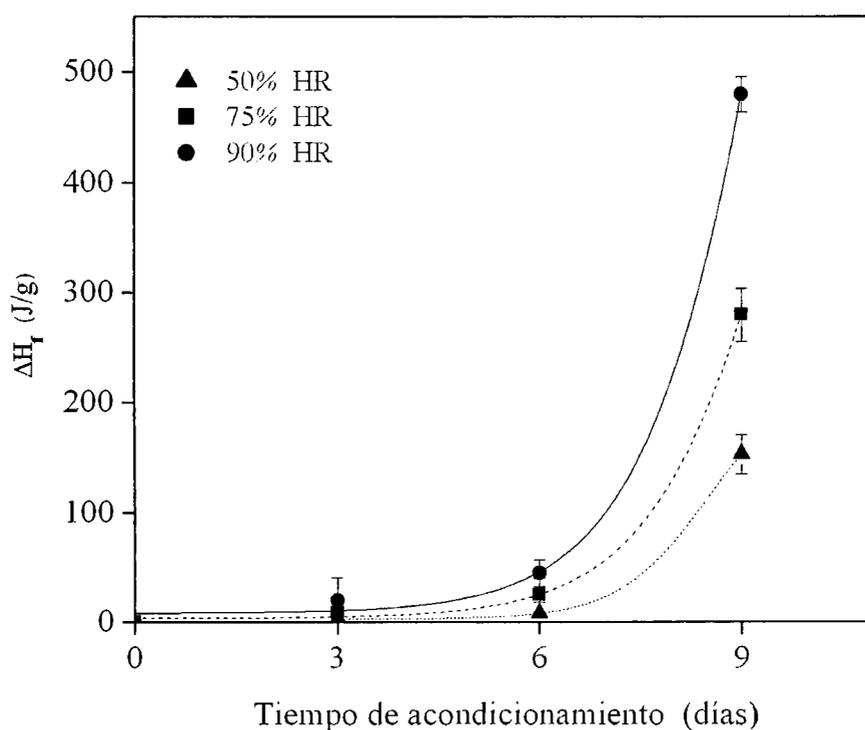


FIGURA 7.4: Entalpías de fusión (ΔH_f) para especímenes de ATP expuestos a diferentes HR (50 %, 75 % y 90 %) y distintos tiempos de acondicionamiento: 3, 6 y 9 días.

Es importante mencionar que el ATP también puede presentar cristalinidad debido a la formación de complejos amilosa-lípidos, aunque los tamaños de los dominios cristalinos en el ATP pueden estar típicamente en el orden de 15 a 30 Å [Della Valle y Burleon, 1998]. La técnica de DSC no es lo suficientemente sensible para detectar la presencia de estas pequeñas regiones cristalinas formadas por los complejos amilosa-lípidos. Sin embargo, la difracción de rayos X reveló la presencia de regiones cristalinas (Figura 7.5). Otros autores han observado las mismas señales de regiones ordenadas en almidón de

trigo plastificado [Della Valle y Burleon, 1998; Rodríguez-González y col., 2004]. Estos picos han sido relacionados a la presencia de lípidos en los gránulos de almidón de trigo, los cuales tienen la habilidad de formar complejos con la amilosa [Della Valle y Burleon, 1998; Conde-Pettit y Escher, 1995].

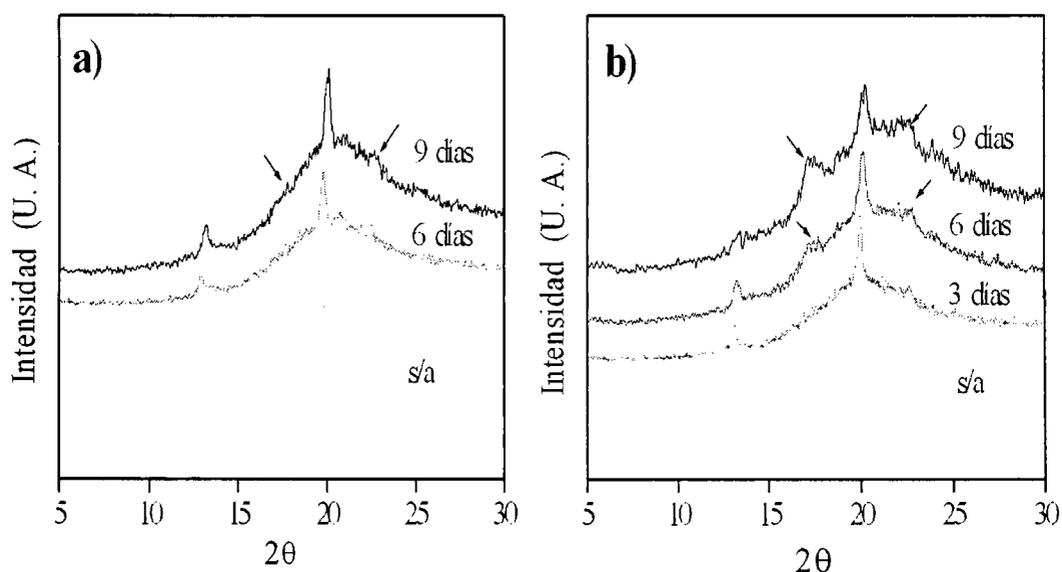


FIGURA 7.5: Difractogramas de rayos X de ATP a 3, 6 y 9 días de acondicionamiento a: 50 % (a) y 90 % (b) HR. La curva en la base de las gráficas representa el material sin acondicionamiento (s/a) a 0 % HR. El difractograma a 3 días del inciso a presentó un patrón similar al material sin acondicionamiento.

Los patrones de cristalinidad dejan ver que la muestra de ATP sin acondicionar, presenta picos a 13° y 19° (2θ) relacionados con cristales asociados a la complejación de la amilosa con los lípidos presentes en el gránulo nativo [Della Valle y Burleon, 1998; Walia y col., 2000; Cagliao y col., 2003]. Al exponer las muestras a 50 % HR no se observan cambios con respecto a la muestra original después de 6 días de acondicionamiento, y solo presentan ligeros cambios a 17° y 23° (2θ).

Esto concuerda con lo reportado por Perera y Hoover (1999) y Farhat y col. (2000) quienes observaron señales de retrogradación a los mismos ángulos mientras estudiaban el efecto del contenido de humedad y condiciones de almacenamiento. Estos picos de cristalinidad

se van intensificando conforme aumenta el tiempo de acondicionamiento y la HR. A HR altas se percibe la formación de cristales debido al fenómeno de retrogradación. A 50 % HR para 6 y 9 días, no es muy evidente la señal de retrogradación, ya que este fenómeno es lento debido a que la amilopectina llega a un punto en el que solamente depende del tiempo, tal como se observa a 90 % HR en donde a 3 días no hay indicios de retrogradación sin embargo a 6 y 9 días se presenta.

7.1.4. Competencia entre los fenómenos de retrogradación y plastificación

Curvas esfuerzo-deformación.—La Figura 7.6 nos muestra las curvas esfuerzo (σ) - deformación (ϵ) para ATP acondicionados a diferentes tiempos y HR. En las curvas de $\sigma - \epsilon$ después de los primeros 3 días de acondicionamiento se observa que predomina el fenómeno de plastificación, donde el módulo elástico disminuye para todos los especímenes. En el caso de la muestra acondicionada a 50 % HR se aprecia, además, un incremento en la ductilidad de más del 50 % con respecto a las muestras no acondicionadas. Estas muestras (50 % HR) muestran la misma tendencia de reducción del módulo a 6 y 9 días. Por otra parte, las muestras acondicionadas a 75 y 90 % presentan un incremento significativo en el módulo, lo cual es indicativo del fenómeno de retrogradación como se mostró en la Figuras 7.4 y 7.5. Este aumento en el módulo es más evidente (9 días a 75 % y 90 % HR) a medida que aumenta el reordenamiento de las cadenas paralelamente al aumento en la rigidez del sistema. Las muestras de ATP se vuelven dúctiles hasta presentar un comportamiento frágil a los 9 días de acondicionamiento. Lo cual evidencia una competencia entre los procesos de plastificación y retrogradación. A tiempos cortos y HR bajas predomina el fenómeno de plastificación, mientras que a tiempos largos y HR altas prevalece el fenómeno de retrogradación. El acondicionamiento a altas HR durante tiempos cortos podría ser útil para la predicción del comportamiento mecánico de materiales a base de almidón acondicionados a HR bajas durante tiempos largos.

Propiedades de tracción del ATP.—La figura 7.7 nos muestra la influencia que tiene la HR sobre el ATP y como esta influye considerablemente sobre ϵ_b . Durante los primeros tres días a 50 % HR, se observa un incremento de ϵ_b , lo cual es indicativo de que el fenómeno de plastificación se lleva a cabo durante los primeros días. Sin embargo, a

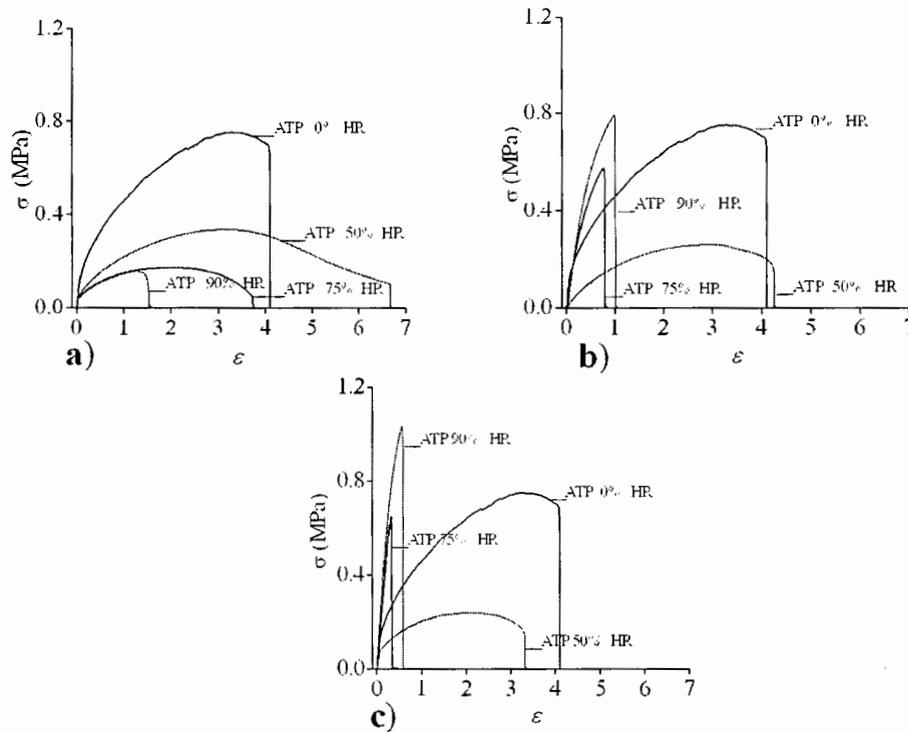


FIGURA 7.6: Curvas esfuerzo-deformación de especímenes de ATP acondicionadas a diferentes HR y distintos tiempos: 3 días (a), 6 días (b) y 9 días (c) evaluados a 15 mm/min.

90 % HR la ϵ_b cae drásticamente a medida que se incrementa el tiempo de acondicionamiento, lo cual resulta en una disminución de la ductilidad, siendo un indicativo de que el fenómeno de retrogradación esta ocurriendo conforme pasa el tiempo de acondicionamiento. La reorganización de las cadenas de almidón gelificado, también llamada retrogradación, ha sido relacionada con el aumento en la rigidez de los materiales, durante el acondicionamiento por encima del 50 % HR [Takaya y col., 2000]. Otra manera de distinguir claramente el fenómeno de la retrogradación es a partir de la evaluación del módulo de Young (E), el cual aumenta considerablemente con el tiempo de acondicionamiento, para las muestras de ATP expuestas a 90 % HR (figura 7.8). Por lo tanto, existe una competencia entre los procesos de plastificación y retrogradación como se mencionó anteriormente. A tiempos cortos y HR bajas predomina el fenómeno de plastificación, mientras que a tiempos largos y HR altas prevalece el fenómeno de retrogradación.

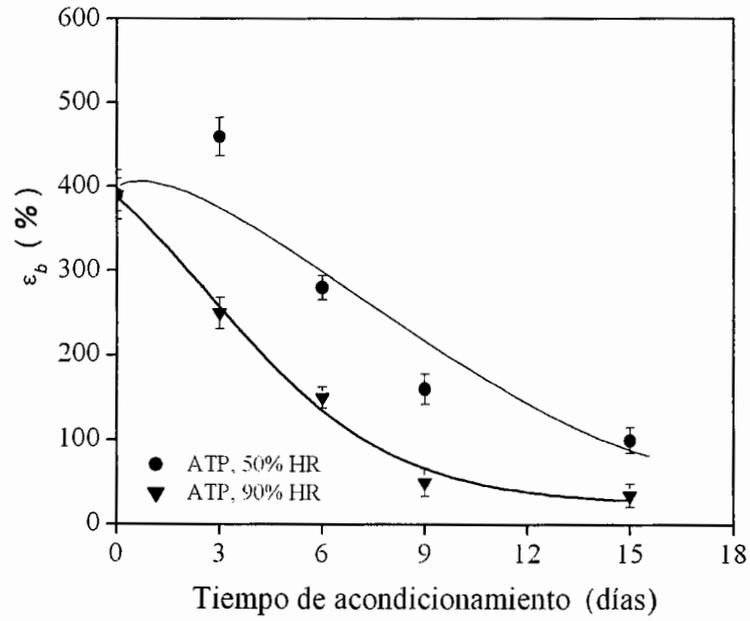


FIGURA 7.7: Influencia de la HR sobre ϵ_b de ATP en función del tiempo de acondicionamiento.

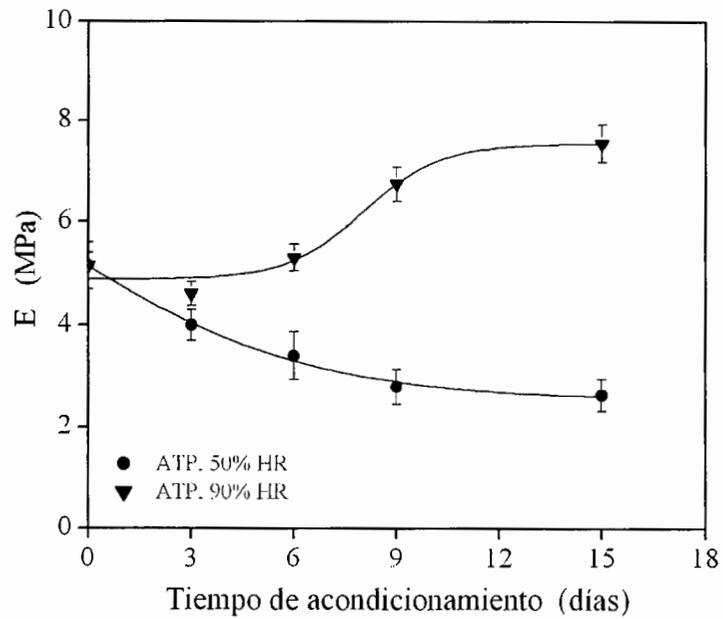


FIGURA 7.8: Influencia de la HR sobre E de ATP en función del tiempo de acondicionamiento.

7.2. INFLUENCIA DE LA MORFOLOGÍA SOBRE LA BIODEGRADACIÓN DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO EN MEZCLAS LDPE/ATP

7.2.1. Viscosidad aparente en corte (η_a)

Existen diversos factores tales como la temperatura, condiciones de proceso y aditivos entre otros, que afectan las propiedades reológicas de los materiales elaborados a base de almidón [Willet y col., 1995; Della Valle y Burleon, 1998; Aichholzer y Fritz, 1998; Pedroso y Rosa, 2005; Rosa y col., 2004; Lu y col., 2005]. En la Figura 7.9 se puede apreciar que tanto la η_a del LDPE como del ATP, exhiben un comportamiento de la ley de potencia a intervalos de condiciones típicas del sistema de extrusión. Es importante resaltar que existen notables diferencias al comparar las viscosidades de ambos sistemas. A una velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) de 100 s^{-1} la η_a para PE1, ATP y PE2 fue 13100, 4400, 2700 Pa-s, respectivamente. La relación de viscosidad (p) se define como la relación de las viscosidades de la fase dispersa entre la fase continua. Consecuentemente, la relación de viscosidad, p , para ATP/PE1 y ATP/PE2 es 0.33 y 1.63, respectivamente. Es decir en las mezclas elaboradas con el PE1 (mayor viscosidad) la relación de viscosidades es menor que 1 mientras que para las mezclas PE2/ATP la relación será mayor que 1. Un valor de $p < 0.1$ nos indica que la deformación de la fase dispersa se inclinará por el rompimiento de la esfera a formar dos más pequeñas y con ello una mayor homogeneidad en mezcla [Favis y Chalifoux, 1987]. Mientras que para las mezclas con una relación de viscosidades mayor difícilmente tenderá a deformar la fase dispersa de ATP.

7.2.2. Efecto del contenido de ATP sobre la morfología de mezclas LDPE/ATP

Diversos autores han estudiado el efecto de la concentración de una fase menor sobre la morfología en mezclas de polímeros inmiscibles [González-Nuñez y col., 1996; Champagne y col., 1996]. La coalescencia partícula-partícula ha sido indirectamente relacionada a través del incremento en la formación de fibras [Champagne y col., 1996] o un aumento en el volumen relativo de las partículas de la fase dispersa. La morfología fue evaluada en función del contenido de almidón y la viscosidad de ambos componentes. El efecto del contenido de almidón en la morfología de mezclas PE1/ATP se puede observar

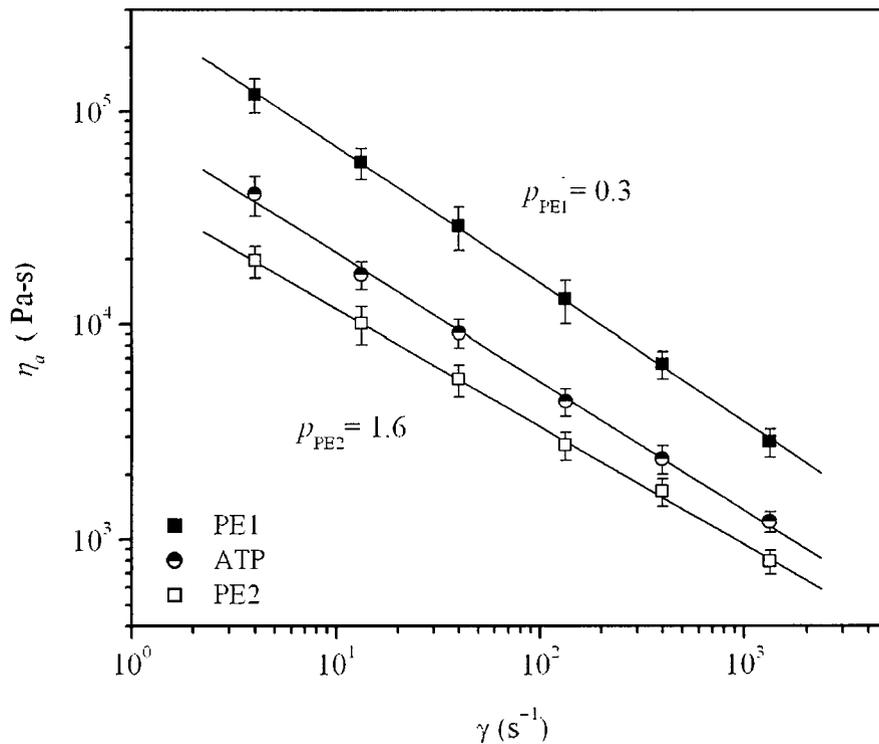


FIGURA 7.9: Mediciones de la η_a en función de $\dot{\gamma}$ para PE1, PE2 y ATP determinados por reometría capilar a 160°C.

en la Figura 7.10. Las mezclas LDPE/ATP desarrollan una morfología discreta, es decir, partículas dispersas de almidón inmersas en una matriz de LDPE, a bajos contenidos de ATP (32 % en peso) se aprecia una gran población de partículas pequeñas con tamaño aproximado de 2 a 5 μm , las cuales se encuentran dispersas alrededor de algunas partículas más grandes de ATP que muestran deformación en dirección al flujo (Figura 7.10a). A 42 % en peso de ATP, el fenómeno de coalescencia se vuelve mas evidente con la disminución de la concentración de partículas pequeñas y el aumento del número de partículas alargadas (Figura 7.10b). Rodríguez-González y col (2003b) encontraron en su mezclas que existe aparentemente un volumen mínimo (20-30 μm^3) para que la deformación se lleve a cabo. A medida que se incrementa el contenido de almidón en las mezclas (51 %), se reduce el número de partículas pequeñas debido a la coalescencia partícula-partícula, el aumento en el tamaño de partícula de los dominios de ATP además de la coalescencia de las partículas conducen al alargamiento de las fibras alcanzando los 300 μm o más de longitud (Figura 7.10c). Las micrografías de las mezclas con 62 % de ATP revelan que el

tamaño de las fibras son tan grandes que hacen posible la conectividad de las partículas a través de toda la muestra (Figura 7.10d). Por otro parte, se realizó el cálculo del área relativa de la fase de almidón con respecto al área total en las micrografías de la Figura 7.10. La mezcla LDPE/ATP compuesta por 32 % de ATP abarca el 18 % de la superficie, mientras que la mezcla que contiene 62 % de almidón ocupa el 34 % del área superficial, esto significa que las mezclas al poseer un mayor contenido de almidón poseen por lo tanto una mayor área de intercambio para las cadenas solubles de almidón.

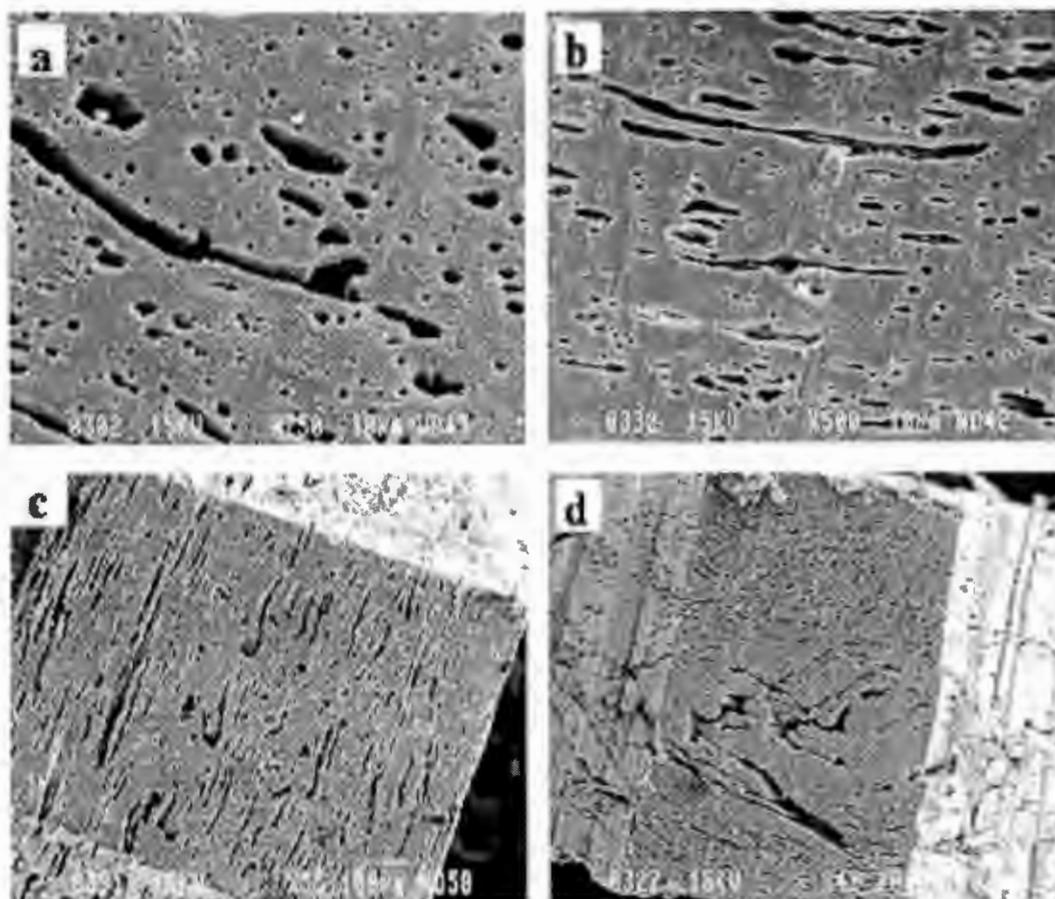


FIGURA 7.10: Influencia del contenido de almidón en la morfología de mezclas PE/ATP con fractura criogénica en dirección al flujo con: (a) 32 %, (b) 42 %, (c) 51 % y (d) 62 % en peso de ATP.

Los valores de deformación de los dominios de ATP son cuantitativamente reportados en la Tabla 7.1. Ambos tipos de mezclas revelan una reducción del factor forma (F). A 62 % de ATP una combinación del incremento en la concentración y la coalescencia trae como

consecuencia una reducción de F hasta de 0.1. Es conocido que la formación de fibras se logra a partir de la coalescencia y la deformación de las partículas [Favis, 1992]. La reducción de los valores de F a bajas concentraciones es menos que la esperada probablemente debido a la influencia de una gran población de partículas pequeñas. La teoría de Taylor predice que las partículas grandes son más fáciles de deformar que las partículas pequeñas.

TABLA 7.1: Factor de forma y $D_{n,equiv}$ para mezclas PE1/ATP y PE2/ATP con distintos contenidos de ATP.

ATP (% peso)	Mezclas F	PE1/ATP $D_{n,equiv}$ (m_m)	Mezclas F	PE2/ATP $D_{n,equiv}$ (m_m)
32	0.98	3.35	0.97	5.74
42	0.33	4.20	0.94	8.37
51	0.16	9.54	0.91	11.79
62	0.10	13.21	N/D^*	N/D^*

* No hay datos reportados.

El efecto del contenido de ATP sobre la coalescencia partícula - partícula de mezclas LD-PE/ATP esta directamente relacionada a la evolución de $D_{n,equiv}$ y $D_{v,equiv}$ de los dominios de almidón. Como se mencionó en la etapa experimental, una metodología basada sobre el factor forma de las partículas dispersas es utilizada para estimar el tamaño equivalente de las partículas esféricas de la fase ATP. Este enfoque permite la comparación cuantitativa del volumen promedio de las partículas de la fase dispersa sin tener en cuenta la forma de las partículas. $D_{n,equiv}$ y $D_{v,equiv}$ definidas aquí, están relacionadas al promedio en volumen de las partículas. Un incremento de estos promedios es un indicativo del fenómeno de coalescencia. $D_{v,equiv}$ traza las partículas mas grandes y $D_{n,equiv}$ traza a las partículas pequeñas.

La Figura 7.11 indica que los efectos de la coalescencia para las mezclas preparadas con alrededor de 30 % de ATP no son muy evidentes. Los valores de $D_{n,equiv}$ son muy similares mientras que los valores de $D_{v,equiv}$ muestran un incremento gradual a medida que la concentración de ATP aumenta. En general, D_n esta relacionado con el número total de partículas mientras D_v es mas influenciada por las partículas mas grandes. Las mezclas

preparadas con 60 % presentan un incremento dramático en la coalescencia. A medida que se incrementa la concentración de 40 % a 60 % existen diferencias significantes en la coalescencia entre las dos diferentes concentraciones, debido a la alta conectividad de la fase de almidón. Estos resultados parecen indicar que existe una distancia crítica interparticular bajo la cual los efectos de la coalescencia son dramáticamente incrementados.

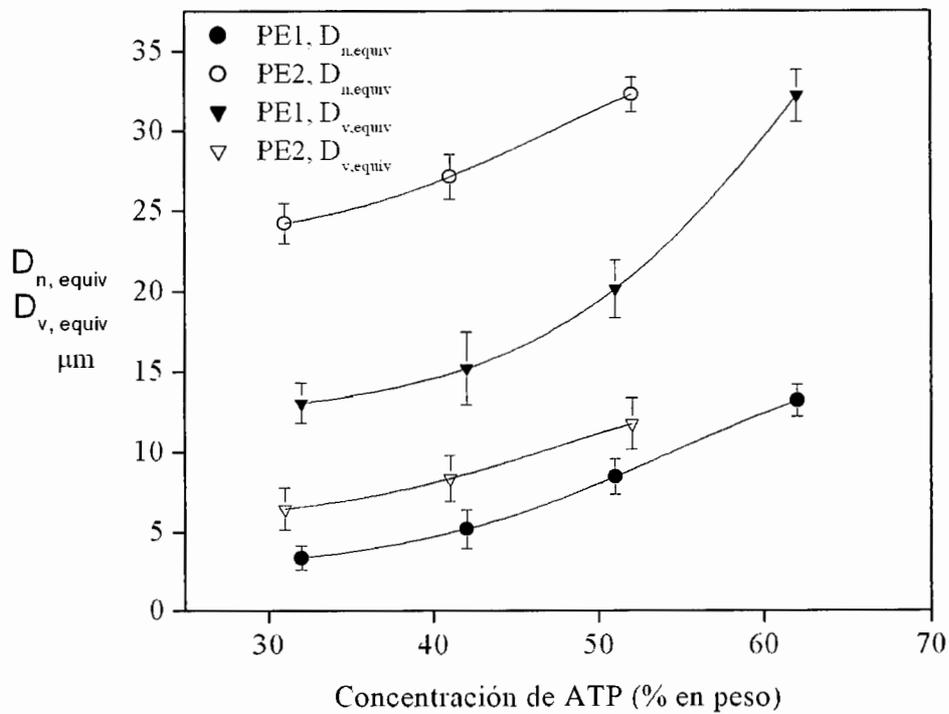


FIGURA 7.11: Efecto del contenido de almidón sobre el tamaño de partícula (volumen) de mezclas LDPE/TPS. Los símbolos en blanco representan al $D_{n, equiv}$; los símbolos rellenos representan $D_{v, equiv}$.

7.2.3. Influencia de la viscosidad del LDPE sobre la morfología

La morfología de mezclas LDPE/ATP es altamente dependiente de la relación de viscosidad del ATP y PE1 y PE2 (Figura 7.12). Como se mencionó anteriormente, las mezclas con 32 % de ATP y $p = 0.33$ están compuestas principalmente de una gran cantidad de dominios de almidón con tamaños de partícula por debajo de $5 \mu m$ y solo unas pocas

partículas alargadas de mayor tamaño (Figura 7.12a). De manera contraria, las mezclas con 31 % de ATP y $p = 1.63$ muestran partículas pequeñas mayores a $10 \mu\text{m}$ y una gran cantidad de partículas esféricas con tamaños de partícula por encima de $30 \mu\text{m}$ (Figura 7.12c). A concentraciones de ATP superiores a 50 %, las mezclas con $p = 0.33$ evidencian el efecto de la coalescencia lo cual resulta en una reducción en la cantidad de partícula pequeñas y un incremento en el número y longitud de partículas alargadas con mayor tamaño (Figura 7.12b). Por otra parte, la influencia de la coalescencia es diferente en mezclas con $p = 1.63$. En este caso, el número de partículas incrementa reduciendo la distancia interparticular con la ausencia de las partículas alargadas (Figura 7.12d). Los resultados dan testimonio del hecho de que la baja viscosidad del PE2 no transfiere suficiente esfuerzo de corte para deformar las partículas de ATP [Favis y Chalifoux, 1987].

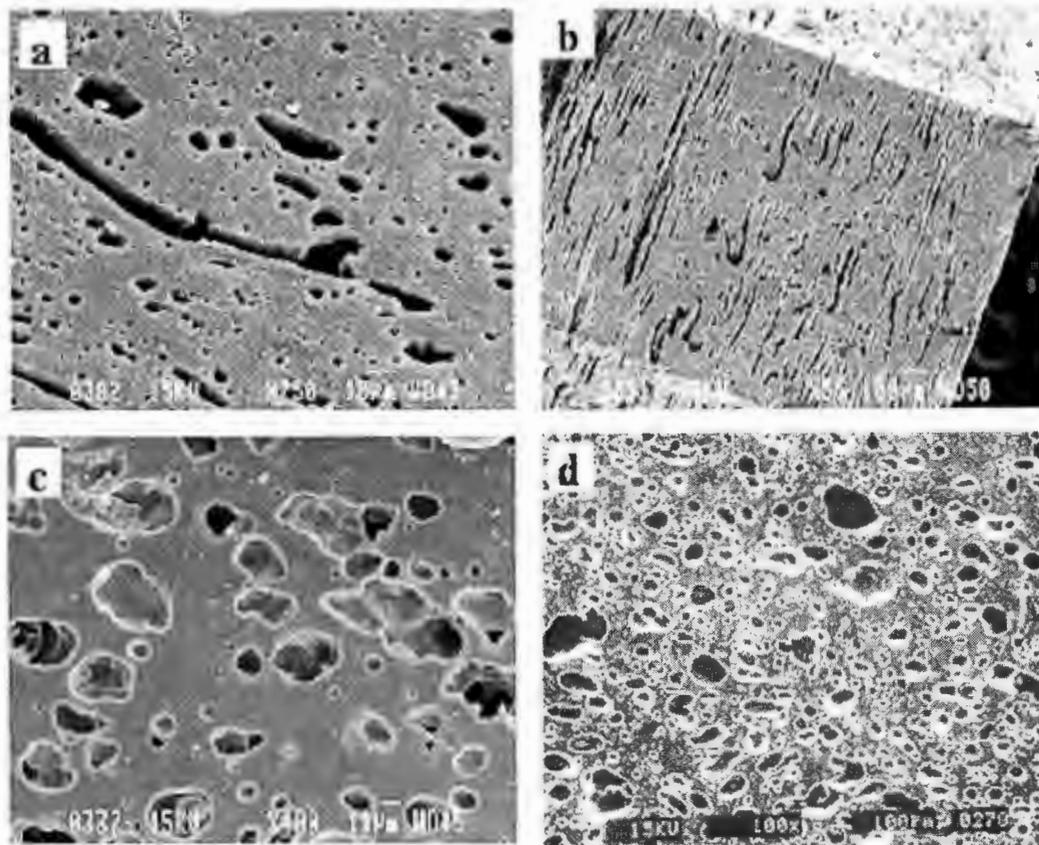


FIGURA 7.12: Influencia de la viscosidad del PE sobre la morfología de mezclas LDPE/ATP criogénicamente microtomadas. PE1/ATP: (a) 32 % y (b) 51 % en peso de ATP. PE2/ATP: (c) 31 % y (d) 52 % en peso de ATP.

7.2.4. Continuidad de ATP en mezclas LDPE/ATP

Uno de los principales atributos de las mezclas LDPE/ATP radica en la biodegradabilidad del almidón. La biodegradación en un medio natural es muy lenta y es complicado el control de todas las variables del proceso. Una forma rápida y relativamente fácil de inferir la biodegradación es por medio de la evaluación de la continuidad de la fase de almidón. El grado de continuidad del ATP da una idea de la cantidad teórica de almidón que puede ser biodegradada por microorganismos. Sin embargo para determinar el porcentaje de biodegradación real es necesario el uso de sistemas más reales.

Es bien conocido que la hidrólisis ácida del almidón involucra el rompimiento de los enlaces glucosídicos al azar produciendo desde fracciones de oligosacáridos hasta glucosa [Leach, 1984]. Con el propósito de determinar cuantitativamente el grado de continuidad de mezclas LDPE/ATP, las muestras fueron expuestas a extracción hidrolítica con HCl 6N. La Figura 7.13 muestra el porcentaje de continuidad de almidón como una función del contenido de ATP para las mezclas PE1/ATP y PE2/ATP. En ambos casos existe un incremento monotónico en la continuidad a medida que la concentración de ATP incrementa. A concentración de 43 % o menos, la morfología de las mezclas juega un rol importante sobre el porcentaje de continuidad de mezclas LDPE/ATP. Las mezclas que desarrollan partículas alargadas muestran un mayor porcentaje de continuidad a concentraciones comparativas que aquellas que despliegan morfologías esféricas. Por ejemplo, las mezclas PE1/ATP que contiene 32 % de ATP poseen 66 % de continuidad mientras que las mezclas PE2/ATP compuestas de 31 % de ATP tienen solo 38 % de continuidad.

7.2.5. Hidrólisis enzimática de mezclas LDPE/ATP

Porcentaje en pérdida de peso.—Numerosos estudios se han llevado a cabo para investigar la hidrólisis de materiales a base de almidón. Estos trabajos involucran sistemas de mezclas con polímeros sintéticos como LDPE [Danjaji y col., 2002], etilen vinil acetato (EVA) [Simons y Thoms, 1995; Araujo y col., 2004] y policaprolactona (PCL) [Seretou-di y col., 2002]. La cinética de degradación enzimática de ATP y mezclas LDPE/ATP

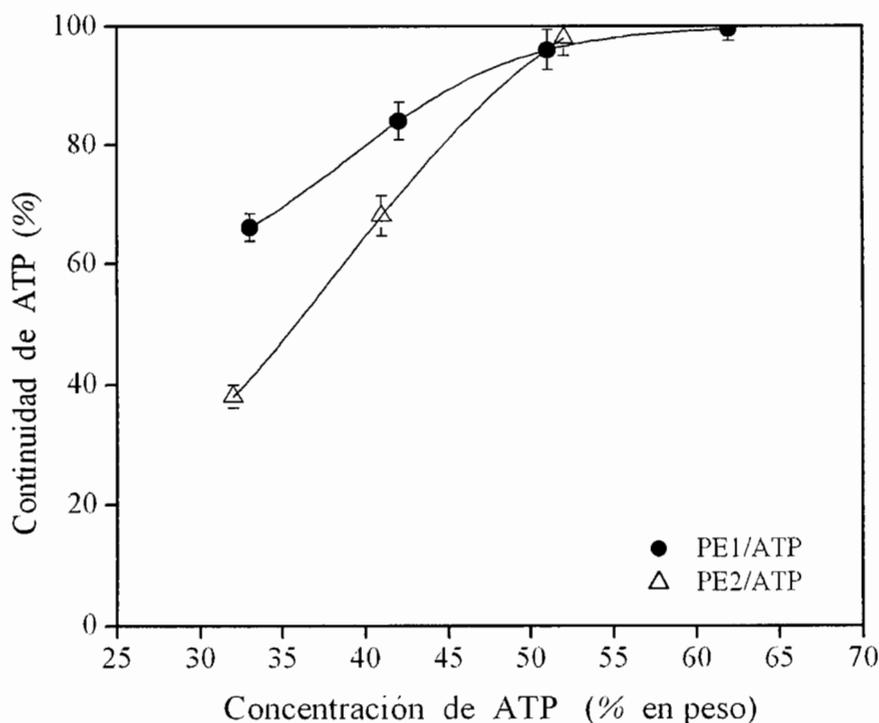


FIGURA 7.13: Accesibilidad de los dominios de almidón de mezclas LDPE/ATP expuestas en solución de HCL 6N y 60°C durante 72 horas.

se muestran en la Figura 7.14. La amilasa presente en el cóctel enzimático contribuye al rompimiento de los enlaces α -(1 \rightarrow 4) de anillo glucosídico mientras que la glucoamilasa hidroliza los enlaces α -(1 \rightarrow 6) de la amilopectina [Chaplin y Kennedy,], lo cual resulta en la solubilización del almidón y consecuentemente su pérdida de peso. El porcentaje de degradación del almidón es dependiente de la concentración de ATP. Como era de esperarse, el ATP puro es completamente degradado durante las primeras 36 horas. Las mezclas PE1/ATP con 62 % y 32 % y las mezclas PE2/ATP (69:31) alcanzan en una pérdida de peso de 97 %, 65 % y 32 %, respectivamente a las 72 horas de incubación. La teoría de percolación se relaciona con la conectividad de un componente (en este caso, ATP) dispersas en otro [Peanasky y col., 1991]. Peanasky estudio materiales compuestos de PE con almidón granular y encontró que por debajo del umbral aparente de percolación de 30 % en volumen (40 % en peso), sólo pequeñas cantidades de almidón estuvieron accesibles para la remoción. La naturaleza de los gránulos del almidón granular tiende a formar

partículas compactas, tales como las observadas en las mezclas PE2/ATP. Las partículas fibrilares observadas en las mezclas PE1/ATP pueden ser las responsables de un umbral de percolación mas bajo en este sistema y, consecuentemente, altos valores de degradación enzimática [Li y col., 2002]. El grado de degradación enzimática de mezclas LDPE/ATP es muy similar a los valores obtenidos por degradación hidrolítica.

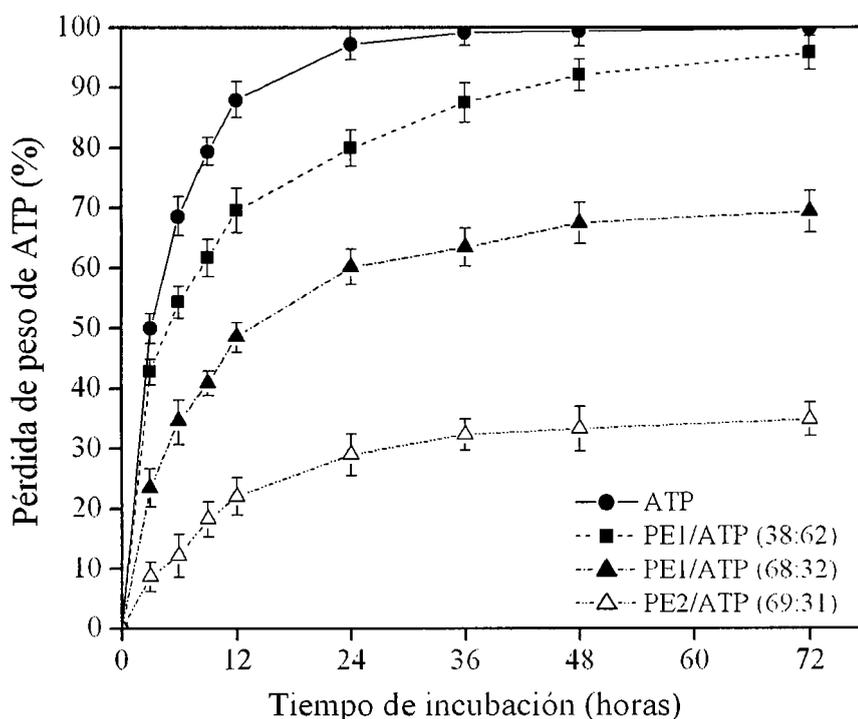


FIGURA 7.14: Cinética de degradación enzimática expresado como pérdida de peso de ATP (●) y mezclas PE1/ATP con (■) 62 % y (▲) 32 % en peso de ATP, y PE2/ATP (△) con 31 % en función del tiempo de exposición con la enzima.

Por otra parte, la velocidad de degradación enzimática es también dependiente de la concentración de almidón y de la morfología de los dominios de almidón para las mezclas LDPE/ATP. El ATP es casi insoluble en agua fría, al ser expuesto en agua fría, se hincha, la glicerina y las fracciones de bajo peso molecular llegan a ser insolubles, sin embargo, la forma del espécimen permanece sin cambio. Se conoce que la hidrólisis enzimática de polímeros insolubles puede ser afectada por el modo de interacción entre las enzimas y

las cadenas poliméricas involucrando un proceso típico de cuatro etapas: (i) difusión de la enzima de la solución a la superficie del sólido, (ii) adsorción de la enzima sobre el sustrato, trayendo como resultado la formación del complejo enzima sustrato, (iii) catálisis de la reacción de hidrólisis y (iv) difusión de los productos de la degradación del sustrato sólido a la solución [Azevedo y col., 2003]. La velocidad de la reacción es controlada por la etapa más lenta (etapa iv). Las mezclas con altos contenidos de ATP muestran una velocidad de degradación tan rápida como el ATP puro durante las primeras 3 horas de incubación. Esto es probablemente debido a la gran cantidad de ATP observado sobre la superficie de mezclas LDPE/ATP (Figura 7.10d). De manera análoga, las mezclas que contienen cerca de 30 % de ATP tienen menos almidón disponible en la superficie (Figura 7.12a y 7.12c) y, por lo tanto, la velocidad de degradación enzimática es más baja que las otras. A medida que los productos solubles de la degradación de ATP difunden hacia el exterior, el número de unidades de enzimas activas disponibles para la degradación del almidón disminuye resultando en una disminución de la velocidad de degradación. El ATP es completamente degradado en 36 horas, mientras que las mezclas PE1/ATP con 62 % y 32 % de ATP y PE2/ATP compuestas con 31 % de ATP alcanzan su valor máximo de degradación en 72 horas. Contrariamente, las mezclas PE2/ATP (69:31) estabilizan su pérdida a tiempos cortos de alrededor de 36 horas, mientras las mezclas 68:32 PE1/ATP alcanzan un plato a las 48 horas. Esto es debido a que la conectividad del almidón en la mezclas PE2/ATP (69:31) es menor y, por lo tanto, la trayectoria de las enzimas es menos tortuosa.

Porcentaje de pérdida de peso de ATP conectado.—El efecto del tiempo de exposición a un cóctel enzimático sobre la pérdida de peso de ATP conectado y sus mezclas con LDPE se muestra en la Figura 7.15. En esta figura, los valores de pérdida de peso se reportan como una relación entre el valor experimental calculado durante la degradación enzimática y el valor máximo teórico determinado por la degradación hidrolítica (Figura 7.13). Se evaluó, además, el efecto de la exposición al medio sin enzima sobre la pérdida de peso del ATP y de las mezclas LDPE/ATP 38:62 y 68:32. Como se esperaba, el ATP presenta una mayor pérdida de peso ya que este se hincha al ser expuesto al medio acuoso. A 72 horas de exposición se observó una pérdida de 30 % para el ATP, mientras que en

las mezclas LDPE/ATP con 38:62 y 68:32 se perdió 15 % y 8 %, respectivamente, lo cual es un indicativo que existe una gran cantidad de plastificante que no logra solubilizarse. En el caso de las mezclas, la pérdida de peso es menor debido al impedimento físico que impone la matriz de LDPE para el hinchamiento del ATP, lo cual resulta en una difusión más lenta de la glicerina y otros compuestos solubles del almidón. Además, existen diferencias significativas al comparar los porcentajes de pérdida de las mezclas LDPE/ATP. En la mezcla LDPE/ATP 38:62, el almidón ocupa 34 % del área superficial con respecto al área total de la mezcla y permite la extracción de 15 % de material soluble del ATP, mientras que la mezcla con 32 % de ATP ocupa un área superficial de 18 % y permite la solubilización de solamente 8 % de glicerina y fracciones de bajo peso molecular del polisacárido. Esto deja ver, la influencia de la morfología sobre la accesibilidad del almidón.

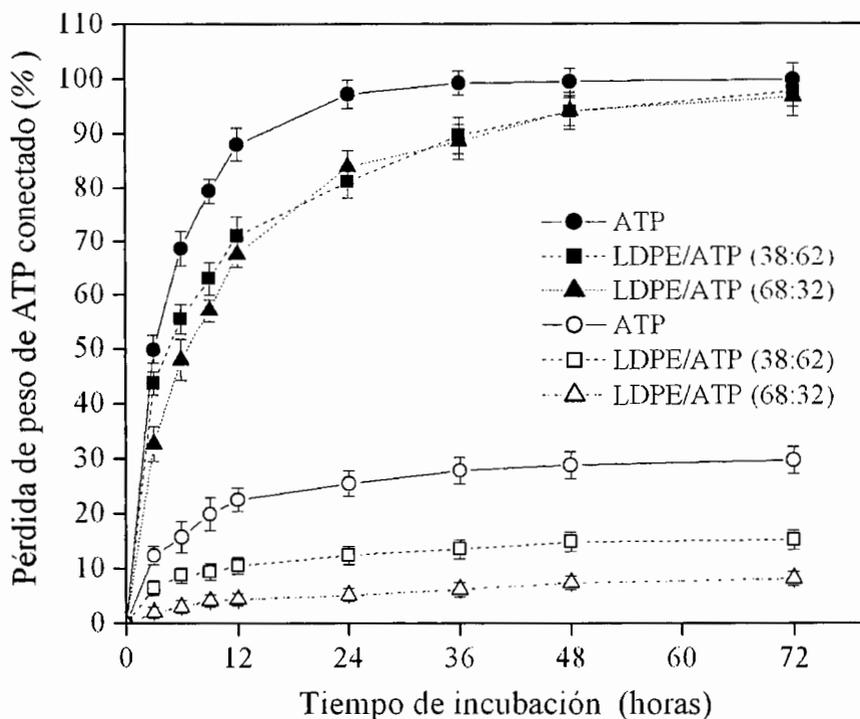


FIGURA 7.15: Cinética de degradación enzimática, expresado como porcentaje en pérdida de peso con respecto a la concentración teórica de almidón susceptible a la extracción: ATP (●), LDPE/ATP con (■) 62 % y (▲) 32 % de ATP. Los símbolos en blanco representan el tratamiento sin enzima.

Como se ha mencionado, la degradación enzimática es muy similar a la degradación química. Por esta razón, los valores de degradación enzimática fueron puestos en función de la concentración máxima teórica de extracción. Esto implica que el porcentaje de pérdida por degradación enzimática debe tender al 100 % para todos los casos y, por lo tanto, la evaluación de la velocidad de degradación es más evidente. A tiempos cortos de exposición se observa que la velocidad de degradación es dependiente de la concentración de almidón termoplástico en la superficie de la muestra, por ejemplo, a 3 horas se observa una degradación de 50 %, 43 % y 31 % para las muestras de ATP, las mezclas con 62 % y 32 % de ATP, respectivamente. A medida que pasa el tiempo de exposición, las muestras de ATP se degradan aun mas rápidamente que las mezclas de LDPE/ATP, hasta llegar al 100 % entre las 24 y 36 horas. Por otra parte, a medida que transcurre el tiempo de exposición de ataque enzimático, la velocidad de degradación de las mezclas tiende a igualarse hasta ser igual después de 24 horas o más de exposición.

Análisis de azúcares reductores de los productos de degradación en solución.—La técnica de evaluación de azúcares reductores consiste en modificar un extremo de la cadena de almidón de tal forma que se pueda cuantificar el número de extremos de cadena por medio de espectroscopia UV. De esta forma, el aumento en la cantidad de azúcares reductores implica el rompimiento de las cadenas, por ejemplo, como resultado de la degradación enzimática o la degradación termomecánica durante el proceso de extrusión. En la Figura 7.16, se observa la producción de azúcares reductores en solución de ATP y mezclas LDPE/ATP con 32 y 62 % en peso de ATP. Al igual que en la figura anterior, los valores de azúcares reductores fueron normalizados con respecto a la concentración máxima de almidón hidrolizable descontando, además, la glicerina presente en el ATP.

En el caso de los blancos se observa que hay una importante diferencia entre la concentración de azúcares reductores que se detecta para las muestras de ATP y las mezclas de LDPE/ATP. El ATP muestra un porcentaje de azúcares reductores con respecto a la glucosa que teóricamente se puede producir a partir del almidón susceptible de hidrólisis es 32 %, mientras que las mezclas presentan alrededor de 20 %. Esta diferencia puede estar relacionada, como ya se mencionó, al mayor hinchamiento del ATP en la solución acuosa.

Un hecho que llama la atención es la gran cantidad de azúcares reductores producida en la mezcla LDPE/ATP compuesta por 32 % de ATP (28 %), la cual es mayor a la mezcla que contiene 62 % de ATP (24 %). Ya que la concentración de ATP extraído (glicerina + fracciones de almidón solubles) en la mezcla LDPE/ATP (38:62) fue el doble de la mezcla con 32 % de ATP, es posible que el incremento en azúcares reductores en la segunda sea debido a la mayor degradación termomecánica, la cual lleva a la dextrinización y a la producción de glucosa [Gómez y Aguilera, 1984].

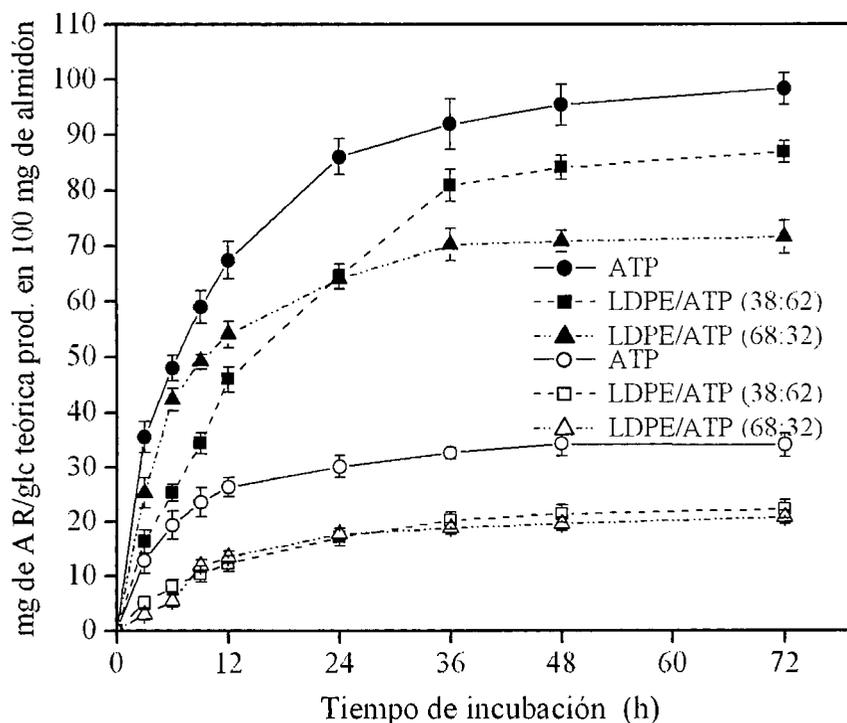


FIGURA 7.16: Porcentaje de azúcares reductores liberados con respecto a la cantidad máxima teórica de almidón en solución: ATP (●), LDPE/ATP con (■) 62 % y (▲) 32 % de ATP. Los símbolos en blanco representan el tratamiento sin enzima.

Al incubar las muestras de almidón con el cóctel enzimático, las enzimas provocan la ruptura de las cadenas del almidón tanto en la parte sólida como en las fracciones que están en solución [Araujo y col., 2004]. Sorpresivamente, el porcentaje de azúcares reductores obtenido después de 72 horas de exposición al cóctel enzimático para todas las

muestras fue de alrededor de 90 %. Además, la velocidad de degradación de las cadenas de almidón es más rápida en el caso de la mezcla LDPE/ATP (68:32) que en el ATP y la mezcla (38:62). Los valores de azúcares reductores comparativos para los materiales evaluados fueron, por ejemplo, 32 % y 17 % a las 3 horas de exposición para las mezclas LDPE/ATP con 32 % y 62 % de ATP, respectivamente. Considerando que el almidón hidrolizado y la glicerina se incorporan a la solución a la misma velocidad, la cantidad de almidón presente en la solución a las 3 horas de exposición fue de alrededor de 20 y 85 mg (de los 500 mg de mezcla expuestos) para las mezclas LDPE/ATP con 32 % y 62 % de ATP, respectivamente. Ya que el ataque enzimático se da principalmente en la solución, la presencia de una menor cantidad de almidón en la solución implica que hay una mayor cantidad de enzima disponible para la hidrólisis de las cadenas de polisacárido. Además, la determinación de azúcares reductores es selectiva para los polisacáridos como el almidón o sus componentes hidrolizados presentes en la solución. En el caso de las mezclas, la velocidad de degradación presenta una reducción importante alrededor de las 36 horas de degradación, mientras que la velocidad de hidrólisis del ATP presenta una disminución considerable alrededor de las 24 horas. Este hecho puede estar relacionado con la reducción de la actividad enzimática debido a la saturación de medio con productos de la hidrólisis [Vikman y col., 1999].

Fraccionación de los productos de degradación en solución.—La degradación enzimática de las cadenas de almidón trae como consecuencia la reducción del tamaño de las cadenas de polisacárido, dando lugar a la producción de oligosacáridos, dextrinas y finalmente glucosa. Los productos de la hidrólisis enzimática del almidón fueron fraccionados por cromatografía de filtración en gel. Es bien sabido que durante los procesos de cromatografía de exclusión por tamaño los compuestos de alto peso molecular salen en primer lugar y a medida que el peso molecular va disminuyendo los tiempos de elusión van aumentando hasta que a los tiempos más largos salen los monómeros, dímeros o trímeros. Las diferentes fracciones obtenidas fueron caracterizadas utilizando la técnica de azúcares totales y el contenido de glucosa. La técnica de azúcares totales consiste en la descomposición de las cadenas de almidón hasta glucosa y determinar la concentración de azúcar. En la Figura 7.17 se presenta la concentración de azúcares totales y glucosa en

función del tiempo de elusión durante la fraccionación de los componentes solubilizados del ATP y la mezcla LDPE/ATP (38:62).

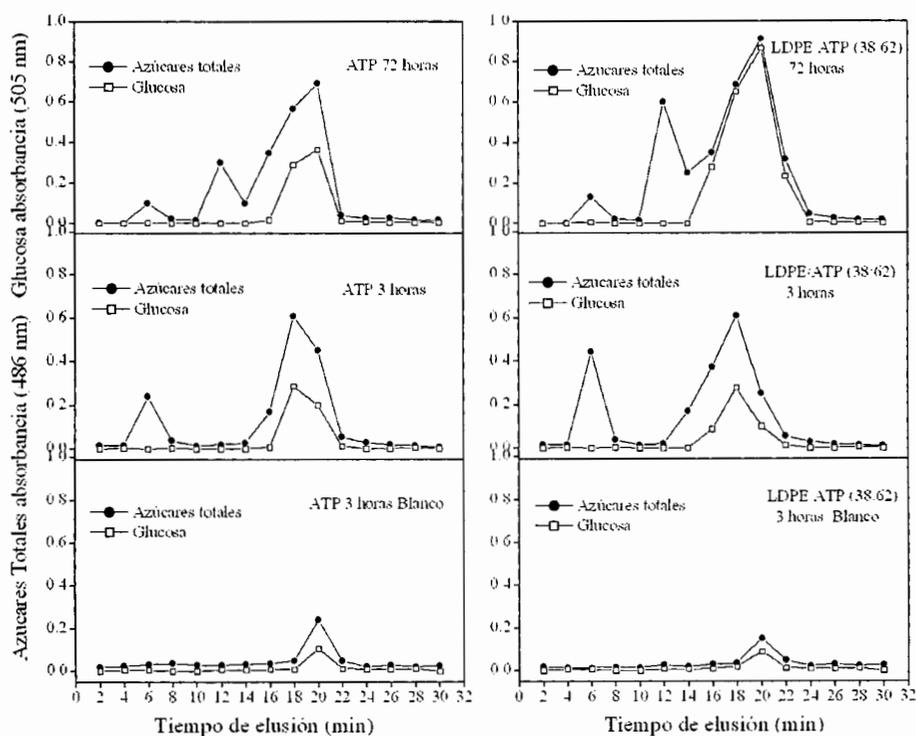


FIGURA 7.17: Análisis de azúcares totales y glucosa del producto de la hidrólisis enzimática del almidón fraccionado por cromatografía para ATP puro (izquierda) y mezclas LDPE/ATP con 62 % de ATP (derecha).

En el caso de la evaluación de los tratamientos que no fueron expuestos al cóctel enzimático se observa la presencia de glucosa y una fracción de azúcares totales a los 20 min de elusión. La concentración de glucosa es menor que la de azúcares totales, lo cual implica la presencia de cadenas de 2 o más unidades monoméricas. Las muestras expuestas al cóctel enzimático por 3 horas muestran la presencia de cadenas de almidón a los 6 min de elusión y las fracciones de glucosa y cadenas de bajo peso molecular se presentan a tiempos de elusión de 16-20 min. Finalmente, a las 72 horas de hidrólisis enzimática se observa la presencia de cadenas de alto peso molecular (6 min de elusión), cadenas de mediano peso molecular (12 min) y compuestos de bajo peso molecular (de 14-20 min).

Es importante resaltar que en la mezcla LDPE/ATP (38:62) expuesta 72 horas al ataque enzimático la concentración de glucosa y azúcares reductores es muy similar. Al igual que la mayor velocidad de degradación enzimática de la mezcla LDPE/AP (68:32), la transformación de una mayor cantidad de almidón a glucosa en el caso de la mezcla compuesta con 62 % de ATP, puede estar relacionada con la menor concentración de polisacárido en solución.

7.2.6. Biodegradación bacteriana en lodos activados de mezclas LDPE/ATP

Diversos estudios de biodegradación de mezclas polietileno/almidón sugieren que los microorganismos consumen el almidón y crean poros en la matriz polimérica [Wilson, 1921; Swanson y col., 1993]. Asimismo varios autores han estudiado la biodegradabilidad de materiales compuestos a base de almidón granular [Tanna y col., 1992; Ramsay y col., 1993; Chandra y Rustgi, 1997; Ratto y col., 1999] y mezclas poliméricas [Shogren y col., 1991b; Shogren, 1992; Psomiadou y col., 1997; Bikiaris y col., 1997b; Bikiaris y col., 1998; Prinos y col., 1998]. Cuando el almidón es mezclado con polímeros biodegradables una significativa mejora en la velocidad de biodegradación puede observarse [Tanna y col., 1992; Ratto y col., 1999; Thakore y col., 2001]. Esto ha sido atribuido a la rápida biodegradación que tiene el almidón frente a otros polímeros biodegradables. El caso de un sistema almidón/polímero no biodegradable es completamente diferente ya que solo la fracción de almidón es biodegradable. En tales sistemas, el grado de biodegradación depende de la naturaleza del almidón y su concentración así como la presencia de compatibilizante. Prinos y col. (1998) reportaron que mezclas de ATP con LDPE mostraban un mayor grado de biodegradación que aquellas preparadas con almidón granular. Esta diferencia fue explicada en base a una distribución más homogénea del ATP, lo cual permitió que una mayor cantidad de almidón estuviera disponible para los microorganismos.

La pérdida de peso expresado como una función del tiempo es uno de los métodos más utilizados para monitorear la biodegradación. La Figura 7.18 muestra la pérdida de peso de mezclas LDPE/ATP expuestas en un tanque de lodos activados en función del tiempo de biodegradación. Como se esperaba, el polietileno puro (PE1) permaneció sin cambio después de 45 días. Por el contrario, el ATP puro fue completamente consumido después

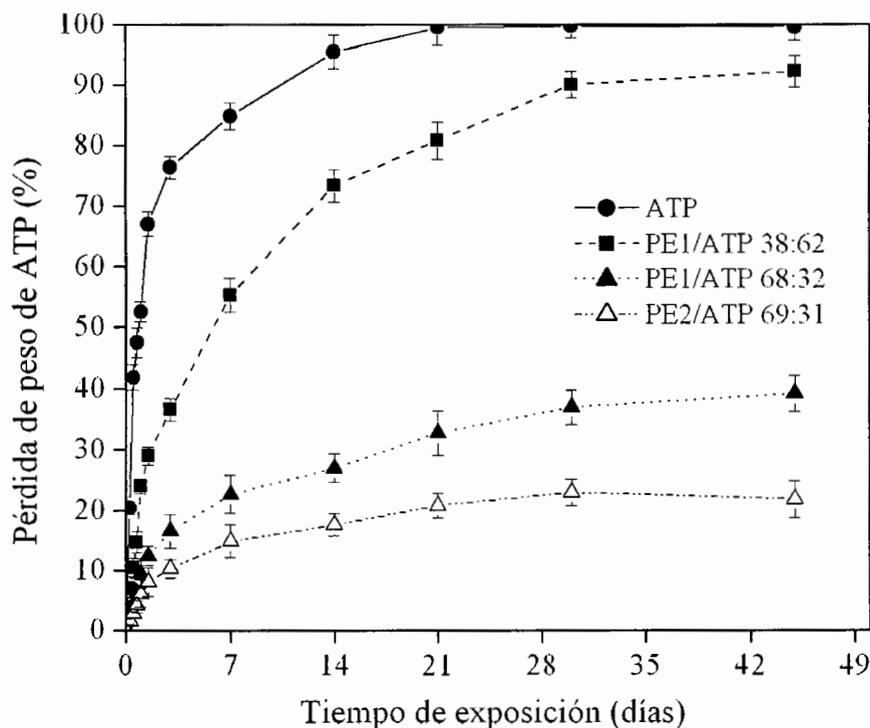


FIGURA 7.18: Cinética de biodegradación bacteriana expresada como porcentaje en pérdida de peso para ATP (●), y mezclas PE1/ATP con: (■) 62 % en peso de ATP, (▲) 32 % en peso de ATP y mezclas PE2/TPS (Δ) 31 % en peso de ATP durante su exposición en lodos activados.

de 21 días de exposición. Para el caso de las mezclas LDPE/ATP, los valores máximos de biodegradación son observados a tiempos mayores que el ATP puro. Si las partículas de ATP estuvieran presentes únicamente en la superficie y no se encontraran interconectadas con las partículas del interior de las mezclas LDPE/ATP, entonces podría esperarse que los dominios de almidón podrían ser completamente biodegradados como el ATP puro. El porcentaje de continuidad observado en la Figura 7.13 nos revela que las partículas de ATP se encuentran interconectadas una con otras. A concentraciones de 30 %, la conectividad de los dominios de almidón se incrementa cuando la morfología para de ser esférica (mezclas PE2/ATP) a partículas fibrilares (PE1/ATP). El grado de biodegradación del ATP a 45 días de extracción para las mezclas PE1/ATP con 62 %, 32 % de ATP y mezclas PE2/ATP (69:31) fue de 92 %, 39 % y 22 %, respectivamente. Sin embargo, cuando el máximo de extracción biológica es comparado con el máximo de degradación

enzimática, se pueden distinguir importantes diferencias, especialmente en mezclas con 30 % de ATP.

La cinética de biodegradación de ATP y mezclas LDPE/ATP muestra dos etapas (Tabla 7.2). En todos los casos, existe una rápida pérdida de peso durante los primeros 1.5 días, seguida por otra etapa donde la velocidad de biodegradación disminuye progresivamente. La primera etapa puede estar relacionada con el efecto de la biodegradación y la difusión de glicerina y fracciones de bajo peso molecular hacia el exterior de la muestra. La difusión de los componentes solubles en agua puede ser acelerada por el hinchamiento del almidón, como se observa para el ATP puro, durante las primeras 6 horas. La pérdida de peso durante este periodo es casi 4 veces más rápida que las siguientes 30 horas. En el caso de las mezclas LDPE/ATP, el hinchamiento del almidón está limitado por la matriz de polietileno, lo cual resulta en tiempos de difusión más largos.

TABLA 7.2: Velocidades de biodegradación para ATP y mezclas LDPE/ATP en función del tiempo de exposición con el lodo activado.

Tiempo (días)	dC/dt (g/l-días)			
	ATP	PE1/ATP (38:62)	PE1/ATP (68:32)	PE2/ATP (69:31)
0.25	81.6	27.6	5.9	6.4
0.5	85.8	14.4	11.6	5.2
0.75	22.6	16.9	7.7	5.2
1.5	26.0	19.1	8.2	5.2
3	6.3	5.0	2.7	1.5
7	2.1	4.7	1.5	1.1
14	1.5	2.6	0.8	0.5
21	0.6	1.1	0.6	0.4
30	0.3	1.0	0.5	0.2

A partir de la comparación de las tres técnicas de degradación, podemos deducir que algo ocurre durante la biodegradación bacteriana de mezclas LDPE/ATP. La pérdida de peso debida a la hidrólisis ácida y a la biodegradación fue 100 % y 92 %, 66 % y 39 %, y 38 % y 22 %, respectivamente para PE1/ATP (38:62), PE1/ATP (68:32), y PE2/ATP (69:31). Esta diferencia puede ser explicada debido al encapsulamiento de la matriz de LDPE. Sin embargo, alrededor de 30 % de ATP, las diferencias son prominentes. Esto puede

ser relacionado a los fenómenos tales como el hinchamiento y la solubilidad. La Figura (7.12a) muestra que los poros sobre la matriz de PE1 vacíos después de la extracción del ATP están por debajo de $1 \mu\text{m}$, mientras que aquellos observados sobre el PE2 oscilan en el rango de entre 3 a $10 \mu\text{m}$ (Figura 7.12c). Por otra parte, diferentes microorganismos tienen una longitud entre 0.4 y $14 \mu\text{m}$ por 0.2 a $12 \mu\text{m}$ de ancho [Gibbon, 1997]. En el caso de las mezclas que contienen cerca de 30 % de ATP, es posible que los microorganismos o sus colonias puedan restringir la difusión del almidón debido a la obstrucción de los poros de polietileno, para dar como resultado una significativa reducción del valor de biodegradación final.

7.3. PROPIEDADES DE TRACCIÓN DE MEZCLAS LDPE/ATP

7.3.1. Efecto de la morfología

Favis y col. (2003) y Rodríguez-González y col. (2003a) estudiaron el rol de la morfología sobre las propiedades mecánicas de mezclas LDPE/ATP. Ellos observaron que la elongación al rompimiento (ϵ_b) y el módulo de Young (E) de mezclas LDPE/ATP disminuyeron a medida que el contenido de ATP en las mezclas se incrementó. Ellos también demostraron que la reducción de la ϵ_b y E fue más dramática en el caso de las mezclas que presentaron morfología esférica que aquellas que estuvieron compuesta por partículas fibrilares. Las mezclas preparadas en este trabajo mostraron una reducción similar de ϵ_b y E a medida que se incrementó el contenido de ATP en las mezclas (Figura 7.19). ϵ_b y E para la mezcla PE1/ATP (68:32) cae 10 % y 20 % respectivamente, mientras que para la mezcla PE1/ATP (38:62), estas caen drásticamente 85 % y 65 %, respectivamente. Existe una buena correlación entre los resultados observado en este trabajo, con lo reportado por Favis y Rodríguez-González. Las mezclas PE1/ATP muestran una muy buena ductilidad hasta de un 90 % de ductilidad comparado con el puro y casi el doble de la ductilidad de las mezclas preparadas con el PE2. Las mezclas PE1/ATP (68:32) tiene $\epsilon_b = 270 \%$ y $E = 137 \text{ MPa}$ mientras que las mezclas PE2/ATP (69:31) tienen $\epsilon_b = 150 \%$ y $E = 123 \text{ MPa}$. Como se mencionó anteriormente, la morfología fibrilar presentada por las mezclas preparadas con PE1 permiten una mayor cohesión entre las partículas, que las partículas esféricas alargadas observadas en las mezclas preparadas con PE2 (Figura 7.12b y 7.12d).

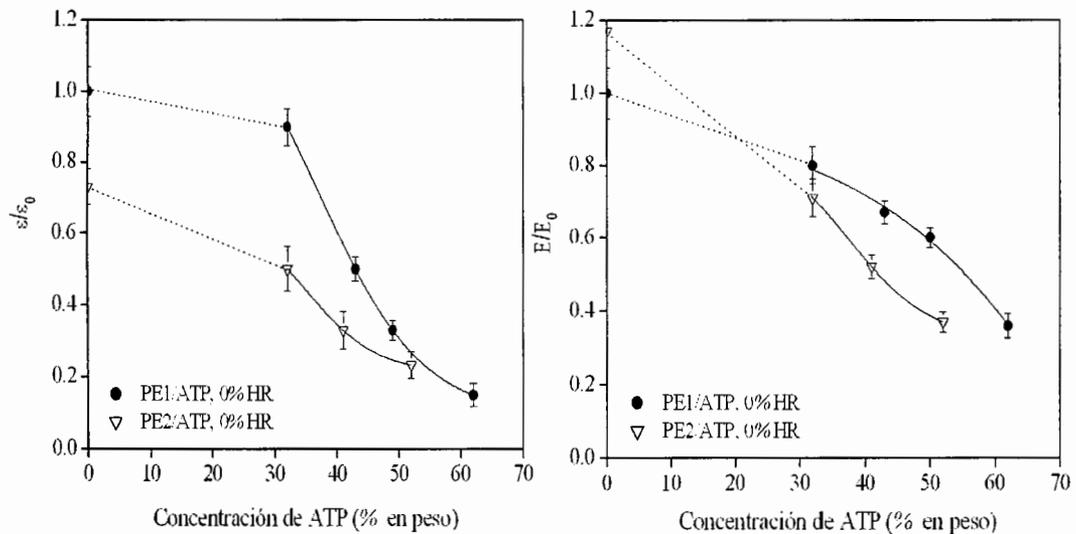


FIGURA 7.19: Elongación al rompimiento relativo (ϵ/ϵ_0) y módulo de Young relativo (E/E_0) de mezclas PE1/ATP y PE2/ATP como una función de la concentración de ATP (% en peso) a 0 % HR. Los términos con el subíndice 0 se refiere al polietileno puro (PE1).

7.3.2. Influencia de la humedad relativa

Como se ha comprobado, la HR influye considerablemente en las propiedades mecánicas del ATP, entonces es de esperarse que las propiedades de tracción de las mezclas LDPE/ATP se vean también afectadas. En las Figuras 7.20 y 7.21 se confirma que el acondicionamiento a diferentes HR (50 y 90 %), afecta notablemente las propiedades de tracción de estas mezclas. Cuando la HR incrementa desde 0% a 50% la elongación al rompimiento relativo (ϵ/ϵ_0) aumenta, debido al efecto plastificante del agua en la fase dispersa de ATP, sin embargo cuando la HR es mayor (90%), la ϵ/ϵ_0 la ductilidad de las mezclas PE/ATP cae drásticamente y tienen a volverse más rígidas debido a que el módulo de Young relativo (E/E_0) tiende a mantenerse a 90% HR, a medida que aumenta el contenido de ATP. Esto puede ser explicado debido a que el fenómeno de retrogradación también se presenta en mezclas de LDPE/ATP, lo cual se corrobora mediante los termogramas de DSC de mezclas LDPE/ATP expuestas a altos contenidos de HR (7.3).

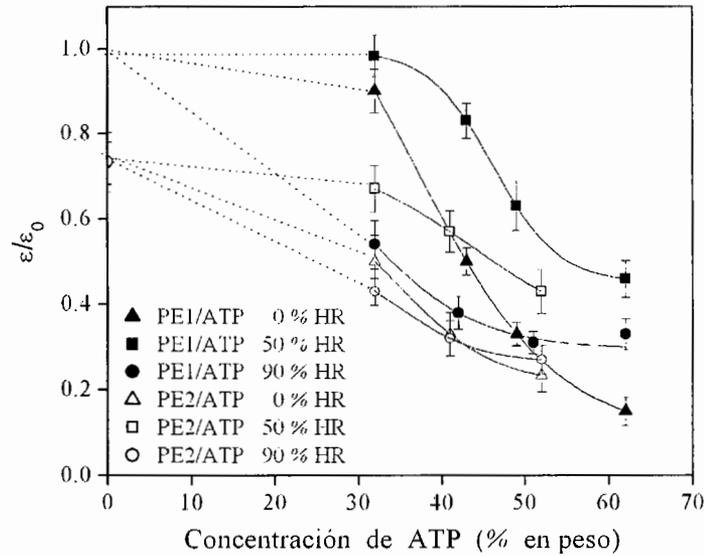


FIGURA 7.20: Elongación al rompimiento relativo (ϵ/ϵ_0) de mezclas PE1/ATP y PE2/ATP como una función de la concentración de ATP a 0%, 50% y 90% HR. Los términos con el subíndice 0 se refiere al polietileno puro (PE1).

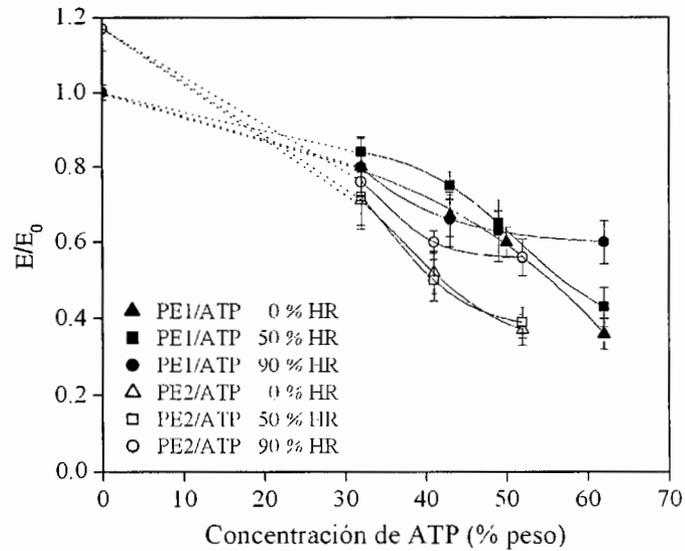


FIGURA 7.21: Módulo de Young relativo (E/E_0) de mezclas PE1/ATP y PE2/ATP como una función de la concentración de ATP a 0%, 50% y 90% HR. Los términos con el subíndice 0 se refiere al polietileno puro (PE1).

7.3.3. Efecto de la biodegradación bacteriana

Las mezclas LDPE/ATP fueron expuestas en un tanque de lodos activados con la finalidad de evaluar el efecto de la biodegradación sobre las propiedades de tracción (Figura 7.22). Las propiedades de tracción del polietileno puro (PE1) casi no se ven alteradas por la exposición en los lodos activados. Por el contrario, ϵ_b y E de las mezclas LDPE/ATP exhiben una disminución significativa durante los primeros 21 días. El efecto más evidente de la biodegradación sobre ϵ_b se observa en mezclas que contienen alrededor de 30 % de ATP. Después de 21 días de exposición, existe una reducción dramática de 270 % a 100 % para mezclas preparadas con PE1, mientras que para el caso de aquellas con PE2 ϵ_b cae desde 150 % a 60 %. En ambos, ϵ_b se mantiene casi constante después de 21 días de exposición con el lecho bacteriano. Para las mezclas PE1/ATP con 62 % de ATP, ϵ_b disminuye gradualmente desde 48 % a 10 % después de 45 días.

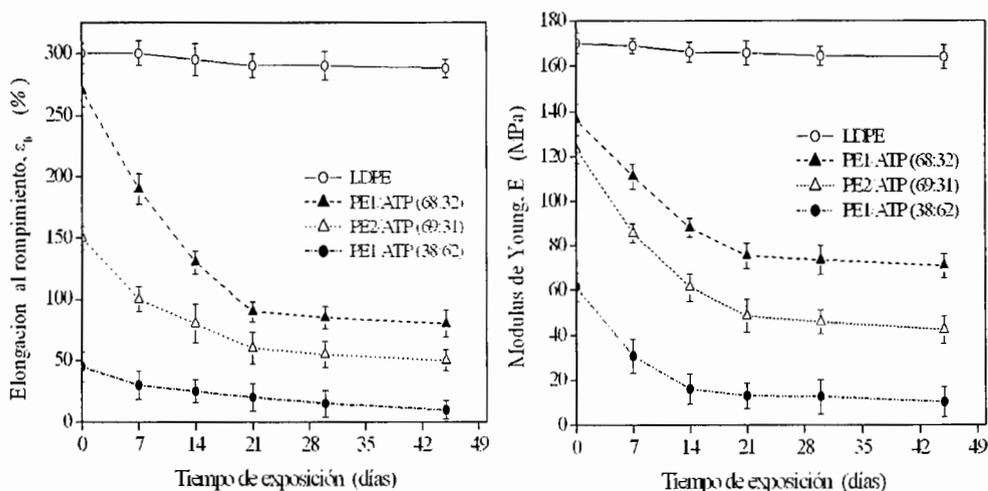


FIGURA 7.22: Evolución de ϵ_b para LDPE y mezclas LDPE/ATP durante su biodegradación en lodos activados por 45 días.

La reducción en ϵ_b puede relacionarse a la formación de huecos en la superficie lateral de las probetas expuestas al lodo activado. Estos huecos inician las fallas que pueden eventualmente resultar en fracturas prematuras. A medida que la biodegradación se prolonga,

las dimensiones de las cavidades crecen dentro de las muestras trayendo consigo valores más bajos de ductilidad en mezclas LDPE/ATP. Es importante remarcar que las mezclas que contienen 32 % de ATP se mantienen dúctiles después de 45 días de biodegradación. El E de las mezclas que contienen 30 % de ATP muestra una tendencia similar a la observada para ϵ_b . Esta tendencia muestra una reducción dramática durante los primeros 21 días, entonces para las mezcla PE1/ATP (68:32), E cae desde 136 a 80 MPa y disminuye desde 123 a 58 MPa para las mezcla PE2/ATP (Figura 7.22). La mezcla PE1/ATP (38:62) muestra una reducción desde 63 a 18 MPa durante los primeros 14 días. Además, la biodegradación produce una disminución gradual en E por arriba de 8 MPa a 45 días. Tal parece que las propiedades de tracción de las mezclas biodegradadas LDPE/ATP son directamente controladas por la velocidad de biodegradación.

CAPÍTULO 8

Conclusiones

En este trabajo se estudió la relación que existe entre la morfología y la biodegradabilidad de mezcla LDPE/ATP. Se prepararon las mezclas en un extrusor doble husillo en proceso de una sola etapa. Con la finalidad de estudiar el efecto de algunos parámetros sobre las propiedades del ATP, se preparó ATP por separado en el extrusor doble husillo con algunas modificaciones del proceso.

La HR llegó al equilibrio a los 6 días de acondicionamiento para todos los especímenes de ATP independientemente de la HR. Después de los 6 días, se observó que la velocidad de plastificación fue muy rápida con desplazamientos de la T_g de -63°C a -74°C , -68°C a -84°C y -77°C a -98°C para las muestras acondicionadas a 50 %, 75 % y 90 %, respectivamente. Sin embargo, fue difícil establecer una correlación entre las cinéticas de plastificación y absorción de humedad debido al involucramiento de otros fenómenos relacionados con el hinchamiento y la difusión del agua en el ATP. Por otro lado, se detectaron picos de fusión a temperaturas por arriba de la temperatura ambiente, evidenciando el fenómeno de retrogradación, la manifestación de estos picos fue más intensa a medida que incrementó el contenido de humedad relativa en las mezclas y tiempo de acondicionamiento del ATP. La retrogradación fue más evidente a partir del sexto día. El valor de las entalpías de fusión en este punto aumentó en 19, 11 y 10.5 veces del valor a 6 días, para las muestras expuestas con 50, 75 y 90 % HR, respectivamente. Esto se vio reflejado en las propiedades mecánicas del ATP, el fenómeno de plastificación fue evidente a través del aumento en la ductilidad, mientras que el fenómeno de retrogradación fue observado a

partir del incremento en el módulo de Young y la pérdida de la ductilidad del ATP. De tal manera, existe una competencia entre los procesos de plastificación y retrogradación. A tiempos cortos y HR bajas predomina el fenómeno de plastificación, mientras que a tiempos largos y HR altas prevalece el fenómeno de retrogradación. El acondicionamiento a altas HR durante tiempos cortos podría ser útil para la predicción del comportamiento mecánico de materiales a base de almidón acondicionados a HR bajas durante tiempos largos.

Con respecto a las mezclas LDPE/ATP, la morfología de las mezclas fue evidentemente afectada por la concentración del ATP y la viscosidad del LDPE. A través del control de estos parámetros, se pudo obtener materiales con morfologías variadas (esféricas, fibrilares y co-continuas) las cuales se encuentran en el rango de aquellas observadas en las típicas mezclas de polímeros termoplásticos. El análisis de la forma y tamaño de las partículas fue llevado a cabo a partir de una metodología basada en volumen de una partícula esférica. Permitiendo así la comparación de morfologías esféricas clásicas con morfologías alargadas. A partir del análisis de las mezclas PE1/ATP, se encontró que una amplia distribución de tamaños de partículas en la evolución de la morfología, favorece la interconectividad de las partículas de ATP.

El porcentaje de continuidad de las mezclas fue monitoreada a través de la degradación hidrolítica, en la cual los resultados mostraron que a concentraciones por debajo del 50 % en peso de ATP, es dependiente de la viscosidad del LDPE y por arriba de ese valor es independiente.

La degradación enzimática es una técnica más cercana a la biodegradación bacteriana que la hidrólisis en medio ácido. El área superficial que ocupa el almidón en la superficie de las mezclas tiene una influencia importante sobre el porcentaje de pérdida de peso de los materiales expuestos a la solución buffer, en ausencia de enzima y sobre la velocidad de hidrólisis enzimática del almidón. En la mezcla compuesta con 62 % de ATP, el almidón ocupa 34 % del área superficial y permite la extracción de 15 % de material soluble del ATP, mientras que la mezcla con 32 % de ATP ocupa un área superficial de

18 % y permite la solubilización de solamente 8 %. De igual forma, a 3 h de exposición al ataque enzimático se observa una pérdida de peso de 43 % en la mezcla con 62 % de ATP, mientras que en la mezcla con 32 % se alcanza una pérdida de 31 %. El análisis de la generación de azúcares reductores muestra que, sorpresivamente, la mayor velocidad de hidrólisis del almidón se da en las mezclas compuestas con 32 % de ATP. A 3 h de exposición al cóctel enzimático de la mezcla que contiene 32 % de ATP se observa una generación de azúcares reductores del 30 %, mientras que la mezcla que contiene 62 % de ATP genera solamente 17 % de azúcares reductores. La mayor generación de azúcares reductores se debe a la presencia de un mayor número de unidades enzimáticas por mg de almidón disuelto en el medio.

A pesar de que se demostró que existe una buena correlación entre la degradación enzimática con la degradación hidrológica. Es difícil establecer una correlación de estas dos técnicas con la biodegradación bacteriana debido al depósito acumulativo de biomasa a través de poros vacíos dejados por la pérdida de ATP. Esta diferencia es más pronunciada para las dos tipos de mezclas que contienen $\approx 30\%$ de ATP. En estas dos mezclas, PE1/ATP y PE2/ATP, el grado de biodegradación bacteriana fue 39 % y 22 %, respectivamente, lo cual es menos del 60 % del ATP disponible, como se demostró por degradación hidrolítica.

Por último, las propiedades de tracción fueron afectadas por el contenido de almidón, la humedad relativa y la biodegradación. La morfología fibrilar presentada por las mezclas preparadas con PE1 permiten una mayor cohesión entre las partículas alargadas que en las partículas esféricas observadas en las mezclas preparadas con PE2 manteniendo la reducción de η_b y E. Al igual que en el ATP, los fenómenos de retrogradación y plastificación afectan a las propiedades de tracción de las mezclas. El ataque por los microorganismos conduce a la formación de huecos sobre la superficie lateral de las probetas, las cuales se comportan como sitios de propagación de fracturas. Además, son directamente controladas por la velocidad de biodegradación. La disminución de las propiedades de tracción es proporcional al grado de biodegradación. Es importante remarcar que las mezclas preparadas con PE1 y 32 % de ATP permanecen dúctiles después de 45 días de biodegradación.

Referencias

- [Aburto y col., 1997] **Aburto, J.; Thiebaud, S.; Alric, I.; Borredon, E.; Bikiaris, D.; Prinos, J.; y Panayiotou, C.** 1997. *Properties of octanoated starch and its blends with polyethylene*. Carbohyd. Polym., 34: 101.
- [Aichholzer y Fritz, 1998] **Aichholzer, W. y Fritz, H. G.** 1998. *Rheological characterization of thermoplastic starch materials*. Starch/Stärke, 50: 77.
- [Araujo y col., 2004] **Araujo, M. A.; Cunha, A. M.; y Mota, M.** 2004. *Enzymatic degradation of starch-based thermoplastic compounds used in protheses: identification of the degradation products in solution*. Biomaterials, 25: 2687.
- [Arends, 1992] **Arends, C. B.** 1992. *Percolation in injection molding polymer blends*. Polym. Eng. Sci., 32: 841.
- [Arvanitoyannis y Biliaderis, 1997] **Arvanitoyannis, I. y Biliaderis, C. G.** 1997. *Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch*. Carbohyd. Polym., 38: 47.
- [Averous y col., 2000a] **Averous, L.; Fauconnier, N.; Moro, L.; y Fringant, C.** 2000a. *Blends of thermoplastic starch and polyesteramide: Processing and properties*. J. Appl. Polym. Sci., 76: 1117.
- [Averous y Frigant, 2001] **Averous, L. y Frigant, C.** 2001. *Association between plasticized starch and polyesters: processing and performance of injected biodegradable systems*. Polym. Eng. Sci., 45: 727.
- [Averous y col., 2001] **Averous, L.; Fringant, C.; y Moro, L.** 2001. *Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites*. Polymer, 42: 6565.

- [Averous y col., 2000b] **Averous, L.; Moro, L.; Dole, P.; y Fringant, C.** 2000b. *Properties of thermoplastic blends: Starch-polycaprolactone*. Polymer, 41: 4157.
- [Avgeropolus y col., 1975] **Avgeropolus, G.Ñ.; Weissert, F. C.; Biddison, P. H.; y Böhm, G. C. A.** 1975. Rubber Chemistry and Technology, 49: 93.
- [Azevedo y col., 2003] **Azevedo, S.; Gama, F. M.; y Reis, R. L.** 2003. *In vitro assessment of the enzymatic degradation of several starch based biomaterials*. Biomatromol, 4: 1703.
- [Banks y col., 1970] **Banks, W.; Greenwood, C. T.; y Walker, J. T.** 1970. *Studies on the starches of barley genotypes: the waxy starch*. Stärke., 22: 149.
- [Bikiaris y col., 1998] **Bikiaris, D.; Prinos, J.; Koutsopoulos, K.; Vouroutzis, N.; Pavlidou, E.; Frangis, N.; y Panayiotou, C.** 1998. *LDPE/plasticized starch blends containing PE-g-MA copolymer as compatibilizer*. Polym. Degrad. Stab., 59: 287.
- [Bikiaris y col., 1997a] **Bikiaris, D.; Prinos, J.; y Panayiotou, C.** 1997a. *Effect of EAA and starch on the thermooxidative degradation of LDPE*. Polym. Degrad. Stab., 56: 1.
- [Bikiaris y col., 1997b] **Bikiaris, D.; Prinos, J.; y Panayiotou, C.** 1997b. *Effect of methyl methacrylate-butadiene styrene copolymer on the thermooxidation and biodegradation of LDPE/plasticized starch blends*. Polym. Degrad. Stab., 58: 215.
- [Biliaderis, 1992] **Biliaderis, C.** 1992. *Structures and face transitions of storage in food system*. Food Technol., 46: 98.
- [Breslin, 1993] **Breslin, V. T.** 1993. *Degradation of starch-plastic composites in a municipal solid waste landfill*. J. Env. Polym. Deg., 1: 127.
- [Breslin y Swanson, 1993] **Breslin, V. T. y Swanson, L.** 1993. *Deterioration of starch-plastic composites in the environment*. J. Air Waste Manage, 43: 325.
- [Brouillet-Fourmann y col., 2002] **Brouillet-Fourmann, S.; Carrot, C.; Lacabanne, C.; Mignard, N.; y Samouillan, V.** 2002. *Evolution of interactions between water*

and native corn starch as a function of moisture content. J. Appl. Polym. Sci., 86: 2860.

[Cagiao y col., 2003] **Cagiao, M. E.; Bayer, R. K.; Rueda, D. R.; y Balta-Calleja, F. J.** 2003. J. Appl. Polym. Sci., 88: 17.

[Champagne y col., 1996] **Champagne, M. F.; Dumoulin, M. M.; y Utracki, L. A.** 1996. *Generation of fibrillar morphology in blends of block copolyetheresteramide and liquid crystal polyester.* Polym. Eng. Sci., 36: 1636.

[Chandra y Rustgi, 1997] **Chandra, R. y Rustgi, R.** 1997. *Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends.* Polym. Degrad. Stabil., 56: 185.

[Chaplin y Kennedy,] **Chaplin, M. y Kennedy, J. F.** . *"Carbohydrate analysis" a practical approach.* IRL Press, Washington.

[Chen y col., 1984] **Chen, J.; Hahn, P. S.; y Slattery** 1984. AICHE J., 30: 622.

[Chinnaswamy y col., 1989] **Chinnaswamy, R.; Hanna, M. A.; y Zobel, H. F.** 1989. *Microstructural, physiochemical, and macromolecular changes in extrusioncooked and retrograded corn starch.* Cereal Foods World, 34: 415.

[Comisión Nacional del Agua (CNA), 1994] **Comisión Nacional del Agua (CNA)** 1994. *Manual de Diseño de Agua Potable Alcantarillado y Saneamiento en México.*

[Conde-Pettit y Escher, 1995] **Conde-Pettit, B. y Escher, F.** 1995. *Complexation induced changes of rheological properties of starch systems at different moisture levels.* J. Rheol., 39: 1497.

[Cornell y col., 1999] **Cornell, H. J.; J., M. S.; y Rix, C. J.** 1999. *A novel and rapid method for the partial fractionation of starch using 1-butanol in the presence of thiocyanate.* Starch/Stärke, 51: 335.

- [Cornell y col., 2002] **Cornell, H. J.; Rix, C. J.; y McGrane, S. J.** 2002. *Visometric properties of solutions of amylase and amylopectin in aqueous potassium thiocyanate*. Starch/Stärke, 54: 517.
- [Coulaloglou y Tavlarides, 1997] **Coulaloglou, C. A. y Tavlarides, L. L.** 1997. *Description of the interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions*. Chem. Eng. Sci., 32: 1289.
- [Coutinho y Henrissat, 1999] **Coutinho, P. M. y Henrissat, B.** 1999. *Carbohydrate-active enzymes: an integrated database approach*, H. J. Gilbert; G. Davies; B. Henrissat; y B. Svensson, eds., Recent Advances in Carbohydrate Engineering. Cambridge, The Royal Society of Chemistry.
- [Danjaji y col., 2002] **Danjaji, I. D.; Nawang, U. S.; Ishiaku, H.; y Mohd, Z. A. M.** 2002. *Degradation studies and moisture uptake of sago-starch-filled linear low-density polyethylene composites*. Polymer Testing, 21: 75.
- [David y col., 1993] **David, B.; Kozłowski, M.; y Tadmor, Z.** 1993. *The effect of mixing history on the morphology of immiscible polymer blends*. Polym. Eng. Sci., 33: 227.
- [Dehennau y Depireux, 1993] **Dehennau, C. y Depireux, T.** 1993. *Composition a base d' amidon*. European Patent EP 0 554 939 A2.
- [Della Valle y Burleon, 1998] **Della Valle, G. y Burleon, A.** 1998. *Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch*. J. Rheol., 42: 507.
- [Elmendorp y Van der Vegt, 1986] **Elmendorp, J. J. y Van der Vegt, A. K.** 1986. *A study on polymer blending microrheology. part IV. the influence of coalescence on blend morphology*. Polym. Eng. Sci., 26: 418.
- [Eveaert y col., 1999] **Eveaert, V.; Aerts, L.; y Groeninckx, G.** 1999. *Phase morphology development in immiscible PP/(PS/PPE) blends influence of the melt-viscosity ratio and blend composition*. Polymer, 40: 6627.

- [Fanta y col., 1990] **Fanta, G. F.; Swanson, C. L.; y Doane, W. M.** 1990. *Composites of starch and poly(ethylene-co-acrylic acid). complexing between polymeric components.* J. Appl. Polym. Sci., 40: 811.
- [Farhat y col., 2000] **Farhat, I. A.; Blanshard, J. M. V.; y Mitchell, J. R.** 2000. *The retrogradation of waxy maize starch extrudates: Effect of storage temperature and water content.* Biopolymers, 53: 411.
- [Favis, 1992] **Favis, B. D.** 1992. Makromol. Chem., Makromol. Symp., 56: 143.
- [Favis y Chalifoux, 1987] **Favis, B. D. y Chalifoux, J. P.** 1987. *The effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends.* Polym. Eng. Sci., 27: 1591.
- [Favis y col., 1999] **Favis, B. D.; Rodríguez-González, F. J.; y Ramsay, B. A.** 1999. *Polymer compositions containing thermoplastic starch and process of making.* US Patent Appl. No. 09/472,242.
- [Forssell y col., 1997] **Forssell, P.; Mikkilä, J. M.; Mmoates, G.; y Parker, R.** 1997. *Phase and glass transition behavior of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch.* Carbohydr. Polym., 34: 275.
- [Fortelny y col., 1993] **Fortelny, I.; Cerna, Z.; Binko, J.; y Kovar, J.** 1993. *Anomalous dependence of the size of droplets of disperse phase on intensity of mixing.* J. Appl. Polym. Sci., 48: 1731.
- [Fortelny y Kovar, 1989] **Fortelny, I. y Kovar, J.** 1989. *Droplet size of the minor component in the mixing of melts of immiscible polymers.* Eur. Polym. J., 25: 317.
- [Fredriksson y col., 2000] **Fredriksson, H.; I., B.; y Andersson, R. L.** 2000. *Studies on α -amylase degradation of retrograded starch gels from waxy maize and high-amylopectin potato.* Carbohydrate polymers, 46: 81.
- [Fredriksson y col., 1998] **Fredriksson, H.; Silverio, J.; Andersson, R.; Eliasson, A. C.; y Aman, P.** 1998. *The influence of amylose and amylopectin characteristic on gelatinization and retrogradation properties of different starches.* Carbohydr. Polym., 35: 119.

- [Geárad y col., 2002] **Geárad, C.; Colonna, P.; Buleón, A.; y Planchot, V.** 2002. *Order in maize mutant starches revealed by mild acid hydrolysis*. Carbohydr. Polym., 48: 131.
- [Gibbon, 1997] **Gibbon, D.** 1997. *Aeration of activated sludge in sewage treatment*.
- [Goheen y Wool, 1991] **Goheen, S. M. y Wool, R. P.** 1991. *Degradation of polyethylene-starch blends in soil*. J. Appl. Polym. Sci., 42: 2691.
- [Gómez y Aguilera, 1984] **Gómez, M. H. y Aguilera, J. M.** 1984. *A physicochemical model for extrusion of corn starch*. J. Food Sci., 49: 40.
- [González-Nuñez y col., 1996] **González-Nuñez, R.; de Kee, D.; y Favis, B. D.** 1996. *The influence of coalescence on the morphology of the minor phase in melt drawn polyamide-6/HDPE blends*. Polymer, 37: 4689.
- [Griffin, 1977] **Griffin, J. G. L.** 1977. *Synthetic resin sheet material*. US Patent 4 021 388.
- [Hsu y Wu, 1993] **Hsu, W. Y. y Wu, S.** 1993. *Percolation behavior in morphology and modulus of polymer blends*. Polym. Eng. Sci., 33: 293.
- [Huang y col., 2004] **Huang, M.; Yu, J.; y Ma, X.** 2004. *Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites*. Polymer, 45: 7017.
- [Jane y col., 1999] **Jane, J. L.; Chen, Y. Y.; Lee, L. F.; McPherson, A. E.; Wong, K. S.; Radosavljevic, M.; y Kasemsuwan, T.** 1999. *Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on gelatinization and pasting properties of starch*. Cereal Chem., 76: 629.
- [Jeelani y Heartland, 1991] **Jeelani, S. A. K. y Heartland, S.** 1991. Chem. Eng. Sci., 46: 1807.
- [Jordhamo y col., 1986] **Jordhamo, G. M.; Manson, J. A.; y Sperling, L. H.** 1986. *Phase continuity and inversion in polymer blends and simultaneous interpenetrating networks*. Polym. Eng. Sci., 26: 517.

- [Jorgensen y Utracki, 1991] **Jorgensen, J. L.** y **Utracki, L. A.** 1991. *Dual phase continuity in polymer blends*. Makromol. Chem., Makromol. Symp., 48/49: 189.
- [Kalichevsky y col., 1993] **Kalichevsky, M. T.**; **Jaroszkiwicz, E. M.**; y **Blanshard, J. M. V.** 1993. *A study of the glass transition of amylopectin–sugar mixtures*. Polymer, 34: 346.
- [Kennedy y col., 1995] **Kennedy, J. F.**; **Knill, C. J.**; y **Taylor, D. W.** 1995. *Handbook of starch hydrolysis products and their derivatives*. Glasgow, Blackie Academic & Professional.
- [Kim y col., 1995] **Kim, Y. J.**; **Lee, H. M.**; y **Par, O. O.** 1995. *Processability and mechanical properties of surlyn-treated starch/LDPE blends*. Polym. Eng. Sci., 35: 1652.
- [Kirby y col., 1993] **Kirby, A. R.**; **Clark, S. A.**; **Parker, R.**; y **Smith, A. C.** 1993. *The deformation and failure behavior of wheat starch plasticized with water and polyols*. J. Mater. Sci., 28: 5937.
- [Leach, 1984] **Leach, H. W.** 1984. *Starch chemistry and technology*.
- [Li y col., 2002] **Li, J.**; **Ma, P. L.**; y **D., F. B.** 2002. *The role of the blend interphase type on morphology in co-continuous polymer blends*. Macromolecules, 35: 2005.
- [Liem y Woods, 1974] **Liem, A. J. S.** y **Woods, D. R.** 1974. AICHE Symp. Ser., 144: 70.
- [Loomis y col., 1993] **Loomis, G. L.**; **Hopkins, A. R.**; y **George, E. R.** 1993. *Starch based materials*, C. T. K. Ching; D. L. Kaplan; y E. L. Thomas, eds., Biodegradable Polymers and Packing. Technomic Publishing Co., Lancaster PA, págs. 141–150.
- [López, 1981] **López, M. V.** 1981. *Tratamiento Biológico de Aguas Residuales en Perspectiva de la Biotecnología en México*.
- [Lourdin y col., 1997a] **Lourdin, D.**; **Bizot, P.**; y **Colonna, P.** 1997a. “*Anti-plasticization*” in starch-glycerol film? J. Appl. Polym. Sci., 63: 1047.

- [Lourdin y col., 1997b] **Lourdin, D.; Coignard, L.; Bizot, P.; y Colonna, P.** 1997b. *Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials*. *Polymer*, 38: 5401.
- [Lu y col., 2005] **Lu, Y.; Tighzert, L.; Dole, P.; y Erre, D.** 2005. *Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources*. *Polymer*, 46: 9863.
- [Van der Maarel y col., 2002] **Van der Maarel, M. J. E. C.; Van der Veen, B.; Uitdehaag, J. C. M.; Leemhuis, H.; y Dijkhuizen, L.** 2002. *Properties and applications of starch-converting enzymes of the α -amylase family*. *J. Biotechnol.*, 94: 137.
- [Martin y Averous, 2001] **Martin, O. y Averous, L.** 2001. *Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase system*. *Polymer*, 42: 6209.
- [Metelkin y Blekth, 1994] **Metelkin, V. I. y Blekth, V. S.** 1994. *Colloid J.*, 46: 425.
- [Miles y Zukek, 1988] **Miles, I. S. y Zukek, A.** 1988. *Preparation, structure, and properties of two phase co-continuous polymer blends*. *Polym. Eng. Sci.*, 28: 796.
- [Morrison y Boyd, 1985] **Morrison, R. T. y Boyd, R. B.** 1985. *Química orgánica*. Fondo Educativo Interamericano, USA.
- [Morrison y col., 1984] **Morrison, W. R.; Milligan, T. P.; y Azudin, M.Ñ.** 1984. *Relationship between the amylase and lipid contents of starches from diploid cereals*. *J. Cereal Sci.*, 2: 257.
- [Otey y Westhoff, 1982] **Otey, F. H. y Westhoff, R. P.** 1982. *Biodegradable starch-based blown films*. US Patent 4,337,181.
- [Otey y col., 1980] **Otey, F. H.; Westhoff, R. P.; y Doane, W. M.** 1980. *Starch-based blown films*. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19: 592.
- [Paul y Barlow, 1980] **Paul, D. P. y Barlow, J. W.** 1980. *J. Makromol. Sci. Rev. Makromol. Chem.*, C18: 109.

- [Peanasky y col., 1991] **Peanasky, J. S.; Long, J. M.; y Wool, R. P.** 1991. *Percolation effects in degradable polyethylene-starch blends*. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 29: 565.
- [Pedroso y Rosa, 2005] **Pedroso, A. y Rosa, D.** 2005. *Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends*. Carbohydr. Polym., 59: 1.
- [Pigman y Goepp, 1998] **Pigman, W. W. y Goepp, R. M.** 1998. *Chemistry of carbohydrates*. Academic Press.
- [Prinos y col., 1998] **Prinos, J.; Bikiaris, D.; Theologidis, S.; y Panayiotou, C.** 1998. *Preparation and characterization of LDPE/starch blends containing ethylene/vinyl acetate copolymer as compatibilizer*. Polym. Eng. Sci., 38: 954.
- [Psomiadou y col., 1997] **Psomiadou, E.; Arvanitoyannis, I.; Biliaderis, C. G.; Ogawa, H.; y Kawasaki, N.** 1997. *Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), wheat starch and soluble starch for food packing applications. part 2*. Carbohydr. Polym., 32: 227.
- [Ramsay y col., 1993] **Ramsay, B. A.; Langlade, V.; Carreau, P. J.; y Ramsay, J. A.** 1993. *Biodegradability and mechanical properties of poly-(β -hydroxybutyrate-co- α -hydroxyvalerate)-starch blends*. Appl. Environ. Microbiol., 59: 1242.
- [Ratto y col., 1999] **Ratto, J. A.; Stenhouse, P. J.; Auerbach, M.; Mitchell, J.; y Farrell, R.** 1999. *Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system*. Polymer, 40: 6777.
- [Robyt, 1985] **Robyt, J. F.** 1985. *Enzymes in the hydrolysis and synthesis of starch*, R. L. Whistler; J. N. BeMiller; y E. F. Paschall, eds., Starch: Chemistry and Technology. Academic Press, Orlando, págs. 87–123.
- [Rodríguez-González y col., 2003a] **Rodríguez-González, F. J.; Ramsay, B. A.; y Favis, B. D.** 2003a. *High performance LDPE/thermoplastic starch blends: A sustainable alternative to pure polyethylene*. Polymer, 44: 1517.

- [Rodríguez-González y col., 2003b] **Rodríguez-González, F. J.; Ramsay, B. A.; y Favis, B. D.** 2003b. *Influence of melt drawing on the morphology of the one and two-step processed LDPE/Thermoplastic starch blends.* Adv. Polym. Technol., 22: 297.
- [Rodríguez-González y col., 2004] **Rodríguez-González, F. J.; Ramsay, B. A.; y Favis, B. D.** 2004. *Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content.* Carbohydr. Polym., 58: 139.
- [Rosa y col., 2004] **Rosa, D. S.; Guedes, C. G. F.; Pedroso, A. G.; y Calil, M. R.** 2004. *Mat. Sci. and Eng.*, 24: 663.
- [Ruch y Fritz, 2000] **Ruch, J. y Fritz, H. G.** 2000. *Phase morphology and material properties of polymer blends including thermoplastic starch.* En Proceeding of Sixteenth Annual Meeting of Polymer Processing Society. Shangai China, págs. 350–351.
- [Rumscheidt y Mason, 1961] **Rumscheidt, F. D. y Mason, S. G.** 1961. *Particle motions in sheared suspensions. XII. deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow.* J. Colloid Sci., 16: 238.
- [Seretoudi y col., 2002] **Seretoudi, G.; Bikiaris, D.; y Panayiotou, C.** 2002. *Polymer*, 43: 5405.
- [Shi y Seib, 1995] **Shi, B. y Seib, P. A.** 1995. *Effects of poly(ethylene glycol) and relative humidity on the physical properties of commingled molecules of starch and poly(ethylene-co-acrylic acid).* En Proc. ACS Div. Polym. Mater. Sci. and Eng., tomo 72. Proceeding of the 1995 ACS meeting, págs. 188–189.
- [Shogren, 1992] **Shogren, R. L.** 1992. *Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of cornstar.* Carbohydr. Polym., 19: 83.
- [Shogren, 1993] **Shogren, R. L.** 1993. *Effects of moisture and various plasticizers on the mechanical properties of extruded starch.*, C. Ching; D. Kaplan; y E. Thomas, eds., *Biodegradable Polymers and Packing.* Technomic Publishing Co., Lancaster PA, págs. 141–150.

- [Shogren y col., 1991a] **Shogren, R. L.; Greene, R. V.; y WU, Y. V.** 1991a. *Complexes of starch polysaccharides and poly(ethylene-co-acrylic acid). structure and stability in solution.* J. Appl. Polym. Sci., 42: 1701.
- [Shogren y col., 1992] **Shogren, R. L.; Thompson, A. R.; Felker, F. C.; Harry-O'Kuru, R. E.; Gordon, S. H.; Greene, R. V.; y Gould, J. M.** 1992. *Polymer compatibility and biodegradation of starch-poly(ethylene-co-acrylic acid)-polyethylene blends.* J. Appl. Polym. Sci., 44: 1971.
- [Shogren y col., 1991b] **Shogren, R. L.; Thompson, A. R.; Gordon, S. H.; Greene, R.; y Cote, G.** 1991b. *Complexes of starch polysaccharides and polyethylene(ethylene-co-acrylic acid) structural characterization in the solid state.* J. Appl. Polym. Sci., 42: 2279.
- [Simons y Thoms, 1995] **Simons, S. y Thoms, E. L.** 1995. J. Appl. Polym. Sci., 58: 2259.
- [Smoluchowski, 1916] **Smoluchowski** 1916. Physik Z, 17: 557.
- [Smoluchowski, 1917] **Smoluchowski** 1917. *Mathematical theory of the kinetics of the coagulation of colloidal solutions.* Z. Physik Chem., 92: 129.
- [St-Pierre y col., 1997] **St-Pierre, N.; Favis, B. D.; Ramsay, J. A.; y Verhoogt, H.** 1997. *Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends.* Polymer, 38: 647.
- [Stephan y col., 1998] **Stephan, H. D.; Hulleman, F. H.; y Feil, J.** 1998. *The role of water during plasticization of native starches.* Polymer, 39: 2043.
- [Swanson y col., 1993] **Swanson, C. L.; Shogren, R. L.; Fanta, G. F.; y Imam, S. H.** 1993. *Starch-plastic materials: preparation, physical properties and biodegradability (a review).* J. Environ. Polym. Degrad., 1: 155.
- [Takaya y col., 2000] **Takaya, T.; Sano, C.; y Nishinari, K.** 2000. *Thermal studies on the gelatinization and retrogradation of heat-moisture treated starch.* Carbohydr. Polym., 41: 97.

- [Tanna y col., 1992] **Tanna, S. T.; Gross, R.; y McCarthy, S. P.** 1992. *Biodegradability of bacterial polyester and starch in a compost environment*. En Proc. ACS Div. Polym. Mater. Sci. and Eng. Aug 23-27 Washington, D. C. USA, págs. 294–295.
- [Taylor, 1932] **Taylor, G. I.** 1932. *The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid*. Proc. Roy. Soc., A138: 41.
- [Taylor, 1934] **Taylor, G. I.** 1934. *The formation of emulsions in definable fields of flow*. Proc. Roy. Soc., A146: 501.
- [Thakore y col., 2001] **Thakore, I. M.; Sonal Desai, B. D.; y Sarawade, S. D.** 2001. *Studies on biodegradability, morphology and thermomechanical properties of LDPE/modified starch blends*. Eur. Polym. J., 37: 151.
- [Thiebaud y col., 1997] **Thiebaud, S.; Aburto, J.; Alric, I.; Borredon, E.; Bikiaris, D.; Prinos, J.; y Panayiotou, C.** 1997. *Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE*. J. Appl. Polym. Sci., 65: 705.
- [Tomokita, 1935] **Tomokita, S.** 1935. *On stability of cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid*. Proc. Roy. Soc. London, A150: 322.
- [Utracki, 1989] **Utracki, L. A.** 1989. *Polymer Alloys and blends: thermodynamics and rheology*. Hanser.
- [Utracki, 1991] **Utracki, L. A.** 1991. *On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends*. J. Rheol., 35: 1615.
- [Uttandaraman y Macosko, 1996] **Uttandaraman, S. y Macosko, W.** 1996. *Drop break-up and coalescence in polymer blends: The effects of concentration and compatibility*. Macromol, 25: 2647.
- [Van Gisbersen y Meijer, 1991] **Van Gisbersen, J. y Meijer, H. E. H.** 1991. *Influence of electron beam irradiation on the micro rheology of incompatible polymer blends: Thread break-up and coalescence*. J. Rheol., 35: 1.

- [Van Soest, 1997] **Van Soest, J. J. G.** 1997. *Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging.* J. Appl. Polym. Sci., 64: 1411.
- [Van Soest y col., 1996a] **Van Soest, J. J. G.; Benes, K.; y de Wit, D.** 1996a. *The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch.* Polymer, 37: 3543.
- [Van Soest y col., 1996b] **Van Soest, J. J. G.; de Wit, D.; y Vliegenthart, J. F. G.** 1996b. *Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch.* J. Appl. Polym. Sci., 61: 1927.
- [Vasanthan y Bhatta, 1996] **Vasanthan, T. y Bhatta, R. S.** 1996. *Physicochemical properties of small- and large-granule starches of waxy, regular, and high-amylose barleys.* Cereal Chem., 73: 199.
- [Vikman y col., 1999] **Vikman, M.; Hulleman, H. D.; Van der Zee, M.; Myllärinen, P.; y Feil, H.** 1999. *Morphology and enzymatic degradation of thermoplastic starch-polycaprolactone blends.* J. Appl. Polym. Sci., 74: 2594.
- [Viyaran y Ponter, 1974] **Viyaran, S. y Ponter, P. B.** 1974. Tenside, 11: 241.
- [Viyaran y Ponter, 1975] **Viyaran, S. y Ponter, P. B.** 1975. Chem. Eng. Tech., 47: 748.
- [Walia y col., 2000] **Walia, P. S.; Lawton, J. W.; Shogren, R. L.; y Felker, F. C.** 2000. *Effect of moisture level on the morphology and melt flow behavior of thermoplastic starch/poly(hydroxy ester ether) blends.* Polymer, 41: 8083.
- [Willems y col., 1999] **Willems, R. C.; Posthums de Boer, A.; Van Dam, J.; y Gotsis, A. D.** 1999. Polymer, 39: 5879.
- [Willet, 1994] **Willet, J. L.** 1994. *Mechanical properties of LDPE/Granular starch composites.* J. Appl. Polym. Sci., 54: 1685.
- [Willet y col., 1995] **Willet, J. L.; Jasberg, B. K.; y Swanson, C. L.** 1995. *Rheology of thermoplastic starch: Effects of temperature, moisture content, and additives on melt viscosity.* Polym. Eng. Sci., 35: 202.

- [Wilson, 1921] **Wilson, R. E.** 1921. *Humidity control by means of sul- furic acid solutions with critical compilation of vapor pressure data.* Ind. Eng. Chem., 13: 326.
- [Wool y col., 1990] **Wool, R. P.; Oelschlaeger, P.; y Willet, J.** 1990. *Injection molded biodegradable starch polymer composite.* PCT Patent WO/14388.
- [Wu, 1987] **Wu, S.** 1987. *Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects.* Polym. Eng. Sci., 27: 335.
- [ZeleznaK y HoseneY, 1987] **ZeleznaK, K. J. y HoseneY, R. C.** 1987. *The glass transition in starch.* Cereal Chem., 64: 121.
- [Zobel, 1988] **Zobel, H. F.** 1988. *Molecules to granules: A comprehensive starch review.* Starch/Stärke, 40: 44.

Anexo I.

Evaluación del contenido de polietileno en mezclas LDPE/ATP

La concentración de polietileno en las mezclas LDPE/ATP, se evaluó utilizando un equipo de análisis termogravimétrico (TGA) modelo 951 TA instrument (EUA). La temperatura se varió desde 35°C a 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se utilizaron 20 mg de muestra para cada evaluación llevándose a cabo en una atmósfera inerte (N₂).

En la Figura 8.1 se observa el termograma de TGA para las mezclas PE1/ATP. Tres cambios bien definidos fueron observados en las curvas de TGA. El primer cambio se observa a 180°C y es debido a la evaporización de la glicerina. Esto continúa gradualmente, y alrededor de los 300°C se lleva a cabo la descomposición térmica del almidón. El último cambio ocurre alrededor de los 400°C, causado por la descomposición térmica del LDPE.

Tanto el ATP como las mezclas LDPE/ATP produjeron un residuo de color negro, lo cual fue debido a la presencia de carbón producto de la pirólisis. La concentración de polietileno en la mezclas se calculó a partir de la diferencia en peso a 400 y 500°C respectivamente. Cabe mencionar que las mezclas PE2/ATP tuvieron un comportamiento similar.

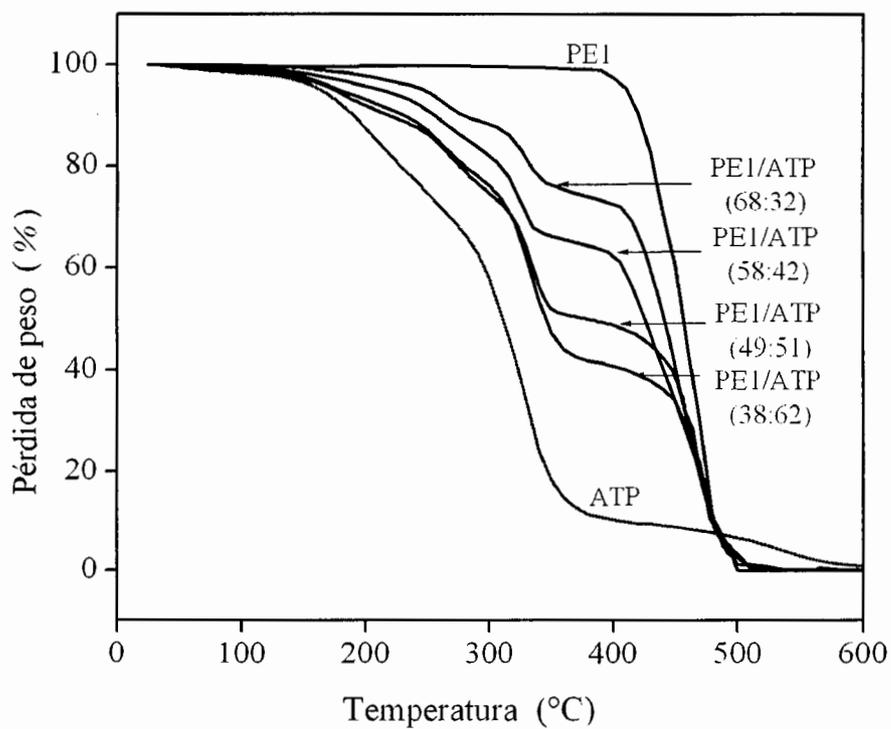


FIGURA 8.1: Termogramas típicos de TGA para PEI, ATP, y mezclas PEI/ATP medidas desde 25 a 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

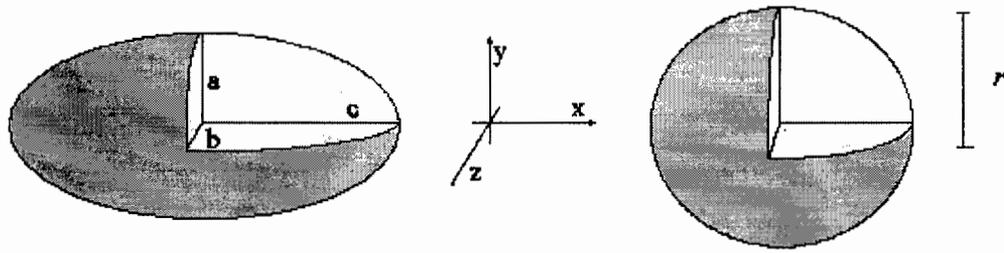
Anexo II.

Determinación de las dimensiones de las partículas elongadas de ATP

Las morfologías clásicas de los polímeros inmiscibles han sido caracterizadas por las partículas esféricas de un componente inmerso en una matriz continua de un segundo componente. No obstante, la influencia de algunas variables tales como la viscosidad de la matriz, la concentración de la fase dispersa y la velocidad de jalado entre otras, puede dar lugar a la formación de morfologías alargadas o elipsoides. En la medida de cuantificar las dimensiones de las partículas alargadas de la fase dispersa. Se dispone de una metodología [?] en donde las dimensiones calculadas pueden ser relacionadas a un índice de deformación conocido como el factor de forma ($F = 4\pi A/P^2$) donde A y P es el área superficial y el perímetro de la fase dispersa, respectivamente. El valor de F varía desde 1 (una esfera perfecta) a 0 (una fibra muy delgada de longitud infinita). Esta cuantificación es basada en los siguientes supuestos.

- Las partículas esféricas varían desde una esfera a un elipsoide. Aún las fibras se consideran elipsoides.
- Se considera el corte de las partículas en la dirección ecuatorial.

El volumen de un elipsoide se puede calcular a partir de las ecuaciones descritas en el apartado del análisis de imagen de la metodología experimental en donde se puede observarse en la figura 8.2.



$$V = 4/3\pi abc$$

Si $a = b$
 $V = 4/3\pi a^2 c$

Si $a = b = c = r$
 $V = 4/3\pi r^3$

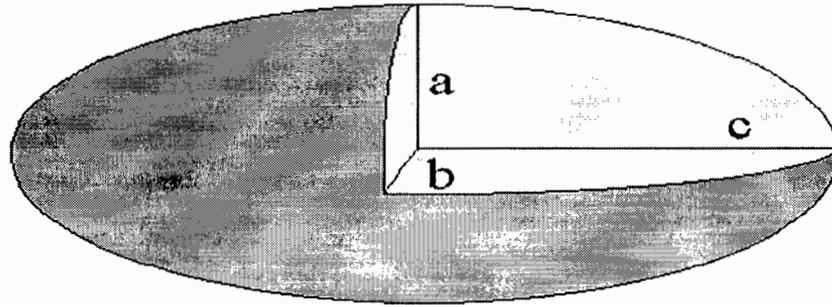


FIGURA 8.2: Representación esquemática de las formas de partículas que pueden ser evaluadas utilizando la relación $1/F = c/a$.

El cálculo de las dimensiones se basa sobre la relación que existe del factor de forma F y los ejes de la sección longitudinal.

$$F = 4\pi A/P^2 \tag{8.1}$$

El área de una elipse:

$$A = \pi ac \tag{8.2}$$

El perímetro de una elipse:

$$P = \pi \sqrt{2(a^2 + c^2)} \tag{8.3}$$

En el caso de una partícula elíptica, $F = f(a, c)$. $F = f(r)$ en el caso de una partícula esférica, donde $r = a = c$. Se asignaron valores del 1 al 100 de c/a , de esta forma los valores respectivos de $1/F$ se calcularon y fueron graficados usando una escala logarítmica (Figura 8.3). La ecuación de mejor ajuste de la regresión no lineal fue una hipérbola (doble rectangular de 5 parámetros) la cual ajustó perfectamente los puntos de la gráfica $\text{Log}(c/a)$ vs $\text{Log}(1/F)$. Dicha expresión fue la siguiente:

$$y = \frac{b_1x}{b_2x} + \frac{b_3x}{b_4x} + b_5x \quad (8.4)$$

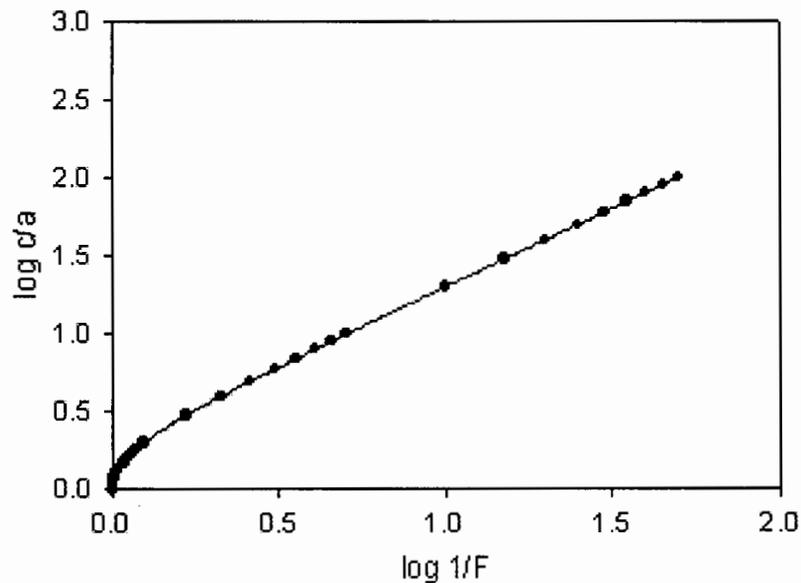


FIGURA 8.3: Los valores de c/a son graficados contra el inverso del factor de forma (F) para determinar la relación para el cálculo del volumen de un elipsoide como una función de su forma.

Donde, $b_1, b_2, b_3, b_4,$ y b_5 son constantes. Sus valores fueron determinados como: 0.0736, 0.0024, 0.2643, 0.0931, y 0.9858, respectivamente, utilizando Sigma Plot software. Para manejar los resultados en una manera más robusta, independiente del grado de deformación, los volúmenes fueron considerados como el volumen de una esfera equivalente.

Utilizando una ecuación digitalizada, los valores de P y A de cada partícula fueron determinados. F fue calculada a partir de los valores determinados y relación c/a se puede calcular utilizando la ecuación hiperbólica:

$$\log\left(\frac{c}{a}\right) = \frac{b_1 \log(1/F)}{b_2 + \log(1/F)} + \frac{b_3 \log(1/F)}{b_4 + \log(1/F)} + b_5 \log(1/F) \quad (8.5)$$

Una vez que c/a ha sido calculada, las dimensiones respectivas de a y c se pueden determinar utilizando la siguiente ecuación la cual puede ser obtenida a partir del área superficial de una elipse:

$$a = \sqrt{\frac{A}{\pi(c/a)}} \quad (8.6a)$$

$$c = \frac{A}{\pi a} \quad (8.6b)$$

El volumen de una elipse es determinada utilizando los valores de los ejes a y c , calculados a partir de F :

$$V = \frac{4}{3}\pi a^2 c \quad (8.7)$$

Para manejar los resultados en una manera más robusta, independiente del grado de deformación, los volúmenes fueron considerados como el volumen de una esfera equivalente. Usando dicho supuesto el diámetro equivalente promedio en número ($D_{n,equiv}$) y en volumen ($D_{v,equiv}$) de los dominios de ATP fueron calculados (Tabla 8.1).

Los diferentes promedios de los factores de forma (F y F_v) y los diámetros equivalentes ($D_{n,equiv}$ y $D_{v,equiv}$) fueron calculados utilizando las fórmulas 8.8:

$$D_{n,equiv} = \frac{\sum n_i D_{eq}}{\sum n_i} \quad (8.8a)$$

Tabla 8.1: Cálculo de las dimensiones de las partículas alagadas como una función de F para una mezcla PEI/ATP con 32 % en peso de ATP.

Número de partícula	Área μ^2	Perímetro μ	$F=4\pi A/P^2$	$\log_2(f)$	c_m	n	c	$V(\mu^3)$	$D_{equiv}(\mu)$	$(D_{equiv}(\mu))^3$	$(D_{equiv}(\mu))^2$	F^2	F^3
1	6.5082645	9.2336039	0.999275	0.125700343	1.336673603	1.245395	1.863441	10.80714	2.74307126	7.524439955	20.64007501	0.920208	0.920208
2	60.588843	29.518693	0.873794	0.230548745	1.700390794	3.367802	5.726579	272.0683	8.0394454	64.63268241	519.6105216	0.763517	0.763517
3	2.9442149	6.3998399	0.904423	0.197106144	1.574367603	0.771536	1.214681	3.028757	1.79609848	3.222376548	5.784466828	0.817981	0.817981
4	4.7004132	8.4575462	0.825768	0.278179429	1.897489707	0.867979	1.684932	5.56516	2.19666637	4.834133794	10.62864739	0.681893	0.681893
5	188.79132	60.910714	0.639448	0.442768954	2.771979113	4.656082	12.90656	1172.037	13.0811896	171.1175211	22.38420736	0.408894	0.408894
6	1.6012397	4.5226125	0.983759	0.080795624	1.204468714	0.693511	0.783521	1.388633	1.38425723	1.916168086	2.652469533	0.967781	0.967781
7	6.3533098	9.2336039	0.936435	0.157987691	1.438757801	1.185679	1.705761	10.04313	2.67684453	7.165496657	19.18092056	0.87691	0.87691
8	6.1983471	9.4217828	0.877446	0.226714113	1.68644317	1.081946	1.823568	8.9417	2.57517539	6.631528265	17.07734835	0.789912	0.789912
9	3.7706612	7.2270432	0.907208	0.193898877	1.562787315	0.876362	1.369587	4.405951	2.03397991	4.137074272	8.414729564	0.823027	0.823027
10	6.8181818	9.554916	0.938481	0.156282712	1.428824425	1.232019	1.761571	11.20017	2.77592922	7.705783046	21.39070834	0.880747	0.880747
11	6.3016529	9.2336039	0.928822	0.167800677	1.471636928	1.167485	1.718115	9.80945	2.65692013	7.053911745	18.73462621	0.862709	0.862709
12	7.231405	9.8211826	0.942119	0.150397004	1.413829384	1.275915	1.803991	12.30265	2.86417616	8.203935078	23.49628367	0.887389	0.887389
13	3.822314	7.2270432	0.919636	0.17917927	1.510700619	0.897425	1.355743	4.573653	2.05946551	4.241388189	8.735013287	0.84573	0.84573
14	3.2024793	6.4510855	0.967011	0.113313442	1.298115817	0.866158	1.150335	3.783689	1.93335741	3.737870856	7.226640299	0.935111	0.935111
15	2.9442149	6.2628066	0.943284	0.14881125	1.408676438	0.81555	1.148987	3.201931	1.82867879	3.344066118	6.115222784	0.889784	0.889784
16	2.2210744	5.486849	0.927103	0.189965634	1.47899135	0.89139	1.02256	2.047506	1.57516405	2.482086968	3.910438783	0.89952	0.89952
17	1.1880165	3.9349337	0.964181	0.11798572	1.312096329	0.53685	0.704399	0.850382	1.17545184	1.381687025	1.624106564	0.929645	0.929645
18	9.7107438	11.827643	0.872302	0.232105342	1.706496264	1.348855	2.296686	17.42567	3.21869643	10.34649261	33.28049124	0.760911	0.760911
19	1.446281	4.1232126	1.069035	-0.06786458	0.855333715	0.73364	0.627507	1.414733	1.39280929	1.939917714	2.70193544	1.142837	1.142837
20	11.157025	12.149055	0.949882	0.139589903	1.379068704	1.604744	2.213052	23.87223	3.57243681	12.76229798	45.59248884	0.902285	0.902285
21	5.2189421	8.4575462	0.916512	0.182947662	1.523868097	1.0439	1.590766	7.261285	2.40254364	5.772215941	13.8680007	0.839994	0.839994
22	0.8264453	3.1036305	1.078027	-0.09533758	0.802910182	0.572401	0.459582	0.630745	1.0640241	1.132147275	1.20463198	1.162142	1.162142
23	2.6342975	6.1296734	0.881051	0.222892677	1.670577704	0.708452	1.183586	2.488366	1.68127279	2.826678185	4.752417111	0.776251	0.776251
24	0.5681818	2.5161518	1.12778	-0.31202071	0.487505245	0.603086	0.296933	0.461429	0.95874181	0.919185866	0.881261925	1.271889	1.271889
25	1.8078512	4.8991703	0.946517	0.144347122	1.394270768	0.64244	0.895735	1.51868	1.43541886	2.080421587	2.957563859	0.895895	0.895895
26	4.6487603	7.8147219	0.956579	0.129798884	1.348336342	1.047596	1.412513	6.493362	2.31467479	5.357719402	12.40137805	0.915044	0.915044
27	1.7561983	4.9771579	0.890865	0.212268426	1.630033367	0.586568	0.954653	1.371164	1.37836191	1.89988155	2.618724369	0.793676	0.793676
28	1.6012397	4.3894792	1.044338	-0.0012892	0.997036907	0.714936	0.712866	1.526485	1.42855705	2.040775245	2.915363863	1.090643	1.090643

$$D_{v,equiv} = \frac{\sum n_i D_{eq}^3}{\sum n_i D_{eq}^2} \tag{8.8b}$$

$$F = \frac{\sum n_i F}{\sum n_i} \tag{8.8c}$$

$$F_v = \frac{\sum n_i F^3}{\sum n_i F^2} \tag{8.8d}$$

Divulgación de los resultados de la Tesis Doctoral

PRESENTACIONES EN CONGRESOS CIENTÍFICOS NACIONALES E INTERNACIONALES

Tena-Salcido, C. S.; Rodríguez-González, F. J.; y Contreras-Esquivel J. C. *Biodegradación de almidón termoplástico en mezclas LDPE/almidón termoplástico. Efecto de la morfología.* En: III simposio de Biotecnología, organizado por el ITESM Campus Monterrey y FCQ-UAdeC. Monterrey, N. L. (Marzo del 2007).

Tena-Salcido, C. S.; Rodríguez-González, F. J. *The influence of relative humidity on the mechanical properties of LDPE/TPS blends.* En: XV International Materials Research congress AMC, Cancun, Quintana Roo, México CD. (Agosto del 2006).

Tena-Salcido, C. S.; Rodríguez-González, F. J.; y Méndez-Hernández, M. L. *Efecto de la morfología sobre la degradación enzimática de mezclas LDPE/ATP* En: el XIX congreso nacional de la SPM. Organizado por el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). Saltillo, Coahuila. (Octubre del 2006).

Tena-Salcido, C. S.; Rodríguez-González, F. J.; y Méndez-Hernández, M. L. *Influencia de los fenómenos de retrogradación y plastificación sobre las propiedades térmicas y mecánicas del almidón termoplástico.* Memorias del XVIII Congreso de la Sociedad Polimérica de México, Puerto Vallarta, Jal. (Octubre del 2005).

ARTÍCULOS ENVIADOS O EN PREPARACIÓN

Tena-Salcido, C. S.; Rodríguez-González, F. J.; Méndez-Hernández, M. L.; y Contreras-Esquivel J.C. 2007. *Effect of Morphology on the Biodegradation of Thermoplastic Starch in LDPE/TPS Blends*. Enviado a Polymer bulletin.

Tena-Salcido, C. S.; Rodríguez-González, F. J.; Méndez-Hernández, M. L.; y Contreras-Esquivel J.C. 2007. *Degradación enzimática de mezclas polietileno de baja densidad/almidón termoplástico*. Enviado a Revista Mexicana de Ingeniería Química.

Tena-Salcido, C. S.; Méndez-Hernández, M. L.; y Rodríguez-González, F. J. 2006. *The influence of retrogradation and the plasticizing effect on thermal and mechanical properties of the thermoplastic starch*. En preparación para enviarlo a Carbohydrate Polymers.