



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DEL BIOPOLÍMERO
POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) MEZCLADO CON POLIOLEFINAS Y
EVALUADO EN COMPOST
(Modalidad: Tesis de Grado)

ANÍBAL MOISÉS ALVELÁEZ SÁNCHEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2012

ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DEL BIOPOLÍMERO
POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) MEZCLADO CON POLIOLEFINAS Y
EVALUADO EN COMPOST

APROBADO POR:

Dra. Blanca Rojas de Gáscue
Asesora

Jurado principal

Jurado principal

ÍNDICE

DEDICATORIA.....	V
AGRADECIMIENTO	VI
LISTA DE TABLAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
RESUMEN	XII
INTRODUCCIÓN	1
Mezclas a partir de poliolefinas y biopolímeros	3
Poliolefinas nacionales	4
Polímeros funcionalizados.....	8
Degradación	10
Compost	13
METODOLOGÍA	15
Materiales	15
Funcionalización de las poliolefinas	16
Mezclas de polímeros.....	16
Incubación de los polímeros en compost.....	17
Caracterización de los polímeros por espectroscopia infrarroja	19
Caracterización de las muestras por calorimetría diferencial de barrido	19
Caracterización de la morfología de los polímeros mediante microscopia electrónica de barrido y microscopia óptica de luz polarizada.....	20
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	22
Caracterización de los polímeros mediante FTIR.....	22
Caracterización del PP	22
Caracterización del PELBD.....	23
Caracterización del PHB.....	24
Caracterización de los polímeros funcionalizados con acrilamida mediante FTIR.....	25
Caracterización del PP-f-AAm	25
Funcionalización del PP	26
Funcionalización del PELBD.....	29
Determinación del grado de funcionalización	31
Caracterización de los polímeros mediante calorimetría diferencial de barrido	32
Caracterización del PP	33
Caracterización del PELBD mediante DSC	34
Caracterización del PHB.....	36
Caracterización del PP-f-AAm.....	37
Caracterización del PELBD-f-AAm	40
Caracterización de las mezclas poliméricas mediante FTIR antes del compost	42
Caracterización de mezclas PP/PHB mediante FTIR	42

Caracterización de mezclas PELBD/PHB mediante FTIR	45
Caracterización de las mezclas poliméricas mediante MEB.....	47
Caracterización de las mezclas poliméricas mediante FTIR después del compost.....	49
Caracterización del PHB mediante FTIR	49
Caracterización de las mezclas PP/PHB mediante FTIR.....	50
Caracterización de las mezclas PP/PHB/PP-f-AAm mediante FTIR.....	52
Caracterización de las mezclas PELBD/PHB mediante FTIR.....	53
Caracterización de las mezclas PELBD/PHB/PELBD-f-AAm mediante FTIR	55
Caracterización de las mezclas poliméricas mediante DSC después del compost.....	56
Caracterización de PHB.....	56
Caracterización de la mezcla PELBD/PHB con y sin agente compatibilizante	66
CONCLUSIONES	76
BIBLIOGRAFÍA	78
APÉNDICE.....	81
HOJA DE METADATOS	85

DEDICATORIA

En primer lugar le doy las gracias a Dios por permitirme terminar este trabajo y mi carrera profesional.

A mi padre Hugo Alvelález y mi madre Ana del Valle, porque gracias a su dedicación, sacrificio y apoyo logre terminar mi carrera profesional y no dejarme flaquear en los momentos de adversidad que se me presentaron, que sin ellos no lo hubiera logrado. Gracias.

A mi queridos hermanos Ángela María, Daniel, Arquímedes y Héctor por estar siempre apoyándome a lo largo de mi carrera.

AGRADECIMIENTO

Les doy las gracias a mis padres y hermanos por apoyarme en todo el tiempo que estuve fuera de casa para culminar mi carrera.

Le agradezco a la Dra. Blanca Rojas de Gáscue por su apoyo, paciencia y consejos para realizar este trabajo de investigación.

A todo el personal que labora en el Instituto de Investigación de Biomedicina y ciencias Aplicadas (IIBCA), en especial a José Luís Prín por su colaboración para utilizar los equipos del instituto.

A todos los profesores del departamento de química que ayudaron a mi formación profesional con sus consejos y conocimientos.

A todos mis compañeros de laboratorio de polímeros Daniel Contreras, Henry Astudillo, Pablo Guzmán, Moisés Rivero y María José por siempre estar apoyándome.

A mis compañeros de laboratorio los profesores José Benítez, Arnaldo y en especial a la profesora Rita Tenía por sus sabios consejos en las diferentes técnicas que usé en la tesis.

A los licenciados Neudys González, Jhonny Ramos y Jesús Rivero por su apoyo y consejos.

Al Dr Tomás Lorenzo y al Dr Alejandro Müller de la Universidad Simón Bolívar por su asesoramiento en el diseño del compost.

A mi novia Yolving del Valle por su ayuda y apoyo para realizar este trabajo de investigación.

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Características de reactivos utilizados en el trabajo de investigación.	15
Tabla 2. Características de los polímeros utilizados en el trabajo de investigación.	16
Tabla 3. Composición de las mezclas poliméricas realizadas.	17
Tabla 4. Asignaciones de las bandas de absorción del PP.....	22
Tabla 5. Asignaciones de las bandas de absorción del PELBD.....	24
Tabla 6. Asignaciones de las bandas de absorción del PHB.	25
Tabla 7. Asignaciones de las bandas de absorción del PP-f-AAm.....	26
Tabla 8. Asignaciones de las bandas de absorción del PELBD-f-AAm.....	29
Tabla 9. Diferencia del grado de funcionalización entre el PP y PELBD.....	32
Tabla 10. Propiedades térmicas de cristalización del biopolímero PHB.	36
Tabla 11. Propiedades térmicas de fusión del biopolímero PHB.	37
Tabla 12. Propiedades térmicas del polipropileno (PP) antes y después de ser funcionalizado con AA.....	39
Tabla 13. Diferencia de las propiedades térmicas del PELBD y PELBD-f-AA.....	41
Tabla 14: Temperatura y entalpía de cristalización del PHB antes y después del compost.	57
Tabla 15. Propiedades térmicas del PHB después del compost.....	59
Tabla 16. Propiedades térmicas de cristalización de las mezclas PP/PHB (25/75) y PP/PHB/AC (22/72/6).....	62
Tabla 17. Propiedades térmicas de las mezclas PP/PHB (25/75) después del compost.	64
Tabla 18. Propiedades térmicas de las mezclas PP/PHB/AC (22/72/6) después del compost.....	65
Tabla 19. Propiedades térmicas de las mezclas PELBD/PHB (75/25) y PELBD/PHB/AC (22/72/6).....	69
Tabla 20. Propiedades térmicas de las mezclas PELBD/PHB (25/75).....	71
Tabla 21. Propiedades térmicas de las mezclas PELBD/PHB/AC (22/72/6).....	71

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Micrografía de una bacteria cargada con partículas de PHB.	2
Figura 2. Representación de la disposición espacial de los grupos metilos en el polipropileno: (a) isotáctico, (b) sindiotáctico y (c) atáctico.	5
Figura 3. Elaboración del compost con desechos orgánicos.	18
Figura 4. Materiales poliméricos antes de ser incubados en el compost.	18
Figura 5. Materiales poliméricos incubados en el compost.	19
Figura 6. Representación esquemática del tratamiento térmico aplicado en el DSC.	20
Figura 7. Espectro infrarrojo del PP.	22
Figura 8. Espectro FTIR del PELBD.	23
Figura 9. Espectro FTIR del PHB.	24
Figura 10. (a) Espectro FTIR del PP-f-AAm y del PP original (b).	26
Figura 11. Esquema de la posible reacción de funcionalización del PP.	27
Figura 12. Posible ruptura β que podría formarse en la funcionalización del PP.	28
Figura 13. (a) Espectro FTIR del PELBD-f-AAm y del PELBD original (b).	29
Figura 14. Esquema de la posible reacción de funcionalización del PELBD. ...	30
Figura 15. Curva de calibración obtenida a partir de patrones de PEAD modificado con DEM (Rojas y cols., 2000).	31
Figura 16. Esquema de la posible formación del oligómero de poliacrilamida durante la funcionalización del PELBD.	32
Figura 17. Barrido de enfriamiento en el DSC (10 °C/min) para el PP.	33
Figura 18. Barrido de calentamiento en el DSC (10 °C/min) para el PP.	34
Figura 19. Barrido de enfriamiento en el DSC (10 °C/min) para el PELBD.	35
Figura 20. Barrido de calentamiento en el DSC (10 °C/min) para el PELBD. ...	35
Figura 21. Barrido de enfriamiento en el DSC (10 °C/min) para el PHB.	36
Figura 22. Barrido de calentamiento en el DSC (10 °C/min) para el PHB.	37
Figura 23. Barrido de enfriamiento en el DSC (10 °C/min) para el PP y P-f-AAm.	38
Figura 24. Barrido de calentamiento en el DSC (10 °C/min) para el PELBD y PELBD-f-AAm.	38
Figura 25. Modelo de la molécula de PP-f-AAm.	40
Figura 26. Barrido de enfriamiento en el DSC (10 °C/min) para el PELBD y PELBD-f-AAm.	40
Figura 27. Barrido de calentamiento en el DSC (10 °C/min).	41
Figura 28. Esquema propuesto de reacción de entrecruzamiento que ocurre en el PELBD.	42
Figura 29. Espectros FTIR del PP/PHB (75/25) y PP/PHB/PP-f-AAm(72/22/6).	43
Figura 30. a) Formación de grupos carboxílicos e insaturaciones en la cadena del biopolímero por degradación térmica. b) formación de grupos carboxílicos y	

alcoholes por degradación hidrolítica.....	43
Figura 31. Espectros FTIR del PP/PHB (75/25), PP/PHB/PP-f-AAm (72/22/6), PP-f-AAm.....	44
Figura 32. Esquema de reacción propuesto para la formación de enlace tipo puente de hidrógeno entre el PP-f-AAm y el PHB.....	45
Figura 33. Espectros FTIR del PELBD/PHB y PELBD/PHB/PELBD-f-AAm.....	46
Figura 35. Esquema de reacción propuesto para la formación de enlace tipo puente de hidrógeno entre el PHB y el PELBD-f-AAm.....	47
Figura 36. Micrografías a) PP/PHB (75/25), b) PP/PHB/PP-f-AAm (72/22/6). ..	47
Figura 37. Micrografías (a) PELBD/PHB (25/75), (b) PELBD/PHB/PELBD-f-AAm (22/72/6).....	48
Figura 38. Espectros FTIR del PHB inicial y después del compost.....	49
Figura 39. Espectro de la banda del carbonilo del PHB después de 30 días en el compost.	50
Figura 40. Espectros FTIR de la mezcla PP/PHB inicial y después del compost.	51
Figura 41. Banda del carbonilo de la mezcla PP/PHB inicial y después del compost.	52
Figura 42. Espectros FTIR de las mezclas PP/PHB/PP-f-AAm inicial y después del compost.....	53
Figura 43. Comparación de las bandas de absorción del carbonilo de las mezclas PP/PHB y PP/PHB/PP-f-AAm, después de 30 días en compost.	53
Figura 44. Espectros FTIR de la mezcla PELBD/PHB inicial y después del compost.	54
Figura 45. Espectros FTIR de la mezcla PELBD/PHB indicando la deformación de la banda del carbonilo.	55
Figura 46. Espectros FTIR de la mezcla PELBD/PHB/PELBD-f-AAm inicial y después del compost.	55
Figura 47. Espectros de la mezcla PELBD/PHB/PELBD-f-AAm indicando la deformación de la banda del carbonilo.	56
Figura 48. Exotermas de cristalización del PHB obtenidas en el DSC a los 0 días, y después de ser incubado en el compost.	57
Figura 49. Endotermas de fusión del PHB obtenidas en el DSC a los 0 días, y después de ser incubado en el compost.....	58
Figura 50. Esquema del ataque por parte del medio a las zonas amorfas del polímero (Sabino y cols., 2003).....	59
Figura 51. Variaciones de la cristalinidad del PHB durante el tiempo de degradación.	60
Figura 52. Exotermas de cristalización de las mezclas PP/PHB (25/75) a los 0 días y después de ser incubadas en el compost.....	61
Figura 53. Exotermas de cristalización de las mezclas PP/PHB/AC (22/72/6) a los 0 días y después de ser incubadas en el compost.....	62
Figura 54. Endotermas de fusión de las mezclas PP/PHB (25/75) a los 0 días y después de ser incubadas en el compost.	63
Figura 55. Endoterma de fusión de las mezclas PP/PHB/AC (22/72/6).....	64

Figura 56. Variación de las entalpías de fusión de las mezcla PP/PHB (25/75) y PP/PHB/AC (22/72/6) para las 2 endotermas durante el tiempo de degradación.	66
Figura 57a. Barridos de enfriamiento en el DSC para PELBD/PHB (25/75) a los 0 días y después del compost.....	67
Figura 57b. Barridos de enfriamiento en el DSC para PELBD/PHB (25/75)	68
Figura 58. Exotermas de cristalización de las mezclas PELBD/PHB/AC (22/72/6) a los 0 días y después de ser incubadas en el compost.....	68
Figura 59. Endotermasde fusión de la mezcla PELBD/PHB (25/75) a los 0 días y después de ser incubadas en el compost.	70
Figura 60. Endotermas de fusión de la mezcla PELBD/PHB/AC (22/72/6).	70
Figura 61. Micrografías del PHB (a) antes y (b) después del compost.	72
Figura 62. Micrografía mezcla PP/PHB (75/25) (a) antes y (b) después del compost.	73
Figura 63. Micrografía mezcla PP/PHB/AC (72/22/6) (a) antes y (b) después del compost.	73
Figura 64. Micrografía mezclas PELBD/PHB (75/25) (a) antes y (b) después del	74
Figura 65. Micrografía mezcla PELBD/PHB/AC (72/22/6) (a) antes y (b) después del compost.....	74
Figura 66. Interacción entre el PHB y el PP en la mezcla PP/PHB/AC (72/22/6).	75

RESUMEN

Se investigaron las propiedades de las mezclas del biopolímero poli(3-hidroxibutirato) PHB, y sus mezclas con las poliolefinas naturales, polipropileno (PP) y polietileno lineal de baja densidad (PELBD), mezclados en proporciones (poliolefina/PHB) (25/75); (75/25) y (poliolefina/PHB/AC) (22/72/6); (72/22/6). Se destaca, que de los grados de funcionalización obtenidos para las poliolefinas modificadas con acrilamida (AC), el PP presentó un mayor porcentaje de inserción (PP-f-AAm; 9,4% mol) que en el PELBD (PELBD-f-AAm; 1,5% mol). Las mezclas de PP/PHB y las de PELBD/PHB arrojaron por espectroscopía FTIR desplazamientos de la banda correspondiente al grupo C=O evidenciando interacciones de tipo puente de hidrógeno favorecidos en las mezclas por el AC. A partir de los 20 días de estar sometidas las probetas del biopolímeros PHB al compost, se apreciaron diferencias en las propiedades térmicas (la cristalinidad global del PHB bajo de 39,1% a 50,0%). En las mezclas de PELBD/PHB (25/75), la fase dispersa del PELBD le confirió a la matriz de PHB un efecto nucleante que facilitó la formación de los cristales en la mezcla cuando ésta se enfrió desde el estado fundido. Al pasar el tiempo en el compost, los cristales en las mezclas de PELBD/PHB se reordenaron como producto de la degradación. En las mezclas de PP/PHB fue el agente compatibilizante quien generó un efecto nucleante, que favoreció la cristalización desde el fundido del PP en las mezclas. Por el contrario, el PHB dificultó la cristalización desde el fundido del PP en la mezcla.

INTRODUCCIÓN

Un polímero biodegradable es un compuesto que presenta una alta masa molar que, mediante la acción de micro o macroorganismos, se degrada a compuestos de menor masa producto de la degradación, estas se dividen en exoenzimas, las cuales hidrolizan los grupos extremos de las macromoléculas, y en endoenzimas, que rompen los enlaces de las cadenas poliméricas (Lorenzo, 2002).

Dentro de los polímeros naturales biodegradables se encuentran el poli(3-hidroxiбутirato) (PHB), el cual pertenece a la familia de los polihidroxiálcanoatos (PHAs), poliésteres alifáticos de origen microbiológico. Estos polímeros son generados dentro de las células por bacterias como reserva energética dentro de las mismas, cuando éstas son privadas de elementos esenciales (N, P, O) (Lenz y Robert., 2005).

El PHB es un polímero biodegradable, biocompatible, de regular cristalinidad y moderada resistencia mecánica, utilizable en varias aplicaciones una vez procesado, como por ejemplo, en la fabricación de envases plásticos completamente biodegradables. Al obtenerse, a partir de fuentes de carbono naturales renovables, representa un material atractivo para reemplazar a los plásticos sintéticos en algunas áreas (Povolo y Elida, 2000).

Azotobacter chroococcum y *Rhodospirillum rubrum* son dos de las especies que pueden producir PHB de diferentes masas molares. Además, bajo condiciones especiales de crecimiento, también pueden producir el copolímeropoli(3-hidroxiбутirato-3-hidroxi valerato) (PHBV) a partir de sustratos simples, lo cual es importante ya que se evita recurrir a precursores tóxicos y costosos para producir el copolímero. Las cepas aisladas son capaces de sintetizar y acumular el PHB y su copolímero en forma de gránulos intracitoplasmáticos

entre 0,2 y 3 μ m, como se muestra en la Figura 1. La extracción del PHB a partir de la biomasa se realiza mediante disolución en solventes orgánicos (Povolo y Elida, 2000).

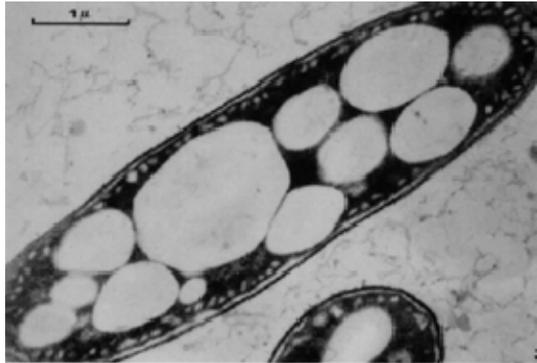


Figura 1. Micrografía de una bacteria cargada con partículas de PHB.

El PHB es producido bajo una fermentación controlada de sustratos de azúcar, etanol, dióxido de carbono y otros. Es por ello, que este polímero puede ser consumido por microorganismos naturales convirtiéndolo en dióxido de carbono y agua en el medio ambiente. No obstante, una de las desventajas de los plásticos biodegradables es su alto costo de producción para desarrollarlos a escala industrial y usarlos en productos de uso cotidiano. En este sentido, se han desarrollado mezclas poliolefinas/biopolímero (Rojas y cols., 2000).

Entre los polímeros sintéticos más estudiados se encuentran el polipropileno (PP) y el polietileno lineal de baja densidad (PELBD), los cuales presentan excelentes propiedades, por lo que son utilizados en una amplia gama de productos finales formados mediante procesos de extrusión o de inyección. El PP y el PELBD, son poliolefinas que se sintetizan vía adición con catalizadores de coordinación a partir del propeno y eteno respectivamente.

La producción industrial de estos polímeros, han experimentado un crecimiento extraordinario en la última década debido a sus bajos costos, sus buenas

propiedades térmicas y mecánicas, y su utilización en mezclas poliméricas (Yazdani y cols., 2000).

Mezclas a partir de poliolefinas y biopolímeros

Las mezclas poliméricas o polimezclas, se pueden definir como una mezcla física de dos o más polímeros, con el fin de lograr combinar las buenas propiedades de cada uno de los componentes de la mezcla, disminuyendo, de esta forma, sus limitaciones y generando un material nuevo con un menor costo económico. Las aleaciones de polímeros se definen, a su vez, como un tipo de polimezcla heterogénea por naturaleza con morfología y propiedades controladas como consecuencia de un proceso de compatibilización (Lorenzo, 2002).

Las polimezclas, se pueden clasificar en mezclas miscibles, totalmente y parcialmente inmiscibles, de acuerdo con la morfología de las fases que se encuentran presentes en la misma. Las mezclas miscibles son aquellas que están formadas por una sola fase. Por el contrario, las mezclas totalmente inmiscibles son mezclas donde se encuentran dos o más fases separadas dependiendo de la proporción de los componentes. Finalmente, las mezclas parcialmente inmiscibles presentan una compatibilidad parcial entre los componentes puros que la conforman, por esta razón, se obtienen fases separadas parcialmente. Para favorecer la compatibilidad, se suelen funcionalizar las poliolefinas, obteniendo de esta forma agentes compatibilizantes (Lorenzo, 2002).

Se han reportado evidencias de compatibilización en mezclas de polietileno con pequeñas cantidades de polímero de cristal líquido (LCP), a través del estudio de sus propiedades mecánicas y su morfología. La proporción de las mezclas de PELBD/LCP fue de 95/5 usando como agente compatibilizante PEUBD funcionalizado con acrilamida en solución. El interés de combinar estos

polímeros se debe a la tendencia de los LCP a orientarse en dominios fibrosos dentro de una matriz polimérica cuando se mezclan en fundido, lo cual hace que la especie líquida cristalina actúe como un ayudante de proceso a elevadas temperaturas y como fibra reforzante en el estado sólido. Los autores evaluaron las propiedades de esfuerzo-deformación de la mezcla PELBD/LPC que presentó una deformación a la ruptura menor del 10 % por ser incompatible, mientras que la mezcla con el agente funcionalizante el esfuerzo a la ruptura aumentó considerablemente al igual que la fluencia. Igualmente, mediante el análisis de la morfología de las mezclas se observaron cambios en el grado de dispersión del LCP en las mezclas con el agente compatibilizante. A partir de estos resultados se pudo concluir que el PEUBD funcionalizado con acrilamida actuó como un efectivo adhesivo entre los polímeros con respecto a las mezclas sin el agente compatibilizante (Rojas y cols., 2005).

Otros trabajos anteriores, han evaluado mezclas poliméricas de policaprolactona (PCL) y almidón de maíz (Alm), utilizando como agente compatibilizante en la mezcla almidón plastificado (Alm_p). Los resultados muestran que al incorporar el almidón de maíz a la matriz de PCL, aumenta la pérdida de masa en función del tiempo de degradación cuando son incubadas en tierra abonada, ya que el Alm es removido con mayor facilidad por los microorganismos, dejando así al polímero sintético susceptible a la degradación. Mediante microscopia electrónica de barrido se demostró que el almidón plastificado es un buen agente compatibilizante promoviendo un acoplamiento entre las fases de PCL y almidón, ya que se observaron los cambios morfológicos significativos entre las mezclas con y sin agente compatibilizante (Lorenzo y cols., 2004).

Poliolefinas nacionales

El polipropileno PP, es un termoplástico semicristalino, que proviene del propeno; es un hidrocarburo insaturado, lo cual lo hace altamente reactivo

debido a su doble enlace. A comienzos de la década de 1950, Giulio Natta logró la preparación del PP usando los catalizadores que Ziegler había utilizado para la obtención del polietileno de alta densidad. Esta reacción que propuso Natta es altamente regio-selectiva, lo que significa que los monómeros se incorporan en la cadena creciente de la poliolefina durante la etapa de propagación formando configuraciones bien definidas (isotácticas, sindiotácticas o atácticas) (Nicholson, 2006).

El PP isotáctico, donde todos los grupos metilos se encuentran en un mismo lado de la cadena principal, es la forma más regular entre el sindiotáctico y el atáctico, como se observa en la Figura 2. En los sindiotácticos, los grupos metilos se encuentran de manera alternada, en tanto, en los atácticos los grupos metilos se encuentran al azar. Las estructuras regulares, isotáctico o sindiotáctico pueden cristalizar mientras que las atácticas son responsables de las zonas amorfas del PP (Brydson, 1977).

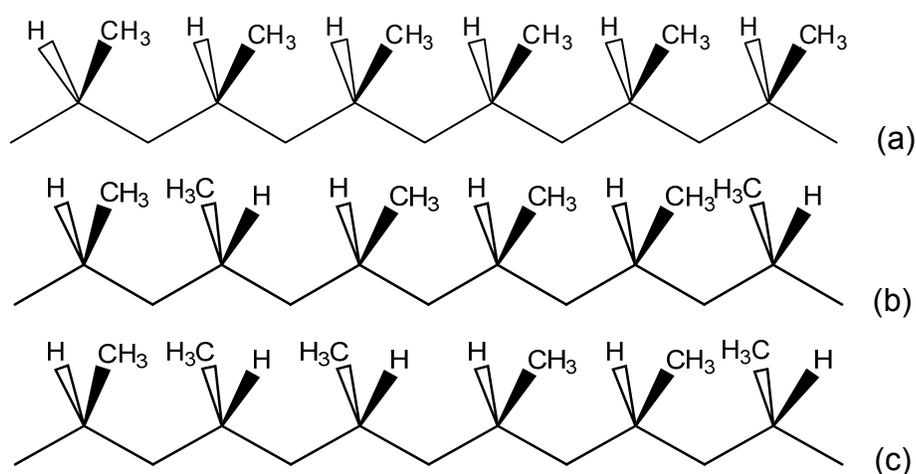


Figura 2. Representación de la disposición espacial de los grupos metilos en el polipropileno: (a) isotáctico, (b) sindiotáctico y (c) atáctico.

Las moléculas de PP isotácticos no pueden cristalizar en una forma plana en zig-zag como lo hace el polietileno, debido al impedimento estérico de los

grupos metilos, sin embargo, pueden cristalizar tomando las cadenas configuraciones helicoidales con tres moléculas en cada vuelta o paso. Los PP comerciales son del 90 al 95 % isotácticos, aunque en dichos polímeros pueden existir moléculas aisladas y secuencias atácticas o sindiotácticas dentro de la cadena fundamentalmente isotáctica. Los polímeros isotácticos son rígidos, altamente cristalinos y con un punto de fusión relativamente alto. Dentro de los tipos comerciales existentes, a medida que crece la cantidad de material isotáctico, crece también la cristalinidad y, por lo consiguiente, el punto de reblandecimiento, la rigidez, la resistencia a la tracción, el módulo y la dureza (Brydson, 1977).

La otra poliolefina nacional importante es el polietileno. El polietileno se obtiene de la polimerización del etileno, es químicamente el polímero más simple. Se representa con su unidad repetitiva $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$, siendo uno de los plásticos más comunes hoy en día y es químicamente inerte. El polietileno presenta unas propiedades físicas, tales como una buena resistencia a procesos químicos, no posee toxicidad, falta de olor, entre otros, que lo hacen un material atractivo para el uso de muchos productos de la vida cotidiana.

Existen muchos tipos de polietilenos, pero todos están formados principalmente por la misma espina dorsal, compuesta de repeticiones continuas de átomos de carbono, a los cuales se les unen por enlaces covalentes átomos de hidrógeno. Las variaciones de los polietilenos se basan en las ramas que se derivan de la cadena principal del polímero, que es la razón principal de la naturaleza del material. Existen diferentes tipos de ramificaciones que van desde grupos alquílicos simples hasta grandes repeticiones casi tan grandes como la misma cadena principal.

Estas variaciones en las ramificaciones de los polietilenos limitan en cierto grado la cristalinidad del material, debido a que, mientras mayor sean las

ramificaciones del polímero éste presentará una menor cristalinidad e igualmente una menor densidad con respecto a los que no presentan tanta variación estructural (Peacock, 2000).

Entre los diferentes tipos de polietilenos, se producen el polietileno de alta densidad (PEAD), que está compuesto principalmente por moléculas no ramificadas, concediéndole un nivel bajo de los defectos que dificultan la organización de las cadenas, generando de esta forma un alto grado de cristalinidad en el polímero. Por su parte, el polietileno de baja densidad (PEBD), a diferencia del PEAD posee concentraciones considerables de ramificaciones a lo largo de la cadena principal, que obstaculizan el proceso de cristalización del polímero, otorgándole al polímero densidades relativamente bajas (Peacock, 2000).

Más recientemente, se ha desarrollado el polietileno lineal de baja densidad (PELBD). En la cadena del PELBD se fijan ramificaciones aleatorias de etilo y butilo como otros grupos alquilo lineales o ramificados, donde las separaciones de las ramas en la cadena principal estarían entre 25 y 10 átomos de carbono. Los PELBD pueden contener en su cadena principal pocas ramificaciones tan largas como los PEBD pero con una menor complejidad, lo que lo hace un polímero con una mejor cristalinidad que el PEBD.

En tanto, en el polietileno de ultra baja densidad (PEUBD) se presentan ramificaciones en la cadena principal del polímero en intervalos de 7 a 25 átomos de carbono, lo cual lo hace un polímero de difícil cristalización, ya que el alto grado de desorden le otorga una baja densidad al polímero (Peacock, 2000).

La copolimerización del PELBD se inició en los años 1950, como una manera de minimizar la cristalización del PEAD, para reducir su contracción durante el

enfriamiento de las piezas. Por tanto, uno de los atributos que hace al PELBD atractivo para su uso en productos cotidianos es su alta resistencia en películas, buena flexibilidad, son más claros que el PEAD y pueden llegar a tener características de elastómeros, por lo que se ha generado la denominación de plastómeros (plástico + elastómero) (Peacock, 2000).

Se ha reportado en trabajos previos, que para mejorar las propiedades de los polietilenos, se incorporan a la cadena principal grupos polares mediante reacciones de funcionalización, debido que éstos son químicamente inertes. Un trabajo en el que se injertó el monómero dietilmaleato (DEM) en el PEAD y PEUBD, obtuvo un grado de funcionalización mayor para el PEAD respecto al PEUBD lo cual fue atribuido al menor impedimento estérico que se presenta en el PEAD debido a la ausencia de ramas en dicho polímero (Reyes y cols., 2002).

Polímeros funcionalizados

Para compatibilizar las mezclas, se agregan polímeros modificados químicamente, mediante reacciones de funcionalización, que es el proceso químico mediante el cual se incorporan grupos funcionales reactivos a las cadenas poliméricas. Estos grupos funcionales por ejemplo, éster, ácidos carboxílicos, anhídridos etc, le otorgan a los polímeros comerciales como el PP y PELBD diferente reactividad frente a distintos agentes e introducen nuevas propiedades o potencian propiedades ya presentes (Rojas y cols., 2005).

La introducción de grupos polares a la cadena principal de la poliolefina, se realiza mediante reacciones que involucren monómeros que contengan los grupos funcionales polares en su estructura. Para ello, existen dos formas de lograrlo, la primera es hacer una copolimeración entre el propeno y el monómero polar en el caso del PP. Pero este método aún no se ha optimizado debido a que los catalizadores empleados para la polimerización del propeno se

desactivan frente a grupos polares. La segunda, consiste en injertar un monómero a la cadena principal de la poliolefina, usando para ello un peróxido orgánico como un iniciador de radicales. Las reacciones de funcionalización se realizan generando primero sitios activos (radicales) en la cadena polimérica del PP permitiendo que el monómero polar se pueda injertar en ésta (Yazdani y cols., 2000).

Los peróxidos orgánicos son compuestos que se descomponen térmicamente para producir radicales. En trabajos anteriores, se reporta que pueden abstraer los átomos de hidrógeno terciarios presentes en las cadenas poliméricas del PP ya que éste es termodinámicamente lábil y, de esta forma, producir los sitios activos en las poliolefinas capaces de iniciar las reacciones de injerto (Yazdani y cols., 2000).

Igualmente, se han reportado injertos de dietilmaleato (DEM) en copolímeros de etileno- α -olefinas con diferentes contenidos de comonómeros. Los polímeros fueron funcionalizados con DEM en solución, los cuales fueron evaluados mediante FTIR y RMN C¹³. Los resultados reportados muestran que la inserción del monómero en las cadenas de los polietilenos se produce en los carbonos secundarios de la cadena principal, independientemente del tipo de rama de copolímero. Las razones de esta tendencia es atribuida a un factor estadístico involucrado en el ataque de los radicales peróxidos, ya que hay un exceso de átomos de carbono secundario en comparación con los carbonos terciario de la cadena de los polietilenos (Rojas y cols., 2002).

Otro trabajo, reporta la funcionalización de PELBD en solución de *o*-diclorobenceno, usando AAm como monómero polar, donde el producto obtenido fue caracterizado a través de espectroscopia infrarroja y calorimetría diferencial de barrido. Además, de observarse bandas de absorción características del polietileno (2918, 1462 y 720 cm⁻¹), también se observaron

unas nuevas bandas de absorción atribuidas a los enlaces N-H del grupo amida (663 , 1670 y 3346 cm^{-1}), lo que indicó la incorporación efectiva de la AAm al polímero. Dicha adición trajo como consecuencia, una disminución en el punto de fusión y el grado de cristalinidad del polímero, ya que el monómero injertado dificulta el empaquetamiento de las cadenas poliméricas (López y Rojas., 2003).

Las ventajas ofrecidas por los materiales funcionalizados son múltiples, y sus aplicaciones se han hecho extensivas a diversas áreas. Esto hace que materiales inertes puedan ser funcionalizados adecuadamente y ser utilizados como adhesivos, materiales biocompatibles, catalizadores y hasta, incluso, ser reciclados. Además, la introducción de grupos funcionales como la acrilamida y el dietilmaleato pueden servir como punto de anclaje de diferentes moléculas orgánicas, en una variedad de aplicaciones tanto de interés biológico como en otras áreas (Martinelli y cols., 2003).

En las reacciones de funcionalización, pueden ocurrir reacciones colaterales, entre las que se pueden mencionar las de entrecruzamiento que, generalmente, son producidas cuando en la cadena polimérica se forman muchos centros activos que son producidos por el iniciador, es por ello, que en la reacción ocurre una competencia entre el agente funcionalizante y la misma cadena polimérica para que se dé la reacción, ya sea de funcionalización o de entrecruzamiento. Se ha reportado que al aumentar la cantidad de agente funcionalizante se favorece la funcionalización (Rojas y Sabino., 2005).

Degradación

Un material, sufre degradación cuando su estructura química presenta cambios significativos, que resultan en la pérdida de algunas propiedades tanto físicas como químicas. Estas variaciones en las propiedades del material se producen por la aplicación de ciertos agentes y condiciones medioambientales que varían

en función del tiempo.

Existen diversos mecanismos por los que se produce la degradación de materiales orgánicos:

- Termodegradación: causada por factores térmicos.
- Fotodegradación: causada por radiación UV (Luz).
- Degradación química.
 - Oxo-degradación: oxidación de la cadena polimérica.
 - Hidrólisis: producida por el agua.
- Biodegradación: causada por agentes biológicos.

En trabajos previos, se ha reportado la degradación hidrolítica de un copolímero biodegradable de suturas, obtenidas a partir de un copolímero de ácido glicólico y ácido láctico en una proporción 90:10 utilizando un buffer de fosfato a un pH de 7,4 para simular el pH del fluido corporal, el cual fue preparada a partir de (NaCl), (KCl), (Na_2HPO_4), (HCl) y agua destilada. La degradación de las suturas sometidas a hidrólisis fue evaluada después de 10 semanas a través de la pérdida en masa, cambios en las propiedades térmicas, morfología y propiedades mecánicas. Los resultados obtenidos de la pérdida de masa y el pH permitieron proponer a los autores un mecanismo que conduce a una difusión de especies de menor masa molar al medio de reacción, como consecuencia del ataque hidrolítico a los grupos éster del polímero. La disminución de las propiedades mecánicas, como el esfuerzo a la ruptura y el modulo, sugieren que el proceso de degradación ocurre en dos etapas; la primera ocurre en las zonas amorfas y la segunda en las zonas cristalinas. De igual forma, el estudio de la morfología correspondiente a la superficie de las suturas reveló un mecanismo de degradación heterogéneo por capas (Sabino y cols., 2003).

En el caso de la biodegradación, microorganismos como las bacterias y hongos, degradan la materia a fragmentos más pequeños, de menor masa molar. Estos organismos requieren de ciertos factores ambientales para degradar los sustratos, (en este trabajo de investigación los polímeros), tales como humedad, oxígeno, y una temperatura adecuada. Las enzimas, que son las ejecutoras de la degradación, son proteínas con una función específica sobre un sustrato. Por ejemplo, en el caso de la biodegradación aeróbica, (que es la que se produce en presencia de oxígeno) los productos de degradación que se forman son biomasa, dióxido de carbono, agua y minerales. Mientras que, en la biodegradación anaeróbica (que es la que se produce en ausencia de oxígeno) los productos que se forman son usualmente biomasa, metano, agua, metabolitos y minerales.

La biodegradación es un proceso irreversible natural, lo cual es ventajoso, ya que no sólo permite la eliminación de compuestos nocivos impidiendo su concentración en el medio ambiente, sino que además es indispensable para el reciclaje de los elementos en la biosfera, permitiendo la restitución de elementos esenciales en la formación y crecimiento de los organismos. Mientras muchos polímeros naturales tales como las proteínas, los polisacáridos y los polihidroxicanoatos (PHAs) son fácilmente biodegradables por los microorganismos, los polímeros sintéticos convencionales carecen en la naturaleza de enzimas capaces de romper las uniones de las cadenas macromoleculares.

Se ha reportado, que los polímeros biodegradables como la policaprolactona pueden sufrir escisiones de cadena (biótica o abióticamente), donde se generan oligómeros o monómeros que pueden ser asimilados por microorganismos. Trabajos previos, realizaron mezclas poliméricas de policaprolactona con almidón de yuca para estudiar el proceso degradativo en tierra compostada, mediante la evaluación de los cambios morfológicos que sufren con el tiempo.

Las polimezclas se realizaron en proporciones de PCL/Alm 60/40; 70/30; 80/20 y 100/0, donde se observó mediante la morfología de las mezclas una buena dispersión uniforme de partículas esféricas de almidón de yuca en la matriz de la PCL antes de ser sometidas al cultivo orgánico. Posteriormente, se apreció erosión superficial y aparición de cavidades en la superficie de las mezclas, además en las zonas fracturadas criogénicamente se observó una disminución en el número de partículas de almidón, lo que indicó una degradación preferencial de éste después de ser incubadas en el compost. Igualmente se evaluó la pérdida de masa comparado con el tiempo de degradación, donde se observó que al incrementarse el contenido de Alm en las mezclas se aceleraba la pérdida de masa. El tiempo aproximado para la degradación total fue de 19, 28 y 39 semanas para las mezclas con 40, 30 y 20 % respectivamente. Donde se indicó que la degradación de las mezclas en el suelo empleado, es debida a la presencia de polienzimas, como las amilasas, celulasas, lipasas, hidrolasas y proteasas (Balsamo y cols., 2008).

Compost

El compostaje es un proceso biológico, en el que intervienen muchos microorganismos de forma aeróbica y en el cual se descompone la materia orgánica, donde estos microorganismos actúan sobre la materia catalizando el proceso de degradación. El proceso de compostaje, se basa en la actividad de microorganismos que viven en el entorno, ya que son los responsables de la descomposición de la materia orgánica. Para que estos microorganismos puedan vivir y desarrollar su actividad degradadora se necesitan unas condiciones óptimas de temperatura, humedad y oxigenación (Kalil, 2007).

En trabajos anteriores, se han desarrollado medios de degradación en tierra elaborado con materia orgánica que no esté contaminada, como restos de vegetales, hojas, algas, cascaras de huevo, entre otros. En el cual fueron evaluadas mezclas poliméricas para estudiar los efectos degradativos del medio

en las mezclas mediante FTIR, DSC y MEB donde se pudo corroborar que el medio degradativo surtió efectos considerables en las mezclas (Lorenzo y cols., 2004).

En el presente trabajo, se desea aportar una solución al problema de la contaminación ambiental, ocasionada por los desechos plásticos. Para ello, se utilizó el biopolímero PHB mezclado con PP, PELBD y agentes compatibilizantes. A manera de prueba piloto, las mezclas se evaluaron antes, durante y después de ser incubadas en un compost, el cual consistió en un cultivo de abono y desechos orgánicos análogos a los del relleno sanitario, donde se comparó la degradación de los polímeros por las bacterias y las enzimas.

METODOLOGÍA

Materiales

Para la ejecución de este trabajo de investigación se utilizaron los materiales descritos en las tablas 1 y 2.

Tabla 1. Características de reactivos utilizados en el trabajo de investigación.

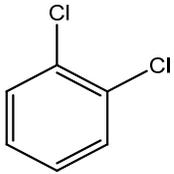
Reactivo	M (g/mol)	ρ (g/ml)	Estructura
Acrilamida (AAm)	71,08	1,04	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $
2,5-dimetil-2,5-di(terbutilperoxi) hexano (DBPH)	286	0,87	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & \\ \text{CH}_3 & -\text{C} & -\text{O} & -\text{O} & -\text{C} & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{C} & -\text{O} & -\text{O} & -\text{C} & -\text{CH}_3 \\ & & & & & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 \end{array} $
<i>o</i> -diclorobenceno (<i>o</i> -DCB)	147	1,306	
Acetona	58	0,791	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} $
Etanol	46	0,789	$ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} $

Tabla 2. Características de los polímeros utilizados en el trabajo de investigación.

Polímeros	Nombre	Denominación comercial	Proveedor	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)
PELBD	Polietileno lineal de baja densidad	Sclair 11D1	Propilven	135 000	29 000
PP	Polipropileno	J-905	Propilven	289 000	51 000
PHB	Poli(3-hidroxibutirato)	PHB	Copersucar	600 000	155 000

Mn: masa molar promedio en número (masa total de todas las moléculas dividido por el número total de moléculas). Mw: masa molar promedio en masa (suma de las fracciones en masa de cada molécula multiplicadas por su masa molecular).

Funcionalización de las poliolefinas

Los polímeros PP y PELBD fueron funcionalizados tal como se recibieron del complejo petroquímico ubicado en “El Tablazo”, Estado Zulia (Tabla 2) con el monómero acrilamida en un balón de tres bocas usando un sistema de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno, para evitar cualquier tipo de reacciones colaterales. Se agregaron 3,0 g del polímero y 67 ml de *o*-diclorobenceno en el balón, luego se dejó disolver el polímero en constante agitación a una temperatura de 150 °C. Una vez que se disolvió el polímero, se agregó el iniciador DBPH y el monómero funcionalizante AAm. Transcurrido una hora y 7 minutos de reacción, el producto se precipitó en acetona fría y se filtró al vacío, lavándose varias veces. Para purificar el agente compatibilizante, se colocó el producto en un sistema de extracción Soxhlet durante 9 h con acetona. Posteriormente, el producto se secó al vacío a 60 °C por 12 h (González y cols., 2007).

Mezclas de polímeros

Se realizaron mezclas de los polímeros en solución, colocando 1,5 g de la

poliolefina con PHB en proporciones poliolefina/PHB 0/100 25/75; 75/25; 100/0 y poliolefina/PHB/poliolefina-f-AAm 22/72/6 y 72/22/6 Tabla 3. Se disolvieron los polímeros en 41 ml de *o*-diclorobenceno en un balón de tres bocas, provisto de un agitador magnético y en una atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura de 160 °C. Después que se disolvieron los polímeros, se aumentó la temperatura a 180 °C dejándolos por dos horas. Posteriormente, se precipitaron las mezclas en 100 ml de etanol frío, se filtraron al vacío y se sometieron a una purificación en un equipo Soxhlet con etanol en reflujo durante cinco horas. Finalmente, la mezcla se secó a 60 °C en una estufa por 12 horas al vacío (Figuera y cols., 2007).

Tabla 3. Composición de las mezclas poliméricas realizadas.

Nº	composición	Proporción	AC	% masa (AC)
1	PP/PHB	75/25	0	0
2	PP/PHB	72/22	PP-f-AAm	6
3	PP/PHB	25/75	0	0
4	PP/PHB	22/72	PP-f-AAm	6
5	PELBD/PHB	75/25	0	0
6	PELBD/PHB	72/22	PELBD-f-AAm	6
7	PELBD/PHB	25/75	0	0
8	PELBD/PHB	22/72	PELBD-f-AAm	6

PP: polipropileno; PELBD: polietileno lineal de baja densidad; PHB: poli(3-hidroxibutirato); AC: agente compatibilizante; PP-f-AAm: polipropileno funcionalizado con acrilamida; PELBD-f-AAm: polietileno lineal de baja densidad funcionalizado con acrilamida.

Incubación de los polímeros en compost

El compost fue preparado en una caja plástica, mezclando tierra abonada con diferentes desechos orgánicos: concha de cambur, mango, cascaras de huevo, restos de pimentón, etc. La mezcla orgánica fue regada con agua durante 2 semanas y removiéndola diariamente para mantener los microorganismos vivos en el sistema, como se muestra en la Figura 3 (Lorenzo y cols., 2004).



Figura 3. Elaboración del compost con desechos orgánicos.

Las mezclas poliméricas fueron preparadas en forma de probeta (siguiendo la misma metodología que se describirá para el análisis de IR), con una longitud de 2 cm y 1 cm de ancho, las cuales se fijaron a una paleta de madera y se recubrieron con una malla para evitar la pérdida de material en el compost como se observa en la Figura 4.



Figura 4. Materiales poliméricos antes de ser incubados en el compost.

El compost fue separado en 3 parcelas como se ilustra en la fotografía de la Figura 5, donde se incubaron las muestras. Este fue humedecido diariamente con una cantidad de agua de aproximadamente 800 ml por parcela, y al cabo de 10, 20 y 30 días se fueron extrayendo las láminas para su evaluación en IR, DSC, MEB y MOLP (Lorenzo, 2002).



Figura 5. Materiales poliméricos incubados en el compost.

Caracterización de los polímeros por espectroscopia infrarroja

Los polímeros de partida y las poliolefinas funcionalizadas, así como las mezclas, se caracterizaron mediante espectroscopia FTIR. Para ello, se realizaron películas a una presión de $1 \cdot 10^7$ Pa en una prensa hidráulica marca Carver, a temperaturas de: 190 °C para el PP, 150 °C para el PELBD y 185 °C para el PHB. Para obtener películas delgadas y transparentes al haz IR, se dejó el polímero durante 3 minutos de presión en la prensa, con un minuto de descompresión para eliminar cualquier resto de aire en la película. Transcurrido este tiempo, la película se enfrió bruscamente en agua helada. Las películas, fueron analizadas en un equipo de infrarrojo con transformada de Fourier, marca Perkin Elmer modelo PC 16, recolectando 24 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} . A partir de los espectros obtenidos se determinaron las bandas de absorción características de éstos materiales, en un rango de los espectros entre 450 y 4500 cm^{-1} (Reyes y cols., 2004).

Caracterización de las muestras por calorimetría diferencial de barrido

De la misma forma como se hizo para hacer las películas para el análisis IR, se colocaron los polímeros en una prensa hidráulica marca Carver pero con mayor cantidad de masa y a menor presión. A partir de la lámina obtenida, se

troquelaron (9 ± 1) mg del polímero en forma de disco, el cual se colocó en la cápsula de aluminio, para analizarlo en el calorímetro diferencial de barrido (DSC) marca Perkin Elmer 7 (Müller y cols., 2005).

En el DSC, los polímeros se sometieron a barridos de calentamiento a una rapidez de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el PP; hasta $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el PELBD y hasta $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el PHB. Para los polímeros funcionalizados, se aplicó el mismo programa que el de la poliolefina original, y en las mezclas se aplicó el mismo ciclo que el del PHB. Igualmente se le aplicaron barridos de enfriamiento a los materiales a una rapidez de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, obteniendo la temperatura de cristalización para cada uno (Figura 6). En esta técnica, se registró en forma continua la capacidad calorífica aparente tanto de los polímeros de partida como de las mezclas poliméricas en función de la temperatura, obteniendo barridos de calentamiento y de enfriamiento.

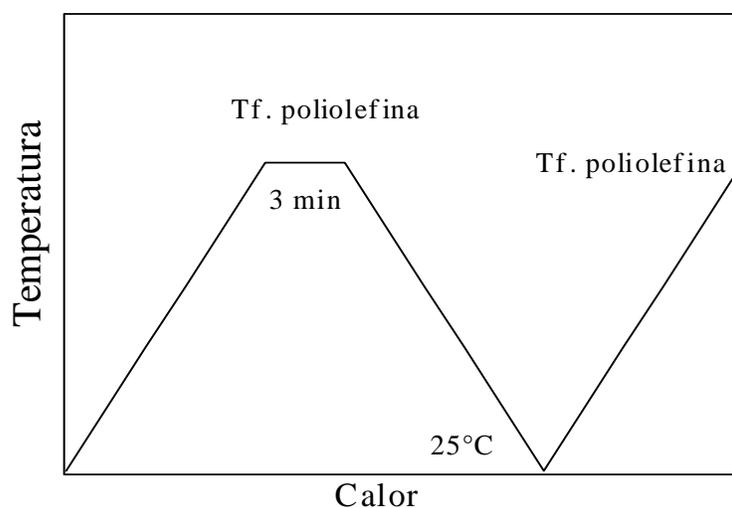


Figura 6. Representación esquemática del tratamiento térmico aplicado en el DSC.

Caracterización de la morfología de los polímeros mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica de luz polarizada

Los polímeros, tanto los originales como las mezclas, fueron analizados en un

microscopio electrónico de barrido para estudiar su morfología. Para ello, se realizaron láminas de los mismos en una prensa hidráulica marca Carver de la misma forma que se hizo para el DSC, pero en este caso, las láminas se sometieron a un baño de nitrógeno líquido (“quenching”) para fracturarlas, luego fueron recubiertas por grafito en un evaporador de alto vacío para hacerlas conductoras, y finalmente se observaron en el microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Hitachi S-800 para evaluar la morfología. Se analizó en el MEB la distribución de la fase dispersa en las mezclas para verificar la compatibilización de los polímeros. Igualmente, se evaluaron las mezclas después de ser sometidas a compost para verificar los efectos de la degradación (Lorenzo y cols., 2004).

Se usó un microscopio óptico de luz polarizada para caracterizar la morfología cristalina (las esferulitas) en las mezclas de poliolefinas/PHB antes y después de permanecer en el compost (Lorenzo y cols., 2004).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los polímeros mediante FTIR

Caracterización del PP

La espectroscopia infrarroja es una técnica de bastante utilidad debido a que permite inferir las posibles estructuras moleculares. En la Figura 7, se observa el espectro infrarrojo del PP donde se pueden apreciar las bandas de absorción características del polímero, pudiéndose notar que entre $2959 - 2883 \text{ cm}^{-1}$ aparece una banda correspondiente al estiramiento asimétrico del C-H, y en el rango de 1450 cm^{-1} se encuentra la banda de flexión asimétrica C-H correspondiente al grupo CH_2 , y en el rango de 1366 cm^{-1} se encuentra la banda asignada a una flexión asimétrica de los grupos CH_3 (Silverstein, 1962).

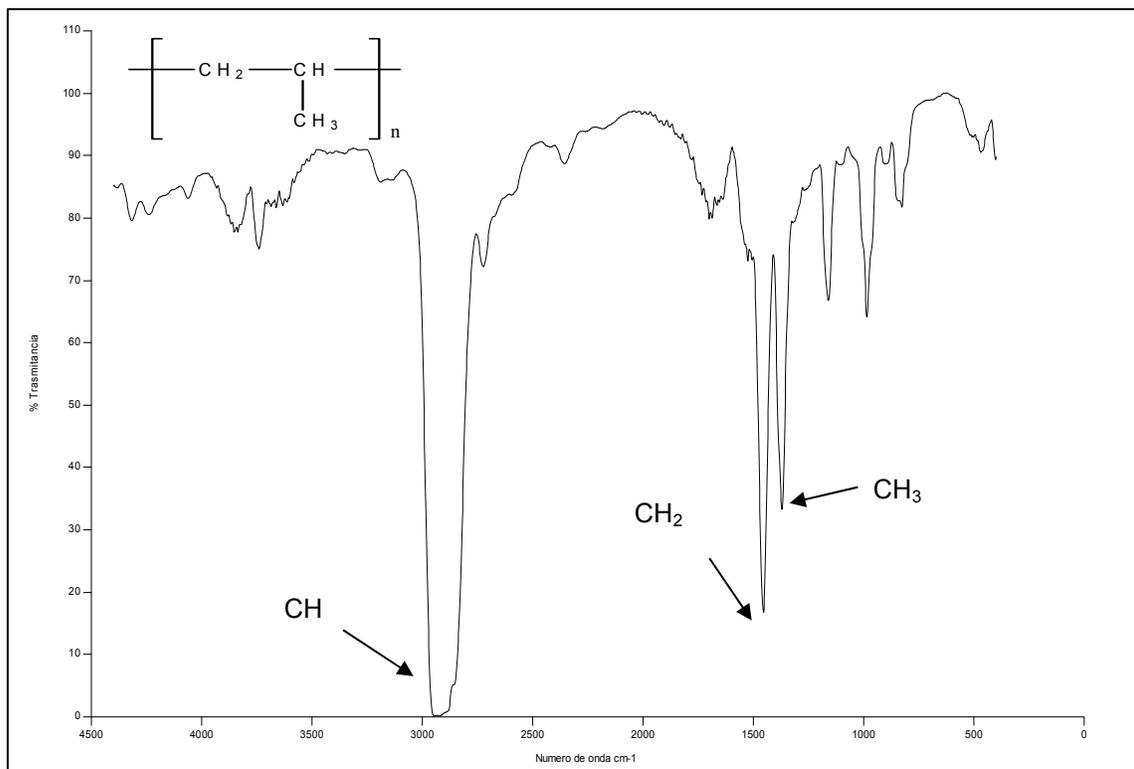


Figura 7. Espectro infrarrojo del PP.

Tabla 4. Asignaciones de las bandas de absorción del PP.

Enlaces	Asignación (cm ⁻¹)
C-H	2959-2883
CH ₂	1450
CH ₃	1366

Caracterización del PELBD

En la Figura 8, se muestra el espectro infrarrojo del PELBD donde se presentan las bandas de absorción de estiramiento y flexión que son características de los grupos metilos y metileno en el PELBD. Observándose, una banda de estiramiento del C-H entre 2937 y 2848 cm⁻¹, una de flexión del CH₂ a una longitud de onda de 1459 cm⁻¹; a 1370 cm⁻¹ se encuentra una banda correspondiente a la deformación del C-H correspondiente al grupo CH₃, y a 723 cm⁻¹ se presenta una banda asignada al balanceo de los grupos CH₃ (Silverstein, 1962).

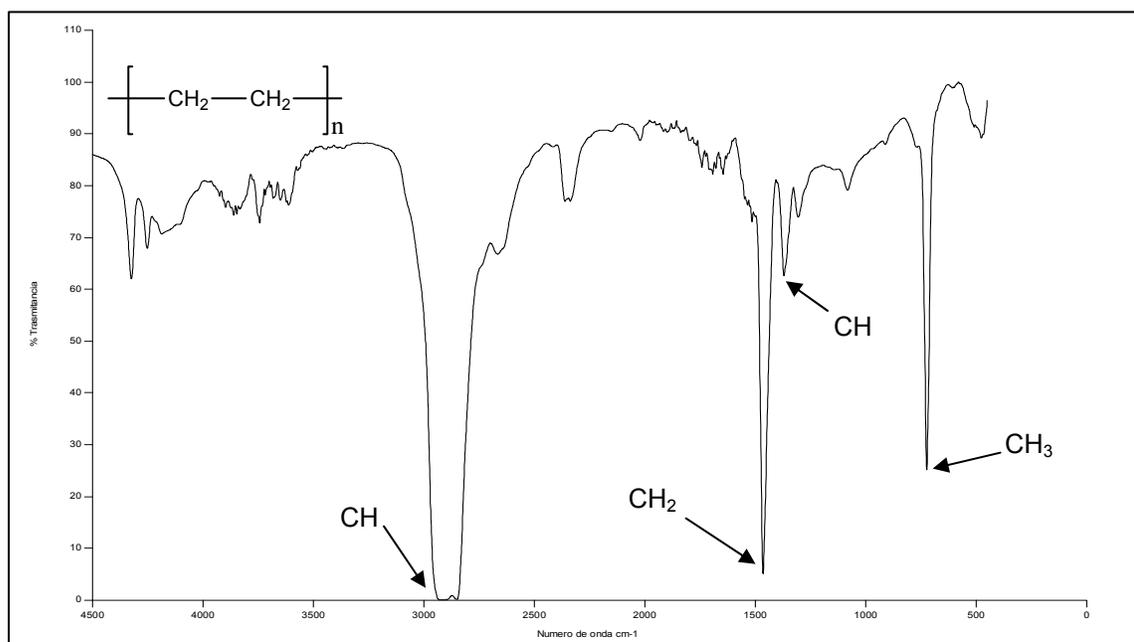


Figura 8. Espectro FTIR del PELBD.

Tabla 5. Asignaciones de las bandas de absorción del PELBD.

Enlaces	Asignación (cm^{-1})
C-H	2937 - 2848
CH ₂	1459
C-H	1370
CH ₃	723

Caracterización del PHB

El PHB es un polímero de origen bacteriológico que presenta bandas de absorción características que se pueden apreciar en la Figura 9.

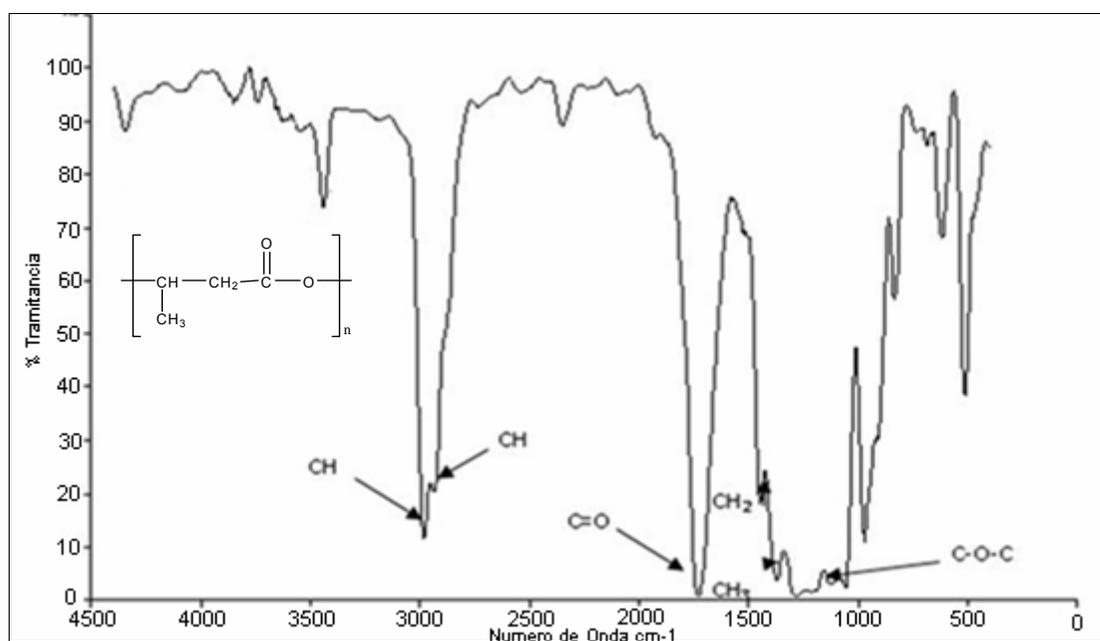


Figura 9. Espectro FTIR del PHB.

En la Figura 9, se observa una banda de absorción entre 2982 y 2934 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento del enlace C-H, igualmente en la región de 1728 cm^{-1} se aprecia el estiramiento del doble enlace C=O del carbonilo proveniente del grupo éster, entre 1446 y 1376 cm^{-1} se encuentran las

bandas de deformación asimétrica y simétrica del enlace C-H de los metilenos y metilos respectivamente, en cuanto a las bandas de los enlaces C-O-C del grupo éster se aprecia a una longitud entre 1286–1058 cm^{-1} (Silverstein, 1962).

Tabla 6. Asignaciones de las bandas de absorción del PHB.

Enlaces	Asignación (cm^{-1})
C-H	2982 - 2934
C=O	1728
CH ₂	1446
CH ₃	1376
C-O-C	1286 - 1058

Caracterización de los polímeros funcionalizados con acrilamida mediante FTIR

Caracterización del PP-f-AAm

En la Figura 10, se observa el PP original y el PP funcionalizado con AAm, pudiéndose notar claramente las nuevas bandas de absorción que aparecen en el espectro que son atribuidas a la AAm. De esta forma, se puede inferir que la incorporación de grupos polares a la cadena principal de la poliolefina fue eficiente.

Notándose así las nuevas banda en el espectro FTIR, en el rango de 3353–3196 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del enlace H-N-H proveniente del grupo amida, igualmente se aprecia una nueva banda aproximadamente entre 1661 cm^{-1} que se atribuye al doble enlace del carbonilo C=O en la acrilamida (Silverstein, 1962).

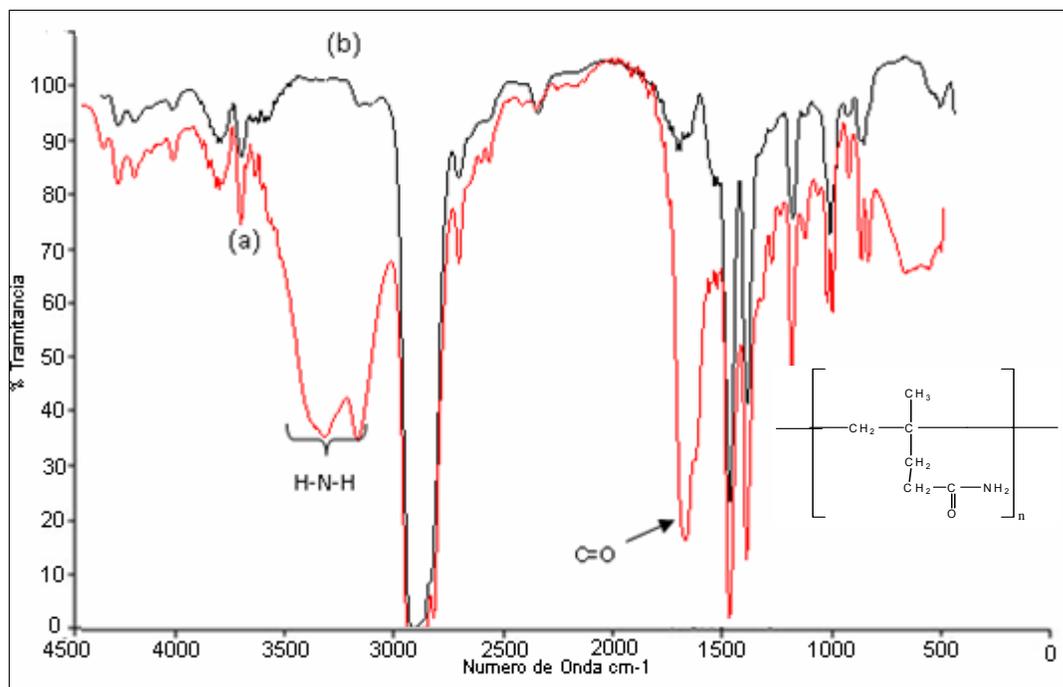


Figura 10. (a) Espectro FTIR del PP-f-AAm y del PP original (b).

Tabla 7. Asignaciones de las bandas de absorción del PP-f-AAm.

Enlaces	Asignación (cm ⁻¹)
H-N-H	3353 - 3196
C-H	2959 - 2883
C=O	1661
CH ₂	1450
CH ₃	1366

Funcionalización del PP

En la Figura 11, se aprecia el esquema propuesto para la reacción de funcionalización del PP con el monómero AAm utilizando como iniciador el DBPH. El iniciador (A) se descompone por acción de la temperatura, creando radicales libres terbutoxi y alcoxi, donde el radical alcoxi reacciona generando otros intermediarios llegando a formar grupos peróxidos, que se descomponen

rápidamente hasta formar nuevos radicales terbutoxi donde estos forman radicales metilos. Los radicales alcoxi (B) abstraen el carbono terciario de la cadena polimérica para formar un macroradical polimérico.

Luego el monómero AAm (C) reacciona con el macroradical antes que esta sufra una ruptura del tipo β , originando un polímero funcionalizado pero con un radical libre. Se propone entonces que el nuevo radical (D) puede reaccionar con otra molécula de PP abstrayendo un átomo de hidrógeno para formar una reacción en cadena y así pueda favorecerse la funcionalización. Esta propuesta se hace en base al espectro de la Figura 9 de acuerdo a las nuevas bandas de absorción en el PP.

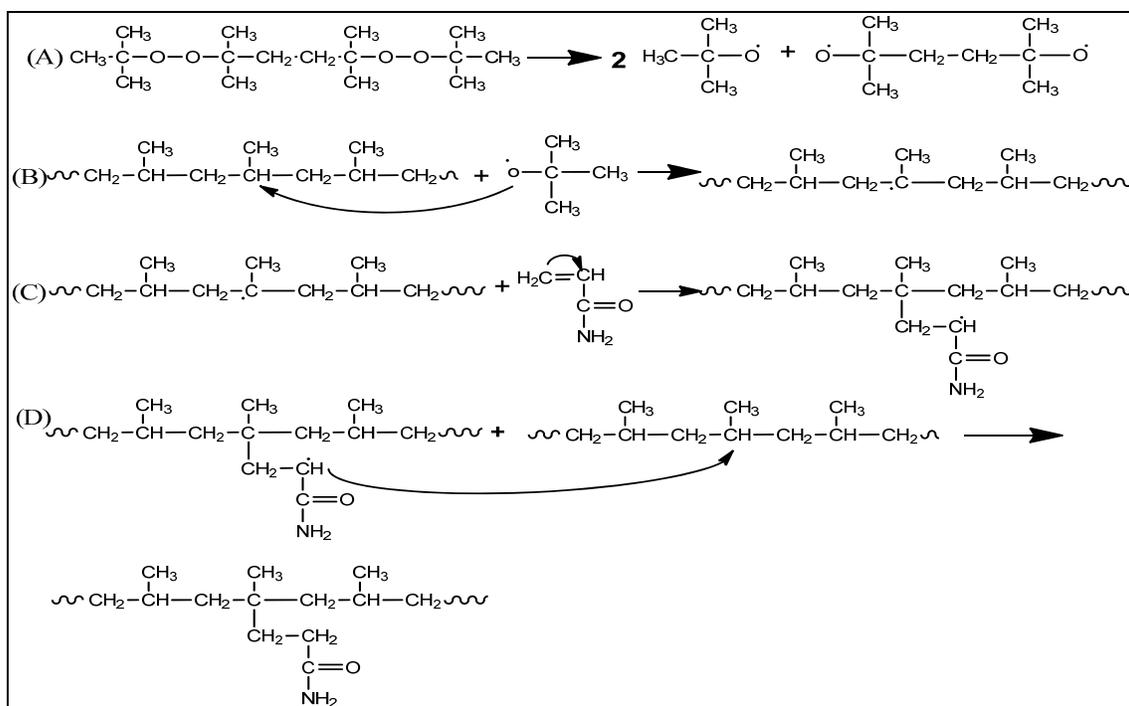


Figura 11. Esquema de la posible reacción de funcionalización del PP.

Otros autores han reportado que en la reacción de funcionalización después que se forma el macroradical polimérico (B), éste puede sufrir una ruptura antes que el monómero se injerte en la cadena principal, llamada ruptura beta β ,

generando dos moléculas poliméricas de menor masa molar, lo que indica una degradación del polímero. Por lo tanto, una de estas moléculas presenta un doble enlace terminal, mientras que la segunda cadena termina con un sitio radical (C), donde podrá ocurrir el injerto del monómero (D), para terminar la reacción abstrayendo un átomo de hidrogeno de una molécula de PP como se observa en la Figura 12 (Yazdani y cols., 2000).

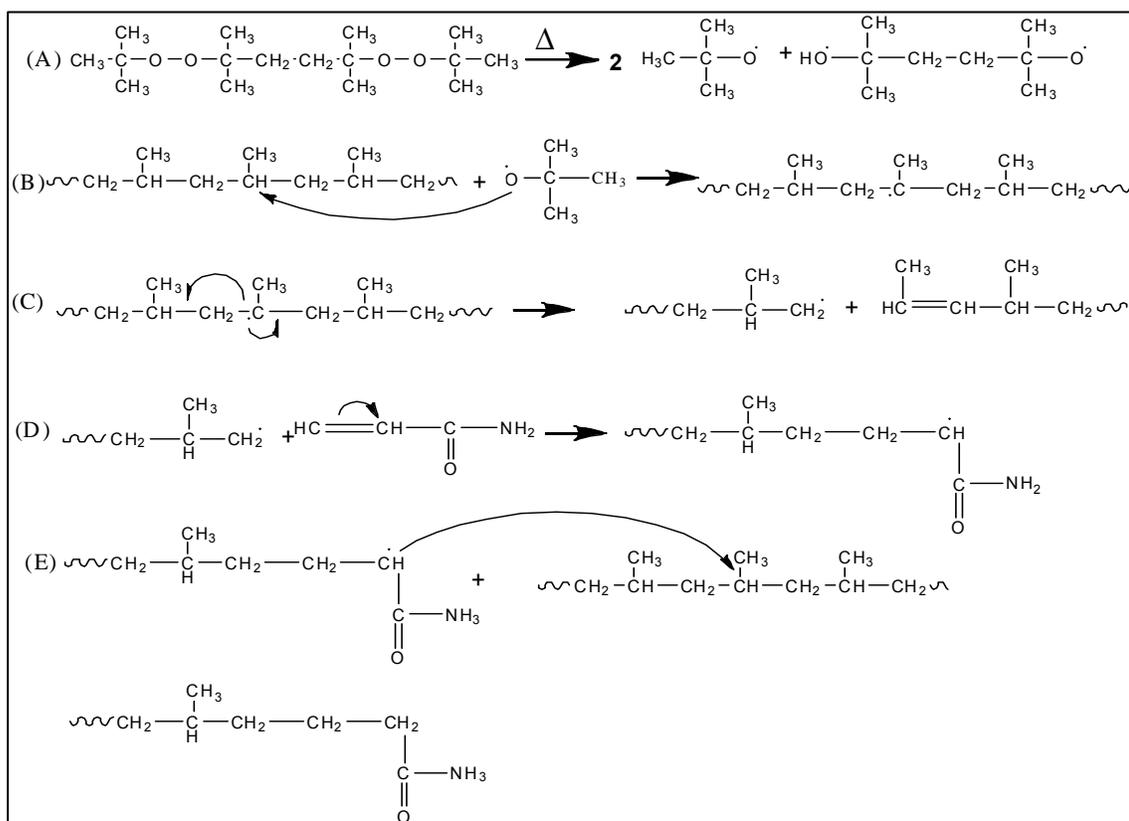


Figura 12. Posible ruptura β que podría formarse en la funcionalización del PP.

Caracterización del PELBD-f-AAm

En la Figura 13, se observa el espectro FTIR del PELBD funcionalizado con la acrilamida, donde se puede apreciar con detalle que, al igual que en el caso del PP, se logró la incorporación efectiva del monómero polar a la cadena polimérica. En el espectro se pueden apreciar las bandas de absorción correspondiente al enlace H-N-H entre $3357 - 3201 \text{ cm}^{-1}$ de la amida, y la

banda de absorción característica del carbonilo C=O a 1670 cm^{-1} . En la Tabla 8, se resumen las bandas de absorción del PELBD-f-AAm (Silverstein, 1962).

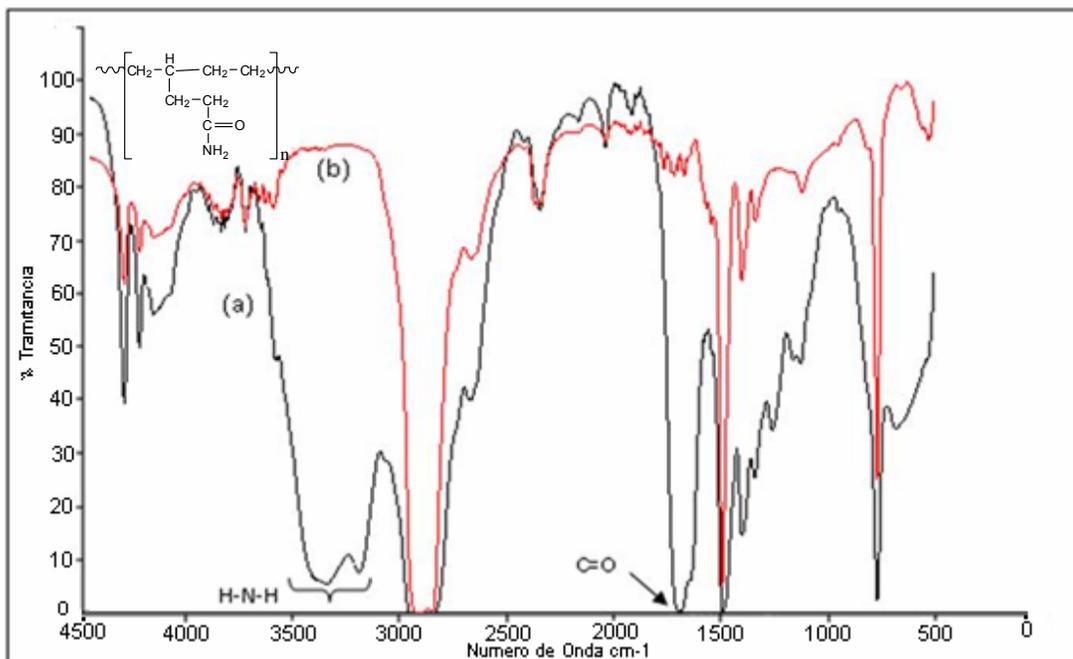


Figura 13. (a) Espectro FTIR del PELBD-f-AAm y del PELBD original (b).

Tabla 8. Asignaciones de las bandas de absorción del PELBD-f-AAm.

Enlaces	Asignación (cm^{-1})
H-N-H	3357 - 3201
C-H	2937 - 2848
C=O	1670
CH ₂	1459
CH	1370

Funcionalización del PELBD

El mecanismo propuesto para la funcionalización del PELBD se presenta en el esquema de la Figura 14. Donde al igual que ocurre en la funcionalización del

PP, el iniciador se descompone por efecto de la temperatura (A) generando radicales libres terbutoxi y alcoxi, en el que el radical alcoxi reacciona para generar otros intermediarios formando grupos peróxidos, los cuales se descomponen hasta formar nuevos radicales terbutoxi para formar radicales metilos. Los radicales alcoxi (B) a diferencia que en la funcionalización del PP, abstraen el carbono secundario de la cadena polimérica para generar el macroradical polimérico.

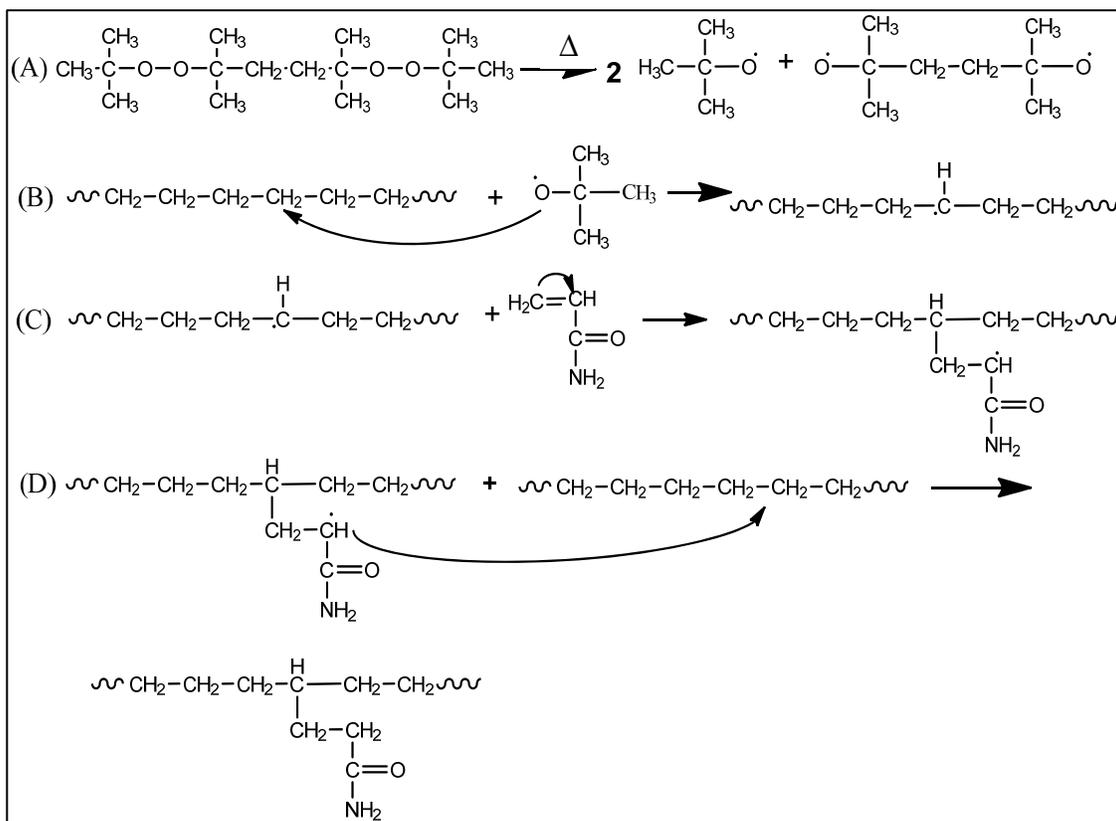


Figura 14. Esquema de la posible reacción de funcionalización del PELBD.

Luego el monómero AAm (C) reacciona con el macroradical, antes que ocurra una ruptura β para generar el polímero funcionalizado pero con un radical libre, donde este nuevo radical reacciona con otra molécula de PELBD (D) abstrayendo un átomo de hidrógeno formándose el polímero funcionalizado. Este mecanismo se propone en base a las bandas de absorción del PELBD que

se observan en el espectro de la Figura 13.

Determinación del grado de funcionalización

En los espectros FTIR del PP-f-AAm y PELBD-f-AAm (Figuras 10 y 13) se pudieron apreciar las nuevas bandas de absorción correspondientes a la acrilamida. A partir de ellas, se determinó el área normalizada en la banda del grupo carbonilo a 1670 cm^{-1} y a 1156 cm^{-1} la del grupo metilo para calcular el grado de funcionalización del PP. En el caso del PELBD se usaron las bandas ubicadas a 1740 cm^{-1} y a 720 cm^{-1} .

El grado de funcionalización de los polímeros se determinó por dos métodos: usando la recta reportada en la literatura obtenida a partir de la titulación de los grupos carbonilos hidrolizados, utilizando la ecuación $GF = 0,7226 (A_{1760}/A_{1156}) - 4 \cdot 10^{-6}$. Y el segundo método construyendo una curva de calibración en el laboratorio a partir de medidas por RMN $-C^{13}$ de polietilenos modificados con dimetilmaleato (DEM). Este segundo método generó la siguiente ecuación de la recta: $A_{1740}/A_{720} = GF \cdot 0,5083 + 2,0115$ obtenida de los puntos graficados en la Figura 15 (Nachtigall y cols., 1999).

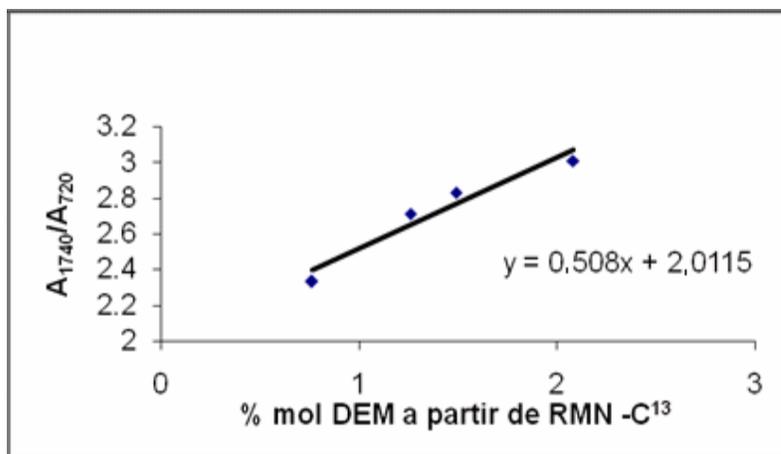


Figura 15. Curva de calibración obtenida a partir de patrones de PEAD modificado con DEM (Rojas y cols., 2000). Los grados de funcionalización obtenidos para los distintos polímeros PP y

PELBD que se funcionalizaron con AAm se reflejan en la Tabla 9, notando que para el PP se presenta un mayor porcentaje por ambos métodos que el PELBD. De lo cual se infiere que el monómero AAm fue injertado con mayor efectividad en el PP, estos resultados se pueden atribuir a reacciones colaterales que pudieron haber ocurrido junto a la funcionalización del PELBD, tal como la formación de oligómeros de poliacrilamida. Trabajos anteriores han propuesto el mecanismo presentado en la Figura 16, el cual posiblemente se favorece más en el PELBD que en el PP, por la baja concentración de carbonos terciarios en el PELBD, los cuales son los que favorecen la creación del macrorradical, (reacción (B) de la Figura 14) (Rojas y cols., 2005).

Tabla 9. Diferencia del grado de funcionalización entre el PP y PELBD.

Material	GF (curva de literatura)	GF (curva de laboratorio)
PP-f-AAm	4,4277 % mol	9,3991 % mol
PELBD-f-AAm	2,0011 % mol	1,4911 % mol

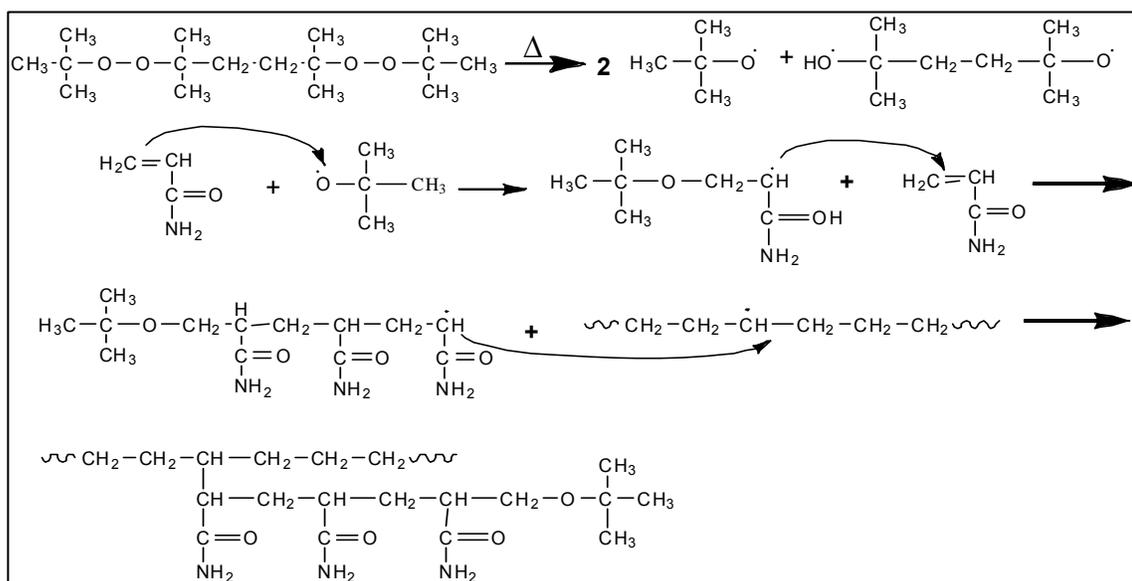


Figura 16. Esquema de la posible formación del oligómero de poliacrilamida durante la funcionalización del PELBD.

Caracterización de los polímeros mediante calorimetría diferencial de

barrido

Caracterización del PP

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica relativamente sencilla, mediante la cual se mide la capacidad calorífica relativa de un sistema determinado cuando sufre una transición inducida por un cambio térmico. La representación del flujo de calor frente a la temperatura es lo que se denomina barrido o diagrama DSC.

En la Figura 17, se muestra el barrido de enfriamiento del PP, donde se midió la temperatura a la cual los cristales de menor tamaño comienzan a cristalizar desde el fundido obteniéndose una temperatura *onset* y una T_c pico que indica un valor promedio. También se midió la entalpía de cristalización ΔH_c . Todos los valores se presentan en la Tabla 12.

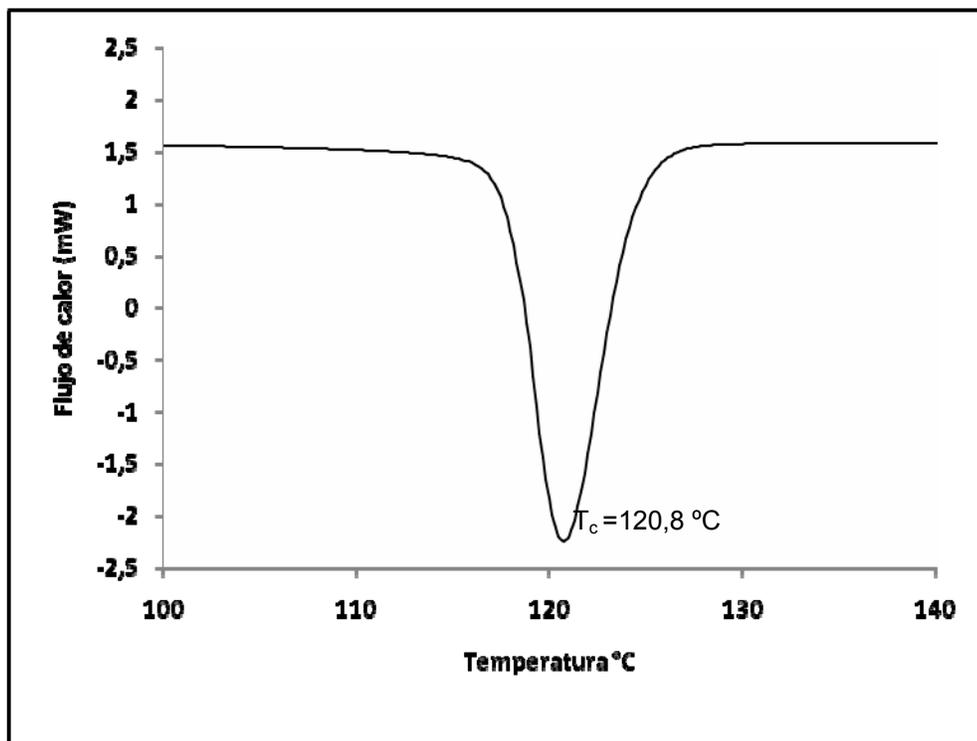


Figura 17. Barrido de enfriamiento en el DSC (10 °C/min) para el PP.

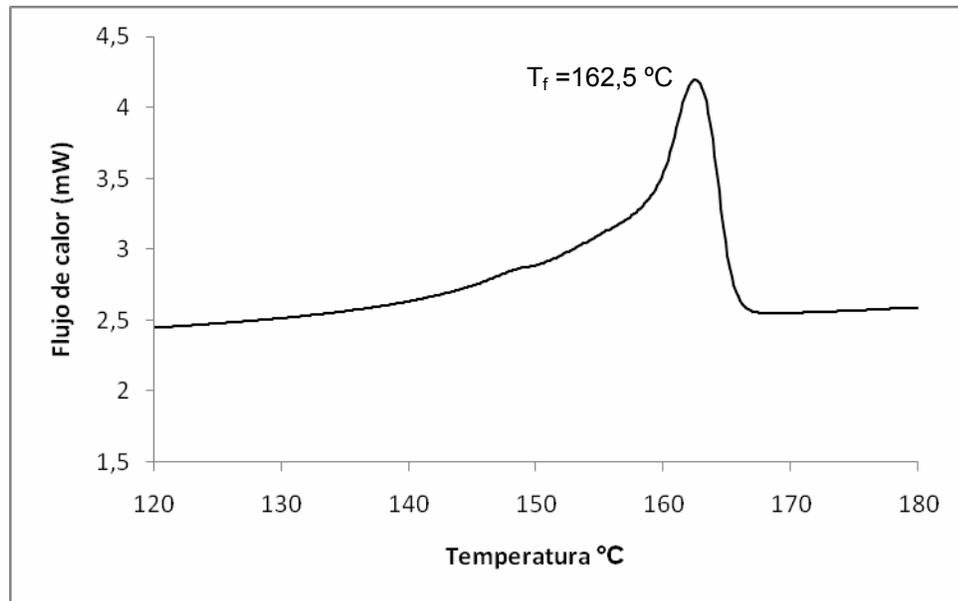


Figura 18. Barrido de calentamiento en el DSC (10 °C/min) para el PP.

En las Figuras 17 y 18, se presentan los barridos de enfriamiento y calentamiento que reflejan la exoterma de cristalización y la endoterma de fusión respectivamente del PP en su estado original. Se midió una temperatura pico de fusión T_f y una temperatura *onset* que corresponde a la temperatura a la cual los cristales de menor tamaño presentes en el polímero comienzan a fundir. Por su parte, el área bajo la curva de las transiciones da información sobre la variación de la entalpía del polímero, y permite calcular el % de cristalinidad $(1 - \lambda)$ conociendo el ΔH_f° del polímero reportado en la literatura en su estado 100 % cristalino. Utilizando la siguiente ecuación, se puede determinar el grado de cristalinidad $(1 - \lambda)$:

$$(1 - \lambda) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \cdot 100$$

Caracterización del PELBD mediante DSC

En la Figura 19, se representa el barrido de enfriamiento donde se apreció la

cristalización del PELBD. Los valores medidos se reportan en la Tabla 12. La Figura 20 muestra el barrido de calentamiento, donde se aprecia la endoterma de fusión del PELBD en la que se midió la temperatura pico de fusión (T_f) y la temperatura a la que los cristales de menor tamaño comienzan a fundir (T_{onset}) y la entalpía de transición ΔH°_f .

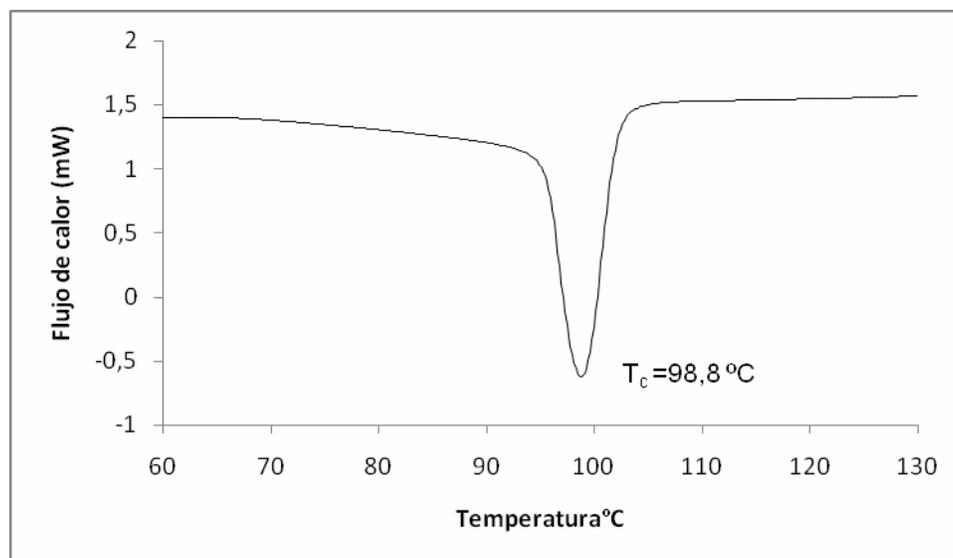


Figura 19. Barrido de enfriamiento en el DSC (10 °C/min) para el PELBD.

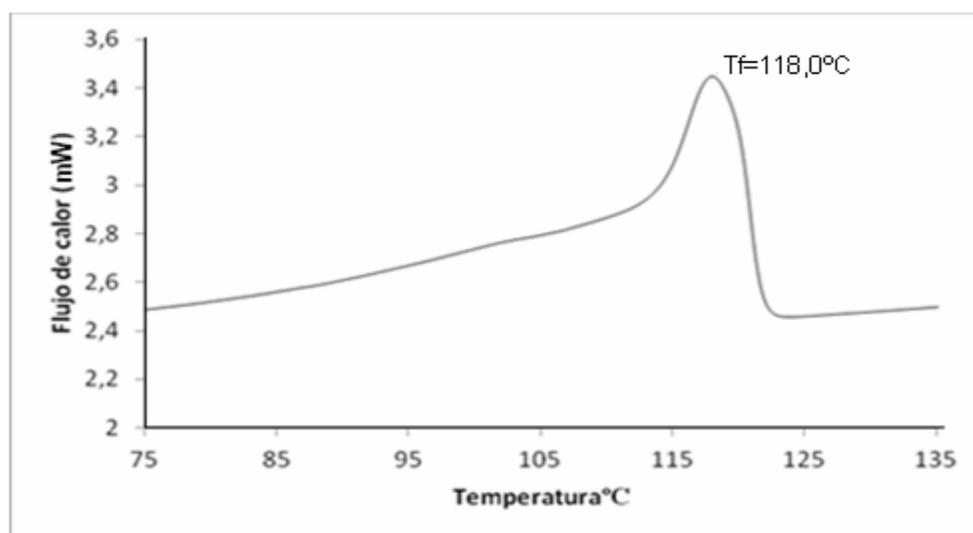


Figura 20. Barrido de calentamiento en el DSC (10 °C/min) para el PELBD.

Caracterización del PHB

La Figura 21 muestra el barrido de enfriamiento del PHB donde se manifestó la exoterma de cristalización. Los valores medidos se reportan en la Tabla 10.

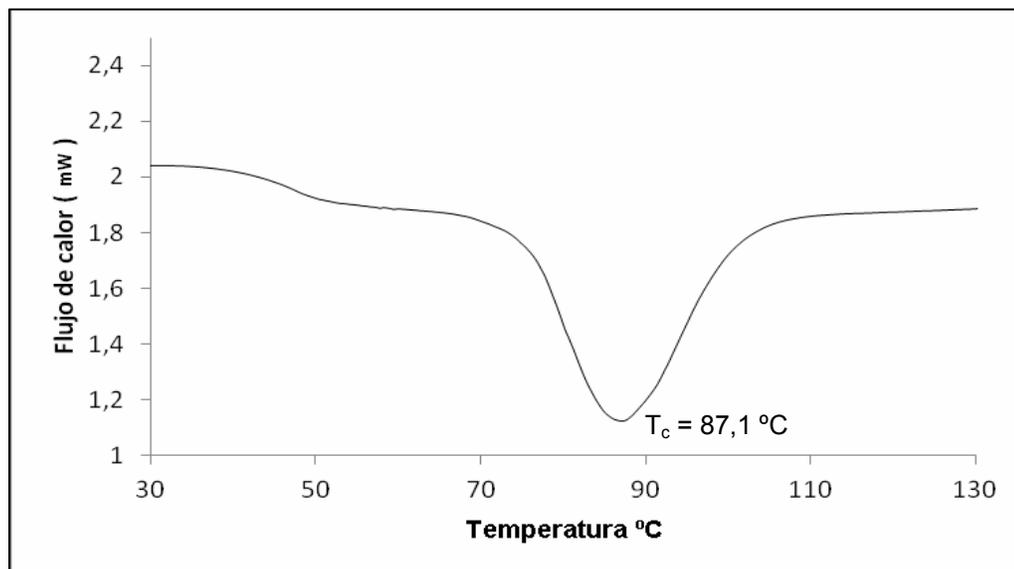


Figura 21. Barrido de enfriamiento en el DSC (10 °C/min) para el PHB.

Tabla 10. Propiedades térmicas de cristalización del biopolímero PHB.

Cristalización	
T_c (°C)	87,1
$T_{c\text{onset}}$	101,2
ΔH_c (J/g)	-78,2

T_c =Temperatura de cristalización, $T_{c\text{onset}}$ =Temperatura onset, ΔH_c =Entalpia de cristalización.

En la Figura 22, se observa el barrido de calentamiento del biopolímero PHB, donde se presentan dos endotermas de fusión que indican que el PHB esta conformado por dos poblaciones de cristales de diferente tamaño, evidenciando la heterogeneidad del PHB. En trabajos anteriores se ha reportado que estas dos endotermas se forman porque al calentar el PHB a una rapidez de 10 °C/min se les da tiempo a las macromoléculas de que se reordenen generando los cristales de mayor tamaño, fenómeno conocido como fusión-recristalización

que generan este tipo de endoterma. Los valores medidos para el PHB se representan en la Tabla 11.

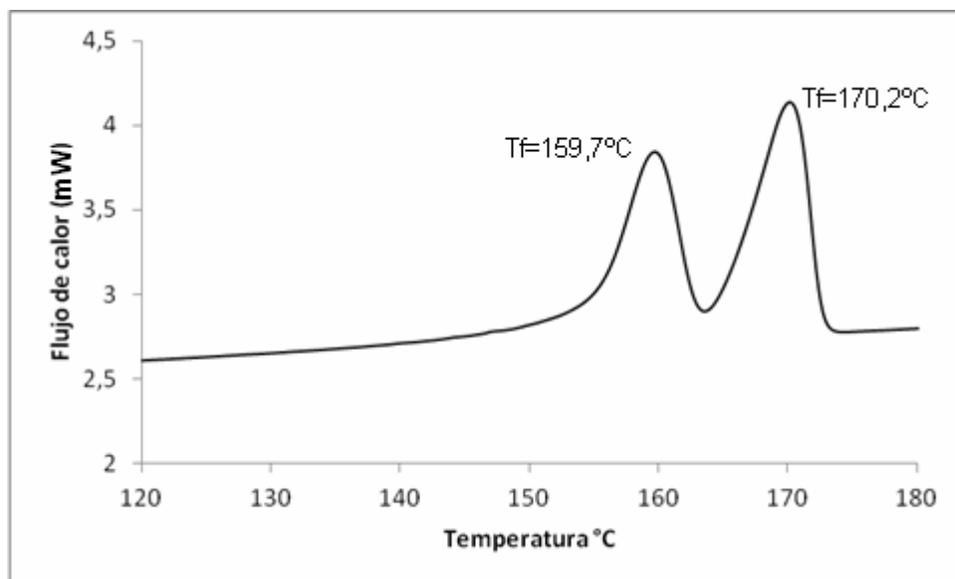


Figura 22. Barrido de calentamiento en el DSC (10 °C/min) para el PHB.

Tabla 11. Propiedades térmicas de fusión del biopolímero PHB.

Propiedades	Fusión 1	Fusión 2
Tf(°C)	159,7	170,2
Tfonset	155,4	163,1
ΔH_f (J/g)	25,7	31,4
(1- λ) %	17,6	21,5

ΔH_f (100%)=146J/g, T_f =Temperatura de fusión, T_c =Temperatura de cristalización, ΔH_f =Entalpia de fusión, T_{fonset} =Temperatura onset.

Caracterización del PP-f-AAm.

En la Figura 23, se presentan las exotermas de cristalización del PP antes y después de funcionalizarlo con AA m. Se puede observar una disminución en las propiedades térmicas para el PP-f-AA m con respecto al PP original (Tabla12).

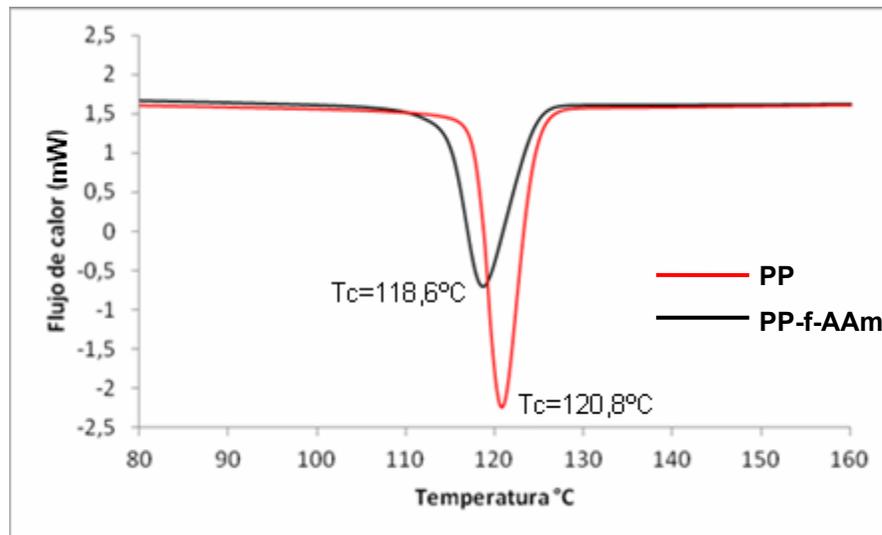


Figura 23. Barrido de enfriamiento en el DSC (10 °C/min) para el PP y P-f-AAm.

La Figura 24 muestra la endoterma de fusión tanto para el PP original como para el funcionalizado, donde se nota claramente una disminución del pico de fusión en el PP-f-AAm de 3,63 °C y una variación de la entalpía de fusión que generó un porcentaje de cristalinidad del 42,51 %. Los valores medidos se reportan en la Tabla 12.

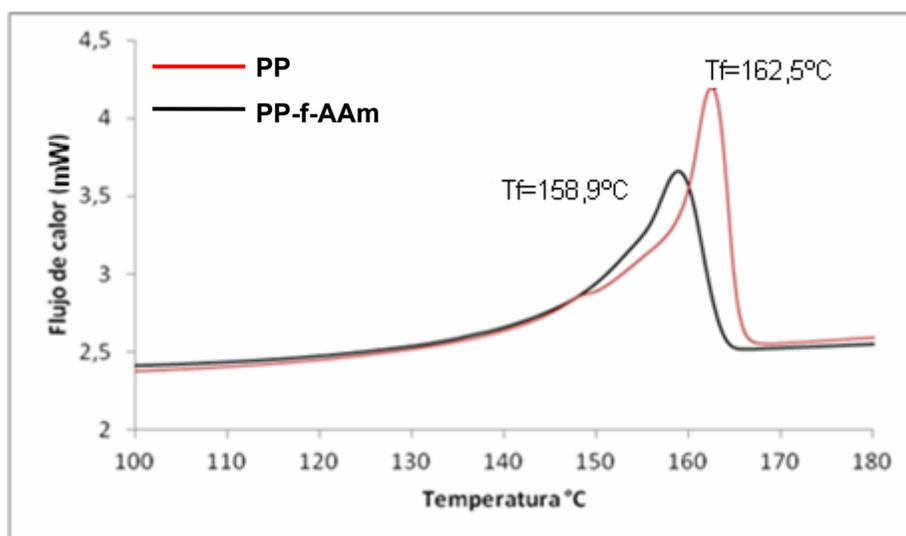


Figura 24. Barrido de calentamiento en el DSC (10 °C/min) para el PP y PP-f-AAm.

En la Tabla 12, se reflejan las diferencias medidas en las propiedades térmicas de estos materiales, lo que corrobora que se injertó la AAm en las cadenas poliméricas, dificultando su ordenamiento, lo que se refleja en una disminución del porcentaje de cristalinidad del material.

Tabla 12. Propiedades térmicas del polipropileno (PP) antes y después de ser funcionalizado con AAm.

Propiedades	PP	PP-f-AAm
T_f(°C)	162,5	158,9
T_{f onset}(°C)	157,4	150,6
ΔH_c (J/g)	-112,7	-95,7
T_c (°C)	120,8	118,6
T_{c onset}(°C)	124,5	124,6
ΔH_f (J/g)	97,7	88,8
(1-λ) %	47,2	42,5

ΔH_f (100%)=207J/g, ΔH_c=Entalpia de cristalización, T_f=Temperatura de fusión, T_c=Temperatura de cristalización, ΔH_f=Entalpia de fusión, T_{f onset}=Temperatura onset.

Por otra parte, las unidades injertadas de AAm interrumpen las secuencias isotácticas del PP, lo cual genera cristales de menor tamaño, que necesitan una menor cantidad de energía para poder llegar al fundido, lo que se refleja en la disminución de la temperatura de fusión. De igual forma, se requiere de menor energía para poder cristalizar el PP-f-AAm por lo que disminuye la entalpía de cristalización.

Finalmente, la T_c del PP-f-AAm se desplazó ligeramente a T_c menores lo que indica que se dificulta la cristalización desde el estado fundido, debido al impedimento que generan las unidades de AAm injertadas (Figura 25).

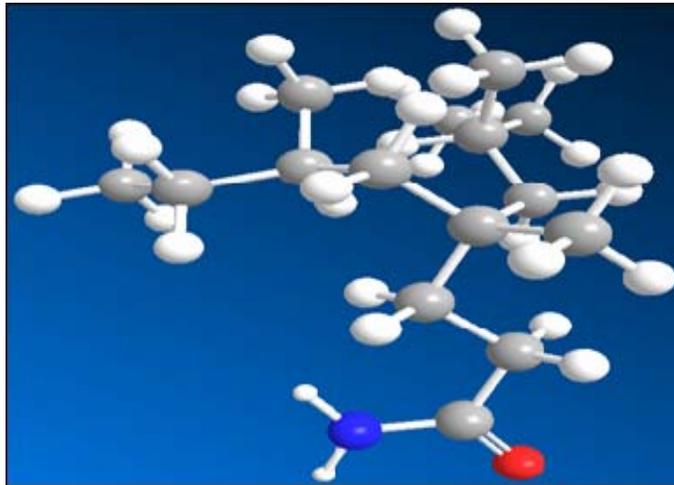


Figura 25. Modelo de la molécula de PP-f-AAm.

Caracterización del PELBD-f-AAm

En las Figuras 26 y 27, se reflejan los barridos de enfriamiento y calentamiento del PELBD-f-AAm. Al igual que en el PP funcionalizado se midió una disminución en las propiedades térmicas del material, producidos por el monómero injertado.

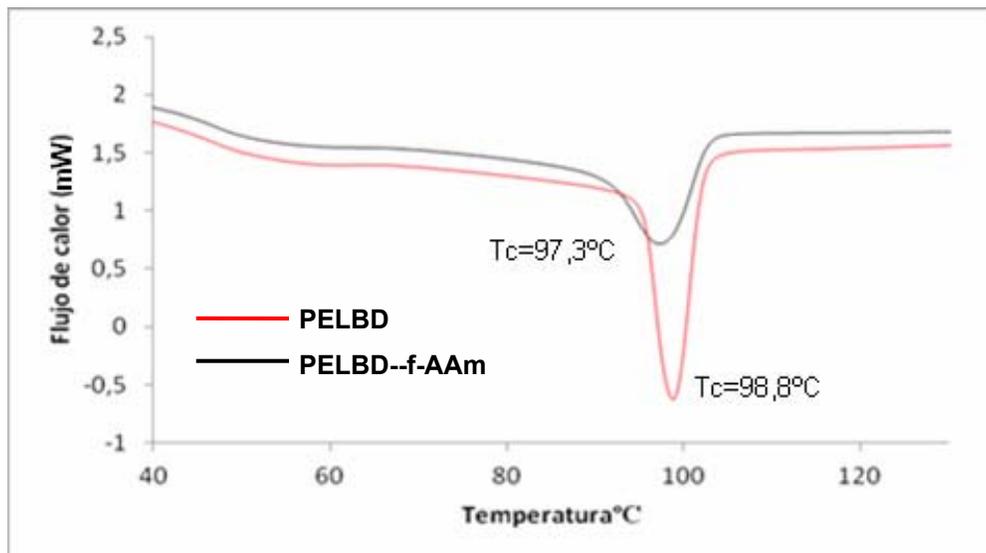


Figura 26. Barrido de enfriamiento en el DSC (10 °C/min) para el PELBD y PELBD-f-AAm.

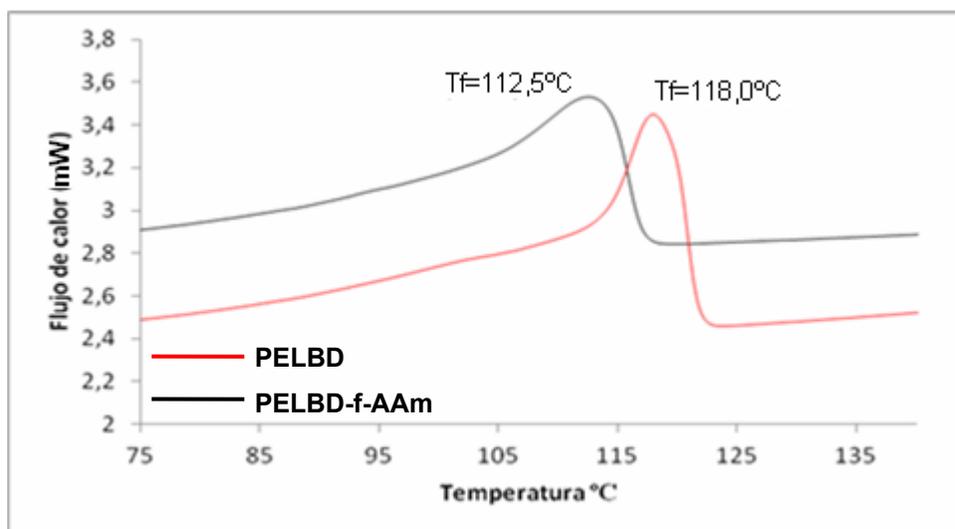


Figura 27. Barrido de calentamiento en el DSC (10 °C/min). para el PELBD y PELBD-f-AAm.

Tabla 13. Diferencia de las propiedades térmicas del PELBD y PELBD-f-AAm.

Propiedades	PELBD	PELBD-f-AAm
T_f (°C)	118,0	112,5
$T_{f\text{onset}}$ (°C)	111,4	96,4
ΔH_c (J/g)	-109,1	-88,9
T_c (°C)	98,8	97,3
$T_{c\text{onset}}$ (°C)	102,2	102,8
ΔH_f (J/g)	86,0	80,9
$(1-\lambda)$ %	29,8	27,9

ΔH_f (100%)=289J/g, ΔH_c =Entalpia de cristalización, T_f =Temperatura de fusión, T_c =Temperatura de cristalización, ΔH_f =Entalpia de fusión, $T_{f\text{onset}}$ =Temperatura onset.

En la Tabla 13, se detallan las propiedades térmicas que se midieron en el PELBD-f-AAm con respecto al PELBD original. Estas variaciones fueron mayores a las que se midieron para el PP-f-AAm, debido a que en la funcionlaización del PELBD se formaban reacciones de entrecruzamiento en la cadena polimérica, debido a que cuando se forma el macroradical éste puede reaccionar con otra molécula de PELBD, generando así mayor dificultad como

se aprecia en la reacción de la Figura 28.

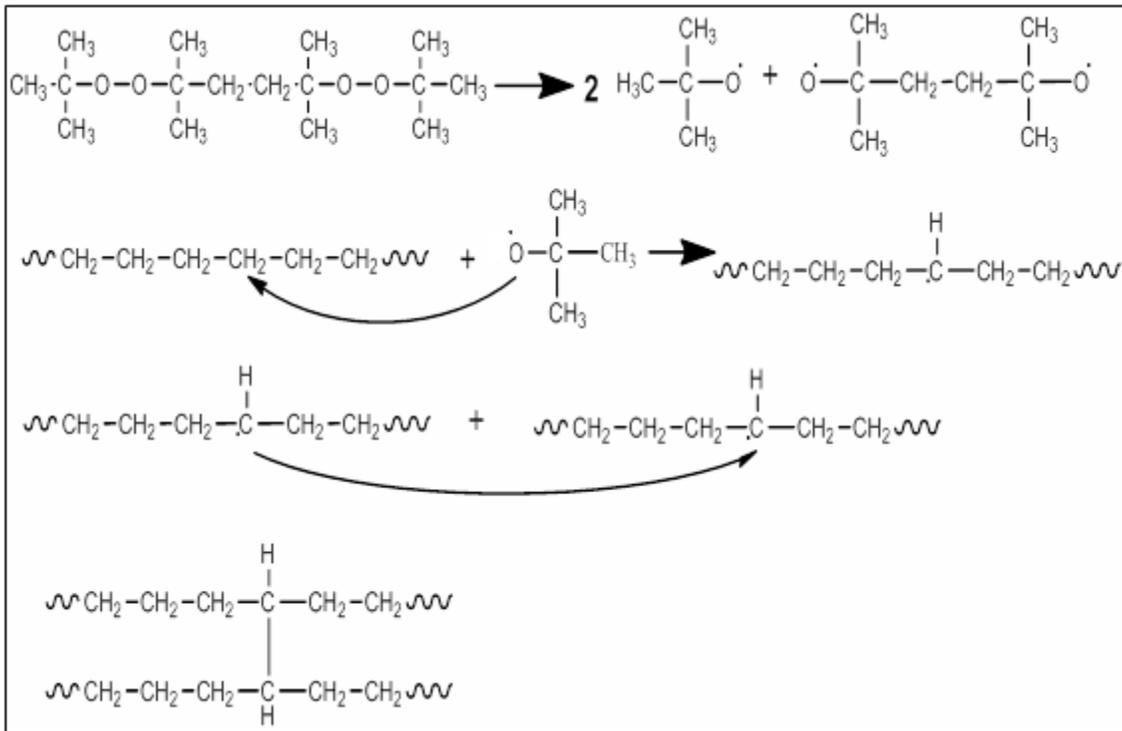


Figura 28. Esquema propuesto de reacción de entrecruzamiento que ocurre en el PELBD.

Caracterización de las mezclas poliméricas mediante FTIR antes del compost

Caracterización de mezclas PP/PHB mediante FTIR

En la Figura 29, se presentan los espectros FTIR de las mezclas de PP y PHB con y sin agente compatibilizante. En ambos espectros, aparece una banda de absorción en el rango de 2968 – 2835 cm^{-1} característica de los grupos metilos tanto del PHB como del PP. A 1456 cm^{-1} aparece la banda correspondiente a la flexión asimétrica del CH_2 , y una deformación simétrica del grupo CH_3 a una longitud de 1377 cm^{-1} todas estas bandas pertenecen tanto al PP como al PHB.

También se pueden observar una banda de absorción en el rango de 1720 cm^{-1} aproximadamente, que se atribuye al enlace carbonilo $\text{C}=\text{O}$ proveniente del

Como puede observarse en la Figura 29, los carbonilos en las mezclas son coincidentes. Una posible explicación se ha reportado en trabajos anteriores, atribuyéndolo a una degradación térmica e hidrolítica del biopolímero como la que se propone en la Figura 30, donde el PHB se degrada para formar nuevas moléculas que pueden reaccionar con el PHB y generar dicho desplazamiento.

No obstante, al comparar ambos espectros con el del PP-f-AAm (Figura 31) se pudo apreciar que existe un desplazamiento de la banda carbonilo del PHB en relación con la banda del carbonilo proveniente del PP-f-AAm.

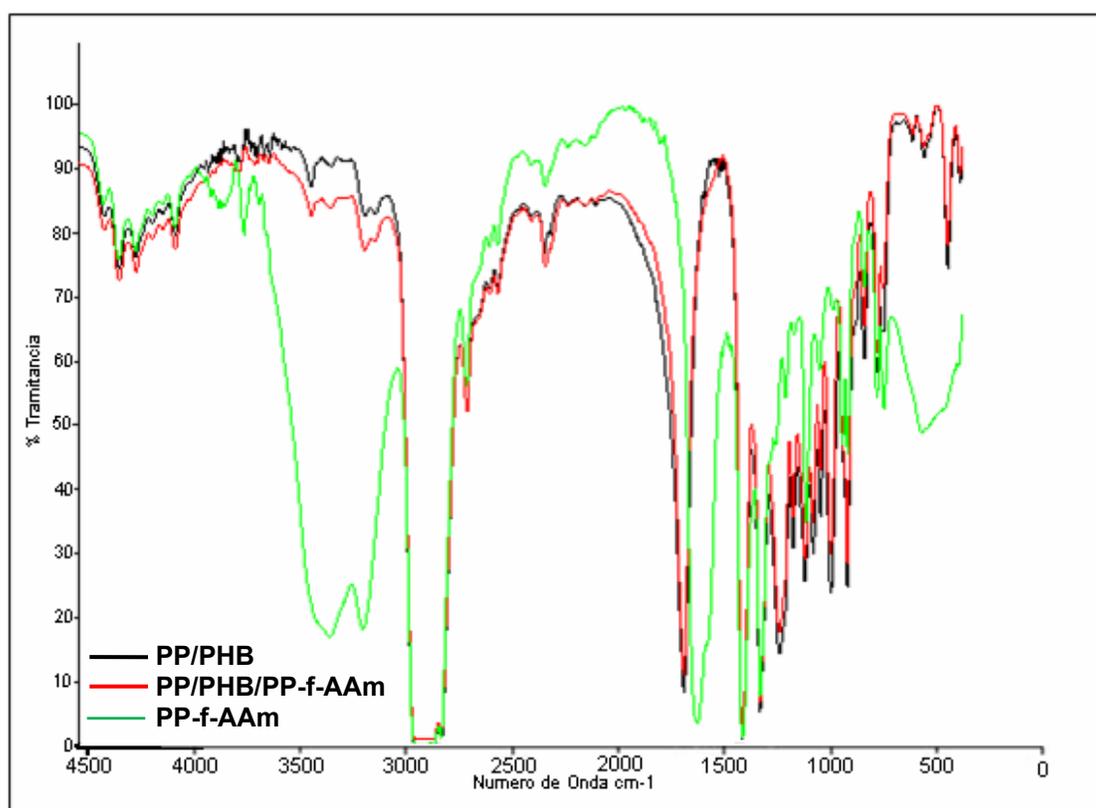


Figura 31. Espectros FTIR del PP/PHB (75/25), PP/PHB/PP-f-AAm (72/22/6), PP-f-AAm.

Este desplazamiento ha sido reportado en trabajos anteriores, en mezclas con agente compatibilizante, atribuyendo su desplazamiento a interacciones tipo

puente de hidrógeno entre el oxígeno del poliéster y el hidrógeno proveniente de la acrilamida, como se puede apreciar en el esquema de la Figura 32. Estos espectros FTIR evidencian que el PP-f-AAm puede actuar efectivamente como un agente compatibilizante entre los dos polímeros.

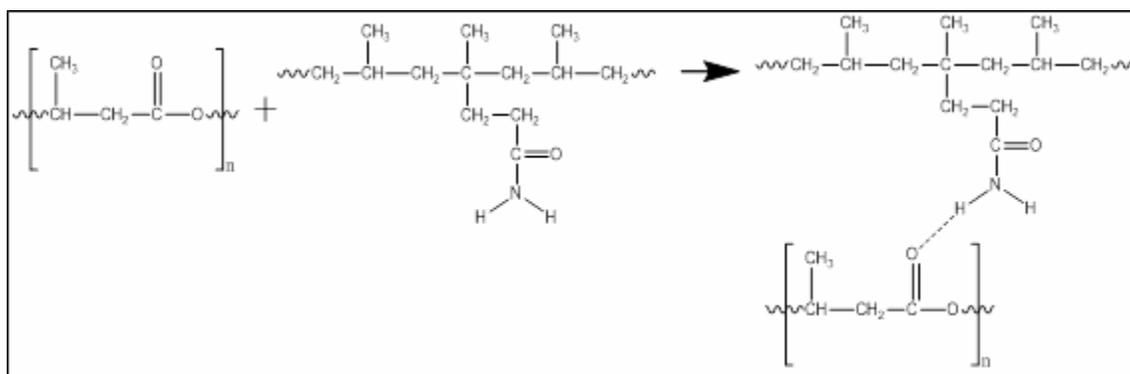


Figura 32. Esquema de reacción propuesto para la formación de enlace tipo puente de hidrógeno entre el PP-f-AAm y el PHB.

Caracterización de mezclas PELBD/PHB mediante FTIR

En la Figura 33, se presenta el espectro infrarrojo de las mezclas PELBD/PHB con y sin agente compatibilizante, donde a 1726 cm^{-1} se pronuncia la banda de absorción del carbonilo. Entre $2932 - 2849\text{ cm}^{-1}$ resalta la banda del estiramiento del enlace C-H proveniente de ambos polímeros, la flexión del CH_2 se mantiene aproximadamente a 1464 cm^{-1} y entre $1284 - 1052\text{ cm}^{-1}$ se encuentran las bandas de absorción pertenecientes al enlace O-C-O del grupo éster del biopolímero, y el balanceo CH_3 presenta una banda entre 723 cm^{-1} aproximadamente.

No obstante, al igual que en las mezclas de PP/PHB al superponer el espectro de las mezclas con el del PELBD-f-AAm (Figura 34) se nota claramente el desplazamiento del C=O del AC infiriendo que ocurren las mismas interacciones de enlace tipo puente de hidrógeno para la mezcla con PELBD-f-AAm como se observa en la Figura 35. Evidenciando que en estas mezclas

también ocurrieron las degradaciones térmicas e hidrolítica del PHB como fueron postuladas en la Figura 30.

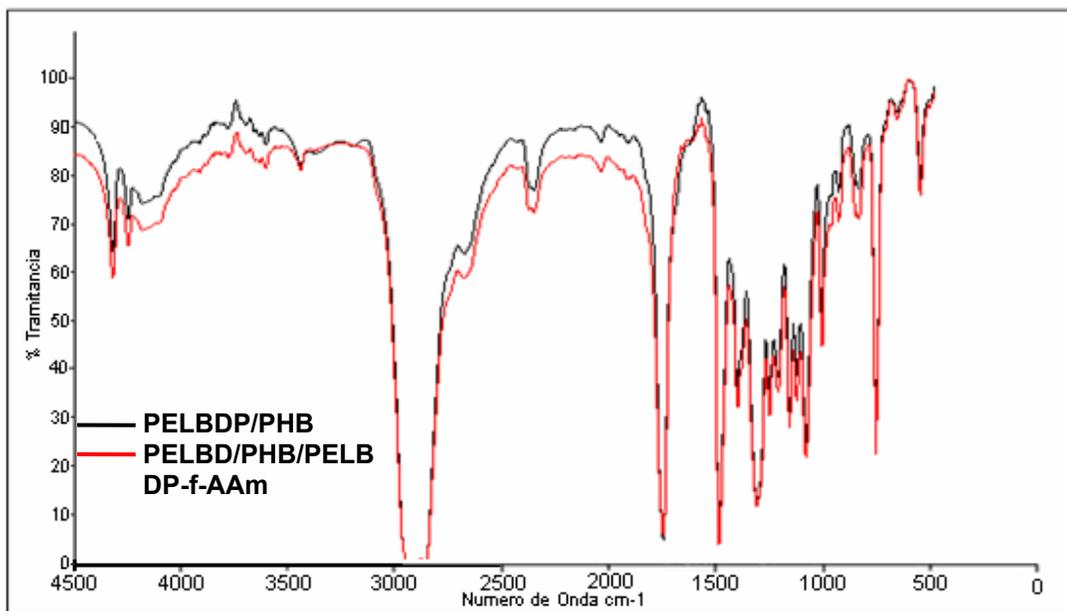


Figura 33. Espectros FTIR del PELBD/PHB y PELBD/PHB/PELBD-f-AAm.

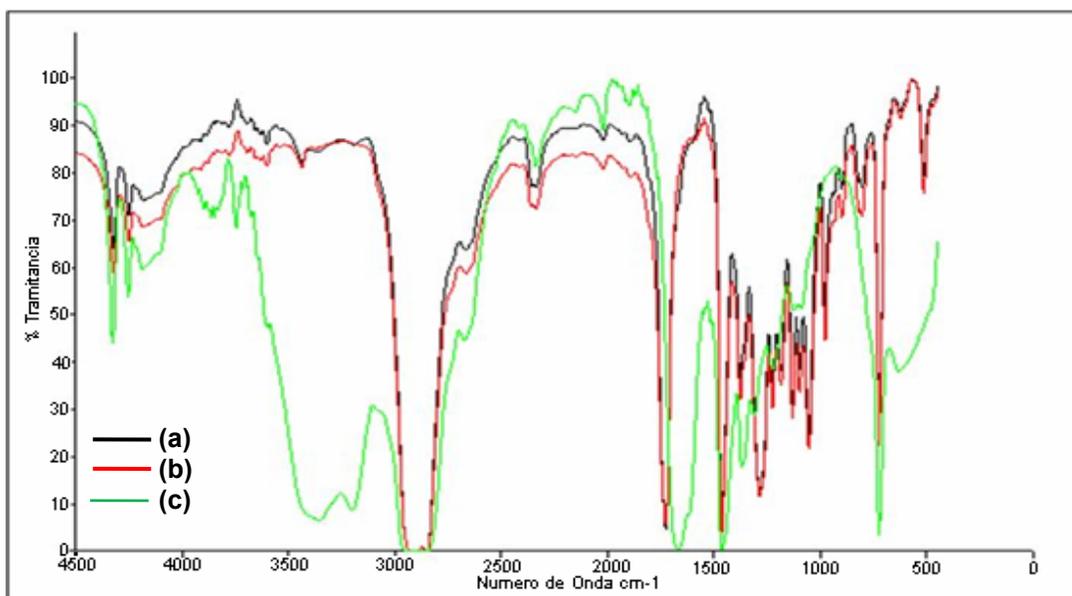


Figura 34. Espectros FTIR de las mezclas (a) PELBD/PHB (75/25), (b) PELBD/PHB/PELBD-f-AAm (72/22/6), (c) PELBD-f-AAm.

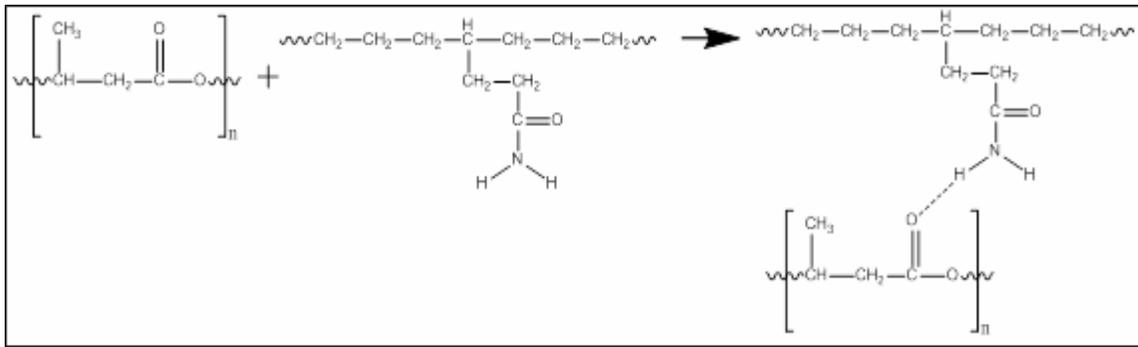


Figura 35. Esquema de reacción propuesto para la formación de enlace tipo puente de hidrógeno entre el PHB y el PELBD-f-AAm.

Caracterización de las mezclas poliméricas mediante MEB

Debido a la incompatibilidad que presenta el PHB con las poliolefinas PP y PELBD, cuando se mezclan se produce una mezcla bifásica. Las dos fases pueden ser diferenciadas morfológicamente, por microscopía electrónica de barrido, por ello fue empleada en este trabajo. Con el fin de determinar si el PP-f-AAm favorecía la compatibilización entre los polímeros, se observó la morfología en la superficie de fractura de las mezclas.

En la Figura 36, se presentan las micrografías de las mezclas PP/PHB y PP/PHB/PP-f-AAm.

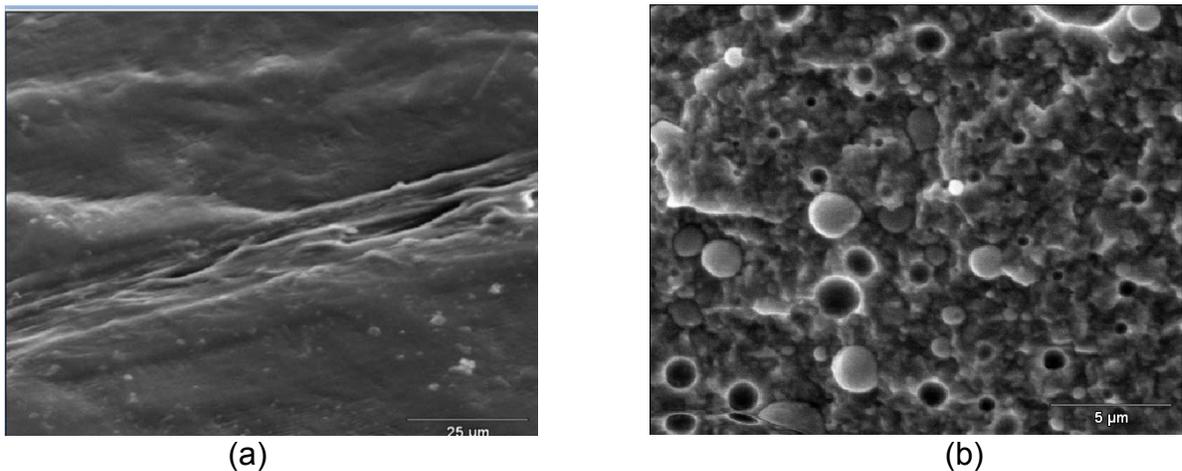


Figura 36. Micrografías a) PP/PHB (75/25), b) PP/PHB/PP-f-AAm (72/22/6).

En ellas, se notan claramente pequeñas esferas que corresponden al PHB (que constituye la fase minoritaria) sobre la matriz principal de PP (Figura 36a). La misma mezcla con agente compatibilizante (Figura 36b), presenta la fase de PHB más dispersa en la matriz con esferas que varían en diámetro entre 0.62 y 2.10 μm . En la mezcla con AC se puede detectar que algunas esferas de PHB permanecieron adheridas a la matriz (a pesar de la fractura criogénica). Este resultado evidencia que el PP-f-AAm favoreció la adhesión entre las fases.

En la Figura 37, se observan las micrografías de las mezclas PELBD/PHB (25/75). En la Figura 37a, se aprecian claramente orificios en forma de esferas que dejó el PELBD en la superficie del PHB. Este resultado indica la incompatibilidad de las fases, por el contrario, en la Figura 37b se puede apreciar que al agregar el agente compatibilizante en la mezcla, se formaron en la superficie del PHB aglomerados estirados de PELBD que parecen enlazados a la matriz del PHB. Estos cambios en la morfología indican una mayor compatibilización entre las fases generadas por el PELBD-f-AAm. Vale destacar, que los aglomerados de PELBD parecen estirados debido a su naturaleza dúctil que tienden a deformarse durante la fractura a pesar de que este se hizo en condiciones criogénicas. Es un hecho conocido que la temperatura de transición vítrea del PELBD, $T_g = -120^\circ\text{C}$, por ello se deforma.

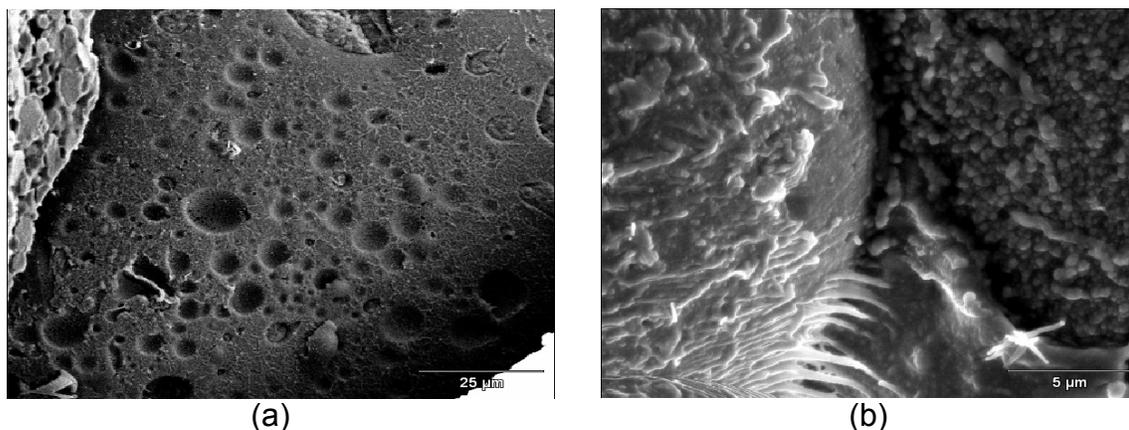


Figura 37. Micrografías (a) PELBD/PHB (25/75), (b) PELBD/PHB/PELBD-f-AAm (22/72/6).

Caracterización de las mezclas poliméricas mediante FTIR después del compost

Caracterización del PHB mediante FTIR

El compost es un cultivo de abono orgánico, el cual contiene diferentes microorganismos que pueden acelerar el proceso degradativo de los materiales que estén presentes en el sistema. Debido a que el biopolímero PHB es de origen orgánico, se ha reportado que las bacterias pueden consumirlo facilitando su degradación. En la Figura 38, se observa el espectro FTIR del PHB antes y después de ser sometido al compost durante periodos de tiempo de 10, 20 y 30 días. El PHB puede degradarse por medio de hidrólisis o por degradación térmica, formando grupos carboxílicos (Figura 30). Atribuidos en la literatura los enlaces carbonilo de los grupos carboxílicos a un número de onda aproximado de 1747 cm^{-1} , y el carbonilo proveniente de los grupos ésteres a una longitud de 1736 cm^{-1} aproximadamente.

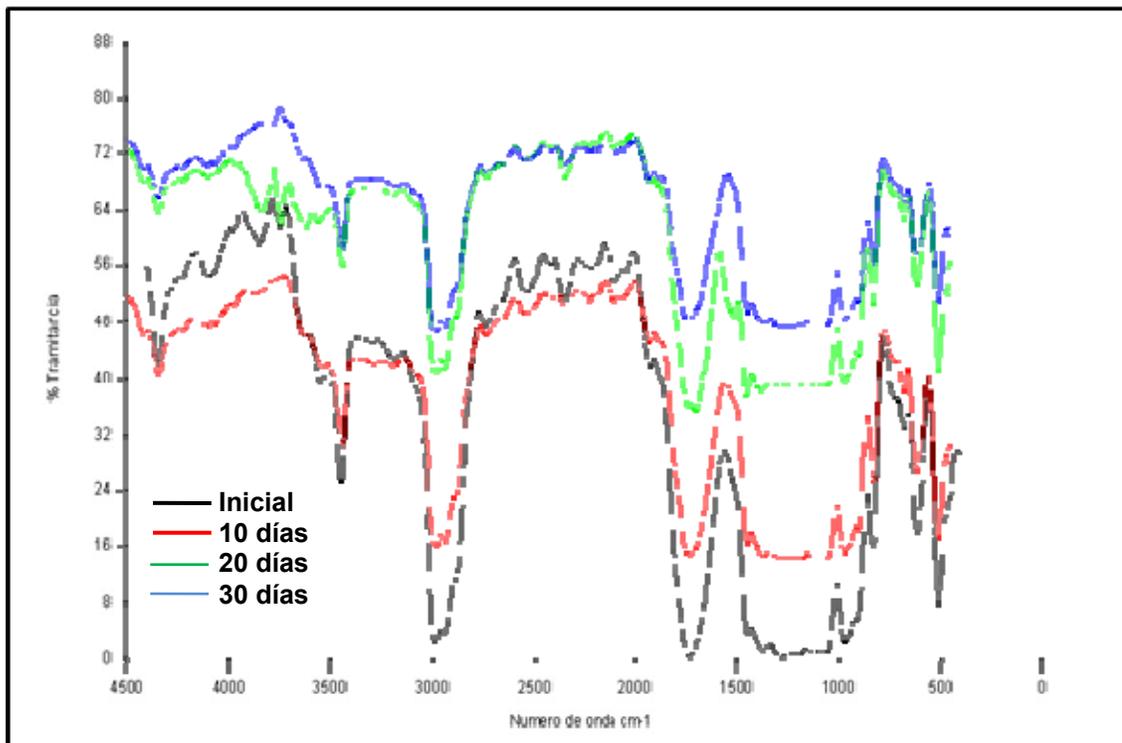


Figura 38. Espectros FTIR del PHB inicial y después del compost.

En la Figura 39, se pueden apreciar las variaciones que ocurren en la banda de absorción ubicada a 1728 cm^{-1} atribuida al carbonilo del biopolímero, en la que se va formando un desdoblamiento en dos bandas ubicadas a 1697 y 1741 al aumentar el tiempo de degradación. Estos resultados permiten inferir que se están formando moléculas de ácidos carboxílicos, a medida que se degrada el PHB.

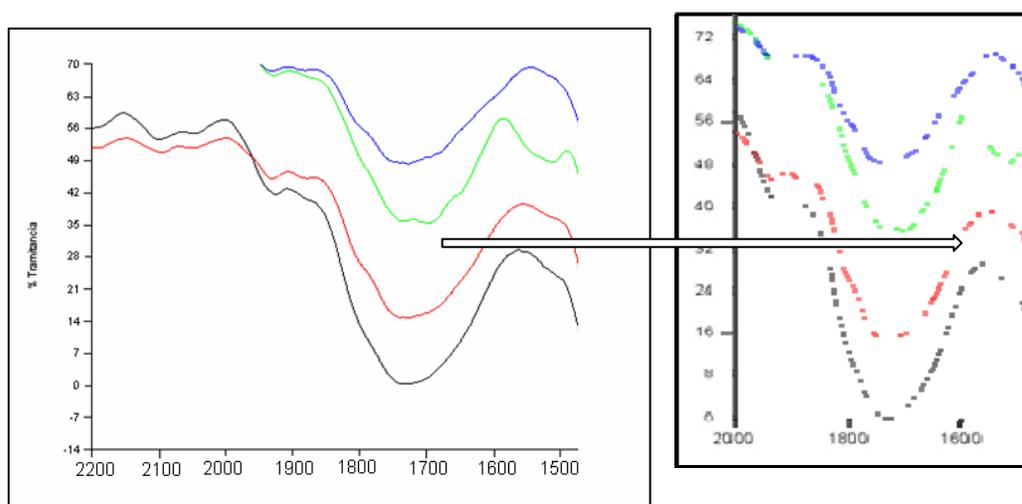


Figura 39. Espectro de la banda del carbonilo del PHB después de 30 días en el compost.

Caracterización de las mezclas PP/PHB mediante FTIR

Las mezclas poliméricas al igual que el PHB fueron analizadas después de transcurrido cierto tiempo bajo condiciones degradativas provistas por el compost. En la Figura 40, se presenta el espectro FTIR de las polimezclas PP/PHB en los intervalos de tiempo de 0, 10, 20 y 30 días. Entre $1600 - 1800\text{ cm}^{-1}$ se pronuncia la banda de absorción del carbonilo proveniente del biopolímero PHB, y en la Figura 41 se puede observar con mayor detalle cómo la banda de absorción del carbonilo va presentando una variación conforme aumenta el tiempo de degradación en el compost, a medida que pasa el tiempo la banda se va haciendo más curva y se ensancha, lo que indica que la vibración del grupo carbonilo del éster está variando o desplazándose. Tales

modificaciones han sido reportadas previamente por otros autores para indicar variaciones en el modo vibracional de un grupo funcional.

De igual forma, se aprecian variaciones producto del tiempo de degradación en las bandas de absorción comprendidas a 550 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} (encerradas en círculos en la Figura 40). Donde han sido atribuidas en reportes anteriores a una posible interacción entre los grupos OH libres presentes en el biopolímero y los productos resultantes de la degradación de PHB, donde dicha degradación genera principalmente grupos ácidos y alcoholes (Figura 30).

Los grupos OH libres pueden pasar a formar parte de carbonos terciarios o carbonos asociados. Este mismo comportamiento se aprecia en todas las mezclas poliméricas con el PHB después de ser incubados en el compost, estas variaciones no serán objeto de análisis en este trabajo de investigación.

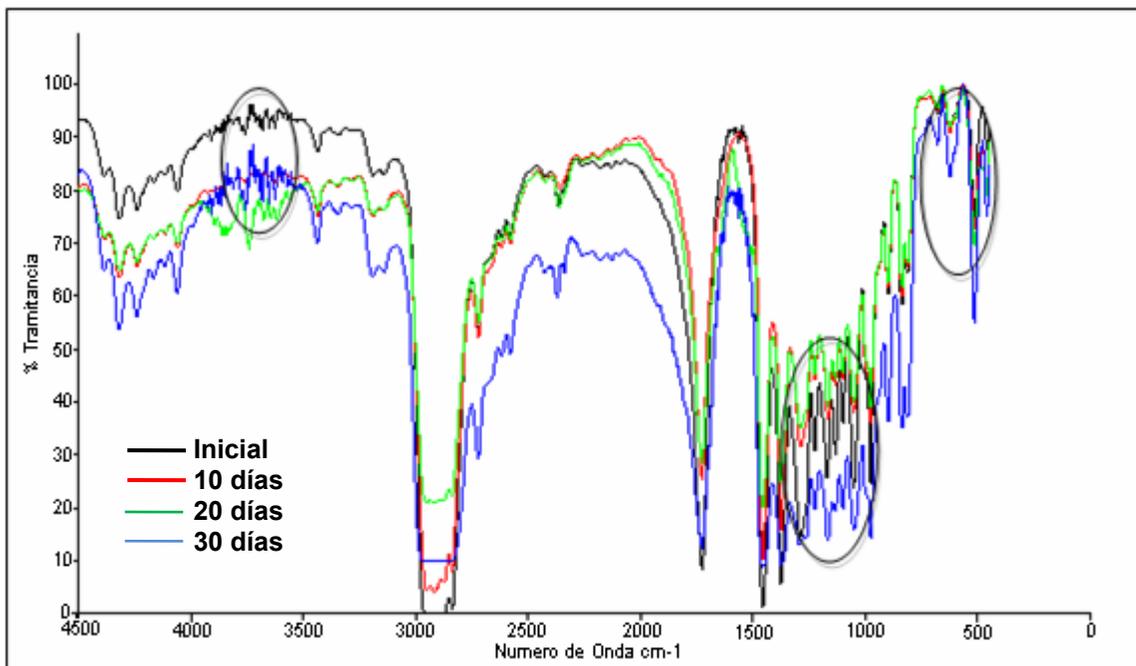


Figura 40. Espectros FTIR de la mezcla PP/PHB inicial y después del compost.

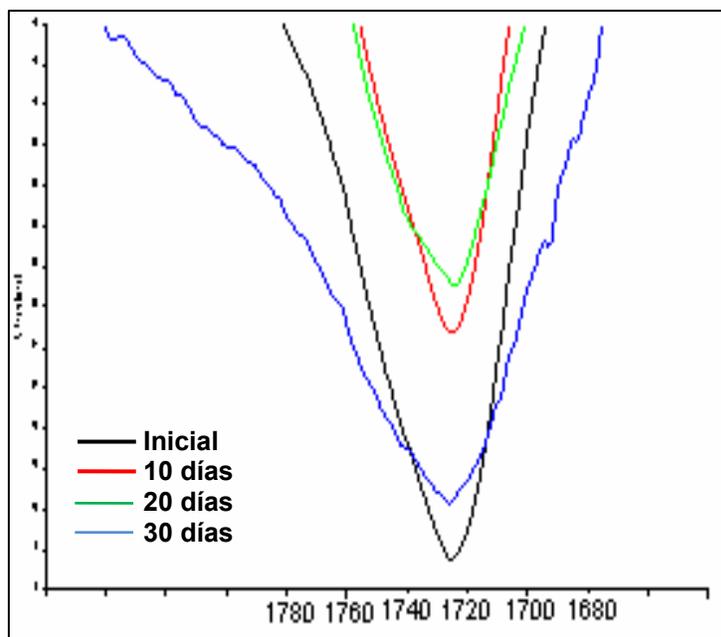


Figura41. Banda del carbonilo de la mezcla PP/PHB inicial y después del compost.

Caracterización de las mezclas PP/PHB/PP-f-AAm mediante FTIR

En la Figura 42, se puede notar que las bandas de absorción de las mezclas PP/PHB/PP-f-AAm, presentaron las mismas tendencias que la mezcla PP/PHB, la banda del carbonilo se hizo más ancha a través del tiempo de degradación.

Haciendo una comparación de la banda del carbonilo de las mezclas con y sin compatibilizante a los 30 días (Figura 43), se nota que la banda es más ancha para la mezcla sin compatibilizante, lo que indica que el biopolímero en estas últimas mezclas sufre una mayor degradación.

Resultados similares han sido reportados, donde los autores explican que al parecer la interfase de las mezclas no compatibilizadas favorece una mayor degradación en las muestras poliméricas (Müller y cols.,2005)

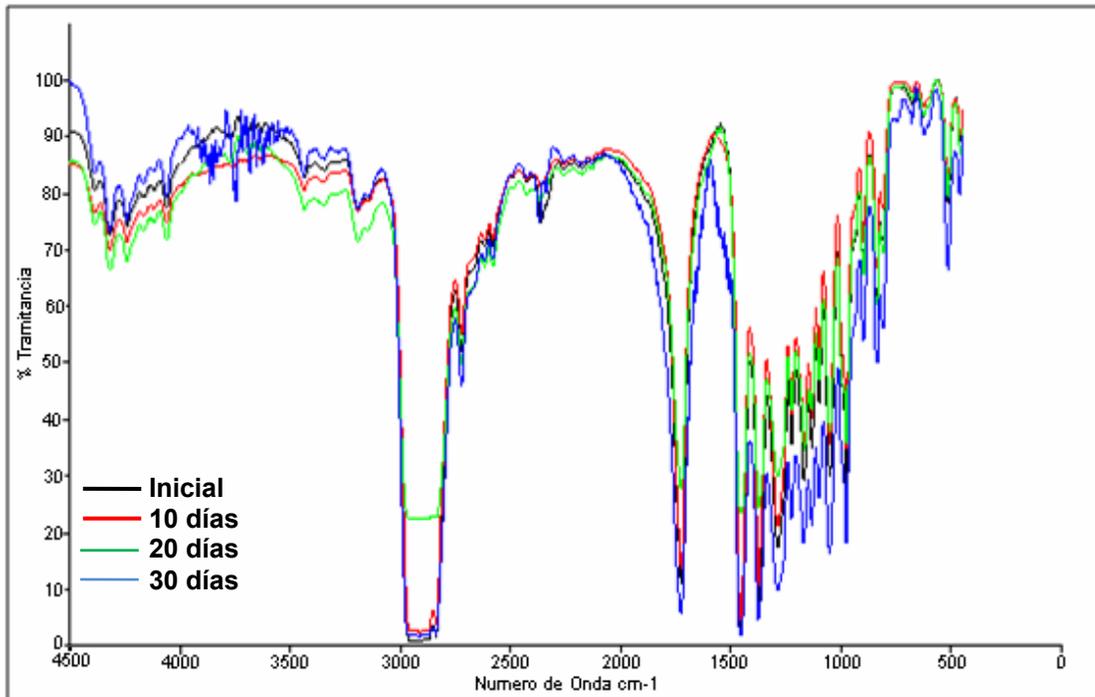


Figura 42. Espectros FTIR de las mezclas PP/PHB/PP-f-AAm inicial y después del compost.

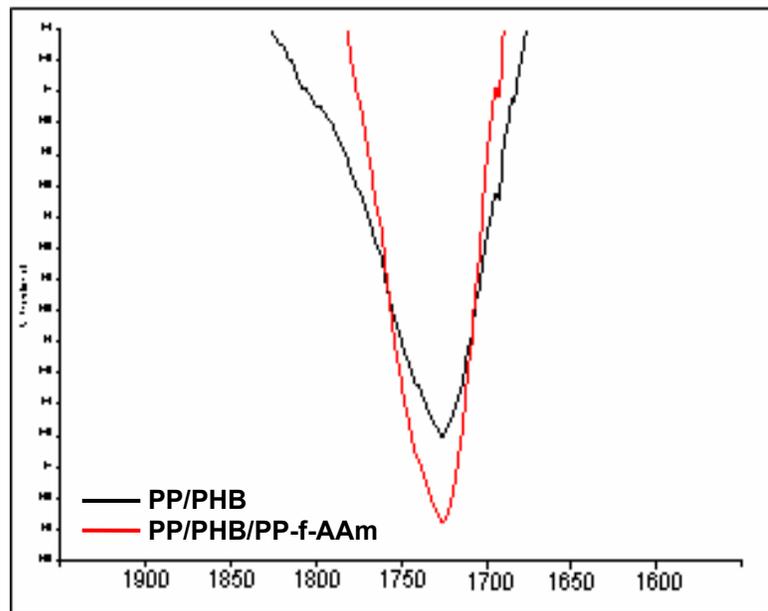


Figura 43. Comparación de las bandas de absorción del carbonilo de las mezclas PP/PHB y PP/PHB/PP-f-AAm, después de 30 días en compost. Caracterización de las mezclas PELBD/PHB mediante FTIR

El espectro de la mezcla PELBD/PHB (75/25) incubada durante 10, 20 y 30 días en el compost se observa en la Figura 44, donde al contrario a las mezclas PP/PHB con el pasar del tiempo en el compost, la banda de absorción del carbonilo no se hace más ancha sino que, se formó una especie de lomo como se muestra en la Figura 45, indicando claramente que en la mezcla se estaba formando ácido carboxílico, debido que el nuevo pico se estaría formando a 1742 cm^{-1} que corresponde a la longitud de los grupos carboxílicos (1747 cm^{-1}).

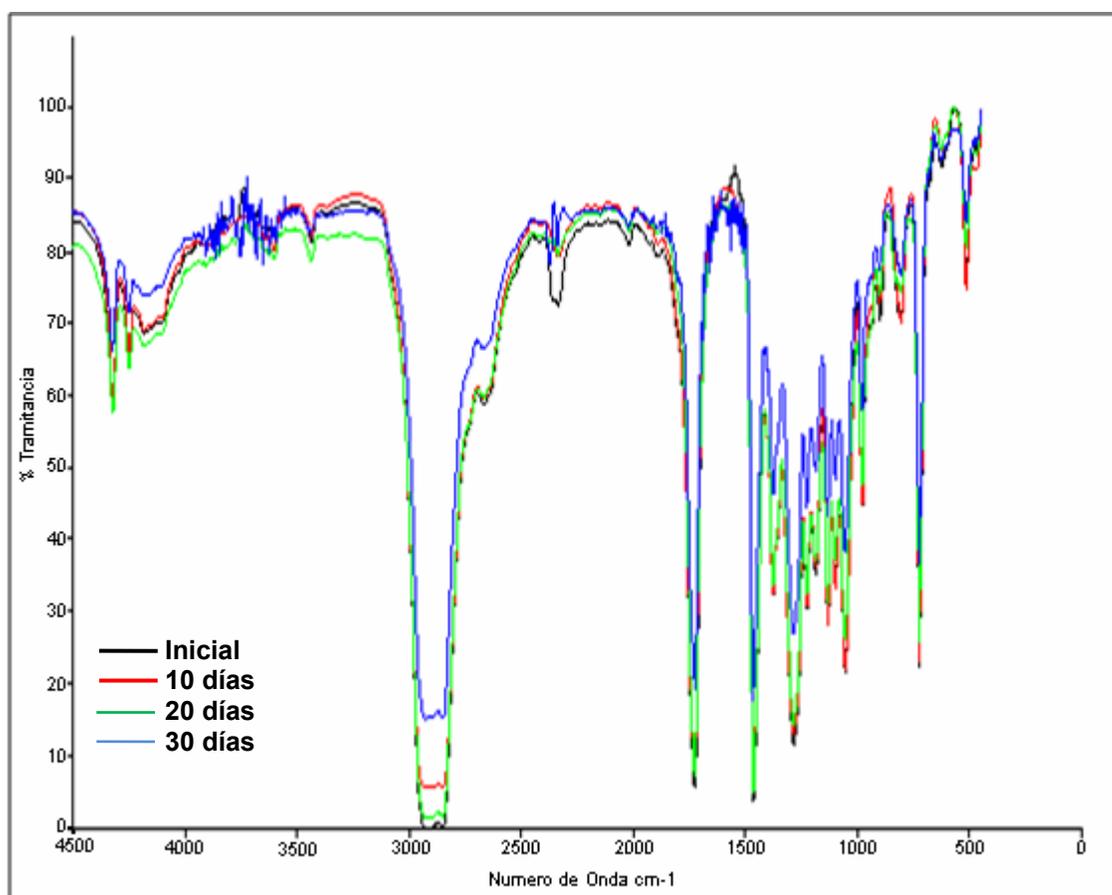


Figura 44. Espectros FTIR de la mezcla PELBD/PHB inicial y después del compost.

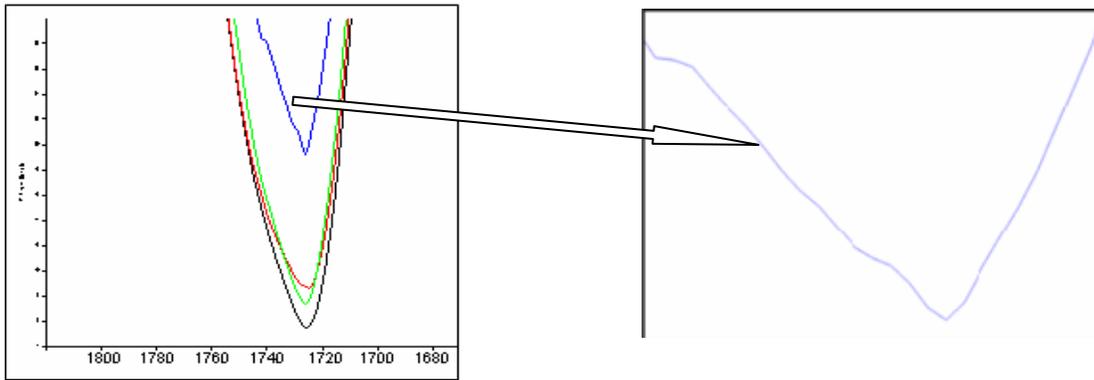


Figura 45. Espectros FTIR de la mezcla PELBD/PHB indicando la deformación de la banda del carbonilo.

Caracterización de las mezclas PELBD/PHB/PELBD-f-AAm mediante FTIR

Las mezclas PELBD/PHB/PELBD-f-AAm al igual que las mezclas sin el agente compatibilizante permanecieron sin cambios apreciables como se muestra en la Figura 46, excepto la banda de absorción del carbonilo, en la que se notó que al aumentar el tiempo en el compost se van formando dos picos más pronunciados como se muestra en la Figura 47, corroborando la formación de grupos carboxílicos que indica que hay una degradación en la polimezcla.

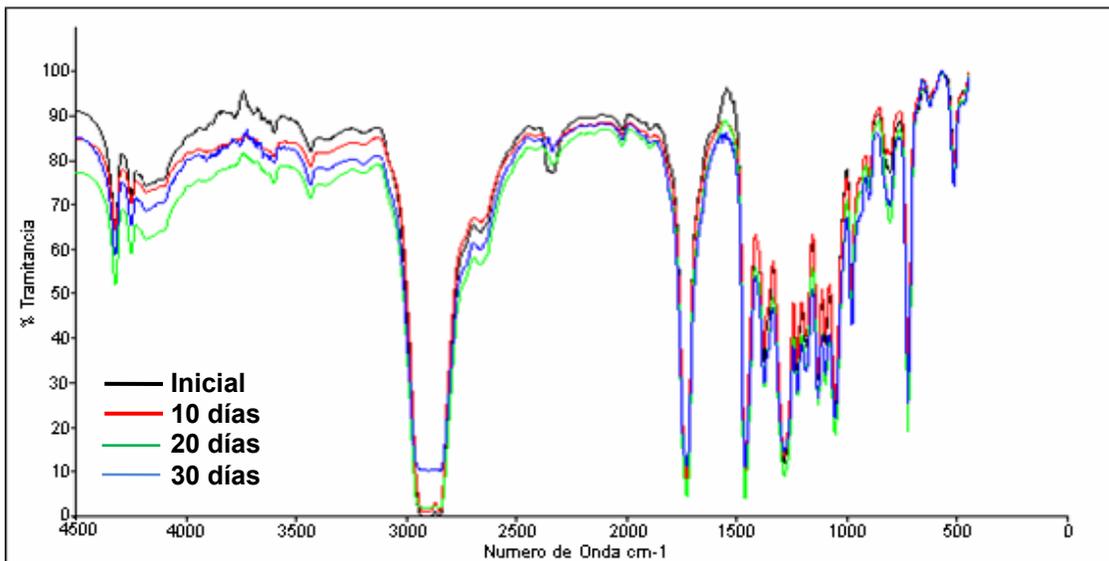


Figura 46. Espectros FTIR de la mezcla PELBD/PHB/PELBD-f-AAm inicial y después del compost.

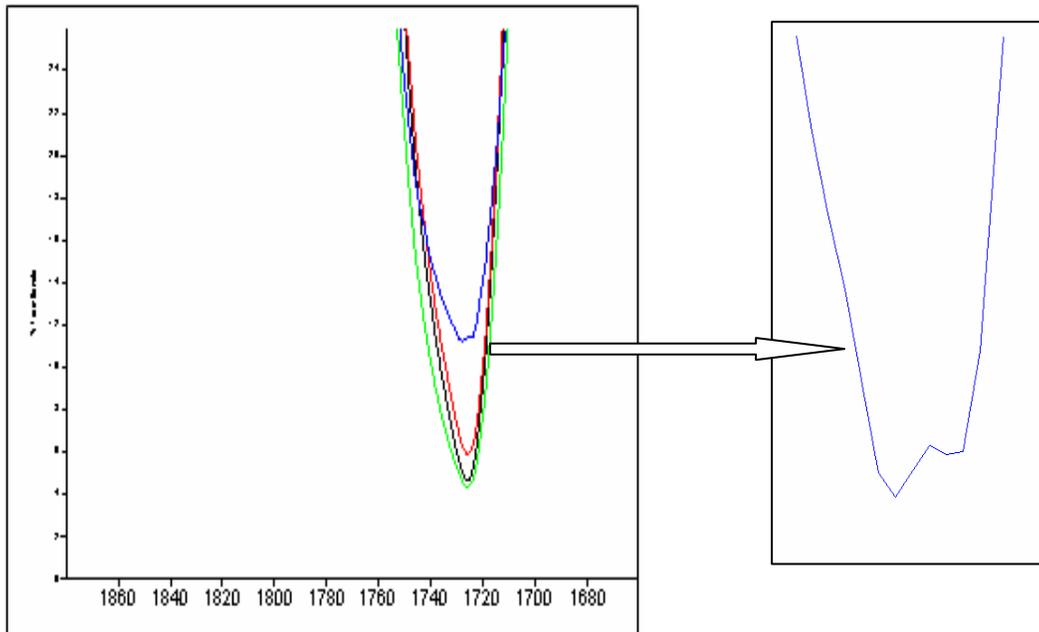


Figura47. Espectros de la mezcla PELBD/PHB/PELBD-f-AAm indicando la deformación de la banda del carbonilo.

Caracterización de las mezclas poliméricas mediante DSC después del compost

Caracterización de PHB

En la Figura 48, se observa el barrido de enfriamiento del PHB donde se aprecian las exotermas desde antes de ser incubado en el cultivo orgánico hasta completar 10, 20 y 30 días, notando que hubieron ligeras variaciones tanto en la temperatura de cristalización como en la entalpía de cristalización (Tabla 14).

Estos resultados evidencian que el medio degradativo causó cambios en la estructura de las cadenas del biopolímero, lo que genera dichas variaciones en las propiedades térmicas entre el PHB original y las muestras después de 10 días de ser incubados en la tierra compostada. Cabe destacar que en la Figura 35 no se aprecian cambios en la T_c con el transcurrir del tiempo de degradación.

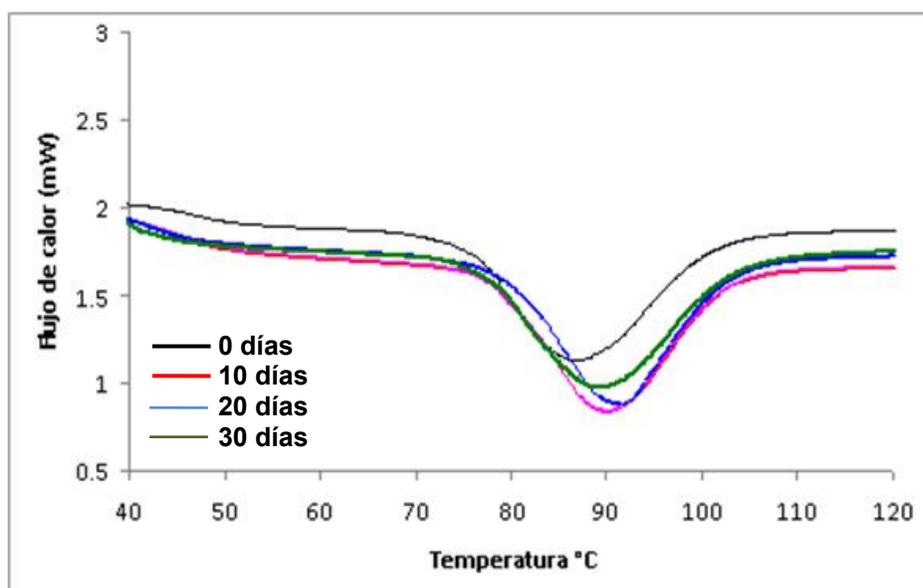


Figura 48. Exotermas de cristalización del PHB obtenidas en el DSC a los 0 días, y después de ser incubado en el compost.

Tabla 14: Temperatura y entalpía de cristalización del PHB antes y después del compost.

Días	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
0	87,1	-78,2
10	89,1	-97,2
20	90,6	-87,1
30	88,8	-88,4

T_c =Temperatura de cristalización, ΔH_c =Entalpía de cristalización.

En la Figura 49, se observa el barrido de calentamiento donde se reflejan las endotermas de fusión del biopolímero PHB antes y después de haber sido incubado al cultivo orgánico. A diferencia de como ocurre en la cristalización no se apreciaron variaciones en las temperaturas picos de fusión de las endotermas. No obstante, a partir de los 20 días de estar sometidos al compost si se apreciaron diferencias en el ΔH_f . De la misma forma que la caracterización

por espectroscopia infrarroja, la calorimetría diferencial de barrido corrobora que el PHB ha sufrido una ligera degradación producto de los microorganismos que se encuentran en el cultivo, tanto como en la primera, como en la segunda endoterma se presentaron variaciones que aseguran una variación en la cristalinidad global del PHB de 39,1 % a 50,0 %. Se propone que estos cambios se deben a que enlaces moleculares en la estructura del PHB se han ido rompiendo generando ácido carboxílico como se ha mencionado con anterioridad, lo cual ocurre en las zonas amorfas del polímero ya que son las primeras en ser afectadas por la degradación y es debido a estos rearrreglos en la estructura de las macromoléculas que se producen las variaciones en la entalpía de fusión.

El aumento en la entalpía de fusión (Tabla 15), se ha reportado con anterioridad en otros polímeros biodegradables y se ha atribuido al ataque que ocurre en las zonas amorfas (Figura 50), ya que hay una mayor dificultad para el ataque de las zonas cristalinas del polímero (Sabino y cols., 2003).

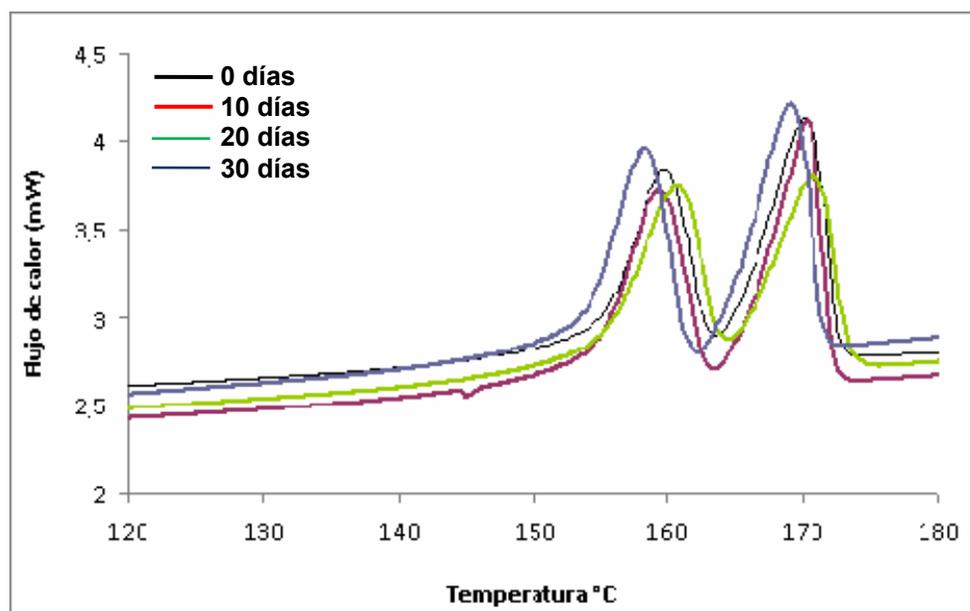


Figura 49. Endotermas de fusión del PHB obtenidas en el DSC a los 0 días, y después de ser incubado en el compost..

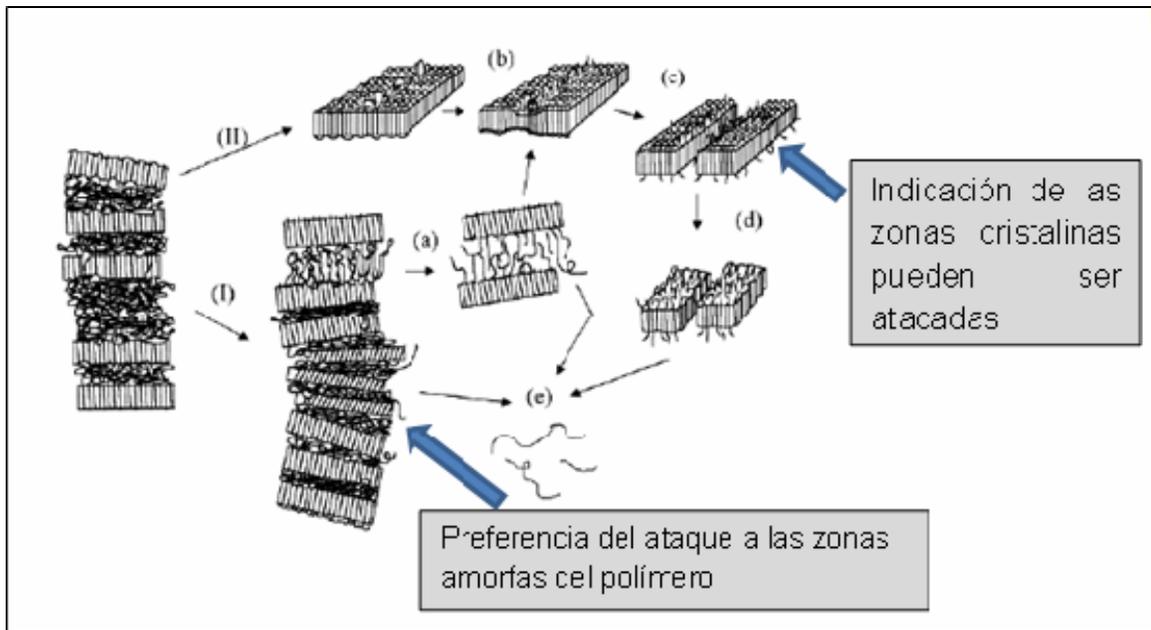


Figura 50. Esquema del ataque por parte del medio alas zonas amorfas del polímero (Sabino y cols., 2003).

Tabla 15. Propiedades térmicas del PHB después del compost.

Días	1 ^{era} endoterma		2 ^{da} endoterma		Total	
	T _f (°C)	ΔH J/g	T _f (°C)	ΔH J/g	ΔH J/g	(1-λ) %
0	159,7	25,7	170,2	31,4	57,1	39,1
10	159,3	30,7	170,2	34,7	65,4	44,8
20	160,5	25,4	170,7	25,1	50,5	34,6
30	158,2	36,0	169,0	37,0	73,0	50,0

La Figura 51 presenta la variación de la cristalinidad total, con respecto al tiempo de degradación (30 días). Estas variaciones, se deben a que la degradación del PHB puede ocurrir en 2 etapas, la primera ocurre preferiblemente en las zonas amorfas cuyas estructuras se presentan esencialmente desordenadas, y facilitan la difusión y el ataque del medio degradativo. Y la segunda, por su parte, resulta del ataque de las zonas cristalinas del PHB el cual se inicia una vez que las zonas amorfas han sido

afectadas en mayor parte. Esta última etapa ocurre mucho más lenta que la primera, debido que las zonas más ordenadas dificulta la difusión del polímero. Cabe destacar que a los 20 días es cuando se presenta una variación en el porcentaje de cristalinidad, que prácticamente se había mantenido constante hasta ese momento.

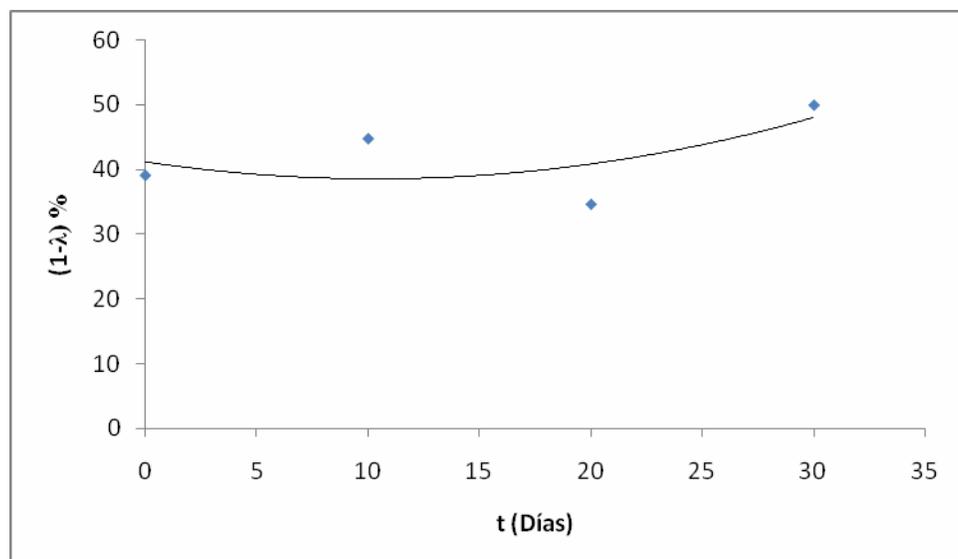


Figura 51. Variaciones de la cristalinidad del PHB durante el tiempo de degradación.

Caracterización de las mezclas PP/PHB con y sin agente compatibilizante

En las Figuras 52 y 53, se presentan las exotermas de cristalización de las mezclas poliméricas con y sin agente compatibilizante, en la que se aprecian 2 picos correspondientes a las temperaturas de cristalización, lo que indica la existencia de poblaciones cristalinas de diferentes tamaños, provenientes de la mezcla de los polímeros PP y PHB. Se evidencia una mezcla cristalina heterogénea, donde la población cristalina de mayor tamaño corresponde al PP e inicia la cristalización desde el fundido primero.

En todas las exotermas del PHB se presentó una variación en las T_c y las entalpías. El agente compatibilizante generó un desplazamiento en la T_c de las

mezclas originales desde 91 °C a 98 °C, evidenciando la aparición de un efecto nucleante, que favorece la cristalización desde el fundido del PP en las mezclas. Este efecto ha sido previamente reportado en PP modificados (Rojas y cols., 2005).

A medida que transcurrió el tiempo de degradación, no se detectaron cambios ni en la T_c ni en la ΔH_c ; excepto en las mezclas sin AC a los 30 días, donde la T_c del PHB se redujo en 2,5 °C y su ΔH_c aumentó ligeramente. Este resultado evidencia que solamente en el PHB puede ocurrir un reordenamiento en las cadenas poliméricas por efecto del compost, ya que en el PP no varió nada con el tiempo de degradación (Tabla 16).

No obstante, hay que destacar que el PP original (Figura 17) tiene una T_c de 121 °C, de manera que en las mezclas la presencia del PHB, generó que la misma se redujera casi 6 °C. De lo cual se infiere que el PHB dificulta la cristalización desde el fundido del PP en la mezcla.

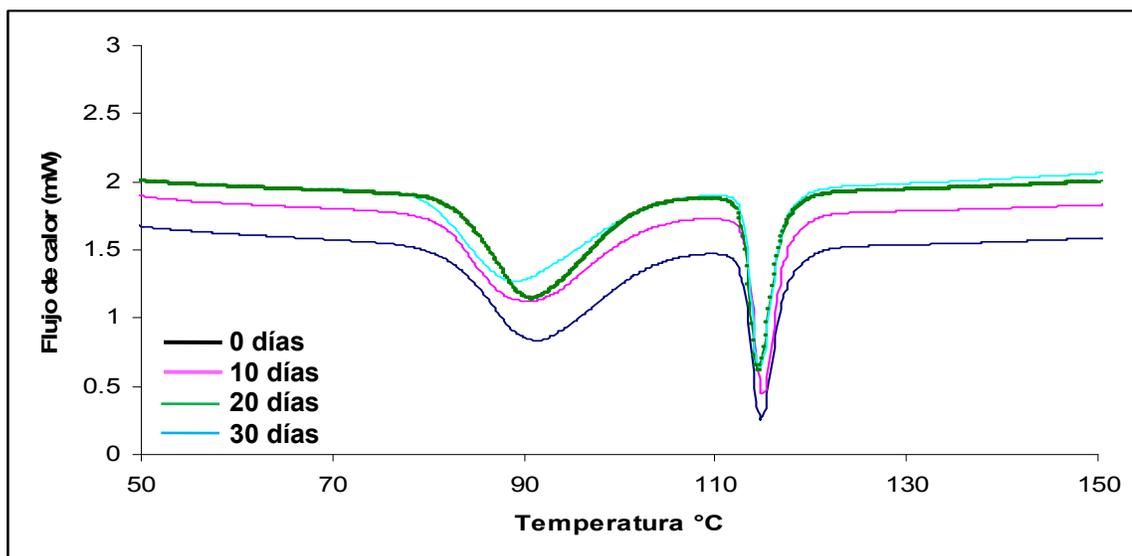


Figura 52. Exotermas de cristalización de las mezclas PP/PHB (25/75) a los 0 días y después de ser incubadas en el compost.

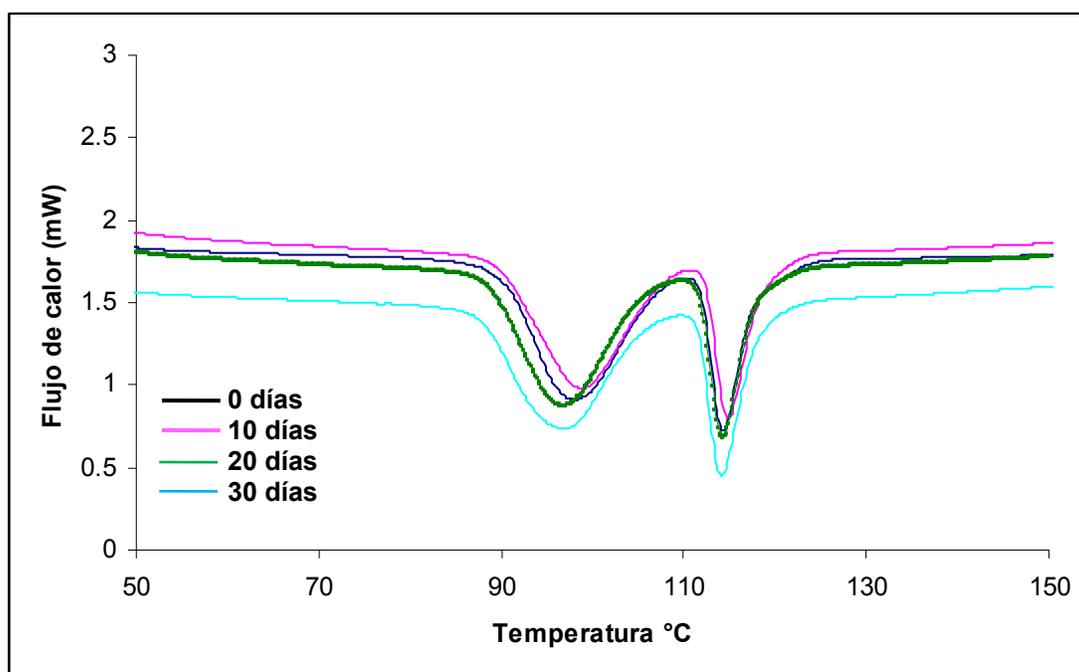


Figura 53. Exotermas de cristalización de las mezclas PP/PHB/AC (22/72/6) a los 0 días y después de ser incubadas en el compost.

Tabla 16. Propiedades térmicas de cristalización de las mezclas PP/PHB (25/75) y PP/PHB/AC (22/72/6).

Días	PP/PHB (25/75)			PP/PHB/AC (22/72/6)		
	T _c (°C) 1 ^{era}	T _c (°C) 2 ^{da}	ΔH _c (Total) (J/g)	T _c (°C) 1 ^{era}	T _c (°C) 2 ^{da}	ΔH _c (Total) (J/g)
0	91,5	114,8	-74,5	97,9	114,3	-68,1
10	90,5	114,9	-78,7	98,6	114,8	-67,5
20	90,8	114,6	-76,6	96,8	114,3	-72,0
30	89,1	114,6	-76,6	96,9	114,1	-73,1

ΔH_c=Entalpia de cristalización, T_c=Temperatura de cristalización.

Las Figuras 54 y 55 muestran las endotermas de fusión de las mezclas

poliméricas PP/PHB (25/75) y PP/PHB/AC (22/72/6). En ellas se aprecian 2 endotermas de fusión, que al igual que en el PHB corresponden a cristales de diferentes tamaños, donde los de menor tamaño comienzan a fundir primero. Hay que destacar que la T_f del PP original es de $162,5^\circ\text{C}$ y las del PHB son 160°C y 170°C , de manera que, al mezclar con el AC pudo apreciarse la variación en la T_f de la primera endoterma. Estos resultados parecen evidenciar la efectividad del AC. Se puede notar que al igual que en el PHB ocurre una variación en las entalpías después de haber estado incubado en el compost en ambas mezclas (Tablas 17 y 18). Comparando las endotermas con y sin agente compatibilizante se aprecia que, en las mezclas sin agente compatibilizante las variaciones en las entalpías son mayores, lo cual indica que la incompatibilidad de las fases parece favorecer la escisión de los enlaces éster localizados en las zonas amorfas. Tal escisión en la cadena trae como consecuencia una disminución de los enredos en dichos segmentos y permite que ocurra un aumento de la cristalinidad en los segmentos restantes. Esto es debido a que el agente crea mayores zonas amorfas en la cadena polimérica (Lorenzo y cols., 2003).

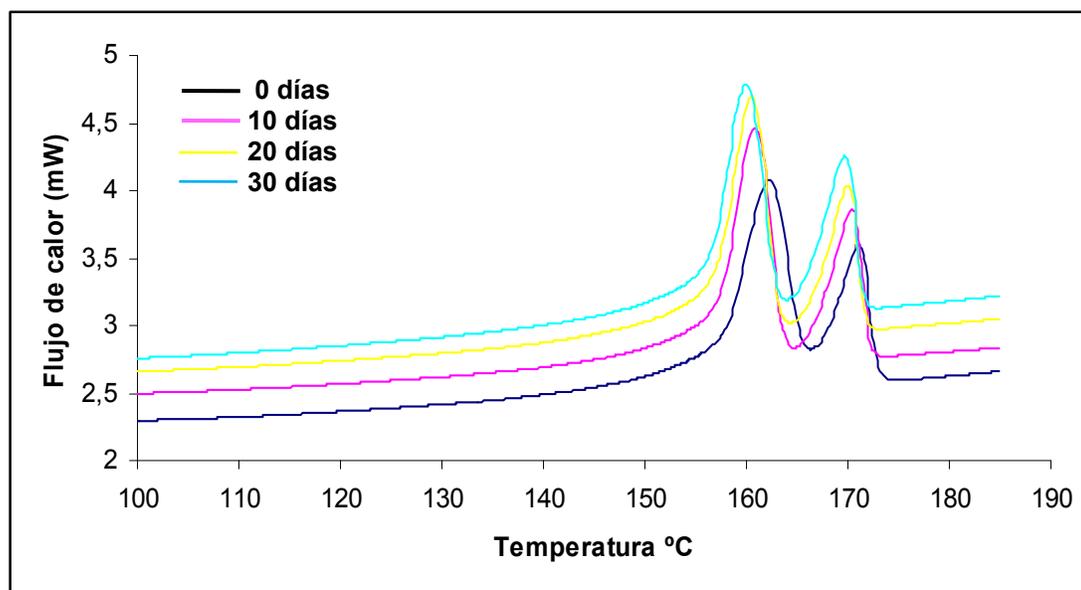


Figura 54. Endotermas de fusión de las mezclas PP/PHB (25/75) a los 0 días y después de ser incubadas en el compost.

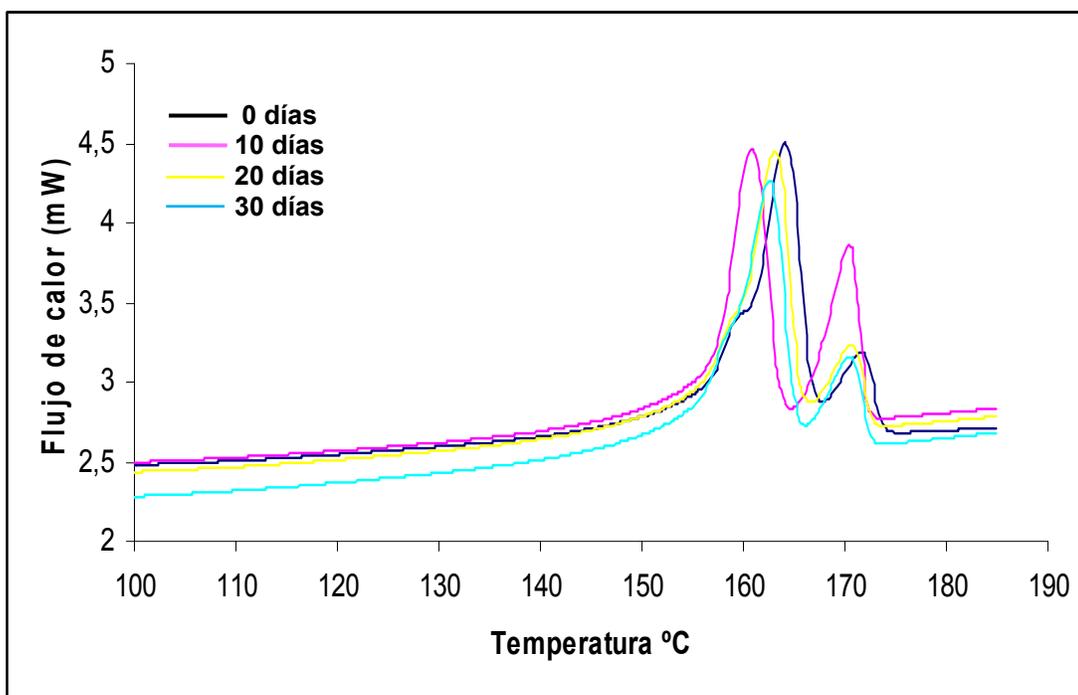


Figura 55. Endoterma de fusión de las mezclas PP/PHB/AC (22/72/6) A los 0 días y después del compost.

Tabla 17. Propiedades térmicas de las mezclas PP/PHB (25/75) después del compost.

Días	PP/PHB (25/75)				(1 - λ)%
	T _f (°C) 1 ^{era}	T _f (°C) 2 ^{da}	ΔH _{f1} (J/g)	ΔH _{f2} (J/g)	PHB 2 ^{da}
0	162,2	167,8	34,4	13,8	13
10	160,9	170,4	44,7	21,7	20
20	160,5	170,0	47,2	20,4	19
30	160,0	169,7	44,2	23,1	21

ΔH_f (100%)=207J/g, ΔH_f=Entalpia de fusión, T_f=Temperatura de fusión, (1 - λ)%= porcentaje de cristalinidad.

Tabla 18. Propiedades térmicas de las mezclas PP/PHB/AC (22/72/6) después del compost.

Días	PP/PHB/AC(22/72/6)				(1 - λ)%
	T _f (°C) 1 ^{era}	T _f (°C) 2 ^{da}	ΔH _{f1} (J/g)	ΔH _{f2} (J/g)	PHB 2 ^{da}
0	164,0	171,7	49,8	5,4	5
10	163,2	170,9	49,2	7,2	7
20	163,0	170,7	46,0	6,8	6
30	162,5	170,4	47,7	8,4	8

ΔH_f(100%)=207J/g, ΔH_f=Entalpía de fusión, T_f=Temperatura de fusión, (1 - λ)%= porcentaje de cristalinidad.

El porcentaje de cristalinidad de cada componente en la mezcla se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$(1-\lambda) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ \cdot W_c} \cdot 100$$

Donde, ΔH_f[°] es la entalpía de fusión termodinámica por gramo del PHB (146 J/g), ΔH_f es la entalpía correspondiente al PHB y W_c es la fracción del componente dado en la mezcla.

En la gráfica de la Figura 56, se observan las variaciones de las entalpías para las mezclas de PP/PHB (25/75) y PP/PHB/AC (22/72/6), para las 2 endotermas. En ellas, se puede notar que hay un aumento en las entalpías para los primeros 10 días de degradación en las mezclas sin AC al igual que ocurre con el PHB. A mayores tiempos no se detectaron cambios apreciables.

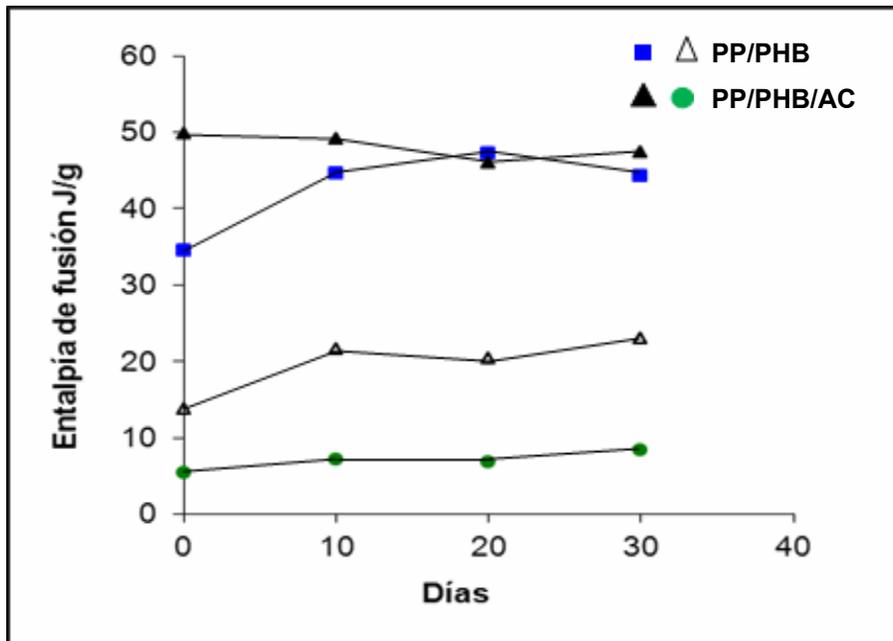


Figura 56. Variación de las entalpías de fusión de las mezcla PP/PHB (25/75) y PP/PHB/AC (22/72/6) para las 2 endotermas durante el tiempo de degradación.

Caracterización de la mezcla PELBD/PHB con y sin agente compatibilizante

Los barridos de enfriamiento de las mezclas PELBD/PHB (25/75) y PELBD/PHB/AC (22/72/6) se muestran en las Figuras 57(a,b) y 58 respectivamente, en ellas se aprecian dos picos, los cuales indican la heterogeneidad de las mezclas y su carácter bifásico con cristales de diferente tamaño. Los valores de estas transiciones térmicas y sus entalpías se pueden apreciar en la Tabla 19.

Siendo la T_c del PHB puro $87,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 21) y la del PELBD $99\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 19), se puede apreciar en la Figura 57a que en la mezcla inicial PELBD/PHB (25/75) sin AC, la T_c del PHB se desplazó hacia la derecha. Este resultado indica que la fase dispersa del PELBD le confirió a la matriz de PHB un efecto nucleante que facilitó la formación de los cristales en la mezcla cuando esta se enfrió desde el estado fundido. Se puede notar además que al pasar el tiempo de degradación en la mezcla, la exoterma de cristalización del PHB se fue

desplazando entre 3 y 4 °C. De lo cual se podría inferir que los cristales de menor tamaño que cristalizan a esa temperatura se reordenaron como producto de la degradación, que disminuye el tamaño de las macromoléculas, facilitando así su empaquetamiento desde el fundido.

Por otra parte, la Figura 57b refleja una tendencia que se presentó en algunas probetas. Se puede apreciar que la exoterma correspondiente al PHB tiende a desaparecer y a unirse a la del PELBD. Podría postularse que la degradación favorece la cocrystalización, donde los cristales de PHB pasan a formar parte de los cristales de mayor tamaño del PELBD. Podría especularse sobre la degradación casi total de la fase de PHB en la mezcla. Pero los resultados de degradación del PHB puro (Figura 48), no arrojaron cambios tan grandes.

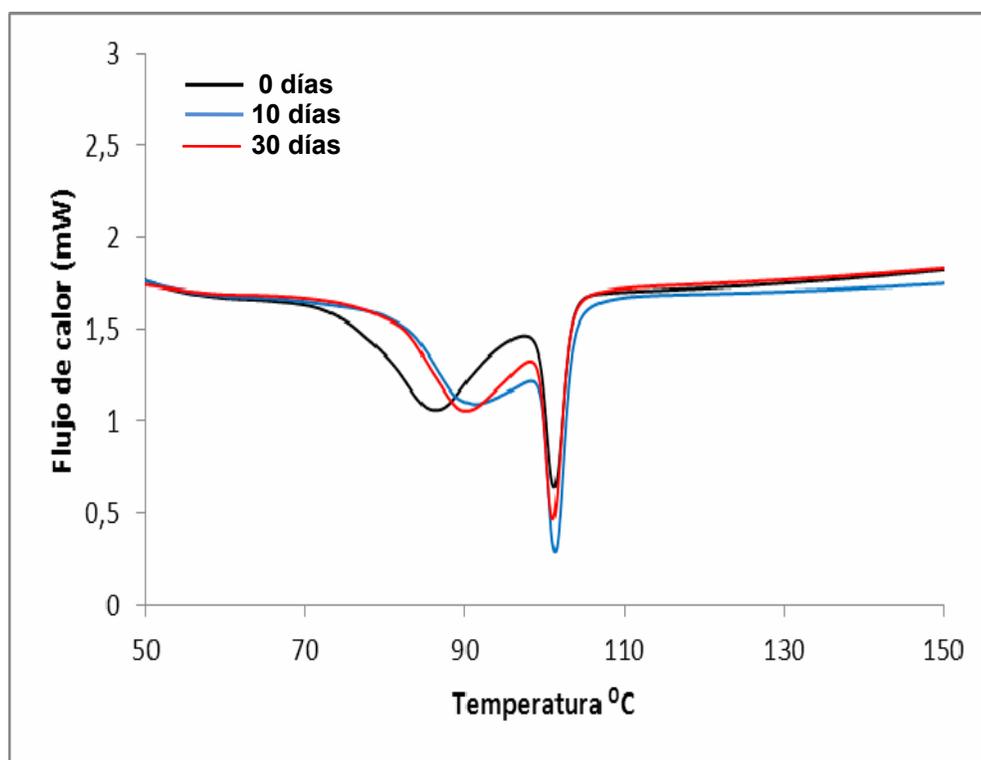


Figura 57a. Barridos de enfriamiento en el DSC para PELBD/PHB (25/75) a los 0 días y después del compost.

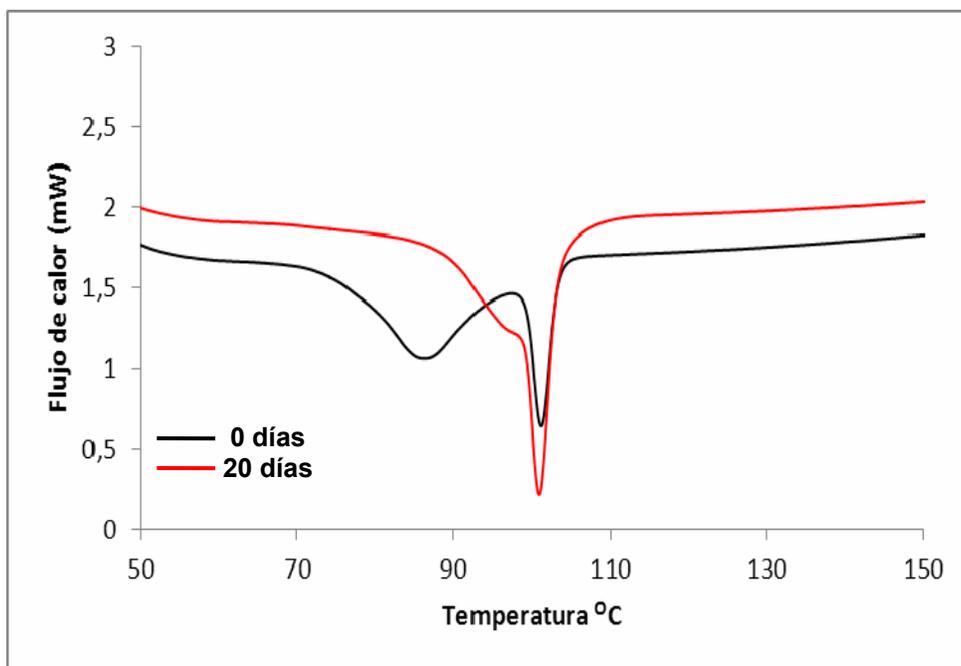


Figura 57b. Barridos de enfriamiento en el DSC para PELBD/PHB (25/75)

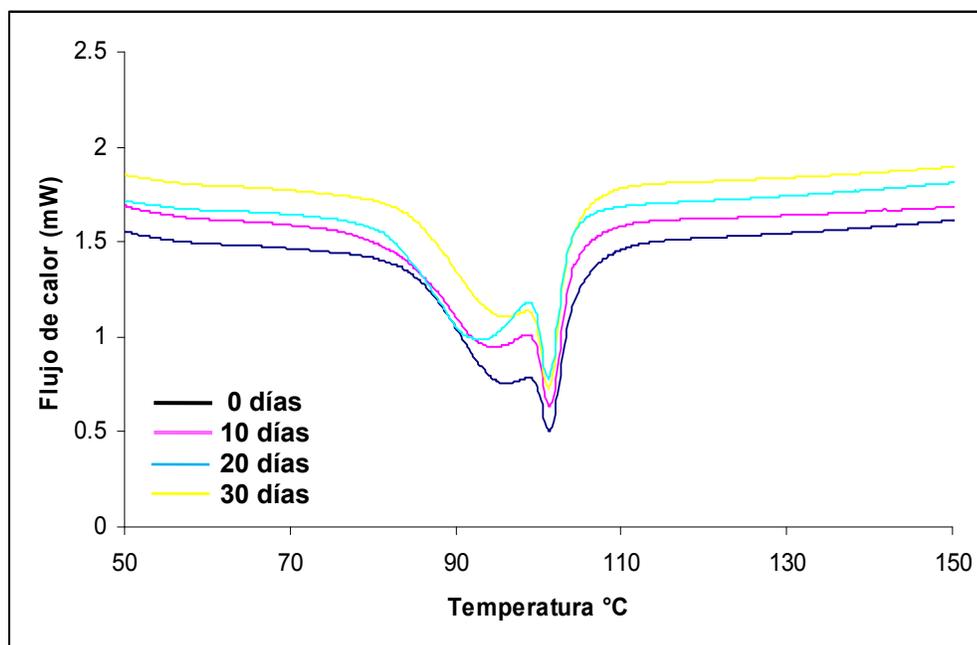


Figura 58. Exotermas de cristalización de las mezclas PELBD/PHB/AC (22/72/6) a los 0 días y después de ser incubadas en el compost.

En la Tabla 19, se resumen los valores medidos a partir de todos los barridos de enfriamiento realizados, en ella puede apreciarse que sólo la T_c del PHB en las mezclas sin agente compatibilizante reflejan variaciones hasta de 5 °C, evidenciando que la degradación en estas mezclas fue mayor. En el apéndice se reflejan las pocas variaciones de masa de los polímeros incubados, pero a los 30 días destacan las reducciones de peso en el PHB y en las mezclas PELBD/PHB que en este último caso fue del 3 %.

Tabla 19. Propiedades térmicas de las mezclas PELBD/PHB (75/25) y PELBD/PHB/AC (22/72/6).

Días	PELBD/PHB (75/25)			PELBD/PHB/AC (22/72/6)		
	T_c (°C) 1 ^{era}	T_c (°C) 2 ^{da}	ΔH_c (Total) (J/g)	T_c (°C) 1 ^{era}	T_c (°C) 2 ^{da}	ΔH_c (Total) (J/g)
0	86,3	101,1	-35,7	94,8	101,3	-6,7
10	91,3	102,9	-17,1	92,6	101,3	-13,7
20	-----	100,9	-88,2	93,8	101,3	-12,1
30	90,1	100,9	-22,6	93,0	101,3	-12,7

ΔH_c =Entalpia de cristalización, T_c =Temperatura de cristalización.

En los barridos de calentamiento tanto en las mezclas poliméricas PELBD/PHB (25/75) y PELBD/PHB/AC (22/72/6) mostradas en las Figuras 59 y 60 respectivamente, se pudo notar la aparición de una endoterma aproximadamente a 118,03 °C (Tabla 13) correspondiente a la fase de PELBD (Figura 20), indicando que la fase dispersa (25 %) de PELBD posee en la mezcla cristales de menor tamaño que funden a una temperatura menor como se ha indicado antes. Por su parte la matriz (75 %) de PHB manifestó las dos endotermas que tenía originalmente (Figura 22). Comparando los barridos de calentamiento de las mezclas con y sin agente compatibilizante, se nota que se

presenta el mismo fenómeno que con las mezclas PP/PHB, ya que las endotermas correspondiente al PHB de la mezcla con agente compatibilizante presentan los puntos de fusión más elevados como se aprecia en las Tablas 20 y 21. Este incremento evidencia la degradación que ocurrió en el PHB desde los 10 días de incubación.

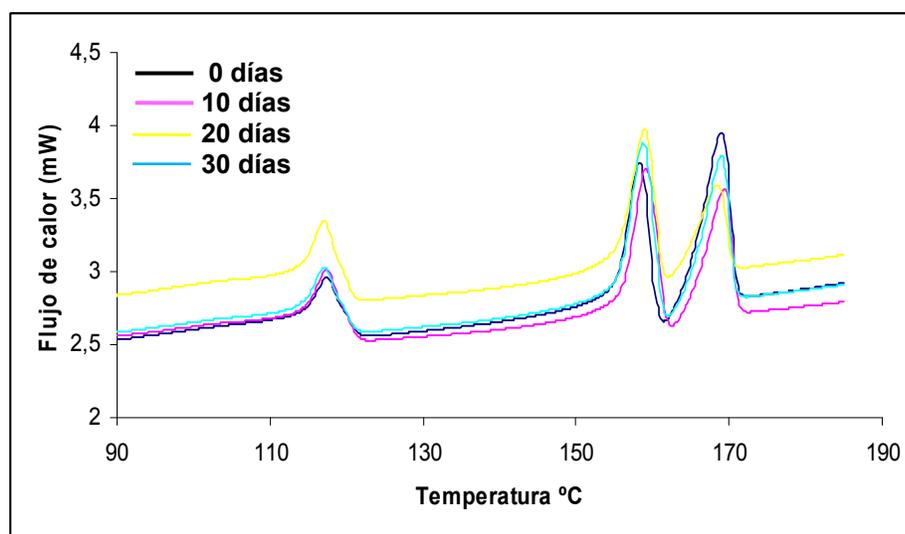


Figura 59. Endotermas de fusión de la mezcla PELBD/PHB (25/75) a los 0 días y después de ser incubadas en el compost.

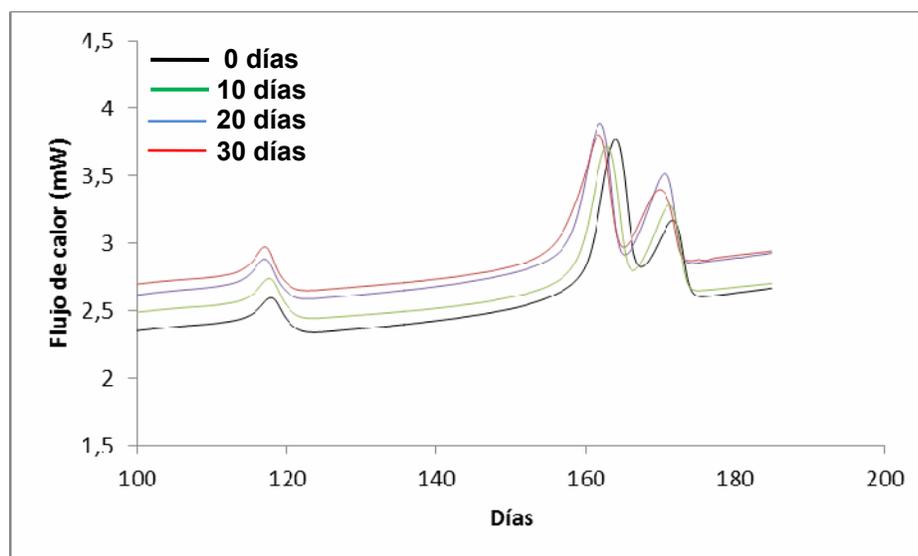


Figura 60. Endotermas de fusión de la mezcla PELBD/PHB/AC (22/72/6).

Tabla 20. Propiedades térmicas de las mezclas PELBD/PHB (25/75).

PELBD/PHB (25/75)						
Días	$T_f(^{\circ}\text{C})$ 1 ^{era}	$T_f(^{\circ}\text{C})$ 2 ^{da}	$T_f(^{\circ}\text{C})$ 3 ^{era}	ΔH_{f1} (J/g)	ΔH_{f2} (J/g)	ΔH_{f3} (J/g)
0	117,4	158,2	169,0	21,5	31,0	26,8
10	117,4	159,2	169,4	27,8	28,7	19,4
20	117,0	158,9	168,4	31,0	25,2	13,3
30	117,0	158,7	169,0	23,2	31,9	20,9

ΔH_f =Entalpia de fusión, T_f =Temperatura de fusión.

Tabla 21. Propiedades térmicas de las mezclas PELBD/PHB/AC (22/72/6).

PELBD/PHB/AC (22/72/6)						
Días	$T_f(^{\circ}\text{C})$ 1 ^{era}	$T_f(^{\circ}\text{C})$ 2 ^{da}	$T_f(^{\circ}\text{C})$ 3 ^{era}	ΔH_{f1} (J/g)	ΔH_{f2} (J/g)	ΔH_{f3} (J/g)
0	117,9	164,0	171,7	13,9	20,5	6,31
10	117,7	162,9	171,2	16,2	21,5	10,3
20	117,0	161,9	169,9	16,7	21,9	10,7
30	117,0	162,0	170,7	15,5	24,0	14,3

ΔH_f =Entalpia de fusión, T_f =Temperatura de fusión.

Caracterización de las mezclas poliméricas mediante MEB después del compost

Los microorganismos presentes en el compost degradan el biopolímero PHB. Estos efectos de degradación se pudieron evidenciar a través de las micrografías obtenidas por MEB, como se observa en la Figura 61, donde se puede apreciar que la superficie homogénea inicial del PHB después de transcurridos 30 días de incubación en el compost sufre cambios morfológicos como grietas y erosiones, indicando la degradación del polímero.

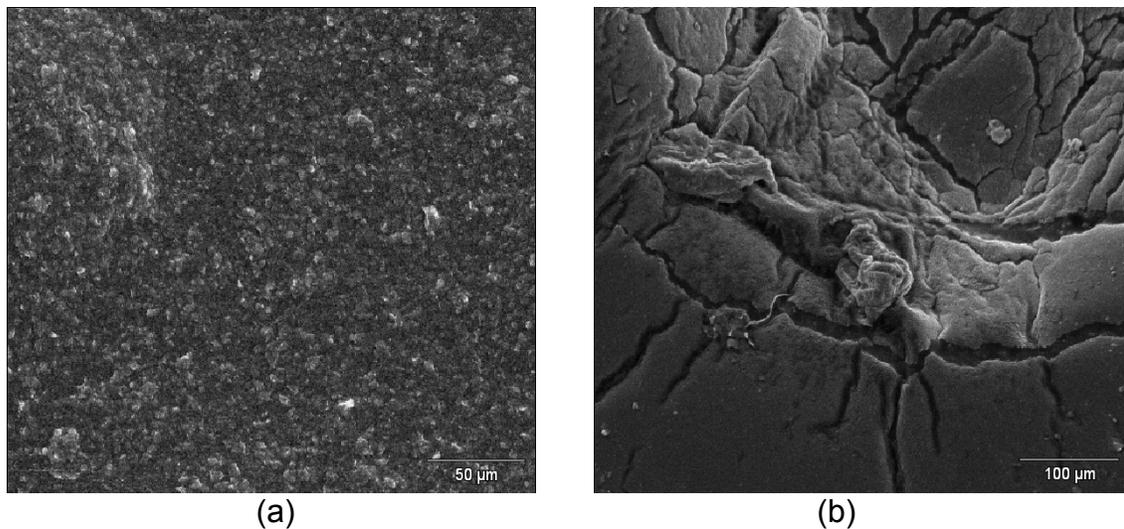


Figura 61. Micrografías del PHB (a) antes y (b) después del compost.

De la misma forma se observó en las mezclas poliméricas PP/PHB (75/25) y PP/PHB/AC (72/22/6) (Figuras 62 y 63), las micrografías de las mezclas antes y después de ser incubados en el compost respectivamente. Se aprecia que ocurren las mismas erosiones en las superficies del polímero como se aprecia en el PHB, lo que efectivamente corrobora el efecto de los microorganismos presentes en el compost. Después de transcurrido los 30 días en el compost se observaron tanto en las mezclas poliméricas con y sin agente compatibilizante grietas y microorificios que evidencian la acción de los microorganismos (Figuras 62 b y 63 b).

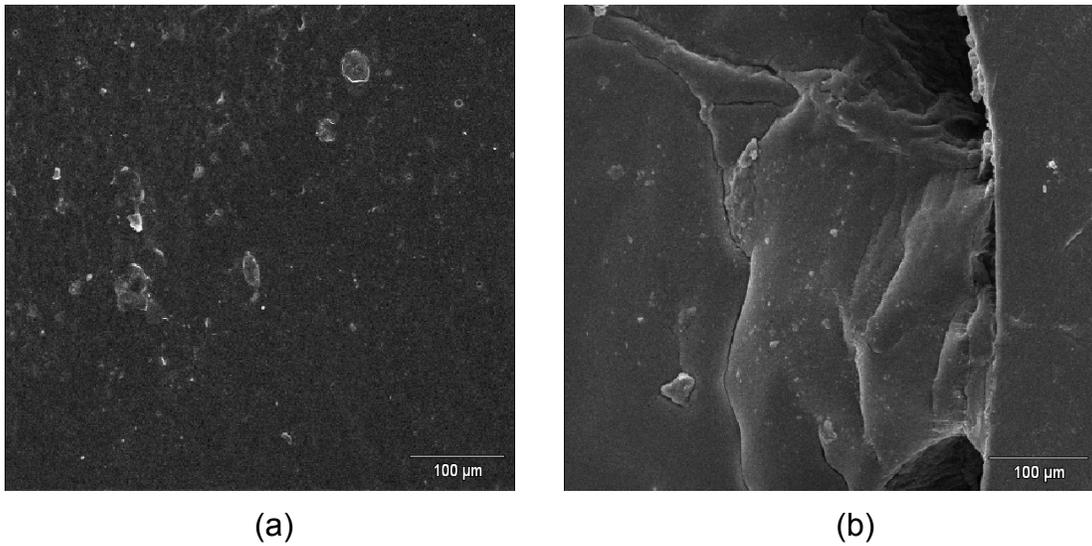


Figura 62. Micrografía mezcla PP/PHB (75/25) (a) antes y (b) después del compost.

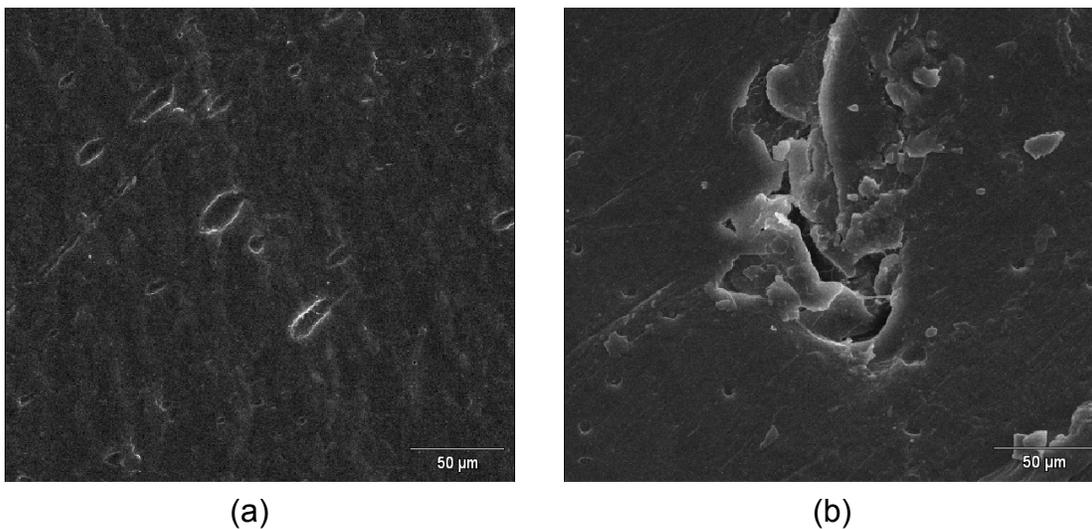


Figura 63. Micrografía mezcla PP/PHB/AC (72/22/6) (a) antes y (b) después del compost.

De la misma forma, para la mezclas PELBD/PHB (75/25) y PELBD/PHB/AC (72/22/6), se pudieron notar cambios significativos en la morfología de la superficie después de ser incubados durante los 30 días en el compost como se puede observar en las Figuras 64 y 65 respectivamente.

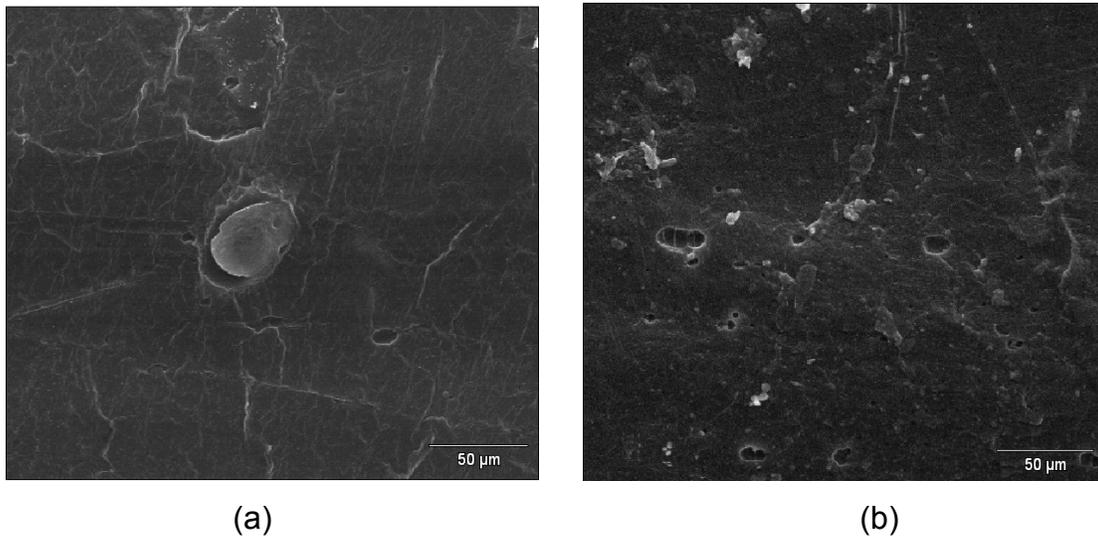


Figura 64. Micrografía mezclas PELBD/PHB (75/25) (a) antes y (b) después del compost.

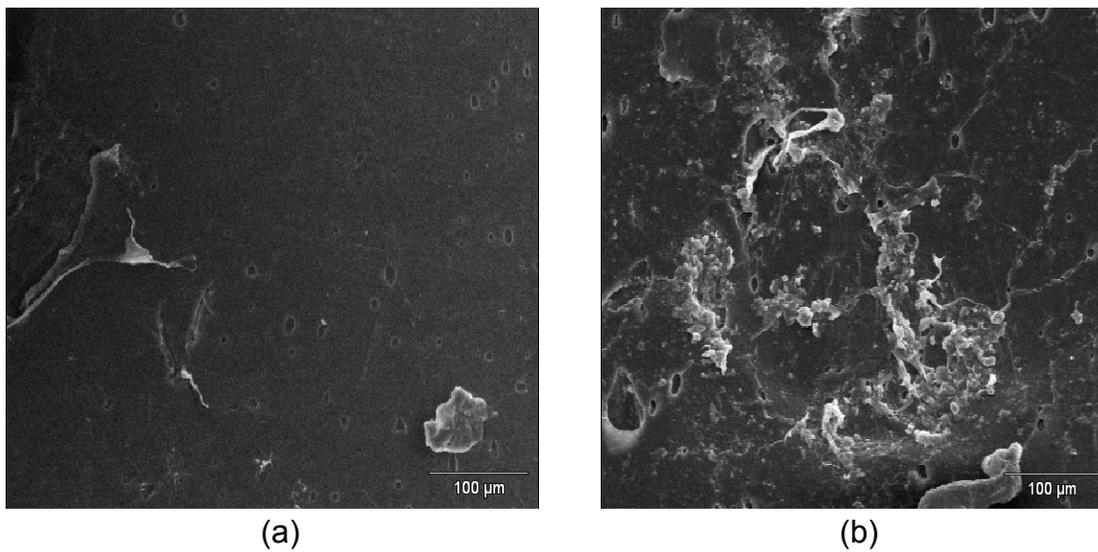


Figura 65. Micrografía mezcla PELBD/PHB/AC (72/22/6) (a) antes y (b) después del compost.

Vale destacar, que sólo en la mezcla PP/PHB/AC (72/22/6), las micrografías MEB revelaron una interacción entre la fase dispersa (PHB) y la matriz (PP) diferente al resto de las mezclas, después de haber estado 30 días en el compost. Tal como se puede apreciar en la Figura 66, desde el PHB surge una

especie de fibras hacia la matriz, las cuales pueden estar indicando alguno de los siguientes factores: (a) la efectividad del agente compatibilizante, (b) la posibilidad de crecimiento de microorganismos selectivos en la fase de PHB, o (c) simplemente el carácter fibrilar del biopolímero PHB.

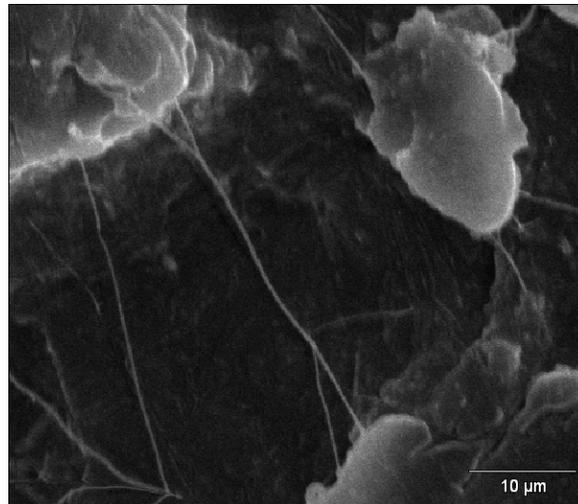


Figura 66. Interacción entre el PHB y el PP en la mezcla PP/PHB/AC (72/22/6).

CONCLUSIONES

Los grados de funcionalización obtenidos para los distintos polímeros PP y PELBD con AAm reflejaron que para el PP se presenta un mayor porcentaje de inserción que en el PELBD.

Tanto en las mezclas de PP/PHB como en las de PELBD/PHB los espectros FTIR arrojaron claramente desplazamientos de la banda correspondiente al grupo C=O evidenciando que ocurren interacciones de enlace tipo puente de hidrógeno favorecidos en la mezcla por el agente compatibilizante (PP-f-AAm o PELBD-f-AAm).

Se pudo determinar por microscopia electrónica de barrido que en las mezclas (PP/PHB/AC) (22/72/6) y (PELBD/PHB/AC) (22/72/6) hubo una mayor adhesión entre las fases en comparación con las mezclas sin el agente compatibilizante.

A partir de los 20 días de estar sometidas las probetas del biopolímeros PHB al compost se apreciaron diferencias en las propiedades térmicas. De la misma forma que la caracterización por espectroscopia infrarroja, la calorimetría diferencial de barrido corroboró que el PHB había sufrido una ligera degradación producto del medio y de los microorganismos que se encontraban en el cultivo, originando una variación en la cristalinidad global del PHB de 39,1 % a 50,0 %. Se propone que estos cambios ocurren en las zonas amorfas del polímero ya que son las primeras en ser afectadas por la degradación produciendo las variaciones en la entalpía de fusión.

En todas las mezclas PELBD/PHB (25/75), PELBD/PHB/AC (22/72/6) PP/PHB (25/75), PP/PHB/AC (22/72/6) se apreciaron dos picos en las propiedades térmicas, indicando el carácter bifásico de las mismas, con cristales de diferente

tamaño.

En las mezclas de PELBD/PHB (25/75), la fase dispersa del PELBD le confirió a la matriz de PHB un efecto nucleante que facilitó la formación de los cristales en la mezcla cuando ésta se enfrió desde el estado fundido.

Al pasar el tiempo de degradación en las mezclas de PELBD/PHB, la exoterma de cristalización del PHB se fue desplazando indicando que sus cristales se reordenaron como producto de la degradación.

En las mezclas de PP/PHB fue el agente compatibilizante quien generó un desplazamiento en la T_c , evidenciando la aparición de un efecto nucleante, que favoreció la cristalización desde el fundido del PP en las mezclas. Por el contrario, el PHB dificultó la cristalización desde el fundido del PP en la mezcla.

En las mezclas de PP/PHB/AC a medida que transcurrió el tiempo de degradación, no se detectaron cambios ni en la T_c ni en la ΔH_c ; mientras que en las mezclas sin AC la T_c del PHB se redujo, indicando que solamente en el PHB puede ocurrir un reordenamiento en las cadenas poliméricas por efecto del compost, pues el PP no varió nada con el tiempo de degradación.

BIBLIOGRAFÍA

Balsamo, V.; Mollega, I. y Müller, A. 2008. Biodegradación de mezclas de policaprolactona/almidón de yuca en tierra compostada. *XIII Congreso venezolano de microscopía y microanálisis*.

Brydson, J. 1977 *Materiales plásticos*. Editorial instituto de plásticos y cauchos. 3^{era} Edición. New York.

Figuera, W.; Rojas, B.; Prin, J.; Castillo, V. y Müller, A. 2007. Evaluación de las mezclas basadas en el polímero biodegradable polihidroxibutirato y polietileno funcionalizado con acrilamida y dietilmaleato. *Revista iberoamericana de polímeros*. 9(3).

González, N.; Lorenzo, R.; Figuera, W.; Bracro, N. y Rojas, B. 2008. Copolimerización de polipropileno isotático de dietiléster del ácido maleico mediante reacciones de funcionalización. *XII Coloquio venezolano de polímeros*., 9(3).

Kalil, S. 2007. *Seguimiento del proceso de humificación en compost inoculado*. Proyecto de grado. Facultad de ciencias, Pontificia universidad javeriana. Bogotá D.C.

Lenz, R. y Robert, H. 2005. Bacterial polyesters: biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. *Biomacromolecules*, 6: 1-7.

López, J. y Rojas, B. 2005. Uso de la acrilamida como monómero polar en la funcionalización del polietileno lineal de baja densidad. *VI Congreso venezolano de química*. 328-331.

Lorenzo, A. 2002 *Caracterización de una polimezcla biodegradable a base de Poli(ϵ -caprolactona) y almidón de maíz*. Trabajo de doctorado. Departamento de química, Universidad Simón Bolívar, Caracas.

Lorenzo, A.; Sabino, M. y Müller, A. 2003. Estudio de la biodegradación de una polimezcla de poli(ϵ -caprolactona) y almidón de maíz (PCL/Alm) y su compatibilización con almidón plastificado. *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*. 23(2):25-35.

Martinelli, M.; Froimowcz, P.; Calderón¹, M. y Strumia, M. 2003. Materiales poliméricos funcionalizados. *Revista iberoamericana de polímeros*, 4: 30-40.

Müller, A.; Albuerno, J.; Márquez, L.; Raquez, J.; Degée, Ph.; Dubois, Ph.; Hobbs, J.; Hamley I. 2005. "Self-nucleation and crystallization kinetics of double crystalline poly(p-dioxanone)-b-poly(-caprolactone) diblock copolymers". *Faraday Discussions*, 128: 231-252.

Nachtigall, S.; Baumhardt, R. y Mauler, R. 1999. A factorial desing applied to polypropylene funtionalization with maleic anhydride. *Polymer engineering and science*, 39(4): 360-637.

Nicholson, J. 2006. *The chemistry of polymer*. Cambridge. 3^{era} Edición.

Peacock, A. 2000. *Handbook of polyethylene*. United States of America, New York.

Povolo, F. y Élida, B. 2003. Flexión de compuestos de matriz polimérica biodegradable. *Jornadas SAM, Conamet, simposio materia*. 11-16.

Rojas, B.; Manosalva, J.; Liendo, G.; Nonato, R. y Rossell, C. 2000. Caracterización a partir de la microscopía óptica de luz polarizada, las propiedades térmicas y la espectroscopía del termoplástico biodegradable poli(hidroxibutirato). *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, 20: 47-53.

Rojas, B.; Méndez, B.; Manosalva, L.; López, J.; Ruíz, V. y Müller, A. 2002. Experimental analysis of the grafting products of diethyl maleate onto linear and branched polyethylenes. *Polymer.*, 43:2151-2159.

Rojas, B. y Sabino, M. 2005. Análisis comparativo de la cinética de cristalización en condiciones isoterma de polipropilenos de reología controlada y de reactor. *Revista iberoamericana de polímeros*. 6(1).

Rojas, B.; López, J.; Marcano, L.; Prim, J.; Arenas, F.; Silva, D. y Müller, A. 2005. Evidencias de compatibilización en mezclas de polietileno con pequeñas cantidades de polímero de cristal líquido (PE/LCP,95/5) a través del estudio de sus propiedades mecánicas y su morfología. *XI Coloquio venezolano de polímeros*.

Rojas, B.; López, J.; Prin, J.; Hernandez, G.; Reyes, Y.; Marcano, L.; Carrasquero, F.; Puig, C y Müller, A. 2005. Síntesis y caracterización de agentes compatibilizantes obtenidos a partir de polietilenos y diferentes monómeros polares. *Interciencia*, 30: 388-394.

Sabino, M.; Morales, D.; Ronca, G. y Feijoo, J. 2003. Estudio de la degradación hidrolítica de un copolímero biodegradable. *Acta científica venezolana*. 54:18-27.

Sabino, M.; Núñez, O. y Müller, A. 2000. Cristalización y morfología de un polímero biodegradable: poli(p-dioxanone). *Revista de la sociedad venezolana de química*. 23(3):13-22.

Sabino, M.; Nuñez, O. y Müller, A. 2002. Evidencias espectroscópicas de la degradación hidrolítica de la poli(p-dioxanona). *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales.*, 22:40-51.

Silverstein, R. y Webster P. 1962. *Spectrometric Identification of organic compounds*. Sexta Edición. New York.

Yazdani, M.; Calderon, K. y Quijada, R. 2000. Funcionalización de polipropileno en solución mediante injerto de monometilitaconato. *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 45: 270-282.

APÉNDICE

Masas de los polímeros después de 10 días en el compost.

	Inicial (mg)	10 Días (mg)
PP	8,2	7,8
PELBD	9,7	9,3
PHB	10,0	9,4
PP/PHB (75/25)	9,1	9,0
PP/PHB/AC (72/22/6)	8,2	8,0
PELBD/PHB (75/25)	9,4	9,3
PELBD/PHB/AC (72/22/6)	8,5	8,5
PP/PHB (25/75)	9,8	8,9
PP/PHB/AC (22/72/6)	8,7	8,7
PELBD/PHB (25/75)	9,3	9,0
PELBD/PHB/AC (22/72/6)	9,8	9,8

Masas de los polímeros después de 20 días en el compost.

	Inicial (mg)	20 Días (mg)
PP	8,1	8,1
PELBD	9,2	9,2
PHB	9,4	9,3
PP/PHB (75/25)	9,3	9,3
PP/PHB/AC (72/22/6)	8,1	8,1
PELBD/PHB (75/25)	9,6	9,4
PELBD/PHB/AC (72/22/6)	8,2	8,2
PP/PHB (25/75)	8,5	8,4
PP/PHB/AC (22/72/6)	10,0	9,7
PELBD/PHB (25/75)	8,3	8,3
PELBD/PHB/AC (22/72/6)	8,8	8,8

Masas de los polímeros después de 30 días en el compost.

	Inicial (mg)	30 Días (mg)
PP	9,8	9,7
PELBD	9,3	9,0
PHB	9,8	9,3
PP/PHB (75/25)	9,1	9,1
PP/PHB/AC (72/22/6)	8,0	8,0
PELBD/PHB (75/25)	9,2	8,9
PELBD/PHB/AC (72/22/6)	9,2	9,1
PP/PHB (25/75)	8,8	8,6
PP/PHB/AC (22/72/6)	9,9	9,9
PELBD/PHB (25/75)	9,5	9,5
PELBD/PHB/AC (22/72/6)	9,3	9,2

Cálculo del porcentaje de cristalinidad en las mezclas poliméricas.

Para la mezcla PP/PHB (25/75) que arrojó un $\Delta H_f = 13.8 \text{ J.g}^{-1}$ y tiene un ΔH_f° (100%) = 146 J.g^{-1} se tiene:

$$(1 - \lambda) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ \cdot W_c} \cdot 100$$

$$(1 - \lambda) = \frac{13.8(\text{J.g}^{-1})}{146(\text{J.g}^{-1}) \cdot 0.75} \cdot 100$$

$$(1 - \lambda) = 13 \%$$

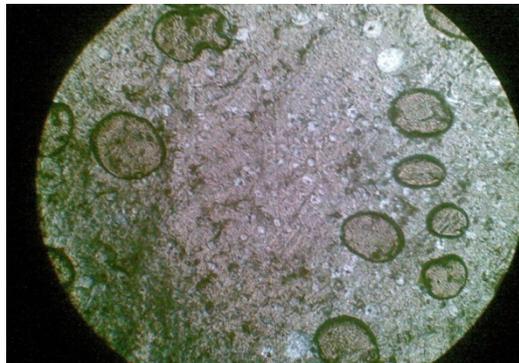
Fotografías MOLP de las mezclas PP/PHB (75/25) antes y después del compost.



PP/PHB (75/25) Antes del Compost



PP/PHB (75/25) 10 DÍAS COMPOST



PP/PHB (75/25) 20 DÍAS COMPOST

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	Estudio y caracterización del biopolímero Poli(3-hidroxi-butirato) mezclado con poliolefinas y evaluado en compost.
---------------	---

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
ALVELÁEZ S., ANÍBAL M.	CVLAC	15 972 080
	e-mail	moisesalvelaez@yahoo.com
	e-mail	moisesalvelaez@hotmail.com

Palabras o frases claves:

Poli(3-hidroxi-butirato), Biodegradación, Compost, Polipropileno, Polietileno lineal de baja densidad

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

Se investigaron las propiedades de las mezclas del biopolímero poli(3-hidroxi-butilato) PHB, con las poliolefinas nacionales, polipropileno (PP) y polietileno lineal de baja densidad (PELBD), mezclados en proporciones (poliolefina/PHB) (25/75); (75/25) y (poliolefina/PHB/AC) (22/72/6); (72/22/6). Se destaca, que de los grados de funcionalización obtenidos para las poliolefinas modificadas con acrilamida (AC), el PP presentó un mayor porcentaje de inserción (PP-f-AAm; 9,4% mol) que en el PELBD (PELBD-f-AAm; 1,5% mol). Las mezclas de PP/PHB y las de PELBD/PHB arrojaron por espectroscopía FTIR desplazamientos de la banda correspondiente al grupo C=O evidenciando interacciones de tipo puente de hidrógeno favorecidos en las mezclas por el AC. A partir de los 20 días de estar sometidas las probetas del biopolímeros PHB al compost, se apreciaron diferencias en las propiedades térmicas (la cristalinidad global del PHB bajo de 39,1% a 50,0%). En las mezclas de PELBD/PHB (25/75), la fase dispersa del PELBD le confirió a la matriz de PHB un efecto nucleante que facilitó la formación de los cristales en la mezcla cuando ésta se enfrió desde el estado fundido. Al pasar el tiempo en el compost, los cristales en las mezclas de PELBD/PHB se reordenaron como producto de la degradación. En las mezclas de PP/PHB fue el agente compatibilizante quien generó un efecto nucleante, que favoreció la cristalización desde el fundido del PP en las mezclas. Por el contrario, el PHB dificultó la cristalización desde el fundido del PP en la mezcla.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Dra. Rojas de G., Blanca	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input checked="" type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	6 525 681
	e-mail	Blanca_gascue@yahoo.com
Dr. Crescente, Oscar	ROL	CA <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	2 740 590
	e-mail	Ocrescent@yahoo.com
Dr. Cedeño, Asdrubal	ROL	CA <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	5 703 422
	e-mail	asjece@gmail.com

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2012	03	30
------	----	----

Lenguaje: SPA

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis-Alveláez Aníbal.Doc	Application/Word

Alcance:

Espacial: Venezuela (Opcional)

Temporal: (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Licenciatura en Química

Nivel Asociado con el Trabajo:

Licenciatura

Área de Estudio:

Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.



Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

JUAN A. BOLANOS CUNVELO
Secretario



C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/marija

Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II semestre 2009, según comunicación CU-034-2009): "Los trabajos de grados son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y solo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario, para su autorización".



Br. Aníbal Alveláez



Dra. Blanca Rojas de Gáscue