

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**COMPORTAMIENTO DE COMPUESTOS DE POLIOLEFINAS CON
ALMIDÓN DE YUCA BAJO LA ACCIÓN DE UN MEDIO
DEGRADATIVO**

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Liporaci Z, Luis J.
Para optar al título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2009

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

COMPORTAMIENTO DE COMPUESTOS DE POLIOLEFINAS CON ALMIDÓN DE YUCA BAJO LA ACCIÓN DE UN MEDIO DEGRADATIVO

Tutor académico: Prof. Carmen Albano y Prof Jeanette González

Tutor industrial: PhD. Leopoldo Naranjo.

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Liporaci Z, Luis J.
Para optar al título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2009

Liporaci Z. Luis J.

**COMPORTAMIENTO DE COMPUESTOS DE POLIOLEFINAS
CON ALMIDÓN DE YUCA BAJO LA ACCIÓN DE UN MEDIO
DEGRADATIVO**

Tutor académico: Prof. Carmen Albano y Prof. Jeanette González y Tutor industrial:
PhD. Leopoldo Naranjo. Tesis. Caracas, UCV, Facultad de Ingeniería. Escuela de
Ingeniería Química 2009. 86 pag.

Palabras Claves: Polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad,
almidón de yuca, biodegradación, *Penicillium aculeatum*.

Resumen:

Debido a la gran demanda de plástico que ha existido en los últimos años y a su gran acumulación en los depósitos de desechos sólidos, ha surgido la necesidad de crear polímeros biodegradables que cumplan con una vida útil, pero que no permanezcan tanto tiempo en el ambiente como ocurre con la mayoría de los polímeros inertes. En ese sentido, en el presente trabajo se evaluaron las formulaciones de polietileno de baja densidad (PEBD) y la mezcla de polietileno de baja densidad con polietileno lineal de baja densidad (PELBD) en proporción 80/20 con 10% en peso de almidón, sometidas a la acción degradativa del hongo *Penicillium aculeatum* durante 4 y 8 semanas, donde se midieron antes y después del ensayo de biodegradación las propiedades térmicas por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogavimetría (TGA), las propiedades mecánicas por medio del ensayo de tracción y la morfología por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB). Para llevar a cabo el ensayo de biodegradación era necesario someter a las probetas a radiación gamma para esterilizar el material, y reconocer el efecto real causado por la acción degradativa del hongo.

Los resultados obtenidos muestran ligeras desviaciones mecánicas en los polímeros cargados con almidón en comparación al polímero puro, debido a la incompatibilidad entre almidón y el polímero.

Las propiedades térmicas estudiadas permanecieron con un comportamiento similar y la morfología revela poca adhesión interfacial entre los materiales.

El efecto de la radiación gamma también fue estudiado, donde se evidencia una ligera tendencia a la pérdida de propiedades mecánicas, mientras que el ensayo de biodegradación acusa variaciones poco significativas en las propiedades evaluadas.

Caracas, Noviembre 2009

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Luis Liporaci, titulado:

“Comportamiento de compuestos de poliolefinas con almidón de yuca bajo la acción de un medio degradativo”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. Leonardo Oropeza
Jurado

Prof. Lucy Monsalve
Jurado

Prof. Carmen Albano
Tutor Académico

Prof. Jeanette González
Tutor Académico

PhD. Leopoldo Naranjo
Tutor Industrial

DEDICATORIA

A mi padre, Eduardo Liporaci que desde mis primeros pasos se ha mostrado como ejemplo de autoridad, constancia y dedicación, y con el pasar del tiempo aparece como uno de mis mejores consejeros.

A mi madre, Yrlene Zambrano quien me ha brindado fortaleza porque siempre ha tenido sus brazos abiertos para brindarme su apoyo incondicional y enseñarse como modelo de humildad y sencillez.

A mis hermanos, Carmen María y Eduardo Enrique porque siempre serán un motivo para salir adelante.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela por ser la institución que siguió mis pasos durante mi formación académica profesional, porque dentro de sus instalaciones me sentí como en casa y por albergar a personas tan apreciables como para hacerme sentir orgulloso de ser ucevista.

A las Profesoras Carmen Albano y Jeannette González por brindarme la oportunidad de compartir sus conocimientos y por su confianza en mí para llevar a cabo este trabajo de grado.

Al Phd. Leopoldo Naranjo por prestarse para el desarrollo de este trabajo, brindando su capacidad y experiencia científica.

A la Universidad Simón Bolívar, específicamente al Laboratorio E por brindarme la oportunidad de realizar mi trabajo de grado dentro de sus instalaciones.

Al Instituto de Estudios Avanzados (IDEA), específicamente al Laboratorio de Biotecnología por abrirme las puertas y permitirme el uso de sus instalaciones.

A la Dra. Beatriz Pernía por estar al pendiente y ayudarme incondicionalmente en el arduo procedimiento experimental.

Al Ing. Héctor Rojas porque prestó parte de su tiempo, conocimientos y ayuda en el desarrollo de mi trabajo de investigación.

Al profesor Diego Rojas por colaborar con ideas apropiadas para poder llevar a cabo el procedimiento experimental.

A mi madre Yrlene Zambrano, a mi padre Eduardo Liporaci, a mis hermanos Carmen María y Eduardo Enrique, a mi tía Nitzi Liporaci y a mi abuela Carmen Amelia de Liporaci que me llenan de ánimo y me dan fortaleza para continuar adelante. Sin ustedes no habría sido posible.

A mis seres queridos, que ya no están presente: mi tío Luis[†], mi abuela María[†] y mi tía Maritza[†] que son fuente de inspiración para completar mis metas.

A la Familia Sáez Sangronis, por hacerme sentir parte de la familia, por tenderme la mano durante mi desarrollo personal y profesional, por toda su colaboración y apoyo.

A mi entrañable amigo Fernando Uzcategui[†] que ya no está presente, por ayudarme durante mis estudios, porque siempre tuvo esa frase necesaria de apoyo en los momentos de flaqueo. Pocho, donde quieras que estés, mil gracias!!!

A mis amigos de infancia y juventud: Verónica Ponte, Carlos Rodríguez, José Alí Verenuela, Carlos Alejandro Vélez y Jacqueline Zambrano que siempre están presentes para darme ánimos y celebrar mis logros.

A mis compañeros de estudios, en especial a Nancy Moncada, Ángela Limpio y Gabriela Rondón quienes compartieron conmigo éxitos y fracasos durante mi carrera.

Y a todos los que de una u otra forma prestaron su colaboraron con este proyecto... Muchas Gracias!!!

ÍNDICE

CAPÍTULO I	
Introducción.	1
2. CAPÍTULO II: Objetivos	
2.1 Objetivo General.	3
2.2 Objetivos Específicos.	3
3. CAPÍTULO III: Antecedentes.	
4. CAPÍTULO IV: Revisión bibliográfica.	
4.1 Polietileno.	10
4.1.1 Polietileno de baja de densidad..	11
4.1.2 Polietileno lineal de baja densidad.	12
4.1.3 Polietileno de alta densidad.	12
4.2 Polimezclas	13
4.3 Cargas.	15
4.3.1 Almidón.	16
4.4 Efectos de la radiación gamma en PE.	19
4.5 Polímeros biodegradables.	21
4.6 Técnicas de caracterización.	22
4.6.1 Caracterización Mecánica.	23
4.6.1.1 Ensayos de Tracción.	24
4.6.2 Caracterización Térmica.	27
4.6.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	28
4.6.2.2 Termogravimetría (TGA).	30

4.6.3 Caracterización morfológica.	31
4.7 Hongos: <i>Penicillium aculeatum</i> (BM-83).	31
5. CAPÍTULO V: Metodología		
5.1 Materiales..	33
5.1.1 Polímeros.	33
5.1.2 Cargas.	33
5.2 Equipos.	34
5.3 Experimentación.	35
5.3.1 Preparación de la carga orgánica.	35
5.3.2 Preparación de las mezclas.	36
5.3.3 Moldeo de películas.	36
5.3.4 Irradiación de las muestras.	37
5.3.5 Ensayo de biodegradación.	38
5.4 Caracterización de las muestras.	38
5.4.1 Ensayos mecánicos.	39
5.4.1.1 Ensayo de tracción.	39
5.4.2. Ensayos Térmicos.	39
5.4.2.1 Calorimetría Diferencial de barrido (DSC).	39
5.4.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).	40
5.4.3 Morfología.	40
5.4.3.1 Microscopia electrónica de barrido.	40
6 CAPÍTULO VI: Resultados y Discusión.		
6.1. Efecto de la carga de almidón.	42
6.1.1. Ensayos mecánicos.	42

6.1.1.1. Esfuerzo y Deformación la fluencia.	43
6.1.1.2 Esfuerzo y Deformación a la ruptura.	45
6.1.1.3 Módulo de Young.	47
6.1.2 Ensayos Térmicos.	49
6.1.1.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	49
6.1.1.2.2 Termogravimetría (TGA).	52
6.1.3 Ensayos Morfológicos (MEB).	55
6.2 Efecto de la radiación gamma.	56
6.2.1 Ensayos Mecánicos.	56
6.2.2 Ensayos Térmicos.	59
6.2.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	59
6.2.2.2 Termogravimetría (TGA).	60
6.3 Efecto de la exposición al hongo <i>Penicillium aculeatum</i> (BM-83).	61
6.3.1 Ensayos Mecánicos.	62
6.3.2 Ensayos Térmicos.	64
6.3.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	64
6.3.2.2 Termogravimetría (TGA).	65
6.3.3 Ensayos Morfológicos.	66
7. CAPÍTULO VII: Conclusiones.	69
8. CAPÍTULO VIII: Recomendaciones.	71
Referencias.	73
Glosario.	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación gráfica de la ley aditiva de mezclas.	14
Figura 2. Estructura química de la amilosa (A) y la amilopectina (B).	16
Figura 3. Factores que afectan la degradación de polímeros.	21
Figura 4. Gráfico de esfuerzo – deformación con representación esquemática del efecto cuello en probetas de polietileno.	26
Figura. 5 Termograma característico de un ensayo de DSC realizado al PEBD.	28
Figura 6. Esfuerzo a la fluencia de cada formulación.	42
Figura 7. Deformación a la fluencia de cada formulación.	44
Figura 8. Esfuerzo a la ruptura de cada formulación.	45
Figura 9. Deformación a la fluencia de cada formulación.	46
Figura 10. Módulo de Young de cada formulación.	47
Figura 11. Termogramas de las temperaturas de cristalización de las muestras A, B, C, y D.	49
Figura 12. Termogramas de las temperaturas de fusión de las muestras A y B.	50
Figura 13. Termogramas de las temperaturas de fusión de las muestras C y D.	50
Figura 14. Termograma de ensayos de TGA en las muestras A y B.	51
Figura 15. Termograma de ensayos de TGA en las muestras C y D.	52
Figura 16. Micrografías de las muestras B (PEBD+ALM) (i) (ii) y D (PEBD/PELBD+ALM) (iii).	54
Figura 17. Micrografías de las muestras A, B, C, y D despues de 8 semanas de biodegradación.	67

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del almidón de maíz, yuca y papa.	17
Tabla 2. Especificaciones técnicas de las poliolefinas comerciales.	32
Tabla 3. Nomenclatura para las muestras obtenidas..	34
Tabla 4. Ciclo de Moldeo.	35
Tabla 5. Temperatura de inicio de descomposición de cada muestra y porcentaje de masa perdida según ensayos de TGA.	53
Tabla 6. Propiedades mecánicas de las muestras A, B, C, D irradiadas y no irradiadas.	56
Tabla 7. Temperaturas y cambios de entalpías de cristalización y fusión de las muestras irradiadas y no irradiadas.	58
Tabla 8. Datos obtenidos de ensayos de TGA de las muestras irradiadas y no irradiadas.	60
Tabla 9. Propiedades mecánicas de las muestras después del ensayo de biodegradación.	61
Tabla 10. Propiedades Térmicas de las muestras control y de las muestras con hongo después de 4 y 8 semanas de biodegradación..	63
Tabla 11. Temperatura de inicio de descomposición, porcentajes de pérdida de masa y energía de activación de las 4 formulaciones a 4 y 8 semanas de biodegradación	64

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La industria del plástico, es relativamente joven comparada con otras industrias de materiales, pues los polímeros, se comenzaron a desarrollar hace aproximadamente un siglo, de los cuales prácticamente los primeros 50 años fueron de investigación, los 30 años siguiente se comercializaron, y ahora, los últimos 20 años, lo que se ha buscado es la optimización de estos versátiles materiales.

A diferencia de los materiales de origen natural como la madera y la piel de animales, que han sido utilizados desde el origen de la humanidad; el vidrio, el carbón y el metal que registran su uso en las primeras civilizaciones; el plástico, es el primer material sintético, creado por el hombre. Desde entonces, el uso del plástico se ha masificado. De hecho en las últimas décadas, las materias primas más utilizadas han sido las poliolefinas, principalmente el polietileno (PE) debido a su amplia gama de aplicaciones, de modo que la industria de empaques ha tenido un crecimiento acelerado como consecuencia de las propiedades que presentan estos materiales (R. Gautam, 2006). El polietileno se caracteriza por ser un material de bajo costo y de buena calidad estética por lo que su uso ha causado un auge significativo en la industria, no solo en el área de empaques, sino también en el área de salud, automovilística, construcción, agricultura y otras.

Sin embargo, de la producción total mundial de plástico, el 41% es usado en el área de empaques, del cual el 47% está destinado a empaques de alimentos (R. Gautam, 2006), que por lo general están fabricados de polietileno (PE), polipropileno (PP) o poliestireno (PS). Esto ha generado un aumento considerable de los plásticos en los rellenos sanitarios, debido a que la vida del empaque es mucho más duradera que la del producto. Por tal motivo es que se está trabajando arduamente en la búsqueda de un material que no contamine el ambiente, y que tampoco que permanezca en él por largo tiempo.

De allí nace la idea de generar plásticos biodegradables capaces de suplir las aplicaciones de los plásticos sintéticos no biodegradables, como por ejemplo el polietileno.

Se cree que una forma práctica y económica de generar este tipo de plásticos, es con la adición de materiales orgánicos tales como el almidón que es totalmente biodegradable y atractivo para el crecimiento de microorganismos, además es económico y se encuentra en el país, en grandes cantidades.

La iniciativa de mezclar polietileno con almidón para obtener un plástico con propiedades biodegradables ha generado entusiasmo en los investigadores para disminuir los niveles de contaminación, por tal motivo el objetivo del presente trabajo, es obtener un plástico con propiedades comparables a los polímeros sintéticos puros, pero con la posibilidad de presentar un carácter biodegradable.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

2.1 Objetivo General:

Estudiar las propiedades mecánicas, térmicas y la morfología del Polietileno de Baja Densidad (PEBD), de la mezcla de Polietileno de Baja Densidad (PEBD) con Polietileno Lineal de Baja Densidad (PELBD) en proporciones de: 80/20 en peso; y ambas con almidón natural de yuca en proporciones de poliolefina / almidón: 90/10 en peso, después de estar sometidas a un proceso de degradación por *Penicillium aculeatum* (BM83)

2.2 Objetivos específicos:

2.2.1 Evaluar las propiedades mecánicas, térmicas y la morfología de las muestras de estudio para determinar el efecto de la carga de almidón natural antes del proceso degradativo.

2.2.2 Evaluar el efecto de la radiación gamma de baja intensidad sobre las muestras de estudio mediante la determinación de variaciones en las propiedades mecánicas y térmicas.

2.2.3 Estudiar el efecto de la acción degradativa del hongo BM-83 en las muestras de estudio mediante el análisis de propiedades mecánicas, térmicas y la morfología después de haber sido sometidas durante 4 y 8 semanas al ataque microbiano.

2.2.4 Analizar el nivel de degradación al comparar las mezclas degradadas con respecto a las no degradadas.

CAPÍTULO III

ANTECEDENTES

En la década de los años 30, químicos ingleses descubrieron que el gas etileno polimerizaba bajo la acción del calor y la presión, formando un termoplástico al que nombraron polietileno (PE). Sin embargo, después de haber optimizado la producción, aumentar la variedad de plásticos, y masificar su consumo, el mismo hombre, creador del plástico, ahora está en busca de mecanismos que disminuyan el volumen de estos materiales en los depósitos de desechos sólidos, que desde los años 70 se ha convertido en un gran problema ambiental.

En la búsqueda de solucionar este problema de contaminación, se han encontrado dos posibles estrategias que sugieren ser la solución: la primera es separar los desechos para luego reciclar, y la segunda es la utilización de materiales biodegradables. Sucede que las propiedades de los polímeros que hoy se consideran biodegradables no son las óptimas para ocupar los puestos de los otros plásticos que son considerados inertes. Sin embargo, los investigadores comenzaron la búsqueda de plásticos biodegradables, con la incorporación de aditivos orgánicos tales como el almidón. Por ejemplo Dossman y Steel en 1961 estudiaron el comportamiento del almidón como relleno en espumas de poliuretano (M. Amin, 2000).

Connolly en 1972 encontró que algunos insectos son capaces de atacar el polietileno de baja densidad lo que lo consideran como una biodeterioración (M. Amin, 2000).

Potts y colaboradores en 1973 investigaron la relación entre el peso molecular de diferentes alquenos como el polietileno y observaron el crecimiento de hongos (M. Amin, 2000).

Griffin en 1977 desarrolló formulaciones basadas en almidón granular con un contenido típico entre 6 y 12% en peso de almidón. El primer producto en el mercado fueron bolsas para las compra hechas de polietileno con aproximadamente 7% en peso de almidón incorporado (M. Amin, 2000).

Otey y Westhoff en 1980 obtuvieron películas por medio de la extrusión del copolímero ácido acrílico – etileno (EAA) con almidón, en el rango de 10 a 60% en peso. Alcanzando mezclar hasta 50% de almidón plastificado sin que variara la apariencia del polietileno. (F. Otey, 1980).

En 1988, Swanson y colaboradores, realizaron estudios con películas de PEBD y EAA cargadas con hidroxipropil o derivados acetilados de almidón, encontrando que las mismas tienen mayor elongación y suelen aumentar el esfuerzo tensil aún más que aquellas que contenían almidón nativo puro (J. Gonzalez, 2009).

En 1991, Evangelista fue capaz de cargar hasta 25% del almidón de maíz que había sido modificado con octenil succinato en polietileno lineal de baja densidad. Estas mezclas mostraron mejores propiedades mecánicas que las mezclas donde el almidón no fue modificado debido a que el almidón modificado reduce la naturaleza hidrofílica del almidón natural (J. Gonzalez, 2009).

En 1992, Wool y colaboradores aplicaron un estudio de degradación. Utilizaron PEBD, almidón de maíz y el copolímero ácido acrílico – etileno (EAA) en un rango de 0 a 10% en peso junto con hidróxido de sodio para neutralizar el ácido del copolímero. Si el EAA no era utilizado entonces utilizaban glicerol para mejorar las características de mezclado por extrusión. El almidón sin tratar se añadía después de mezclar el polietileno con el EAA, logrando obtener propiedades similares en el polietileno virgen en comparación al polietileno cargado con almidón. (C.Wool, 1992).

En 1994, Willett evaluó las propiedades mecánicas de la mezcla de PEBD y almidón variando la concentración del almidón en la mezcla entre 10% y 40 % en peso. Además utilizó el copolímero ácido acrílico – etileno (EAA) como compatibilizante. También estudió la influencia del tamaño del grano y la presencia del compatibilizante EAA. Encontraron que la elongación y el esfuerzo tensil decrecen con el incremento de la concentración de almidón presente en la mezcla. La adición de 5% en peso de EAA no afecta la elongación y el esfuerzo tensil. (M. Amin, 2000).

Pierre y Favis en 1997 estudiaron las propiedades mecánicas del polietileno de baja densidad mezclado con almidón modificado y las del polietileno lineal de baja densidad mezclado con almidón modificado. Observaron que estos compuestos tenían mejor procesabilidad y propiedades mecánicas que las de almidón sin tratar (St-Pierre, 1997).

En 1997 Bikiaris y colaboradores evaluaron el efecto del copolímero ácido acrílico – etileno (EAA) y del almidón plastificado en la degradación del polietileno de baja densidad. El almidón fue plastificado con 35% en peso de glicerol. Estudiaron tres mezclas PEBD/ almidón a diferentes concentraciones de almidón (5, 10 y 20% en peso). Encontraron que la presencia del EAA en las mezclas de almidón plastificado/polietileno de baja densidad es favorable no sólo porque actúa como compatibilizante sino porque acelera la termooxidación del polietileno de baja densidad. (D. Bikiaris, 1999).

Zuchowska, estudió la estructura física después de envejecimiento de las mezclas de PP con 40-50% de almidón plastificado con glicerol. Asimismo, se analizó el efecto que tiene el contenido de almidón y el contenido de glicerol, sobre las propiedades mecánicas, encontrando que el aumento en contenido de almidón termoplastificado desmejora las propiedades mecánicas de las mezclas (J. Gonzalez, 2009).

En el 2000, T. Volke, G. Saucedo, M Gutiérrez, A. Manzur y E. Favela realizaron estudios de la degradación de polietileno de baja densidad termo-oxidado (TO-PEBD). La termo – oxidación del plástico consistió en someterlo a 80°C durante 15 días. Los investigadores utilizaron el TO-PEBD e incubaron *Aspergillus niger* y *Penicillium pinophilum* con y sin etanol durante 31 meses. El etanol funcionaría como co-sustrato y fuente de carbono. Adicionalmente analizaron el material por medio de DSC y FTIR, los cuales revelaron cambios significativos en la morfología y estructura del material.

La experiencia del estudio sugiere que el etanol favorece la biodegradación del TO-PEBD debido a que en las muestras con etanol se observaba una oxidación 2,5 veces más alta que las muestras control. Por otro lado la mineralización con el *Aspergillus niger* fue de 0,50% y 0,57% con y sin etanol respectivamente. Mientras que el *Penicillium pinophilum* mostró niveles de 0,64% y 0,37% con y sin etanol, respectivamente (T. Volke, 2002).

Matzinos y colaboradores en el año 2001, estudiaron y caracterizaron mezclas de polietileno de baja densidad con almidón de maíz variando la concentración de almidón y utilizaron polietileno funcionalizado con anhídrido maleico (PE- f –MA) como compatibilizante. El efecto del almidón fue evaluado a través de las propiedades mecánicas y microscopia electrónica de barrido (MEB) (J. Gonzalez, 2009).

Por otra parte, Suárez y colaboradores en el 2001 estudiaron las propiedades térmicas de mezclas de polietilenos reciclados (PEBD/PEAD en proporción 75/25), irradiadas a una velocidad de 2,5 kGy/h, con dosis de exposición de 100, 250, 500, 1000, 1500 y 2000 kGy. Las mezclas fueron preparadas por extrusión a 130-160 °C y enfriada inmediatamente. Se observaron variaciones en la temperatura de los picos de fusión, modificándose adicionalmente la posición y la forma de los mismos. Esto fue debido al entrecruzamiento, combinado con escisión y oxidación de cadenas, reacciones promovidas por la irradiación gamma (J.C. Suarez, 2002).

Hwan-Man Park, Sang-Rock Lee y colaboradores en 2002 prepararon mezclas de almidón con diferentes termoplásticos y encontraron que con el incremento del contenido de almidón, el módulo y la fuerza tensil disminuían, en el polietileno y en el poliéster alifático. Además observaron que la degradación de los polímeros mezclados con almidón tenía una tasa apreciable en comparación con los polímeros puros (P. Hwan-Man, 2002).

En 2003, Wang y colaboradores estudiaron el efecto del glicerol y del PE-f-MA en la morfología, las propiedades térmicas y en las propiedades mecánicas de la mezcla polietileno de baja densidad/almidón de arroz. Encontraron que la distribución del almidón de arroz en la matriz de PEBD era más homogénea después de la adición del glicerol (Wang, 2004)

En 2004, Pedroso A.G. y Rosa D.S fabricaron películas de polietileno de baja densidad reciclado con 30, 40 y 50% en peso de almidón de maíz para compararlo con muestras de polietileno virgen, encontrando que la elongación a la ruptura disminuye considerablemente con el aumento del contenido del almidón (A.G. Pedroso, 2005).

En 2004, los investigadores D. Hadad, S. Geresh y A. Sivan realizaron estudios acerca de la biodegradación del polietileno de baja densidad, para ello utilizaron la bacteria *Brevibacillus borstelensis* y le colocaron el polietileno de baja densidad en presencia de manitol como única fuente de carbono, durante 30 días a 50°C. El estudio demostró que el polietileno podía ser biodegradado debido a que los análisis de FTIR revelaron una disminución de grupos carbonilo después del tratamiento con la bacteria (D. Hadad, 2005).

Nakamura E.M y colaboradores en 2005 investigaron el efecto de diferentes tipos de almidones: nativo, adipato, acetilado y de yuca en polietilenos de baja densidad. Para garantizar la homogeneidad en las mezclas utilizaron un mezclador de alto cizallamiento. Y a través de una microscopia electrónica de barrido encontraron que el material es degradable en lodos activados (E.M. Nakamura, 2005).

En el 2005, A. Sivan, M. Szanto y V. Pavlov estudiaron durante 8 semanas el comportamiento del *Rhodococcus ruber* como microorganismo capaz de degradar películas de polietileno. Los investigadores encontraron una pérdida de 7,5% comparado con el peso inicial, la cual obedecía a una correlación lineal de 0,86% de pérdida de peso por semana ($r^2=0.98$). Los signos de degradación comenzaron a observarse después del día 16 (A. Sivan, 2006).

En el 2007, C. Méndez, G. Vergaray, V. Bejar y K. Cárdenas analizaron muestras de polietileno obtenidas de un relleno sanitario e inocularon diferentes tipos de hongos, a diferentes temperaturas y a diferentes pH para determinar las condiciones que generaban mayor actividad. Se utilizaron temperaturas entre 20 y 30°C, 20 cepas diferentes y variaciones en el pH entre 4,5 y 8,0. Obteniéndose como resultado que a 20°C y con un pH de 6,5 el polietileno muestra las condiciones óptimas para ser biodegradado por *Aspergillus flavus* o por *Penicillium implicatum* (J.A. Ratto, 1990)

Es evidente que los investigadores están interesados en encontrar las condiciones y medios específicos para degradar el plástico, que se ha convertido en un problema de contaminación en los rellenos sanitarios. Además, se ha recurrido al uso de microorganismos, lo cual es un aspecto importante en el presente trabajo, debido a que se utiliza el mismo enfoque que los últimos dos estudios: inoculación de hongos utilizando como fuente de carbono al plástico.

CAPÍTULO IV

MARCO TEÓRICO

4.1 Polietileno (PE)

Las poliolefinas tales como el polietileno de alta densidad (PEAD), el polietileno de baja de densidad (PEBD), el polietileno lineal de baja densidad (PELBD) y el polipropileno (PP) constituyen la mayor parte de termoplásticos (que puede ser calentado y moldeado varias veces, y el único efecto que se produce es una reducción de sus propiedades) que suelen ser utilizados como materiales para empaques. Estos materiales poliméricos son generalmente inertes y además gozan de un balance óptimo en sus propiedades físicas que combinado al bajo costo y a su fácil producción los convierten en materiales deseados para una amplia variedad usos.

El polietileno particularmente tuvo su primera aparición en 1939 y desde entonces se ha considerado como un material versátil por sus excelentes propiedades físicas, entre ellas: la alta flexibilidad incluso por debajo de los -73°C . Su resistencia eléctrica también es una propiedad destacada en el polietileno. Entre sus propiedades químicas resaltan su resistencia a la corrosión y a agentes químicos (J.F. Mano, 2003). Asimismo la alta resistencia a la degradación se debe principalmente a:

- (a) Presencia de enlaces covalentes carbono – carbono (C – C), carbono – hidrogeno (C – H)
- (b) Por su alto peso molecular, lo que imposibilita a los microorganismos a penetrar en la matriz.

Muchas de las propiedades físicas del PE pueden predecirse con una aproximación de su densidad, ya que los factores que gobiernan la densidad de la sustancia son los que influyen en su grado de cristalinidad, como por ejemplo su peso molecular, su contenido de ramificaciones y sus condiciones de preparación.

De acuerdo con la estructura del PE y las ramificaciones se puede clasificar en:

- (a) Polietileno de baja densidad (PEBD)
- (b) Polietileno lineal de baja densidad (PELBD)
- (c) Polietileno de Alta densidad (PEAD)

4.1.1 Polietileno de baja densidad (PEBD)

El polietileno de baja densidad es un polímero termoplástico conformado por unidades repetitivas de etileno. Esta poliolefina posee cadenas asociadas por medio de débiles fuerzas de Van der Waals. La estructura altamente ramificada logra disminuir la densidad y generar un alto peso molecular.

El Polietileno de baja densidad es un polímero que se caracteriza por:

- (a) Buena resistencia térmica y química.
- (b) Buena resistencia al impacto.
- (c) Es traslúcido.
- (d) Muy buena procesabilidad, es decir, se puede procesar por los métodos como inyección y extrusión.
- (e) Es más flexible que el polietileno de alta densidad.

El PEBD se produce a altas presiones (82-276 MPa) y a altas temperaturas (405-605 K) con un iniciador de radicales libres (como peróxidos y oxígeno) que inducen el aumento de las reacciones de transferencia de cadena, bien sea cadenas cortas (SCB) o cadenas largas (LCB) incluso del mismo tamaño que la cadena principal (Oxford University, 1999).

Estos polietilenos tienen densidades entre 0,91–0,93 g/cm³, grados de cristalinidad entre 50-70 % y temperaturas de fusión entre 100 y 110°C. Entre las principales aplicaciones se encuentran las películas tubulares para generar bolsas, producción de envases, tapas, juguetes y cubos, además de ser muy utilizado en los revestimientos de cables y como material de embalaje (Oxford University, 1999).

4.1.2 Polietileno lineal de baja densidad (PELBD)

El polietileno lineal de baja densidad (PELBD) es un copolímero de etileno con α -olefinas. Los comonomeros mas frecuentemente utilizados son buteno, hexeno u octeno. El PELBD es preparado convencionalmente por el sistema catalítico Ziegler – Natta, el cual presenta por lo general una alta heterogeneidad en la distribución comonomérica intermolecular a lo largo de la cadena del polímero (Oxford University, 1999).

El polietileno lineal de baja densidad es un polímero que se caracteriza por:

- (a) Bajo costo.
- (b) Alta resistencia al impacto.
- (c) Resistencia química a ácidos y solventes acuosos.
- (d) Muy buena propiedades dieléctricas
- (e) Tiene pobre claridad óptica comparado con el PEBD.

Debido a que las ramificaciones son de tamaño uniforme, éstas le imparten una mayor regularidad estructural, y por lo tanto, el PELBD posee una mayor cristalinidad (70-90 %) y mayores temperaturas de fusión (110-125 °C) que el polietileno de baja densidad (PEBD). Entre las principales aplicaciones de esta poliolefina están las películas tubulares (bolsas), el revestimiento de cables, la construcción de tuberías y envases para impactos a bajas temperaturas (Oxford University, 1999).

4.1.3 Polietileno de alta densidad (PEAD)

El polietileno de alta densidad (PEAD) es un polímero que, al igual que el PEBD tiene una estructura que está conformada por unidades de etileno. La cadena principal está muy poco ramificada, lo que genera una estructura compacta con una alta densidad, una resistencia química mayor que la del PEBD y un incremento en el porcentaje de cristalinidad del polímero.

Las características más importantes que definen PEAD son:

- (a) Resistente a las bajas temperaturas
- (b) Alta resistencia a la tensión, compresión y tracción en comparación al PEBD
- (c) Altísima resistencia química
- (d) Impermeable
- (e) Polietileno de mayor grado de cristalinidad.

El PEAD se produce industrialmente a presiones por debajo de 14 MPa, en muchos casos, hasta por debajo de 7 MPa. Su densidad se encuentra entre 0,94 - 0,97 g/cm³. Se emplea en la construcción y también para fabricar prótesis, envases, bombonas para gases, botellas y recipientes para combustible, aceites, medicamentos y productos de belleza y limpieza (Oxford University, 1999).

4.2 Polimezclas

En las últimas décadas, la investigación se ha avocado a la búsqueda de nuevos materiales mediante la combinación de otros, y en este sentido las mezclas basadas en matrices poliméricas han sido objeto de considerable interés. Los nuevos sistemas poliméricos o polimezclas han sido desarrollados con la finalidad de mejorar el comportamiento mecánico y la tenacidad del componente mayoritario.

La morfología de las polimezclas se ve influenciada por diversos factores, entre ellos destacan la relación de viscosidades entre los componentes de la mezcla, su composición, las condiciones de procesamiento y la adhesión interfacial producto de la afinidad y compatibilidad entre las fases. Este último factor viene determinado por las características de los componentes y su afinidad polar; cuanto mayor es ésta, mejor es la interacción interfacial y por tanto, los tamaños de partícula disminuyen y se estrecha su distribución, lo cual a su vez se traduce en mejores propiedades mecánicas.

Desde un punto de vista termodinámico, pueden distinguirse varios tipos de polimezclas: miscibles, inmiscibles y parcialmente miscibles. Se consideran miscibles aquellas que presentan propiedades propias de sistemas monofásicos mientras que aquellas parcialmente miscibles exhiben rangos de carácter monofásico en función de la composición de mezcla y temperatura.

Una condición necesaria para que exista miscibilidad es que para una temperatura y una presión determinada se cumpla que:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial X_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (1)$$

En la ecuación (1) X_i es la fracción molar del componente i . Esto indica que existe una dependencia con la composición de la mezcla, en ese sentido, termodinámicamente se ha estructurado un gráfico (Figura 1) mediante el uso de la Ley aditiva de mezclas (LAM) la cual puede llegar observar desviaciones positivas, negativas o un comportamiento mixto de la propiedad evaluada, aunque por lo general, las propiedades de una mezcla polimérica dependen fundamentalmente de las propiedades del polímero matriz.

En líneas generales, para mezclas parcialmente miscibles, el nivel de miscibilidad tiene un importante efecto en el comportamiento final del polímero. Se plantea que si no existe interacción, la capacidad del sistema se reduce, es decir, existe una disminución en sus propiedades finales, reflejándose como una desviación negativa de la LAM, incluso pudiendo exhibir una resistencia mecánica inferior respecto a los componentes puros, pero si la interacción es óptima, sus propiedades se verán reforzadas generando una desviación positiva de la LAM.

Es importante destacar que la finalidad primordial que se persigue al mezclar dos polímeros estructuralmente diferentes es, por un lado, mejorar algunas de las propiedades individuales como: dureza, tenacidad, resistencia, entre otras; y por otro lado, disminuir los costos de procesamiento.

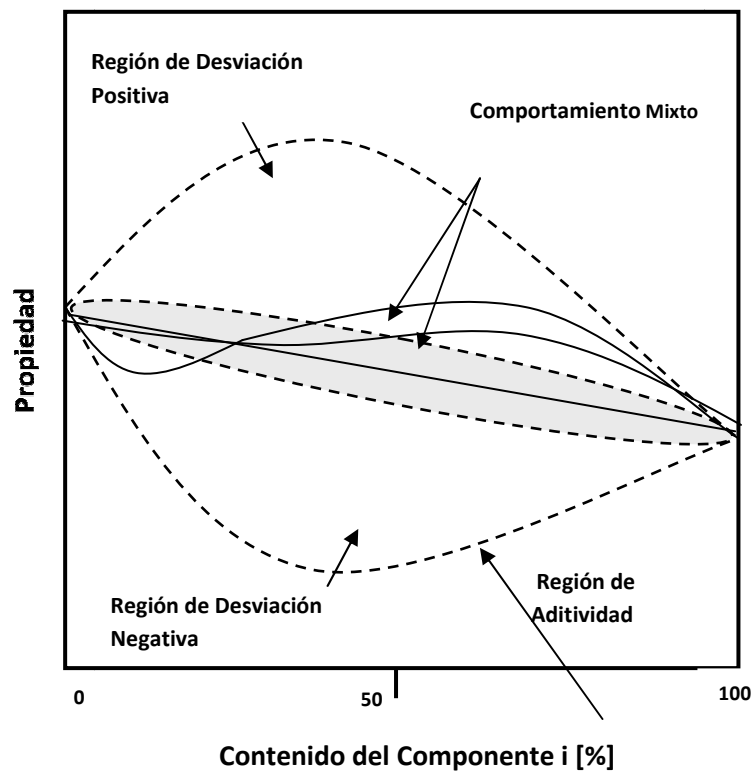


Fig. 1: Representación gráfica de la Ley aditiva de mezclas (Balsamo, 1993).

4.3 Cargas

Una carga se define como todo aquel material sólido que al ser agregado al polímero aumenta su volumen y modifica sus propiedades. Las cargas se utilizan en los polímeros por varias razones: la más importante es la reducción de costos, además de mejorar la calidad óptica, las propiedades térmicas, eléctricas, y mecánicas, tales como la dureza, tenacidad y rigidez.

Existe una variedad de materiales que funcionan como cargas, pero dependiendo de la aplicación que tenga el material al que se le añaden éstas, se decide qué tipo de carga es la adecuada para determinado polímero. Por ejemplo, para proporcionar una mejor estabilidad eléctrica en los cables con revestimiento de polietileno, se utiliza meta-caolinita. El carbón de grafito también tiene su gran importancia en la industria del caucho y las arcillas en la industria de los nanocompuestos (Rothon, 2002).

La mayoría de los materiales utilizados como cargas son del tipo inorgánico y polar, las cuales no tienen mucha compatibilidad con los polímeros no polares. Debido a esto, en los últimos años ha habido un incremento en la utilización de compuestos orgánicos como materiales de carga, a pesar de su carácter hidrofílico, que se opone a las características hidrofóbicas de los polímeros.

Por otra parte, los problemas de desechos plásticos en estado sólido, así como la escalada en precios y la venidera escasez del petróleo, fuente de resinas poliméricas tradicionales, hace necesario la búsqueda de nuevas alternativas poliméricas de origen biológico. El almidón de diversas fuentes agrícolas procesado como polímero termoplástico puede llegar a ser una forma parcial de solucionar dichos inconvenientes utilizándolo como carga o relleno en los polímeros.

El almidón es un material orgánico que por su bajo costo y su gran disponibilidad, ha llamado la atención para ser utilizado como material de carga y asimismo, fabricar un polímero degradable debido a su alta biodegradabilidad. Sin embargo, existen inconvenientes que deben ser tomados en cuenta en el caso del polietileno ya que el problema radica en la pérdida significativa de las propiedades mecánicas de los compuestos de este con almidón debido a sus diferencias de polaridad.

4.3.1 Almidón

El almidón es un polisacárido cuya principal reserva se encuentra en el reino vegetal, almacenado en diferentes fuentes tales como en cereales: maíz, arroz y trigo, y en plantas de raíces como: papa, yuca y ocumo. El almidón se diferencia de todos los demás carbohidratos en que, se presenta en la naturaleza como partículas complejas.

Los dos principales componentes del almidón son dos polisacáridos similares: la amilosa y la amilopectina (representados químicamente en la figura 2, las cuales están compuestas por unidades de glucosa unidas por puentes glucosídicos.) (M. Amin, 2000).

Los animales, plantas y microorganismos utilizan el almidón disponible como fuente de energía. Los microorganismos producen enzimas capaces de hidrolizar el almidón, como por ejemplo, la amilasa.

Los almidones más comunes están constituidos por aproximadamente 75 - 80% de amilopectina y entre 20 - 25% de amilosa. La amilosa tiene un peso molecular aproximado a 10^5 - 10^6 g/mol. y es principalmente lineal, mientras que la amilopectina contiene ramificaciones (French, 1984):

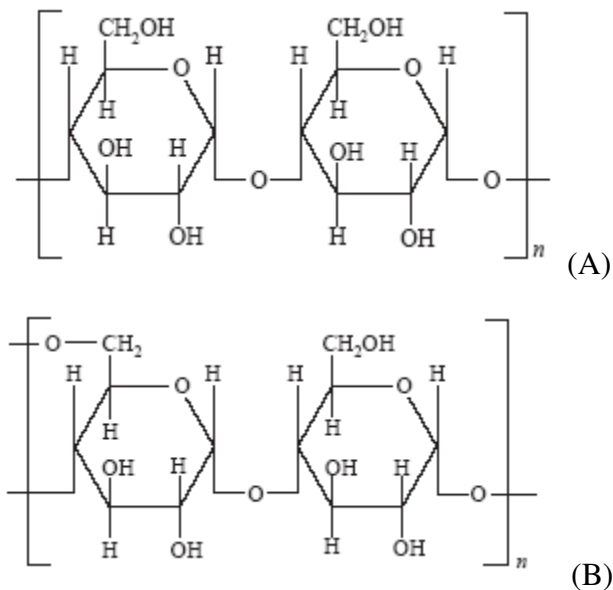


Fig. 2: Estructura química de la amilosa (A) y de la amilopectina (B) (Oxford University, 1999).

En la figura 2 se puede apreciar que la amilopectina tiene mayor número de enlaces para polimerizarse, por lo que su grado de polimerización es mucho mayor que el de la amilosa. Este es el motivo de porque la amilopectina logra alcanzar pesos moleculares tan elevados como 10^7 - 10^8 g/mol.

El almidón nativo de yuca es de color blanco, con partes cristalinas y otras no cristalinas (la cristalinidad se debe al arreglo ordenado que ocurre en la amilopectina). Es relativamente poco sólido al tacto, sin olor e insoluble en agua fría y en alcohol, pero en agua hirviendo provoca una suspensión coloidal que al enfriarse se vuelve

gelatinosa. Los gránulos de almidón de las plantas presentan tamaño, forma y características específicas del tipo de planta en que se ha formado el almidón. En la tabla 1 se muestran las diferencias entre el almidón proveniente del maíz, de la yuca y de la papa:

Tabla 1: Propiedades del almidón de maíz, yuca y papa.

Descripción	Maíz	Yuca	Papa
Forma del Granulo	Poliédrica irregular	Elíptica y/o Esférica	Elíptica
Tamaño promedio del granulo (teórica)	12.2 μm	15 μm	15-60 μm
Tamaño promedio del granulo (exp.)	12,96 \pm 5.61 μm	10,38 \pm 5,74 μm	15,22 \pm 10,61 μm
Tamaño menor / Tamaño mayor	1,5 μm 24 μm	2 μm 30 μm	2, μm 65 μm
Crecimiento del granulo	Equiradial	Equiradial	Equiradial
Porcentaje de amilosa/amilopectina	26% Amilosa 74% Amilopectina	17% Amilosa 83% Amilopectina	24% Amilosa 76% Amilopectina
Temp. Gelatinización	62 - 74°C	52 - 64°C	60 - 66°C

(J.A. Medina, 2007) (A. Alvis, 2008)

Para el almidón de maíz la forma perimetral de los gránulos difiere: polígonos irregulares para los gránulos grandes y circulares para gránulos pequeños.

En el almidón de yuca se tienen formas elípticas y/o circulares truncadas más regulares, similares para todo su espectro de dimensiones; en la papa, los tamaños pequeños corresponden a formas más circulares, mientras que en los tamaños grandes son normales las formas elípticas y en ocasiones irregulares (A. Alvis, 2008).

Por tal razón las partículas de almidón de las diferentes plantas que varían en tamaños y formas, hacen posible la escogencia del tipo de gránulo óptimo para una aplicación determinada.

Las mezclas de polímeros inertes tales como el polietileno, con cargas orgánicas como por ejemplo el almidón, han recibido considerable atención por considerarse un polímero biodegradable.

Por otra parte, el almidón natural es consumido más rápido por los microorganismos, si se compara con la velocidad con que éstos consumen el almidón plastificado. Por tal motivo algunos investigadores prefieren utilizar el almidón natural ya que la porosidad del material incrementa, originándose la ruptura del material en pequeñas partículas lo que facilitaría su desintegración y desaparición del medio ambiente (S. Kiatkamjornwong, 2001).

4.4 Efectos de la radiación gamma en PE

Los rayos gamma son una forma de radiación electromagnética con energía extremadamente alta. La radiación de rayos gamma tiene longitud de onda mucho más corta que la luz del espectro visible por tal motivo los rayos gamma se encuentran en un punto más elevado de energía del campo electromagnético (Ezezia, Centro Atómico, 2003).

La fuente más comúnmente utilizada de rayos Gamma es el Cobalto 60 (^{60}Co), la cual se lo obtiene a partir del Cobalto en su estado natural, llamado Cobalto 59, cuando es expuesto a un flujo de alta velocidad de neutrones.

Cuando se somete al polietileno a altos niveles de energía, se pueden generar enlaces de cadena ocasionando cambios en las propiedades del polietileno (mayor resistencia térmica o mayor resistencia eléctrica), y al mismo tiempo se genera un proceso de oxidación, la cual pudiera afectar negativamente (J.C. Suarez, 2002)

La influencia de la radiación depende no sólo de la estructura química de la muestra y la dosis de radiación absorbida, sino también de la velocidad de dosis, de la atmósfera y la temperatura a la cual se realiza la radiación.

Existe una amplia variedad de los efectos que pudieran repercutir en las propiedades del polímero cuando son sometidos a radiación gamma; el entrecruzamiento es uno de los efectos, también puede existir rompimiento de cadena, desprendimiento de radicales que integran las unidades monoméricas, oxidación, alteración en el peso molecular, formación de insaturaciones, variación en el grado de cristalinidad, entre otras (F. Povoló, 2000).

Los enlaces de cadena producen un aumento del peso molecular, que comienza con la ramificación de las cadenas y puede continuar hasta la formación de una red tridimensional, dando como resultado polímeros insolubles, que no funden a su temperatura original de fusión.

Cuando los átomos de carbono de la cadena principal son secundarios o primarios (con dos o tres átomos de hidrógeno enlazados), la tendencia predominante es el entrecruzamiento, mientras que si posee carbonos terciarios y tetrasustituídos, el polímero se degrada. Esto se debe a que este último tipo de átomo de carbono, poseen una alta repulsión estérica que causa esfuerzos que inducen a la excitación de los enlaces de carbono de la cadena principal, por lo que finalmente rompen con mayor facilidad (Suljovrujic, 2005)

Cuando se somete al polietileno a rayos gamma en niveles de esterilización (15 – 20 kGy), se asegura la eliminación de cualquier contaminante biológico, pero se tiene entonces como consecuencias la formación de radicales libres en su primera etapa de irradiación.

Si bien el polietileno de baja densidad, es del tipo de polímero que sufre entrecruzamiento a estas dosis, la presencia de radicales peróxidos denota el inicio de un proceso de oxidación (T. Zaharescu, 2006).

4.5 Polímeros Biodegradables

La demanda global de plástico ha ido incrementándose de manera impresionante en los últimos años y actualmente se sitúa cerca de los 135 millones de toneladas al año (Peacock, 2000). Para un material que cuenta con una historia de medio siglo de uso comercial, se hace importante debido a que resalta la versatilidad del plástico y su eficiencia con respecto al costo que representa.

En muchos países, sobre todo en los países desarrollados, el consumo de plástico ya ocupa casi todos los campos de aplicaciones. Este hecho ha generado un problema en los depósitos de desechos de los centros poblados debido a la inercia biológica de los polímeros sintéticos (M. Amin, 2000). El PE, por ejemplo, representa un volumen considerable de los desechos en forma de material de empaque o bolsas plásticas en cualquier relleno sanitario, debido a que el tiempo de servicio del material es muy corto, en comparación con su degradación. Por esta razón, se ha considerado la posibilidad de tener productos con materiales reciclables para aminorar estos desechos y estudiar la viabilidad de sustituir materiales sintéticos inertes, por materiales biodegradables. Sin embargo, la ciencia tiene una frecuente fuente de desentendimiento en cuanto a utilizar el término degradación. Los polímeros atribuyen la pérdida de propiedades físicas y mecánicas a la degradación, pero los microbiólogos están interesados en la última transformación del material polimérico, es decir, dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O) y biomasa (M. Koutny, 2006).

El término biodegradación se ha utilizado para abarcar los acontecimientos que tienen lugar tanto en el medio ambiente natural, como en el cuerpo humano. Sin embargo, la degradación ambiental por microorganismos tales como bacterias u hongos no es comparable con la degradación bajo condiciones fisiológicas impuestas en el cuerpo humano (M. Koutny, 2006). Los expertos sugieren que se podría utilizar el término de biodegradación para hacer énfasis en el deterioro del polímero solo cuando actuaron en él, microorganismos y/o enzimas segregadas por éstos.

La figura 3 resume los factores que afectan la biodegradabilidad de los polímeros, aparte de las condiciones externas o condiciones de medio, tales como temperatura, presión y pH, donde se lleva a cabo la degradación.

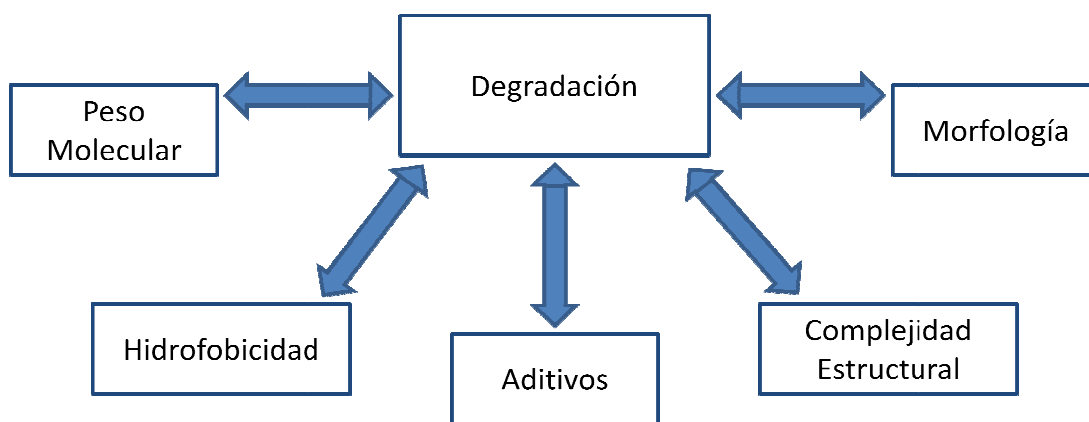


Fig. 3: Factores que afectan la degradación de polímeros. Diagrama del autor.

El peso molecular, que viene asociado a la longitud de cadena, es uno de los factores más importantes para llevar a cabo la biodegradación de polímeros. El polietileno representa un serio problema ya que está conformado por miles unidades de $-CH_2-$ que imposibilitan el acceso de enzimas intracelulares (M. Amin, 2000).

Los polímeros sintéticos solubles en agua como los poli-éteres tienden a ser más biodegradables que los insolubles, debido a que el sustrato se encuentra en medio acuoso y a que la actividad del agua le permite a los microorganismos actuar más fácilmente. Las regiones amorfas son más fácilmente biodegradables en polímeros sintéticos en comparación con las regiones cristalinas (M. Amin, 2000).

En complejidad estructural, se asocian las dimensiones y los tipos de enlaces del polietileno, que por lo general son del tipo carbono-carbono (C-C) y carbono-hidrógeno (C-H), los cuales no proveen centros para ataques nucleofílicos o electrofílicos, y las posibilidades para su reactividad química son fuertemente limitadas (M. Koutny, 2006).

Se sabe que el polietileno tiene una tasa de degradación extremadamente lenta, aunque se considera que la utilización de cargas, fácilmente degradables, como almidón natural y/o modificado aceleraría el proceso de degradación. La adición del almidón granular al PEBD trae consigo varios efectos en sus propiedades, como por ejemplo, el incremento del módulo y una disminución en la elongación a la ruptura a medida que se aumenta el contenido de almidón (A.G. Pedroso, 2005).

Teniendo en cuenta estos tópicos que influyen en la degradación, se ha querido formular un polímero con características biodegradables, que se asemeje al polímero puro. Sin embargo, el polietileno ya posee características definidas, lo que conlleva a decir que el tópico variable es la adición de cargas o aditivos, que aceleren su proceso de degradación. Por otra, parte la adición de carga, en este caso almidón, no puede ser tan alta en relación con la cantidad de polímero, debido a las pérdidas que obtendrían en sus propiedades mecánicas. En este caso, se utilizará 10% en peso de almidón, valor óptimo para no variar de manera importante las propiedades del polietileno.

4.6. Técnicas de caracterización.

4.6.1 Caracterización Mecánica:

Las propiedades mecánicas de los polímeros proporcionan información acerca del comportamiento que tienen estos materiales cuando son sometidos a esfuerzos y deformaciones.

El comportamiento mecánico de un material depende de su peso molecular, de su estructura (lineal, ramificada o entrecruzada), composición química, grado de cristalinidad, de la forma de probeta y de las condiciones de ensayo.

La necesidad de conocer los límites que estos materiales pueden soportar, es principalmente para determinar su campo de aplicaciones.

La mayoría de las características mecánicas de los polímeros son muy sensibles a la velocidad de deformación y a la temperatura, debido a esto, las normas ASTM han estandarizado algunos valores para su ensayo.

Las propiedades mecánicas de los polímeros se miden generalmente, con ensayos de tracción, compresión, flexión, dureza, impacto y desgarre. Sin embargo, el ensayo de tracción, también denominado tensión o ensayo universal, es el que proporciona mayor información acerca del material debido a que permite estudiar el comportamiento de deformación en función de la tensión aplicada y el alargamiento observado (M. Vincent, 2005).

Entre las características mecánicas más importantes destacan: resistencia a la fluencia, módulo de elasticidad y resistencia a la ruptura.

4.6.1.1 Ensayos de tracción:

El ensayo de tracción es el más utilizado para conocer las propiedades mecánicas de un polímero, debido a que la información que arroja, como módulo y elongación a la ruptura, son necesarios para realizar un correcto análisis acerca de la calidad del material.

Este ensayo consiste en someter a una muestra del material (probeta), a un estiramiento de manera unidireccional, a baja velocidad, hasta provocar la ruptura del material. El resultado de este ensayo es una gráfica de esfuerzo – deformación que aunque no es suficiente para predecir técnicamente la respuesta del material a condiciones determinadas, sí constituye una muy adecuada aproximación (M. Vincent, 2005).

Existen diferentes tipos de probetas de tracción, las cuales varían geométricamente. Sin embargo, las normas internacionales (ISO y ASTM) han estandarizado su forma e incluso el procedimiento de ensayo. En ellas se especifican muy detalladamente las condiciones de ensayo y las dimensiones de la probeta.

La máquina de ensayos universales toma datos de fuerza aplicada (F) y de variación de la longitud (ΔL), generando un gráfico característico del comportamiento de un determinado material. Sin embargo, la tensión nominal ingenieril (E) puede obtenerse por medio de la curva esfuerzo (σ) – deformación (ε), que a su vez puede ser construida utilizando los datos arrojados por la máquina de ensayos universales, haciendo uso de las siguientes expresiones (Peacock, 2000):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (4)$$

En la ecuación (3), F se refiere a la fuerza aplicada sobre la muestra y el término A_0 , al área de sección transversal de la probeta, la cual es una región uniforme en el centro y más pequeña que los extremos, de manera que la fuerza aplicada suponga valores de mayor tensión al centro de la región central (Peacock, 2000). De esta forma se asegura que cualquier mecanismo de deformación y/o ruptura se produzca en la zona de menor sección.

En la ecuación (4), l es la longitud final que la muestra tomó antes de la ruptura debido a la fuerza aplicada, y l_0 es la longitud original de la muestra, a esfuerzo cero (0)

$$E = \frac{F/A_0}{l - l_0/l_0} \quad (5)$$

$$E = \left(\frac{F}{\Delta l}\right) \cdot \left(\frac{l_0}{A_0}\right) \quad (6)$$

Las ecuaciones (5) y (6) son el desarrollo matemático que resulta de dividir las ecuaciones (3) entre (4) para separar los valores constantes (l_0 y A_0) de los valores variables (F y Δl). Del tal modo que la curva esfuerzo (σ) – deformación (ϵ), debe ser idéntica a la del registro de la máquina de ensayos universales.

La figura 4 muestra el diagrama esfuerzo (σ) – deformación (ϵ) que puede obtenerse para materiales dúctiles como es el caso del polietileno e incluso se muestra como va deformándose esquemáticamente la probeta de polietileno a medida de que se le aplica mayor cantidad de esfuerzo.

La probeta (a) de la figura 4 muestra una elongación inicial homogénea, hasta alcanzar el punto donde la sección transversal empieza a disminuir independientemente del resto de la sección, a este efecto se le denomina formación de cuello, el cual se identifica con la letra (b). La elongación continúa y la propagación del cuello va recorriendo toda la probeta, como se ilustra en la probeta identificada con la letra (c). Una vez que el cuello ha recorrido toda la sección transversal, es decir, que se ha propagado hasta los extremos de la probeta, empieza nuevamente una elongación homogénea hasta alcanzar la ruptura de la probeta (Peacock, 2000).

No se puede dejar de mencionar que la formación de cuello viene acompañada de una caída en la curva de esfuerzo – elongación, lo cual representa el inicio de la deformación plástica. En la figura 4 se muestra un período constante de esfuerzo, que luego empieza a aumentar, esto sucede una vez que el cuello se ha propagado a lo largo de toda la probeta.

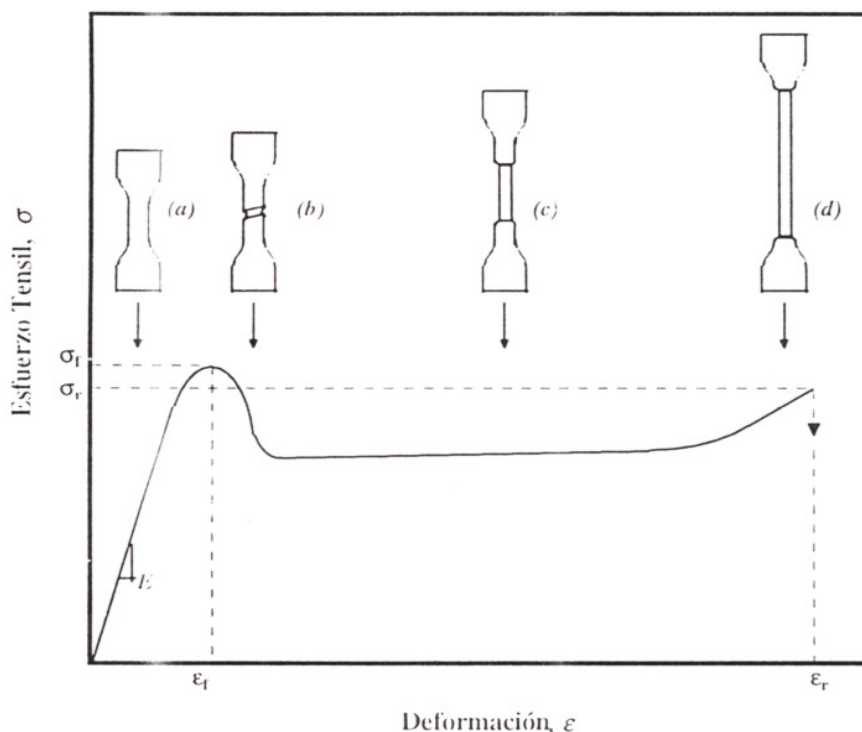


Fig. 4: Gráfica de esfuerzo (σ) – deformación (ϵ) con representación esquemática del efecto cuello en probetas de polietileno (Peacock, 2000).

Es importante destacar que la representación gráfica mostrada en la figura 4, es típica del polietileno ya que no todos los polímeros, son capaces de formar cuello. A veces, ni siquiera en los materiales donde es capaz de producirse este efecto, se logra propagar el cuello a lo largo de toda la probeta.

A partir de esta curva es posible calcular las propiedades mecánicas que caracterizan al polímero en estudio, tales como: esfuerzo a la fluencia (σ_f) y a la ruptura (σ_r), elongación a la fluencia (ϵ_f) y a la ruptura (ϵ_r) y módulo de elasticidad (pendiente en la zona elástica)

4.6.2 Caracterización térmica

El análisis térmico es la medida de una propiedad física de una sustancia cuando es sometida a un programa de calentamiento controlado (Romaní, 2000). Por medio de

herramientas importantes como el análisis termogravimétrico y el de calorimetría diferencial de barrido, se obtienen propiedades térmicas del material.

Un instrumento de análisis térmico moderno, puede medir temperaturas de transición, pérdidas de peso, energías de transición, cambios dimensionales y propiedades viscoelásticas (Romaní, 2000).

A partir del análisis de este tipo de datos, es posible obtener datos cuantitativos de los cambios de peso y de entalpia a medida de que la muestra se calienta. En los análisis térmicos, la muestra se calienta a una velocidad programada, en un ambiente controlado, mientras se monitorean los cambios en las propiedades específicas del material.

4.6.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, (DSC) por sus siglas en inglés Differential Scanning Calorimetry, es una técnica versátil usada para determinar características térmicas de las muestras que se examinen, que son fundamentales para investigaciones morfológicas (Peacock, 2000).

Como su nombre lo indica, el DSC implica un análisis calorimétrico dinámico, a través de la manipulación controlada de la temperatura. Esto se logra mediante la medición de la capacidad calorífica instantánea, durante el calentamiento o enfriamiento de la muestra. Los resultados que arroja, permiten conocer transiciones térmicas, por medio de un termograma que presenta el flujo de calor en función de la temperatura (Romaní, 2000).

Los picos endotérmicos y exotérmicos corresponden a la fusión y cristalización del material, respectivamente. Sin embargo, el DSC también permite determinar las variaciones en las temperaturas de transición vítrea, variaciones en la entalpía y en la temperatura de fusión.

El equipo consta de dos (2) cámaras aisladas, donde inicialmente las temperaturas son iguales y deben mantenerse igual en todo momento. Sin embargo, en una cámara se coloca la muestra y la otra se deja vacía, la cual servirá de referencia. Ambas cámaras se empiezan a calentar, pero con diferentes flujos de calor debido a la existencia de masa adicional en una de las cámaras. De modo que el calefactor situado en la cámara con muestra, debe proporcionar más calor que el calefactor que funciona en la cámara de referencia. Esta diferencia en los flujos de calor es lo que se observa en el termograma, en la cual el eje de las abscisas representa la temperatura en las cámaras y el eje de las ordenadas representa el flujo de calor.

En la figura 5 se muestra tres cambios bruscos de nivel a diferentes temperaturas; el primero corresponde a la temperatura de transición vítrea, el segundo a la cristalización del material y el tercer salto corresponde al punto de fusión. Este último pico del termograma es en dirección contraria a los dos saltos previos. Esto se debe a que unos fenómenos son exotérmicos y otros endotérmico.

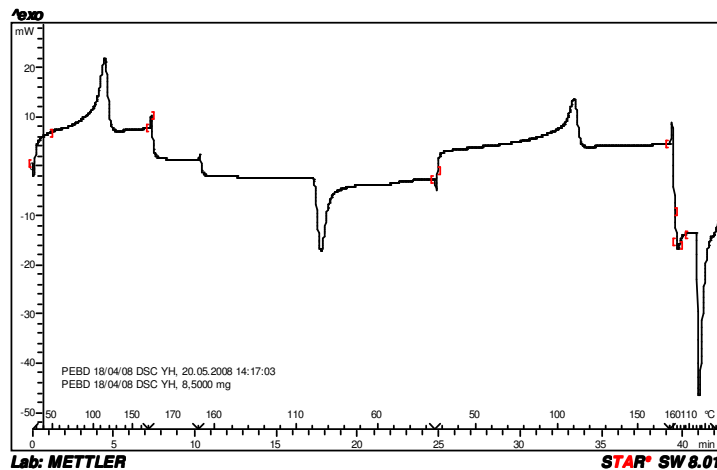


Fig 5. Termograma característico de un ensayo de DSC de PEBD realizado durante la investigación.

Es importante destacar que para la práctica con PE, los termogramas frecuentemente son generados a tasa de calentamiento – enfriamiento de 5 a 20°C/min utilizando una muestra de entre 5 y 15 mg (Peacok, 2000).

4.6.2.2 Termogravimetría (TGA)

El análisis termogravimétrico o la termogravimetría (TGA) proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio en peso asociado a transiciones térmicas inducidas.

Las curvas termogravimétricas son características de un compuesto o material debido a la secuencia única de transiciones físicas y las reacciones químicas que ocurren sobre intervalos definidos de temperatura. La velocidad de estos procesos térmicamente inducidos son con frecuencia una función de la estructura molecular (Romaní, 2000).

Los cambios de pesos resultan del rompimiento y formación de enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas. Estos procesos pueden generar productos volátiles que ocasionan las variaciones de peso (Z. Wilches., 2005).

El estudio de la termodegradación de un material es importante, ya que el obtener los datos de los parámetros cinéticos de las curvas termogravimétricas permite determinar su estabilidad térmica. En un análisis termogravimétrico, el tamaño de la muestra a estudiar, por lo general es un factor que puede desviar las respuestas del análisis o desviar las curvas del termograma, debido a la variedad de reacciones endotérmicas o exotérmicas que se llevan a cabo durante el ensayo.

El análisis de TGA encuentra una limitación importante cuando la muestra es PE, esto debido al hecho de que la mayoría de las propiedades útiles del polietileno se encuentran a temperaturas a las cuales ya ha ocurrido una descomposición térmica significativa (Peacock, 2000). Las temperaturas en un análisis de TGA pueden ir desde la temperatura ambiente hasta los 1200°C (Z. Wilches., 2005).

4.6.3 Caracterización morfológica

Se busca examinar la rugosidad de la superficie, composición elemental (Peacock, 2000), la presencia de injertos, adhesión, dispersión y/o aglomeración de la carga en la matriz polimérica y en este sentido, tratar de relacionar estas variables con el comportamiento mecánico y térmico del material.

Los análisis más utilizados para hacer caracterización morfológica son la Microscopía electrónica de barrido (MEB) y la microscopía electrónica de transmisión (MET). La primera es muy utilizada para examinar las superficies de los polímeros, mientras que la MET es utilizada para investigar la morfología en las secciones de corte ultrafino (Peacock, 2000).

Cuando se examina polietileno con la técnica de MET los rangos pueden ir desde 10.000X hasta 250.000X. Además es posible distinguir características tan pequeñas como 20 Å (Peacock, 2000).

4.7 Hongos: *Penicillium aculeatum* (BM-83)

Las especies del género *Penicillium* pertenecen al reino Fungi, que son mohos comunes que se desarrollan en diversos sustratos. Las colonias de *Penicillium* son circulares si no hay impedimento alguno para su crecimiento, con un borde neto muchas veces sin fructificación y mostrando el color del micelio. Éste es generalmente blanco, pero en algunas especies es amarillo, anaranjado, púrpura o pardo claro. La superficie de la colonia madura, puede ser: aterciopelada o ligeramente algodonosa (Castillo, 2003). Los hongos son organismos heterotróficos que sintetizan enzimas intra y extracelulares, éstas tienen capacidad para transformar prácticamente cualquier tipo de sustrato orgánico. Estudios realizados en 1971 señalan que el proceso más importante para degradar plástico es aquel en que sus componentes son utilizados como fuente de carbono (C. Méndez, 2007).

Una característica importante del *Penicillium* es que produce micotoxinas que se adhieren al sustrato, para inhibir el desarrollo de otro microorganismo y evitar la competencia por el sustrato (Castillo, 2003). Para el desarrollo de la presente investigación se utilizará *Penicillium aculeatum*.

CAPÍTULO V METODOLOGÍA

5.1. Materiales

Los materiales que se emplearon para realizar el procedimiento experimental necesario para alcanzar los objetivos planteados fueron:

5.1.1 Polímeros:

Se emplearon poliolefinas comerciales suministradas por Polinter, cuyas especificaciones técnicas se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Especificaciones técnicas de las poliolefinas comerciales

Poliolefina	Nombre comercial	Densidad (g/cm ³)	MFI (g/10min)
Polietileno de baja densidad (PEBD)	PEBD 0240	0,9210	1,7-2,0
Polietileno lineal de baja densidad (PELBD)	PELBD 11U4	0,9225	1,4

5.1.2 Cargas:

Almidón de yuca tamizado, fue facilitado por la Universidad Simón Bolívar (USB), el cual fue cultivado en el estado Miranda. Su obtención se realizó de manera artesanal, efectuándose un lavado del tubérculo con agua para un posterior secado al sol en intemperie por dos semanas, finalmente este almidón nativo fue convertido a polvo con un molino artesanal.

5.1.3 Hongo:

El hongo *Penicillium aculeatum* fue facilitado por el Instituto de Estudios Avanzados (IDEA) que cuenta con una gran variedad de hongos y bacterias que poseen ataques microbianos altamente agresivos, entre ellos el BM83 que posee la cualidades degradativas de crudo.

5.2 Equipos

- Balanza analítica, marca Mettler modelo AE 260 Delta Range. Laboratorio de Polímeros USB.
- Estufa de vacío, marca *Fisher Scientific*, modelo 285A. Laboratorio de Polímeros USB.
- Prensa hidráulica, marca Carver, modelo nro. 3912. Laboratorio de Polímeros USB.
- Extrusora doble tornillo Contrarotante, marca Haake. Laboratorio de Polímeros USB.
- Reactor nuclear del Centro de Física del IVIC.
- Máquina de Ensayos Universales, marca Lloyd Instruments. Easy Test modelo EZ20. Laboratorio de Polímeros USB.
- Horno de convección forzada, marca Heraeus. Laboratorio de Polímeros USB.
- Troqueladora marca WALLACE. Laboratorio de Polímeros, IVIC.
- Granuladora marca ATLAS. Laboratorio de Polímeros, USB.
- Analizador termogravimétrico (TGA), marca Mettler Toledo modelo TGA/SDTA851°. Laboratorio de Polímeros, UCV
- Calorímetro diferencial de barrido (DSC), marca Mettler Toledo modelo DSC821°. Laboratorio de Polímeros, UCV
- Microscopio electrónico de barrido (MEB), UCV
- Balanza analítica, marca: Adventurer OHAUS Laboratorio de Petróleo, IDEA
- Campana de flujo laminar, marca TELSTAR modelo AV-100. Laboratorio de Petróleo, IDEA

- Incubadora, marca Labnet modelo 311DS. Laboratorio de Petróleo, IDEA
- Microscopio electrónico, ZEISS modelo: Axioskop 40. Laboratorio de plantas, IDEA
- Micropipeta, marca Eppendorf modelo 5000 research. Laboratorio de Petróleo IDEA

5.3 Experimentación.

El proceso de experimentación comenzó un diseño experimental factorial 2^3 donde las variables que intervenían y se estudiaron fueron: la presencia de almidón, la presencia de hongo y el tiempo de biodegradación, con lo cual se generaban 8 fiolas para cada par de formulaciones. La preparación de las muestras a degradar fue el primer paso para llevar a cabo las pruebas.

5.3.1 Preparación de la carga orgánica.

El almidón ya había sido previamente tamizado por estudiantes de la USB, dejando el almidón con un tamaño de partículas $\leq 120\mu\text{m}$.

Debido al alto contenido de humedad y el carácter higroscópico del almidón fue necesario secarlo antes de ser mezclado en fundido. Para ello se utilizó una estufa de vacío marca *Fisher Scientific, modelo 285A*, acoplado a una bomba de vacío marca *Gast MFG Corp. Modelo N° 0323-V3-G582DX*, a una temperatura de 90°C por un tiempo de 24 horas.

Es importante destacar que el almidón nativo de yuca, no fue caracterizado previamente, por lo que no se puede comprobar que existe 100% de pureza en el almidón, y además se asume que la composición de amilosa y amilopectina es la que refleja la bibliografía.

5.3.2 Preparación de las mezclas

Se preparó una mezcla de polímeros de PEBD/PELBD en proporción: 20/80, debido a que el 20% de PELBD mejora notablemente las propiedades mecánicas del PEBD, facilita su procesamiento y disminuye los costos. A partir de estos polímeros puros en forma de gránulos. Se pesaron 500g de mezcla, primero se llevó a cabo el mezclado físico de los gránulos. Luego, se prepararon mezclas de Olefinas/Almidón Nativo al 90/10 en peso de carga, lo cual dió origen a 4 muestras, presentadas en la **tabla 3**.

Tabla 3 Nomenclatura para las muestras obtenidas.

Muestras de estudio	
PEBD (A)	PELBD / PEBD (80/20) (C)
PEBD + ALM 10% (B)	PELBD / PEBD (80/20) + ALM 10% (D)

Luego se mezclaron a 25 rpm en una extrusora de doble tornillo contrarotante marca Haake, con un perfil de temperatura de (190,180,170,150) \pm 1 °C. La mezcla polímero/carga fue impulsada por los tornillos hacia la boquilla, de donde salen dos hilos de material que cayeron en un baño de agua a temperatura ambiente para enfriarlos y luego ser introducidos en la granuladora marca ATLAS que los cortó en forma de gránulos o pellets, los cuales fueron recogidos y almacenados en bolsas plásticas. Los polímeros puros también fueron sometidos a extrusión, al igual que las mezclas, para obtener la misma historia térmica y de degradación mecánica.

5.3.3 Moldeo de películas.

Los gránulos obtenidos de la extrusión fueron previamente secados en la estufa durante 48 horas a 100°C antes de ser moldeados por compresión a una temperatura de 200 °C, empleando para ello una prensa hidráulica *Carver*, siguiendo el ciclo de moldeo mostrado en la tabla 4, que fue exactamente el mismo que utilizó Montilla (2008) en su investigación.

Tabla 4. Ciclo de moldeo

Tiempo (s)	Presión (lbs)
0-60	0*
60-120	7000
120-150	0*
150-210	7000
210-240	0*
240-300	10000
300-310	0*
310-360	10000

* A fuerza cero se realiza la desgasificación

A partir de las películas moldeadas, se troquelaron miniprobetas, en una troqueladora marca WALLACE, de aproximadamente 5 cm de largo por 20 mm de ancho del cuello, para ensayos tensiles. Los extremos de las probetas fueron utilizados para los ensayos de DSC y TGA.

5.3.4 Irradiación de las muestras

Una vez preparadas las muestras, se sometieron a irradiación gamma empleando un isótopo radiactivo de Cobalto-60 dentro de un reactor, en presencia de aire y a temperatura ambiente. La dosis de irradiación fue en el rango de esterilización, es decir, de 18 a 25 kGy. Las muestras debían ser irradiadas en dosis de esterilización para eliminar cualquier tipo agente que provocara contaminación durante ensayo de biodegradación debido a que el efecto real del ataque microbiano del *Penicillium aculeatum* se vería desviado por la posible acción de agentes desconocidos., Una vez irradiadas, se sometieron al ataque microbiano por medio del hongo BM83 cultivado en una incubadora durante un lapso de 8 semanas para someterlas a los distintos ensayos.

5.3.5 Ensayo de biodegradación.

Para el ensayo de degradación se colocaron las probetas en un medio líquido con un contenido de $20 \cdot 10^4$ células/ml. Para ello, primero se debió someter a crecimiento al hongo BM-83 en placas con medio Power, la cual contiene la cantidad necesaria de sales y carbonos para el crecimiento acelerado del hongo. Luego se realizaron réplicas de las placas con este hongo, para obtener suficientes esporas y lograr la concentración deseada.

Luego de tener el hongo desarrollado, se rasparon las placas con el fin obtener las esporas del hongo, y una solución con la concentración deseada. Luego se introdujeron 5 probetas de un mismo tipo de muestra: A, B, C, D en fiolas de 250 ml. Se obtuvieron 16 fiolas, distribuidas en 4 fiolas para cada tipo de muestra. La primera fiola fue el control para 4 semanas, la segunda fue para el ensayo de degradación con hongo para 4 semanas. La tercera fue el control para 8 semanas y la cuarta fue para el ensayo de degradación con hongo para 8 semanas. Finalmente se procedió a caracterizar las probetas a través de las diferentes técnicas mencionadas.

Es importante mencionar que el tiempo de duración del ensayo fue propuesto por el Dr. Leopoldo Naranjo, reconociendo las limitaciones del instituto IDEA que prestaba sus instalaciones y equipos para el desarrollo de la investigación.

5.4 Caracterización de las muestras.

A partir de los ensayos mencionados (DSC, TGA, MEB, propiedades tensiles) se realizó la evaluación del efecto producido por la inclusión de la carga orgánica (almidón) sobre las propiedades mecánicas, térmicas y la morfología, con respecto a los polímeros sin cargas. También se evaluó el efecto del tiempo de exposición del polímero a un medio degradativo y el efecto de la acción microbiana sobre los polímeros. Previamente se evaluaron las modificaciones producidas por la exposición a los rayos gamma.

5.4.1 Ensayos mecánicos.

Se seleccionaron las probetas que tuvieran un espesor similar para homogenizar la muestra. Esto se hizo midiendo todas las probetas en 3 sitios distintos a lo largo del cuello, parte superior, media e inferior de la probeta, para así obtener un valor promedio del espesor de la probeta. Las mediciones fueron hechas con un vernier digital Mitutoyo Digimatic modelo CD-8''BS. De cada muestra (A, B, C, D) se seleccionaron 60 probetas todas con espesores similares entre ellas.

5.4.1.1 Ensayo de tracción.

Las probetas de tracción fueron ensayadas en la máquina de ensayos universales marca Lloyd Instruments Easy Test, modelo EZ-20, siguiendo el procedimiento de las normas ASTM-D1708 y ASTM- 638 debido a que el procedimiento de prueba descrito, proporciona datos aprobados para diseños ingenieriles. La probeta fue colocada entre dos mordazas, que la sujetan por sus extremos y una de ellas se iba separando a una velocidad de 10 mm/seg hasta que se rompía la probeta. El software de la máquina reportó todos los datos y valores de las propiedades tales como módulo de Young, esfuerzo y deformación a la ruptura y a la fluencia. Se dispuso de 5 probetas para cada tiempo y muestra para realizar los ensayos mecánicos, con el fin de obtener reproducibilidad de la data.

5.4.2 Ensayos Térmicos.

5.4.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) fueron realizados en un calorímetro Mettler Toledo modelo DSC821^c, en atmósfera de nitrógeno y empleando una masa de aproximadamente 10 mg. Cada termograma fue obtenido a partir del siguiente protocolo de calentamiento:

- ✓ Previo a cada ensayo se realizó el borrado de la historia térmica de las muestras, calentando hasta una temperatura final de 190 ° C a una velocidad de 20 °C/min, manteniendo esta temperatura por un lapso de 3 minutos.
- ✓ Se creó una nueva historia térmica, realizando un barrido desde esta temperatura, hasta temperatura ambiente a 10 ° C/min, obteniéndose la correspondiente exoterma de cristalización.
- ✓ Las muestras fueron calentadas nuevamente a velocidad de 10 °C/min, con el propósito de obtener la correspondiente endoterma de fusión.

5.4.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los ensayos termogravimétricos fueron realizados en un analizador termogravimétrico, marca Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA851^e; empleando un programa de calentamiento controlado de 25 °C hasta 700 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de nitrógeno.

De las curvas de descomposición térmica, se obtuvo la temperatura inicial de descomposición. A partir de los datos de descomposición térmica de las muestras se calculó el orden de reacción (n) y la energía de activación (Ea)

5.4.3 Morfología

5.4.3.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Para realizar este estudio, en primer lugar se fracturó la superficie de la probeta previamente sumergida en nitrógeno líquido, evitando de esta manera la deformación de la estructura. Luego, una muestra de la probeta a ensayar, se cubrió con un metal conductor y se introdujo en el microscopio y después de un tiempo prudencial a fin de que se lograra el vacío necesario en el equipo, se observó la zona, se seleccionó el aumento necesario para analizar las características requeridas y se tomó la microfotografía digital.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos del estudio realizado, donde se explican los efectos causados en los materiales tanto por la radiación gamma como por la acción microbiana del hongo *Penicillium aculeatum* en base a análisis térmicos, mecánicos y morfológicos.

Para los análisis térmicos se emplearon ensayos de termogravimetría (TGA) con el objetivo de conocer la temperatura del inicio de descomposición y energía de activación. Por parte de los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en ingles) se evaluaron las temperaturas de fusión, y el grado de cristalinidad de cada material.

Los análisis mecánicos, específicamente los ensayos tensiles, se realizaron con base a 5 réplicas, para minimizar el error y la dispersión en los valores del módulo de Young, esfuerzo y deformación tanto a la fluencia como a la ruptura.

Por otra parte, a través de la microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM por sus siglas en ingles) se observó la dispersión de los materiales y la interacción entre las fases.

Los materiales utilizados en la experimentación fueron preparados bajo una serie de condiciones ya optimizadas en estudios anteriores (Montilla, 2008). Las muestras de polímeros y sus mezclas con almidón fueron obtenidas bajo el mismo procedimiento que propone Montilla (2008), el cual se basa en una secuencia de extrusión, moldeado y troquelado, expuesto previamente en la metodología. Las condiciones de operación, específicamente en el proceso de extrusión, están basadas en temperaturas favorables para la fluidez del material, y en la posible degradación térmica del polímero y/o del almidón durante el procesamiento; en ese sentido, la velocidad de extrusión, proporcionada por los tornillos de la extrusora debía ser cuidadosamente

seleccionada, para asegurar que el tiempo de residencia no ocasionara degradación térmica y para lograr una óptima procesabilidad del material.

De igual forma, en los estudios realizados por Montilla (2008) se optimizó el ciclo de moldeado, por lo que fue seleccionado para el desarrollo del presente estudio. Sin embargo, el procedimiento utilizado requiere algunas mejoras a causa de la poca compatibilidad entre los materiales, debido a que varias placas fueron desechadas por exceso de burbujas en el material.

6.1 Efecto de la carga de almidón.

Todos los materiales presentan características determinadas, que varían cuando se modifica algún parámetro en su producción. En esta sección se analiza la morfología, los efectos térmicos y mecánicos, que produce la variación en la composición del material cuando se agrega 10% de almidón a un polímero termoplástico, como lo es polietileno de baja densidad (PEBD) y a una mezcla de polietileno de baja densidad con polietileno lineal de baja densidad (PEBD/PELBD) en proporción 80/20.

6.1.1 Ensayos Mecánicos

El ensayo tensil proporciona información acerca del comportamiento mecánico de cualquier material. Estas características mecánicas definen, en la mayoría de los casos, la aplicación o uso que tendrá finalmente el material analizado.

Antes de entrar en los detalles específicos del comportamiento mecánico de los polímeros, hay que señalar que los polímeros en general se pueden separar en dos clases: amorfos y cristalinos. Los primeros caracterizados por no tener un ordenamiento de corto alcance y los segundos caracterizados por tener un orden definido. Sin embargo, no existen los polímeros 100% cristalinos, y siempre se presentará una fase amorfa en unión con la fase cristalina, por lo que también se habla de polímeros semi-cristalinos, esto debido a que el comportamiento mecánico dependerá en gran medida del porcentaje de cristalinidad del polímero (Humberto, 2000)

Como se mencionó, la caracterización mecánica está estandarizada en las normas ASTM D-1708 y ASTM 638. Los datos que se obtienen de los ensayos tensiles evidencian el efecto mecánico que causa el 10% almidón en los polímeros.

6.1.1.1 Esfuerzo y Deformación a la Fluencia:

Durante la realización de los ensayos tensiles se observó que todas las muestras analizadas sufrieron el llamado efecto cuello, después de superar los valores de esfuerzo a la fluencia. El inicio de este efecto marcaba el comienzo de la deformación plástica, la cual está caracterizada por una disminución de la sección transversal de la probeta.

Se podría pensar que la aparición del máximo es consecuencia de la formación del cuello, producto de que la carga real sería mucho mayor que la carga nominal. (Humberto, 2000) Sin embargo, en gráficos donde se muestra la tensión verdadera sigue apareciendo un máximo en algunas muestras, por lo que se concluye que es una propiedad inherente a este tipo de materiales. A continuación se presenta el comportamiento del esfuerzo a la fluencia obtenido con el promedio de 5 réplicas de cada muestra analizada.

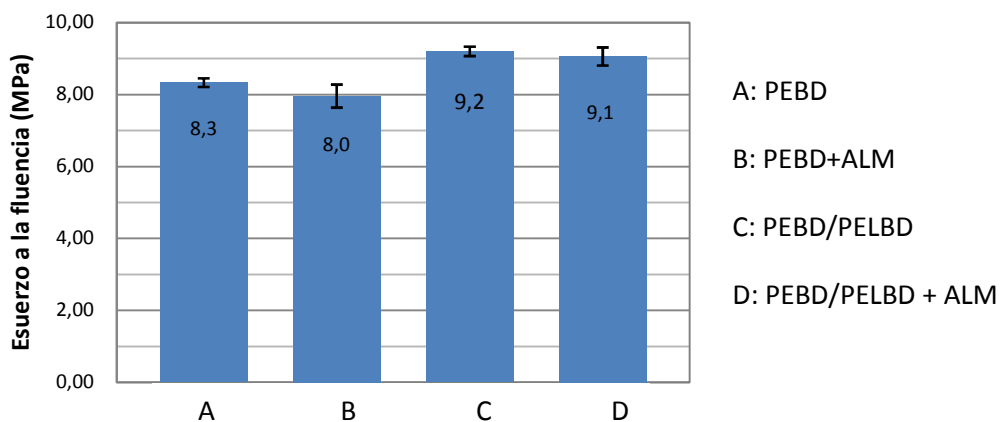


Fig 6. Esfuerzo a la fluencia de cada formulación.

Los datos de la figura 6 revelan que ocurre una ligera disminución en el esfuerzo a la fluencia cuando se agrega almidón al polímero, en comparación al polímero sin carga, indicando que el almidón no se comporta como agente reforzante (A.G. Pedroso, 2005). Posiblemente, este comportamiento se deba a la incompatibilidad entre el almidón y el polietileno, por su diferencia hidrofílica e hidrofóbica respectivamente (S. Kiatkamjornwong, 2001).

Aunque el comportamiento no es inesperado porque cumple con la misma tendencia de los estudios previos de Evangelista (1991), A.G Pedroso (2005), E.M Nakamura (2005) y Montilla (2008), la disminución de la propiedad por la adición de 10% en peso de almidón no es significativa como para afirmar que existe pérdida substancial en la propiedad evaluada.

Es importante destacar que en muchas de las probetas, el inicio del efecto cuello aparece justo después de que la curva alcanzara un segundo máximo en el gráfico esfuerzo – deformación, lo que indica que el material presenta doble fluencia cuando se somete a tracción. En PELBD y en PEBD es común que ocurran dos máximos muy cercanos, la cual pueden diferenciarse de manera más clara mientras el grado de cristalinidad sea mayor (Peacock, 2000).

Séguéla y Rietsch (1990) aseguran que el comportamiento se debe al deslizamiento de los bloques cristalinos y la deformación homogénea de los mismos. La primera fluencia corresponde a la deformación homogénea de los bloques cristalinos, para la cual se requerirá un esfuerzo mayor y la segunda es atribuida al deslizamiento de los bloques cristalinos, favorecida por la presencia de defectos en los cristales.

Los resultados obtenidos para la deformación a la fluencia, presentan también una ligera disminución en las muestras que contienen 10% almidón con respecto a las muestras de polímero puro, aunque esta propiedad presentó mayor desviación en los datos. De hecho los valores para la desviación estándar sobrepasan el 5% con respecto al valor medio, a excepción de la muestra A.

En el gráfico presentado a continuación se exponen los datos que resumen el comportamiento de la deformación a la fluencia.

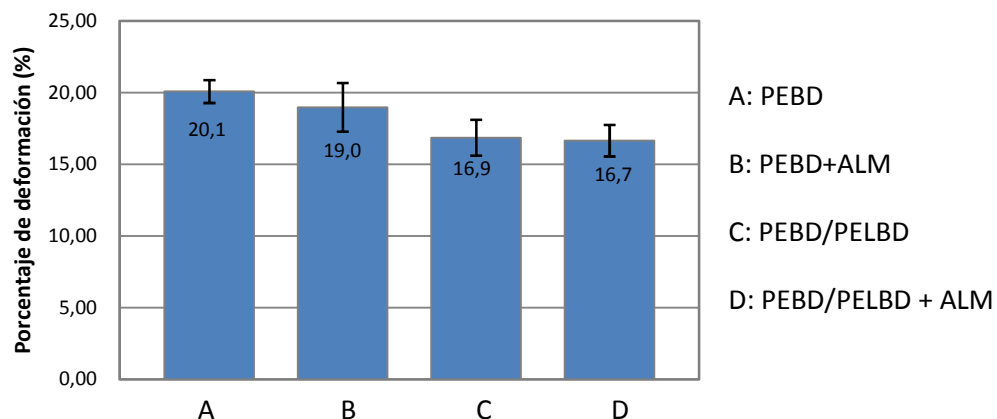


Fig. 7 Deformación a la fluencia de cada formulación.

En la figura 7, cuando se compara A con B y C con D se observa que en ambos casos la reducción en la propiedad no es significativa, de hecho pudiera aseverarse que entre C y D no existe diferencia ocasionada por el 10% de almidón agregado debido a que la diferencia obtenida entra en el margen de error debido a que la media obtenida en base a 5 replicas para cada muestra, es casi la misma en ambas muestras.

6.1.1.2 Esfuerzo y Deformación a la Ruptura

Una vez que se produjo la fluencia, en la zona donde se forma el cuello se obtiene un “endurecimiento” del material, producto básicamente de la orientación que sufre el polímero al estar sometido a la deformación. Como consecuencia, se tiene la propagación del cuello a los largo de la probeta, este fenómeno se conoce como deformación en frío (Humberto, 2000).

De no presentar este endurecimiento, se llegara a una ruptura del material debido a su fragilidad. Por lo tanto, no es de extrañar que la mayoría de los materiales de interés comercial tengan el proceso de deformación en frío.

El efecto obtenido en el esfuerzo y deformación a la ruptura, a consecuencia de la incorporación de almidón en polímeros, se presentan en las figuras 8 y 9, donde se aprecia nuevamente una disminución en las propiedades evaluada.

Es importante indicar que las probetas tipo B presentaban mayor variación al momento de la ruptura por su alto contenido de almidón visible en cada probeta, de allí, la alta desviación estándar en los ensayos para las probetas B.

P. Hwan-Man (2002), Lorenzo (2002) y A.G. Pedroso (2005) atribuyen este comportamiento a la pobre dispersión del almidón en el polietileno, debido a que los granos de almidón interrumpen la continuidad de la matriz polimérica, que es la encargada de soportar los esfuerzos de tensión, por lo tanto a mayor contenido de carga de almidón tendrá una reducción en el área transversal efectiva de la fase continua y por lo tanto el material soportará menos carga.

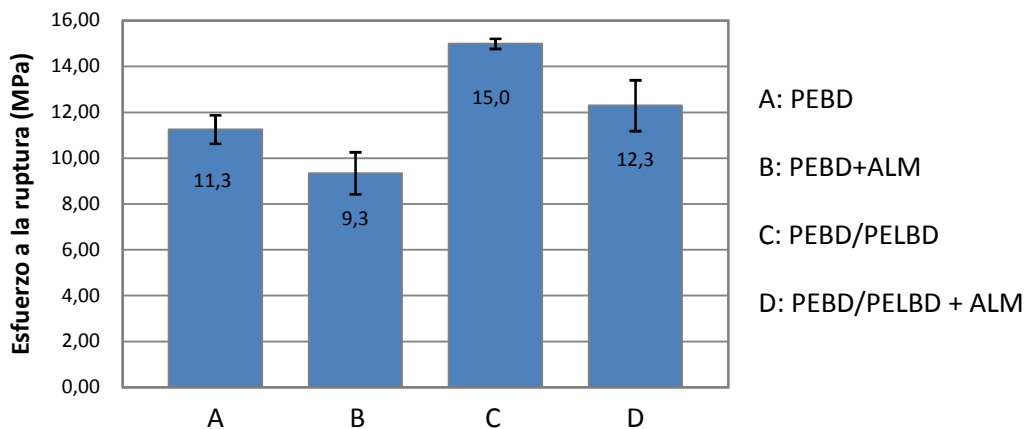


Fig. 8 Esfuerzo a la ruptura de cada formulación.

Adicionalmente, existe una apreciable disminución en A y B con respecto a C y D, debido a que el esfuerzo a la ruptura cae considerablemente con el incremento del peso molecular y las ramificaciones. Evidentemente el contenido de ramificaciones es mayor en el PEBD que el PELBD. (Peacock, 2000)

Por otro lado, la elongación a la ruptura, es una de las propiedades mecánicas más evaluadas, puesto que indica el porcentaje de deformación que es capaz de soportar un material antes de romperse, el cual depende principalmente de la adhesión interfacial en caso de mezclas (J.A. Ratto, 1990). En la figura 9 se muestran los valores promedios obtenidos de la deformación a la ruptura de cada una de las formulaciones.

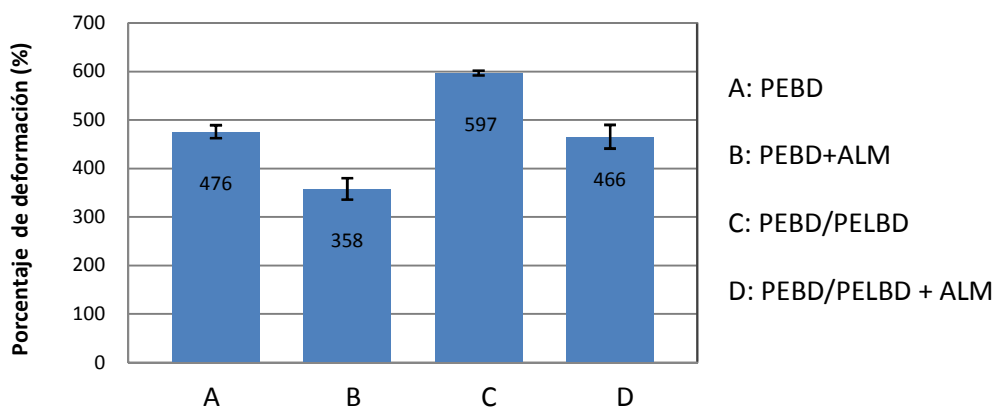


Fig. 9 Deformación a la ruptura de cada formulación.

Las pruebas realizadas indican mayores desviaciones para la obtención de datos en las muestras que contenían almidón. Adicionalmente, las caídas abruptas de 32,89% y 28,18% en los valores de deformación a la ruptura, cuando se comparan B con A y D con C respectivamente, permiten comprobar que la propiedad es considerada altamente sensible al grado de adhesión de la carga al polímero, es decir, la interacción interfacial se convierte en el factor determinante para esta propiedad, (A.G. Pedroso, 2005) donde la adición de almidón causa un deterioro en la ductilidad del material, proporcionando una desviación positiva a la rigidez (Peacock, 2000). Por otra parte, los valores de deformación a la ruptura obtenidos por las muestras C fueron superiores a los valores de las muestras A, lo cual era de esperarse, puesto que las muestras C contienen 20% de polietileno lineal de baja densidad (PELBD) el cual posee valores de deformación mayores que el polietileno de baja densidad (PEBD) (Oxford University, 1999).

6.1.1.3 Módulo de Young

La propiedad más importante de los ensayos mecánicos es el módulo de Young, debido a que cuantifica la cantidad de energía que es necesaria para deformar mecánicamente un material. En la figura 10 se representan los valores de módulo de Young obtenidos para cada tipo de muestra analizada inicialmente.

Los autores P. Hwan-Man (2002), A.G. Pedroso (2005) y Peacock (2001) coinciden que la adición de almidón a la matriz polimérica incrementa el módulo, a medida que se incrementa el contenido de almidón. Algunos señalan que es debido a la formación de puentes de hidrógenos entre grupos carboxilos del polímero y grupos hidroxilos del almidón, logrando rigidizar los gránulos de almidón, mientras que otros enfatizan que es debido a la rigidez que proporciona el almidón en las zonas amorfas de la matriz polimérica.

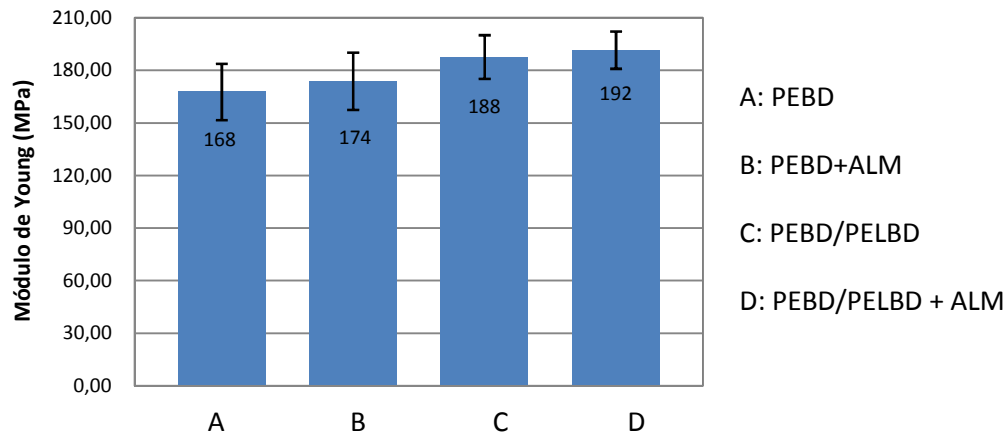


Fig. 10 Módulo de Young de cada formulación

Las razones expuestas resultan lógicas cuando en otros materiales, como por ejemplo; en la policaprolactona (P. Matzinos, 2001), y en el polipropileno (J. Gonzalez, 2009) se encuentra el mismo comportamiento. Sin embargo, al evaluar esta propiedad en el presente estudio se puede observar sólo un ligero aumento al comparar A con B y C con D, cuya diferencia de 3,63% y 2,06%, respectivamente, no es significativa. En ese sentido, se puede asegurar que la propiedad del polímero cargado con almidón es comparable con el polímero puro y que a pesar de la poca diferencia e incluso de los valores de desviación estándar, la tendencia es que aumente el módulo al agregar almidón en cualquiera de las dos formulaciones (A y C)

Al comprar el valor del módulo de A con respecto al valor C, se observa que existe un aumento de 11,88% y en similar magnitud al comparar B con D (10,19%) lo que permite concluir que la diferencia es causada por el 20% de PELBD existente en las

muestras C y D, esto, porque según Peacock (2000) en la mayoría de los casos el módulo incrementa aproximadamente de forma lineal con el grado de cristalinidad.

6.1.2 Ensayos Térmicos

Para los ensayos térmicos se utilizaron pequeñas porciones de uno de los extremos de una probeta ensayada mecánicamente. Se intentó seleccionar aquella probeta que tuviera valores similares al valor promedio en las propiedades mecánicas evaluadas anteriormente.

6.1.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Para la calorimetría diferencial de barrido o DSC, se procedió inicialmente con un borrado de la historia térmica de la muestra, para luego empezar con la caracterización. Es importante decir que cada muestra ensayada genera un termograma que proporcionan información acerca de la temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_f). Para alcanzar estas temperaturas fue necesario someter la muestra a un proceso de calentamiento, enfriamiento y calentamiento a una velocidad térmica de 20° , -10° y $10^\circ\text{C}/\text{min}$, respectivamente.

Al comparar los termogramas de A con B y de C con D, para evaluar el efecto del almidón en el polímero, se observó que no habían variaciones significativas en las temperaturas de cristalización y fusión. Por lo que se asegura, que la incorporación de almidón a la matriz polimérica no afecta, estas propiedades térmicas evaluadas. Sin embargo, era de esperarse que entre las muestras A y C las diferencias fueran más marcadas, debido al 20% en peso de polietileno lineal de baja densidad (PELBD) que hay en C.

A continuación en la figura 11 se representan termogramas de enfriamiento de las muestras A, B, C y D obtenidas por los ensayos de DSC, donde se observa primeramente que el proceso de cristalización es un proceso exotérmico y que el inicio de la cristalización en las muestras C y D es a temperaturas superiores en

comparación con las muestras A y B, lo cual se le atribuye al contenido del PELBD, debido a la diferencia estructural de ambos polímeros.

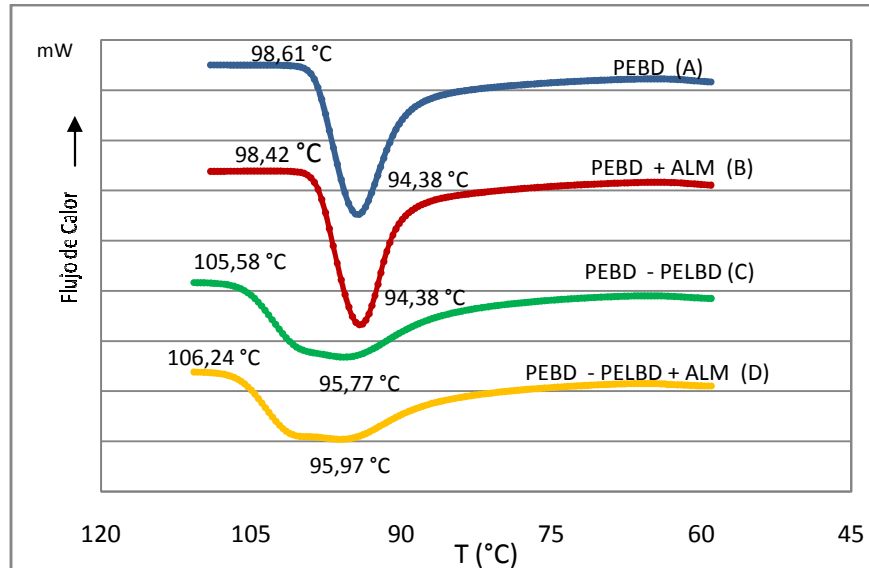


Fig. 11 Termogramas de las temperaturas cristalización (Tc) de las muestras A, B, C y D

En la fig. 11, las curvas de C y D son más anchas que las de A y B porque el proceso de cristalización inicia antes en estas muestras, debido a que PELBD presente en C y D tiene ramificaciones más cortas y en menor cantidad que el PEBD, lo que representa un menor grado de imperfección en la linealidad de la cadena y finalmente facilita la cristalización (Peacock, 2000).

Las temperaturas de fusión de cada tipo de muestra son mostradas en la figura 12 y en la figura 13 donde nuevamente se observa poca variación a consecuencia del almidón. No obstante, hay que destacar que las curvas de las muestras A y B presentan un único pico, a diferencia de las endotermas de la muestra C y D. Tomando en cuenta que los polímeros puros mostraron una sola endoterma de fusión, la presencia de dos o más picos es un indicativo de que las mezclas están segregadas en dos poblaciones cristalinas, ricas en cada uno de los componentes.

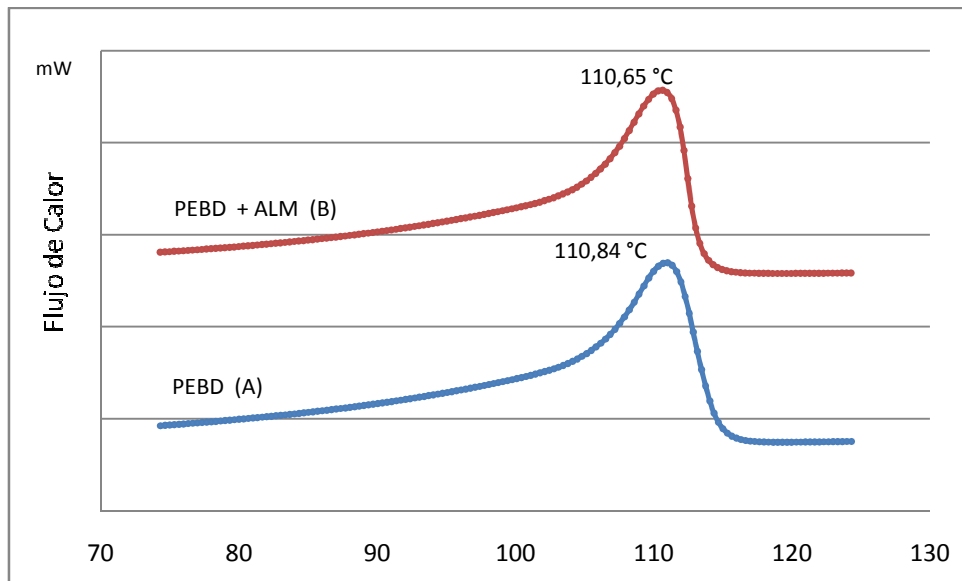


Fig. 12 Termogramas de las temperaturas de fusión (T_f) de las muestras A y B

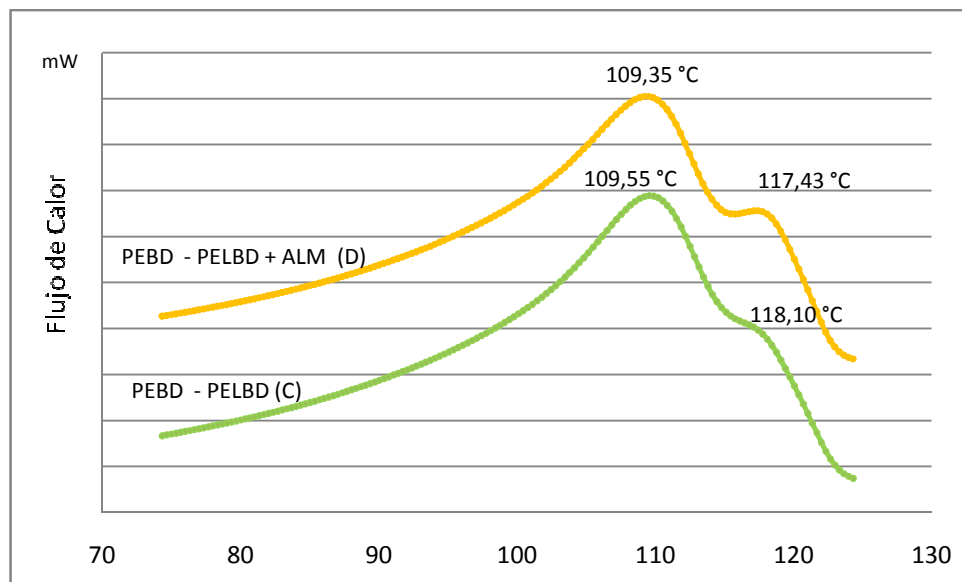


Fig. 13 Termogramas de las temperaturas de fusión (T_f) de las muestras C y D

En la figura 13, el primer pico corresponde a la temperatura de fusión del polietileno de baja densidad (PEBD) y el segundo, o el de mayor temperatura, corresponde a la temperatura de fusión del polietileno lineal de baja densidad (PELBD); ello debido a que los cristales de PELBD son mayores y más perfectos debido al menor grado de imperfección en la linealidad de la cadena (Becker Márcia, 2002).

El almidón por su parte, al ser un polímero semicristalino, presenta picos endotérmicos alrededor de 60°C aproximadamente según las investigaciones encontradas. Sin embargo, se requiere de un gran porcentaje (mayores al 50%) de almidón para que sean evidentes tales picos. (L. Contat-Rodrigo, 2002).

Resulta importante destacar que las entalpías de fusión obtenidas de manera experimental para las muestras A, B, C y D fueron de 105,20 j/gr, 101,44 J/gr, 108,89 J/gr y 107,35 J/gr respectivamente, con la cual se deriva un porcentaje de cristalinidad de 36,3% para A, 35,0% para la muestra B, 37,6% para C y 37,0% para la mezcla D. De acuerdo con estos porcentajes de cristalinidad se confirman los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas, específicamente el módulo de Young, donde se evidencia, que las mezclas C y D poseen mayor grado de cristalinidad que las muestras A y B debido al contenido de PELBD, hecho que coincide con los resultados reportados por Peacock (2000) y por Becker (2002)

6.1.2.2 Termogravimetría (TGA)

En los ensayos termogravimétricos se estudia la estabilidad térmica de los materiales y las temperaturas de degradación de los mismos. A continuación en la figura 14 y en la figura 15 se muestran los termogramas obtenidos.

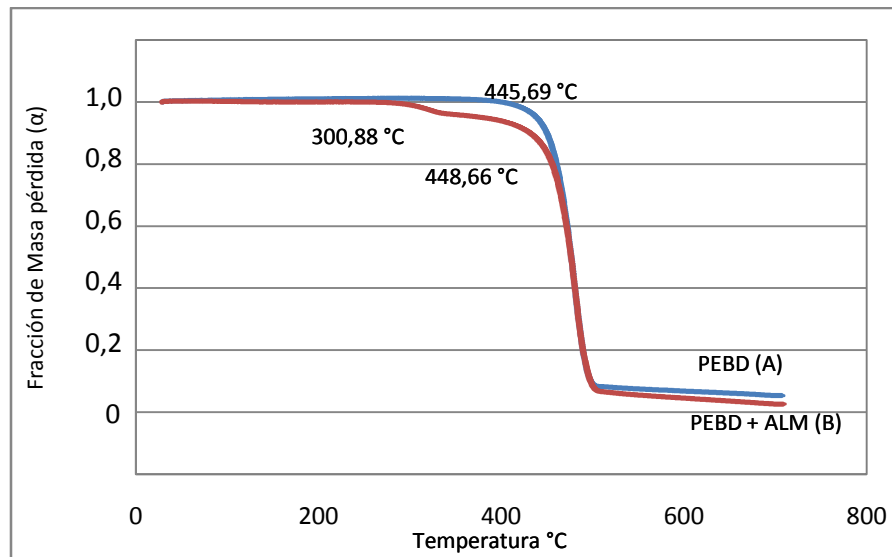


Fig. 14 Termograma de ensayos de TGA en las muestras A y B

En la figura 14 y 15 se pueden observar varias diferencias obtenidas en cada tipo de muestra. La más importante resulta ser la existencia de una sola etapa de descomposición, en los termogramas de las muestras A y C (que solo contiene polímero) y de dos etapas de descomposición en los termogramas B y D las cuales están cargadas con almidón, lo que evidencia una primera descomposición asociada al almidón y otra asociada al polímero o a la mezcla de polímeros.

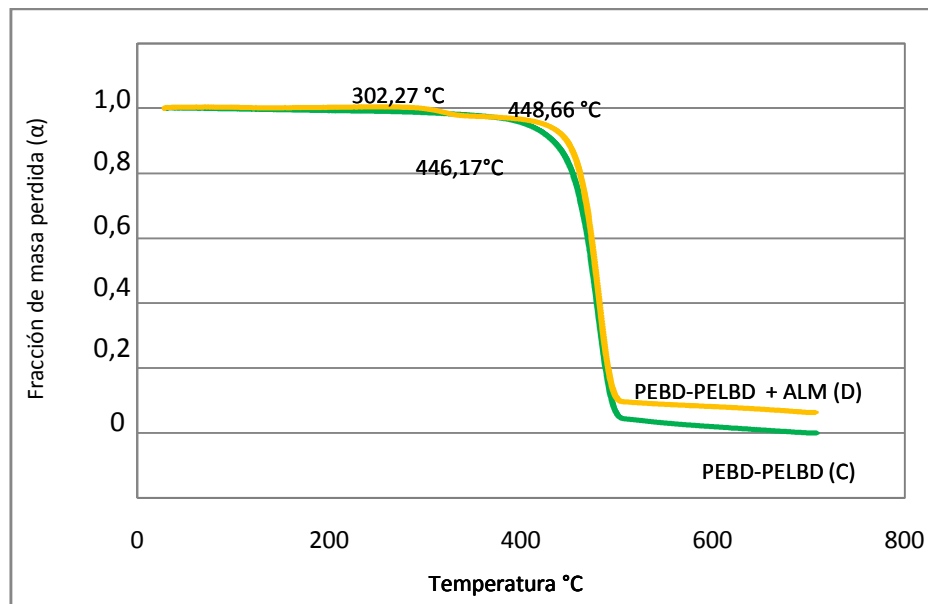


Fig. 15 Termograma de ensayos de TGA en las muestras C y D

Sin embargo, existen otros componentes que son importantes evaluar, como los compuestos volátiles; por ejemplo, el caso del agua, que aunque no presenta una variación significativa en el gráfico es un compuesto tácito en las muestras.

Los cambios de pesos están asociados a los cambios graduales de temperaturas. En este caso, los rangos de temperatura donde se pueden apreciar mayores reducciones en la de masa de la muestra son desde 40°C hasta 100°C por la presencia de agua, desde 300°C hasta 400°C que es el rango de temperatura de descomposición para el almidón, señalado por Griffin (M. Amin, 2000), quien describe el proceso de descomposición del almidón, como un proceso complejo en donde se destruye su estructura y se degradan las cadenas de amilosa y amilopectina que están unidas por

débiles enlaces de carbono-oxígeno. Por último, el rango desde 400°C hasta 520°C donde los enlaces carbono-carbono del polímero son destruidos a consecuencia de las altas temperaturas y se inicia su descomposición.

Resulta importante señalar que los porcentajes de composición obtenidos a través de los diagramas peso – temperatura de los ensayos de TGA, son inferiores a los valores de composición reales manejados originalmente cuando se mezcló 10% de almidón con 90% de polímero.

En la tabla 5 se observa que en las dos muestras donde se realizaron mezclas de almidón con polímero se alcanzó 6,5% y 3,4% en peso, lo que indica que la incorporación del almidón no fue completa.

Tabla 5 Temperatura de inicio de descomposición de cada muestra y porcentaje de masa perdida según ensayos de TGA

Tipo de Muestra	T (°C) Inicio Descomp.	Ea (kJ/mol)	Composición en peso		
			% Agua	% Almidón	% Olefinas
PEBD	445	187	0%	0%	100%
PEBD + ALM	449	186	0,1%	6,5%	94,4%
PEBD-PELBD	447	185	0%	0%	100%
PEBD-PELBD + ALM	449	185	0,2%	3,4%	96,4%

Estos porcentajes indican que el modo de incorporación de almidón no es el óptimo, lo que posiblemente se deba al pobre desplazamiento del almidón en los tornillos de la extrusora, al deficiente premezclado físico entre el almidón y los granos de poliolefina y/o a la pérdida de almidón en la zona de alimentación de la extrusora. Sin embargo, hay que recordar que la incompatibilidad entre los materiales dificultó la distribución uniforme de las partículas de almidón en el polímero, generando zonas con mayor contenido de almidón, esto, tras aglomerarse la carga durante la extrusión. Otra observación es el aumento en la temperatura de inicio de descomposición en las muestras que contienen almidón.

Este comportamiento obtenido directamente de los termogramas, supone que durante el montaje del ensayo no se obtuvo vacío en la muestra analizada debido a que el comportamiento es contrario a los resultados esperados, porque aunque la diferencia no es significativa (2 y 3°C) y pudiera atribuirse al error, estos resultados suponen mayor consumo de energía térmica para lograr la descomposición, hecho, que contradice estudios previos (A.G. Pedroso, 2005) (Lorenzo, 2002) y el concepto del presente estudio.

6.1.3 Ensayos Morfológicos.

A través de las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) se evaluó la morfología de la interfase, presente en cada una de las mezclas, donde se pudieron apreciar las características de la superficie de fractura, y se evaluó la forma y el tamaño promedio de las partículas de almidón presentes, que terminan justificando el comportamiento de las propiedades mecánicas.

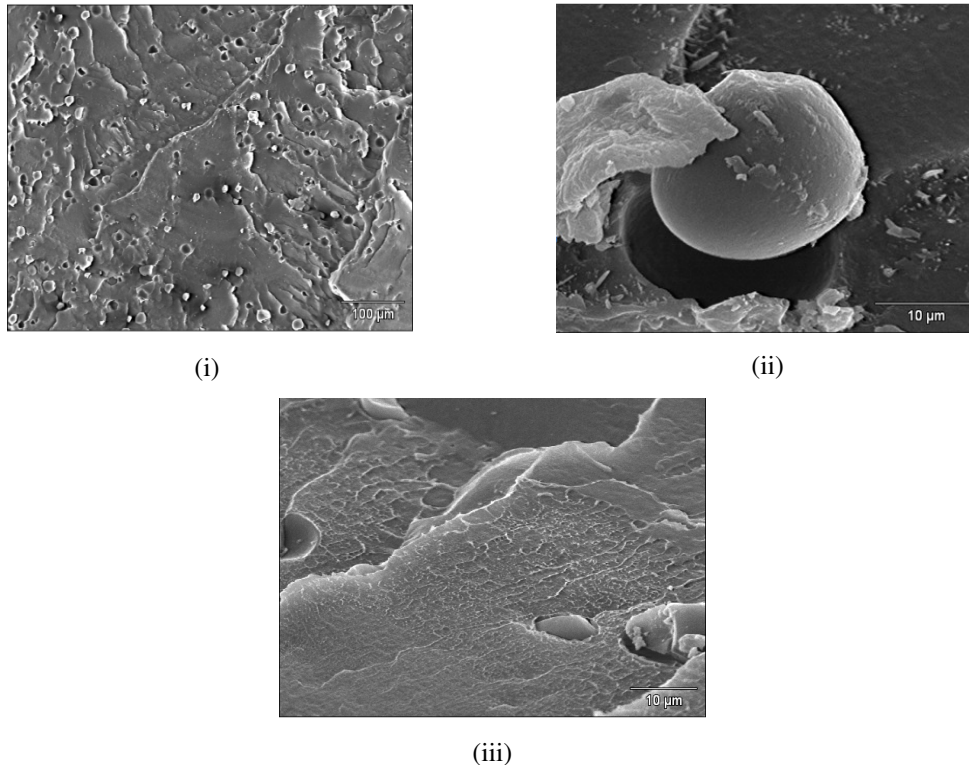


Fig. 16 Micrografías de las muestras B (PEBD+ALM) (i) (ii) y D (PEBD/PELBD+ALM) (iii)

En la figura 16, donde aparecen las micrográficas de las mezclas de PEBD y PEBD/PELBD con 10% de almidón, puede observarse claramente la presencia de dos fases con poca adherencia entre la partícula de almidón y el polímero causada por a la incompatibilidad entre los materiales, esto, debido a que las fotografía revelan la presencia de cavidades, en las que se supone que originalmente se hallaban partículas de almidón antes de fracturar el material. La falta de adherencia era de esperarse debido a la ausencia de compatibilidad entre esta partícula polar y el inminente comportamiento no polar del polietileno.

Otro aspecto importante que hay que mencionar es la diferencia de la cantidad de gránulos de almidón que existen en las muestras B con respecto a las muestras D. En la micrografía (i) se evidencia mayor cantidad de almidón que en la micrografía (iii), lo cual confirma los resultados obtenidos del análisis de TGA realizado a las probetas, donde a pesar de que a ambas mezclas se les agregó 10% en peso de almidón, la formulación D (PEBD/PELBD+ALM) reveló tener menos carga de almidón (3,4%) que la formulación B (6,5%).

6.2. Efecto de la radiación gamma

El efecto de la radiación gamma sobre el polietileno es un tópico de considerable interés, no sólo en el presente estudio sino también a nivel comercial y científico. En ausencia de oxígeno la radiación produce un efecto reticulante que origina variaciones significativas en las propiedades mecánicas de este material (C. Rangel-Nafaile, 2001)

La esterilización es un ejemplo de la utilización de la radiación gamma a baja dosis. Sin embargo, por la sensibilidad del polietileno resulta importante analizar el efecto que pudo haber causado la exposición de las muestras a 36 kGy de radiación.

A continuación se presentan los resultados obtenidos comparados con los resultados expuestos previamente, que son referentes a las muestras sin radiación.

6.2.1 Ensayos Mecánicos

En la tabla 6 se muestran los valores de esfuerzo y deformación tanto a la fluencia como a la ruptura y el módulo de Young de las muestras irradiadas y de las no irradiadas.

Tabla 6 Propiedades mecánicas de las muestras A, B, C y D irradiadas y no irradiadas.

	Esf. (MPa) Fluencia	% Def. Fluencia	Esf. (MPa) Ruptura	% Def. Ruptura	Modulo Y. (MPa)
PEBD	8,3±0,1	20,1±0,8	11,3±0,6	476±13	168±16
PEBD (Irr.)	8,4±0,2	19,5±1,0	11,2±0,8	456±17	188±11
PEBD + ALM	8,0±0,3	19,0±1,7	9,3±0,9	358±22	174±17
PEBD + ALM (Irr.)	8,0±0,3	18,1±1,3	9,2±0,8	324±24	197±13
PEBD-PELBD	9,2±0,1	16,9±1,3	15,0±0,2	597±5	188±12
PEBD-PELBD (Irr.)	9,2±0,2	16,1±1,0	14,6±0,5	544±14	201±11
PEBD-PELBD + ALM	9,1±0,3	16,7±1,1	12,3±1,1	466±24	192±11
PEBD-PELBD + ALM (Irr.)	9,1±0,3	16,3±0,9	12,1±0,5	452±18	204±13

(Irr.) Muestras Irradiadas a 36 kGy.

Hay que señalar que la desviación estándar en la tabla 6, tiene valores similares a los obtenidos en la primera parte de los ensayos. Esto, para enfatizar que los resultados obtenidos tienen una desviación menor al 10% de valor medio.

En el análisis comparativo de cada muestra, para conocer el efecto de la radiación gamma se encuentra que las variaciones en el esfuerzo y la deformación a la fluencia no son significativas, ya que no se observa ningún cambio importante ocasionado por la radiación en las muestra. En el esfuerzo a la ruptura se tiene una tendencia a la disminución debido a que en todas las formulaciones se obtuvo valores inferiores que las muestras no irradiadas, sin embargo, no se puede afirmar que existan cambios significativos en la propiedad, porque tales disminuciones no son mayor al 5%. En ese sentido las variaciones entran en el margen de error.

Sin embargo, en la deformación a la ruptura si es evidente la disminución. Este comportamiento se atribuye a un aumento en la limitación de movimientos de las cadenas poliméricas debido a la reticulación o entrecruzamiento inducido por la radiación, que finalmente dificulta la formación del efecto cuello (Charlesby, 1999)

En la tabla 6 también se puede observar que módulo el Young aumenta cuando las muestras se someten a radiación gamma. Algunos autores explican esta tendencia con el efecto de entrecruzamiento del polímero, debido a que rigidiza el material en la fase amorfa ocasionando mayor resistencia a la deformación (Charlesby, 1999).

Es importante señalar que el aumento del módulo de Young fue de 12% a 13% en las muestras A y B, mientras que en las muestras C y D el incremento estuvo alrededor de 6%, posiblemente porque la energía absorbida fue menor en estas muestras, lo que conlleva a pensar que se debe al contenido de polietileno lineal de baja densidad (PELBD). En la bibliografía se señala que una exposición del PELBD a una dosis menor de 10 megarads (100 kGy) no altera ninguna de sus propiedades tensiles ni de impacto (Adamson, 1979)

6.2.2 Ensayos Térmicos

6.2.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la siguiente tabla se muestran las temperaturas de cristalización y las temperaturas de fusión de cada muestra, obtenidas de los ensayos de DSC.

Tabla 7 Temperaturas y cambios de entalpía de cristalización y fusión de las muestras irradiadas y no irradiadas.

	T(°C) Cristalización	T(°C) Fusión	ΔH (J/gr) Cristalización	ΔH (J/gr) Fusión	% Cristalinidad
PEBD	94	111	-80	86	30%
PEBD (Irr.)	93	111	-104	105	36%
PEBD + ALM	94	111	-77	78	27%
PEBD + ALM (Irr.)	94	110	-96	100	34%
PEBD-PELBD	96	110	-106	117	40%
PEBD-PELBD (Irr.)	96	109	-110	110	38%
PEBD-PELBD + ALM	96	109	-108	107	37%
PEBD-PELBD + ALM (Irr.)	96	109	-108	112	39%

(Irr.): Muestras Irradiadas a 36 kGy.

Se puede afirmar que las temperaturas de cristalización y las temperaturas de fusión de todas las muestras no presentaron variaciones. Pero si se enfoca el análisis en las entalpias de fusión y de cristalización, se observa que el calor desprendido durante la cristalización es ligeramente mayor en todas las muestras irradiadas en comparación con las muestras no irradiadas. Salvo la muestra C, que después de haber sido sometida a radiación de alta energía su entalpía de fusión disminuyó levemente.

Por otro lado, las cuatro formulaciones evidenciaron un aumento en el calor absorbido para la entalpía de fusión luego de que fueran sometidas a radiación gamma en comparación con las muestras no irradiadas.

Esta conducta pudiera atribuirse a los mecanismos de reacción que se llevan a cabo en los polímeros expuestos a radiación de alta energía: Oxidación, entrecruzamiento y rompimientos de cadenas que de una u otra forma aumentan el grado de cristalinidad (A.G. Pedroso, 2005), debido a que estos mecanismos de reacción modifican la estructura de material.

Según C. Rangel-Nafaile (2001) la difusión del oxígeno se ve dificultada a medida que aumenta el grado de cristalinidad, en ese sentido, resulta importante destacar que el grado de cristalinidad de las muestras A y B es menor, por lo que la difusión de oxígeno en estas muestras se da con mayor facilidad, lo que genera una mayor tendencia a la oxidación de cadenas ocasionada por la irradiación, lo cual induce que los segmentos lineales fragmentados por la escisión experimenten una recristalización (Adamson, 1979). Por tal motivo en las muestras A y B irradiadas, el grado de cristalinidad aumentó en mayor proporción que para las mezclas C y D.

Otros mecanismos, que se supone altera la estructura del polímero es el proceso de entrecruzamiento que suele darse en el interior de las muestras irradiadas, aunque la difusión de oxígeno del ambiente es casi nula. Y por último cuando el polímero irradiado, elimina átomos de hidrógeno en cualquier punto de la cadena polimérica, la cual genera átomos de carbonos activos, que son capaces de unirse a una cadena próxima (Adamson, 1979).

6.2.2.2 Termogravimetría (TGA)

En la tabla 8 se muestran los datos de temperatura de inicio de descomposición, los porcentajes experimentales de composición y la energía de activación en el proceso de descomposición que se obtuvieron de los ensayos de TGA de las muestras analizadas después de haber sido sometidas a radiación gamma. En la tabla 8 se evidencia una disminución en la energía de activación para el proceso de descomposición en las muestras irradiadas, lo que permite alcanzar la degradación térmica del material a menores temperaturas.

Tabla N°8 Datos obtenidos de ensayos de TGA de las muestras irradiadas y no irradiadas.

	T(°C) Inicio	Porcentaje de Composición			Ea (kJ/mol)
	Descomp.	% Agua	% Almidón	% Olefinas	
PEBD	445	0	0	100	188
PEBD (Irr.)	443	0	0	100	184
PEBD + ALM	448	0,1	6,5	94,4	186
PEBD + ALM (Irr.)	443	0,5	5,3	94,2	182
PEBD-PELBD	447	0	0	100	185
PEBD-PELBD (Irr.)	448	0	0	100	185
PEBD-PELBD + ALM	448	0,2	3,4	96,4	185
PEBD-PELBD + ALM (Irr.)	445	0,1	3,3	96,6	182

(Irr.): Muestras Irradiadas a 36 kGy.

Sin embargo, la dosis de radiación gamma fue leve se observa una ligera caída en las temperaturas de inicio de descomposición (a excepción de la muestra C en la cual la temperatura es casi constante) lo que indica que hay una tendencia a la disminución de la estabilidad térmica, aunque la diferencia no es una variación significativa.

6.3 Efectos de la exposición al hongo *Penicillium aculeatum* (BM-83)

El proceso de biodegradación consistió en someter las muestras a la acción del hongo *Penicillium aculeatum* en un medio acuoso, con condiciones controladas durante todo el tiempo de exposición. Sin embargo, como todas las variables fueron controladas, resultó importante evaluar también el efecto que ocasionó el medio acuoso en las muestras, para no atribuir los posibles cambios obtenidos exclusivamente a la acción del hongo. Por tal motivo, las muestras control debían estar también en un medio acuoso esterilizado cuya composición química fuera igual al medio donde estaban las muestras sometidas al hongo.

Estas muestras fueron caracterizadas mecánica y térmicamente a las 4 y 8 semanas de exposición además de estudiar la morfología de las muestras al término del ensayo de biodegradación.

6.3.1 Ensayos Mecánicos

En la tabla 9 se muestran a modo comparativo los resultados mecánicos obtenidos para los 2 tiempos de experimentación (4 y 8 semanas) de las muestras tipo control y de las muestras sometidas al ataque microbiano.

Tabla 9 Propiedades mecánicas de las muestras después del ensayo de biodegradación.

	Esf. (MPa) Fluencia	% Def. Fluencia	Esf. (MPa) Ruptura	% Def. Ruptura	Modulo Y. (MPa)
PEBD	8,3 ± 0,2	19,5 ± 1,0	11,2 ± 0,8	456 ± 17	188 ± 11
PEBD (4C)	8,3 ± 0,1	17,3 ± 1,1	12,3 ± 0,4	471 ± 24	177 ± 9
PEBD (4H)	8,3 ± 0,2	16,3 ± 0,9	12,0 ± 1,0	466 ± 19	155 ± 13
PEBD (8C)	8,4 ± 0,3	17,7 ± 1,0	11,5 ± 1,0	462 ± 26	151 ± 12
PEBD (8H)	8,4 ± 0,2	17,2 ± 1,0	12,2 ± 0,7	463 ± 22	158 ± 12
PEBD + ALM	8,0 ± 0,3	18,1 ± 1,3	9,2 ± 0,8	324 ± 24	197 ± 13
PEBD+ALM (4C)	8,0 ± 0,2	16,2 ± 1,2	9,2 ± 0,1	328 ± 9	195 ± 16
PEBD+ALM (4H)	7,7 ± 0,4	16,0 ± 1,4	7,4 ± 0,5	219 ± 18	150 ± 14
PEBD+ALM (8C)	8,0 ± 0,1	16,0 ± 1,2	8,5 ± 0,7	273 ± 21	159 ± 16
PEBD+ALM (8H)	8,4 ± 0,3	16,5 ± 1,0	8,5 ± 0,5	240 ± 23	165 ± 16
PEBD-PELBD	9,2 ± 0,2	16,1 ± 1,0	14,6 ± 0,5	544 ± 14	201 ± 11
PEBD-PELBD (4C)	10,0 ± 0,5	17,4 ± 1,3	16,7 ± 1,0	588 ± 31	201 ± 10
PEBD-PELBD (4H)	9,0 ± 0,3	16,9 ± 1,1	15,1 ± 0,8	586 ± 37	186 ± 15
PEBD-PELBD (8C)	9,6 ± 0,3	17,1 ± 1,3	14,3 ± 0,9	551 ± 27	191 ± 14
PEBD-PELBD (8H)	8,9 ± 0,2	16,9 ± 1,0	13,9 ± 1,1	549 ± 33	203 ± 8
PEBD-PELBD+ALM	9,1 ± 0,3	16,3 ± 0,9	12,1 ± 0,5	452 ± 18	204 ± 13
PEBD-PELBD+ALM (4C)	9,1 ± 0,2	16,3 ± 0,5	12,6 ± 1,0	456 ± 29	223 ± 16
PEBD-PELBD+ALM (4H)	9,0 ± 0,1	16,9 ± 1,1	12,4 ± 0,6	457 ± 24	191 ± 12
PEBD-PELBD+ALM (8C)	9,1 ± 0,2	16,2 ± 1,0	11,3 ± 0,8	405 ± 36	209 ± 11
PEBD-PELBD+ALM (8H)	9,1 ± 0,1	16,7 ± 0,8	10,9 ± 0,6	427 ± 39	209 ± 12

(4C) (8C) Muestras control a 4 y 8 semanas, (4H) (8H) Muestras con hongo durante 4 y 8 semanas

En la tabla 9 se puede observar que en las propiedades de esfuerzo y deformación a la fluencia se muestran invariables ante la acción degradativa a la que fueron expuestas las probetas de ensayo. No obstante, en el esfuerzo a la ruptura, las probetas tipo D,

que fueron sometidas al medio estéril y las que fueron sometidas a la acción del hongo durante 8 semanas, mostraron una ligera disminución de 6,85% y de 11,00%, respectivamente, con respecto a las muestras no degradadas. Sin embargo, durante las primeras 4 semanas de ensayo no se evidencian cambios significativos en esta mezcla, a diferencia de las muestras tipo B, donde también se observa una disminución en la misma propiedad pero más acentuada.

Las probetas de polietileno de baja densidad con almidón (PEBD+ALM) presentan invariabilidad en el esfuerzo a la ruptura después de estar 4 semanas expuestas a un medio estéril, pero el mismo tipo de mezcla que estaba con *Penicillium aculeatum* durante 4 semanas revela una disminución de 19,33% con respecto a las muestras originales. Aunque para un mayor tiempo de degradación (8 semanas) la tendencia a la disminución se mantiene; llama la atención que la diferencia en la pérdida de la propiedad sea tan marcada, puesto que las muestras control y las muestras con hongo disminuyen 8,25% y 8,14% respectivamente

En relación a la deformación a la ruptura, nuevamente la mezcla B es quien luce los cambios más significativos con un comportamiento claro de disminución. Para 4 y 8 semanas de exposición las muestras con hongo exhiben una disminución de 32,72% y 26,10%, respectivamente, mientras que las muestras control de 8 semanas reportan una pérdida de 15,86% y para 4 semanas no se obtienen variaciones significativas.

Por último, pero no menos importante, es la ligera tendencia al detrimento presente en el módulo de Young, que se exhibe como la propiedad más afectada en el ensayo de biodegradación, debido a que en las 4 formulaciones se reportan mermas después de 4 semanas de exposición, obteniéndose los mayores porcentajes de pérdidas en las muestras con *Penicillium*.

Sin embargo, debido al comportamiento obtenido a las 8 semanas, la magnitud de las variaciones, y al porcentaje de las desviaciones estándar no se puede afirmar con total seguridad que exista algún efecto ocasionado por el hongo *Penicillium* en las propiedades mecánicas.

6.3.2 Ensayos Térmicos

6.3.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

A continuación se muestran las temperaturas y entalpías de fusión y cristalización, junto con el grado de cristalinidad de las muestras analizadas después del ensayo de biodegradación.

Tabla 10 Propiedades térmicas de las muestras control y de las muestras con hongo después de 4 y 8 semanas biogradación.

	T(°C)	T(°C)	ΔH (J/gr)	ΔH (J/gr)	Xc
	Cristalización	Fusión	Cristalización	Fusión	
PEBD	93	110	-104	105	0,36
PEBD (4C)	93	110	-98	107	0,37
PEBD (4H)	93	110	-100	89	0,30
PEBD (8C)	93	110	-98	107	0,37
PEBD (8H)	93	110	-105	107	0,37
PEBD + ALM	94	110	-95	100	0,34
PEBD+ALM (4C)	93	110	-91	102	0,35
PEBD+ALM (4H)	93	110	-106	110	0,38
PEBD+ALM (8C)	91	111	-97	98	0,34
PEBD+ALM (8H)	93	110	-91	98	0,34
PEBD-PELBD	96	109	-109	109	0,38
PEBD-PELBD (4C)	96	109	-109	109	0,38
PEBD-PELBD (4H)	96	109	-110	120	0,41
PEBD-PELBD (8C)	96	109	-115	113	0,39
PEBD-PELBD (8H)	96	110	-107	96	0,33
PEBD-PELBD+ALM	96	109	-108	112	0,39
PEBD-PELBD+ALM (4C)	96	109	-89	106	0,37
PEBD-PELBD+ALM (4H)	98	108	-102	106	0,37
PEBD-PELBD+ALM (8C)	96	109	-106	115	0,40
PEBD-PELBD+ALM (8H)	96	109	-104	106	0,37

(4C) (8C) Muestras control a 4 y 8 semanas, (4H) (8H) Muestras con hongo durante 4 y 8 semanas

En la tabla 10 se puede observar que las temperaturas de cristalización y de fusión no presentan variaciones, y los ligeros cambios que presentan caen en el margen de error del ensayo. Por otro lado se puede observar que el comportamiento de las entalpías de fusión y cristalización es completamente impredecible, lo que pudiera atribuirse a un error en el establecimiento de la línea base al momento de realizar los ensayos, puesto que las diferencias en las temperaturas obtenidas no son tan marcadas. Sin embargo, se puede afirmar que el ensayo de biodegradación no afectó las propiedades térmicas de las mezclas estudiadas.

6.3.2.2 Termogravimetría (TGA)

En la tabla 11 se presentan los datos obtenidos de los ensayos de TGA practicados a las muestras control y a las muestras con hongo después de 4 y 8 semanas de ensayo.

En la tabla 11 se observa que en la mayoría de casos, los valores en las temperaturas de inicio de descomposición se mantienen análogas entre sí, en las 4 formulaciones. De igual manera sucede con la energía de activación, donde no se aprecian cambios significativos. Sin embargo, las muestras C presentan un comportamiento impredecible, debido a que las probetas expuestas al hongo durante 4 semanas exhiben una ligera disminución en la temperatura de inicio de descomposición, pero la misma mezcla analizada a las 8 semanas revela un aumento de la misma propiedad, comportamiento que es contrario al esperado.

Otro comportamiento que permanece constante es el contenido de almidón en las muestras B y D donde se esperaba que el contenido de almidón en las muestras que estaban sometidas a la acción del hongo *Penicillium* fueran menores que en muestras que sólo estaban en el medio estéril, debido al atractivo del almidón como fuente de carbono para los microorganismos.

Tabla 11 Temperaturas de inicio de descomposición, porcentajes de pérdida de masa y energía de activación de las 4 formulaciones a las 4 y 8 semanas de biodegradación.

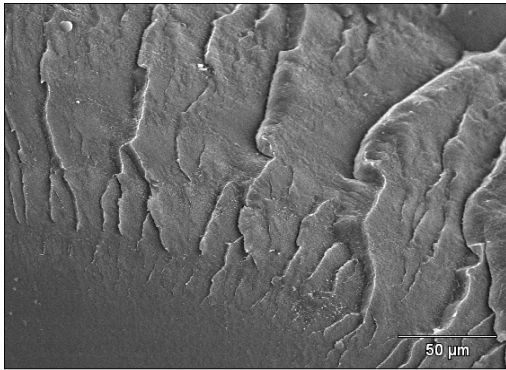
	T(°C) Inicio	Porcentajes de Masa de Pérdida			Ea
	Descomp.	% Agua	% Almidón	% Olefinas	(kJ/mol)
PEBD	442	0,4	0	99,6	184
PEBD (4C)	445	0	0	100	185
PEBD (4H)	445	0	0	100	185
PEBD (8C)	445	0	0	100	185
PEBD (8H)	442	0	0	100	184
PEBD + ALM	443	0,5	5,3	94,2	182
PEBD+ALM (4C)	445	1,5	7,8	90,7	180
PEBD+ALM (4H)	446	0,1	5,6	94,3	182
PEBD+ALM (8C)	444	2,0	4,0	94,0	181
PEBD+ALM (8H)	444	0,1	6,2	93,7	183
PEBD-PELBD	448	0	0	100	185
PEBD-PELBD (4C)	447	0	0	100	184
PEBD-PELBD (4H)	443	0,9	0	99,1	186
PEBD-PELBD (8C)	450	2,3	0	97,7	186
PEBD-PELBD (8H)	450	0	0	100	186
PEBD-PELBD+ALM	445	0,1	3,3	96,6	182
PEBD-PELBD+ALM (4C)	445	0,9	4,9	94,2	182
PEBD-PELBD+ALM (4H)	445	0,4	4	95,6	182
PEBD-PELBD+ALM (8C)	447	1	3,2	96,7	183
PEBD-PELBD+ALM (8H)	450	0,6	3,1	96,3	183

(4C) (8C) Muestras control a 4 y 8 semanas, (4H) (8H) Muestras con hongo durante 4 y 8 semanas

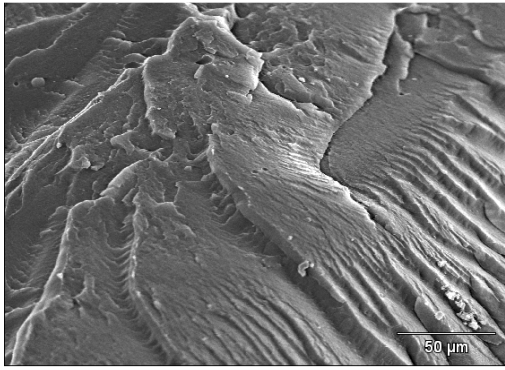
6.3.3 Ensayos Morfológicos

Durante la experimentación se pudo observar que en los primeros quince (15) días el crecimiento del hongo fue más acelerado que en el resto del tiempo del ensayo de biodegradación, por lo que pudiera existir una ligera degradación en la superficie del material en los primeros 60 días, para luego dar paso a la degradación del almidón y generar así la difusión necesaria de elementos degradativos (agua, otros) a la matriz polimérica.

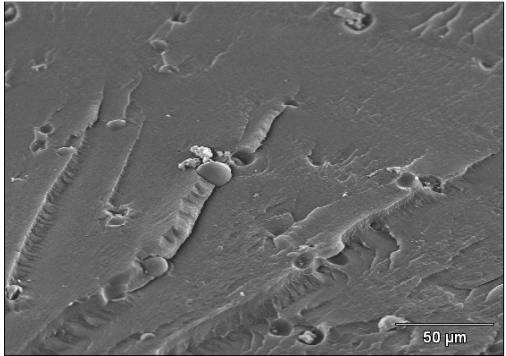
Sin embargo, en la figura 17 se muestran las micrografías de las 4 formulaciones expuestas a un medio estéril (izquierda), y otras a expuestas a un medio con *Penicillium aculeatum* (derecha). Al evaluar la morfología de las muestras control y compararla con las muestras sometidas a acción microbiana, no se observan variaciones significativas, puesto que no existen signos de degradación ni en la matriz polimérica ni en los gránulos de almidón que allí aparecen, pese a que algunas de las propiedades mecánicas disminuyeron con el ensayo de biodegradación.



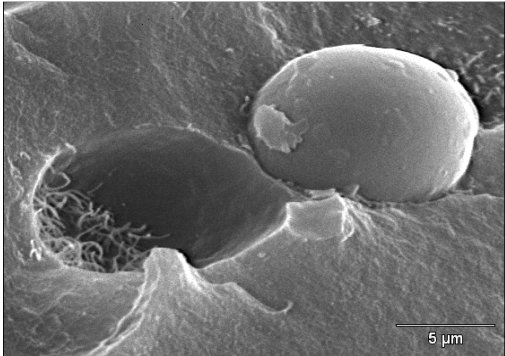
A 8S C



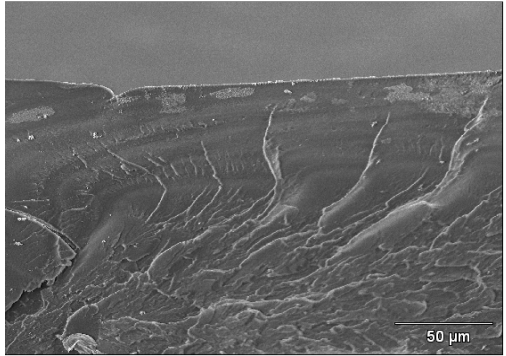
A 8S H



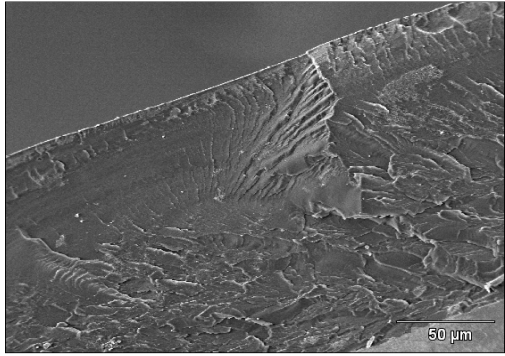
B 8S C



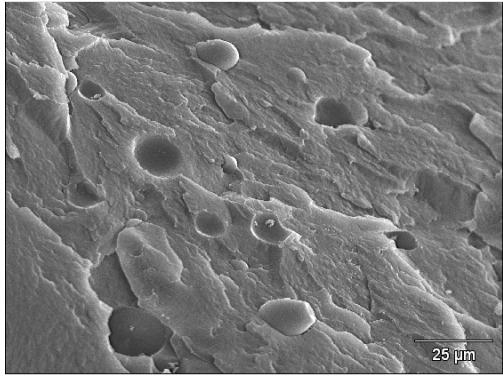
B 8S H



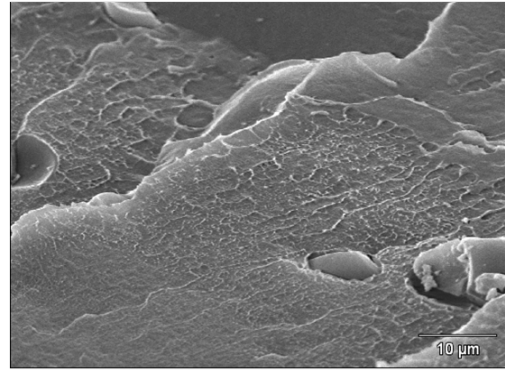
C 8S C



C 8S H



D 8S C



D 8S H

Fig. 17 Micrografías de las muestras A, B, C y D después de la biodegradación.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES

- ✓ La adición de 10% en peso de almidón en los polímeros, ocasionó una ligera desviación con respecto a los materiales puros en la evaluación de las propiedades mecánicas, generando un aumento en el módulo de Young debido a la rigidez que proporciona el almidón en las zonas amorfas de los polímeros y una disminución en los esfuerzos y deformación tanto a la fluencia como a la ruptura debido a la incompatibilidad e ineficiente adhesión interfacial entre el almidón y los polímeros estudiados.

- ✓ Las propiedades térmicas obtenidas por medio de los ensayos de DSC de los polímeros cargados con almidón permanecieron similares con respecto a los polímeros puros. En los ensayos de TGA se obtuvo un comportamiento inesperado debido al ligero aumento en la temperatura de inicio de descomposición, posiblemente se deba al error humano, al realizar los ensayos y no asegurar el vacío en la muestras analizadas, sin embargo las energías de activación obtenidas por el método Coats-Redfern de las muestras cargadas con almidón se mantuvieron casi invariables con respecto a los polímeros puros.

- ✓ La radiación gamma a niveles de esterilización no origina cambios significativos en las propiedades térmicas, aunque en las propiedades mecánicas se presenta una tendencia al incremento de sus propiedades a excepción de la deformación de la ruptura que muestra una disminución debido al posible entrecruzamiento en el polímero que dificulta el efecto cuello.

- ✓ El polietileno de baja densidad es más afectado por la irradiación ya que logra aumentar el grado de cristalinidad en mayor proporción que el polietileno lineal de baja densidad por medio de la reticulación, oxidación, y de la escisión de cadenas junto con la recristalización.

- ✓ Los resultados obtenidos del ensayo de biodegradación muestran que las propiedades térmicas son similares a las muestras no degradadas, por lo que se inclina a pensar que la acción degradativa del hongo no fue lo suficientemente agresiva como para evidenciar cambios significativos en 4 ni 8 semanas de ensayo.

- ✓ Pese a que el almidón al ser utilizados como aditivo y reduce el desempeño mecánico del polietileno, estas mezclas pueden ser viables de utilizar con miras a incrementar la biodegradabilidad de los sistemas empaque debido a la baja reducción en resistencia mecánica que experimentan durante la exposición degradativa.

CAPÍTULO VIII

RECOMENDACIONES

- ✓ Mejorar el proceso de mezclado almidón – polímero que se lleva a cabo en la extrusora, debido a que la humedad presente en el ambiente ocasiona aglomeraciones de gránulos de almidón en el material extruido, impidiendo la homogenización de la mezcla.

- ✓ Utilizar un agente compatibilizante entre el almidón y el polímero, en este caso, polietileno, para mejorar la adhesión interfacial entre los materiales.

- ✓ Después de secar durante 48 horas los gránulos de material extruido, se recomienda sacar del horno sólo la cantidad necesaria que va ser utilizada para el moldeo en la prensa, debido a que la capacidad de absorción de agua del almidón de influye en el moldeo, generando burbujas en el material.

- ✓ Troquelar al menos 50% más de la cantidad de probetas que vayan a ser utilizadas para llevar a cabo la experimentación. Debido a que varias de ellas son desechadas por fallas que se presentan durante la experimentación

- ✓ En la máquinas de ensayos universales, se recomienda apretar lo suficientemente bien las mordazas que sostienen las probetas para que no se deslicen, porque de lo contrario el gráfico obtenido será equívoco al comportamiento real del material.

- ✓ En los ensayos térmicos, por ejemplo el de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se recomienda fijar un buena línea base, y en los ensayos de termogravimetría (TGA) se recomienda asegurarse que existe vacío la muestra, esto, para obtener resultados confiables.

- ✓ Para el ensayo de microscopía electrónica, se recomienda dejar la muestra suficiente tiempo con la cantidad apropiada de nitrógeno para que después de fracturar el material, se puedan tener obtener micrografías de calidad.
- ✓ Para el ensayo de degradación se sugiere proceder con suma cautela, debido a que la condición de esterilidad así lo requiere.
- ✓ Se recomienda limpiar con etanol en alta concentración y esterilizar todos los instrumentos que vayan a ser utilizados para trasegar el contenido que vaya ser utilizado para el ensayo de biodegradación, y así evitar futura contaminación.
- ✓ Esterilizar los medios de crecimiento microbiano de cada grupo de estudio por separado y por duplicado, para minimizar la posible contaminación de algún medio.
- ✓ Tratar con delicadeza las muestras o probetas que son retiradas después de haber sido sometidas al ensayo de biodegradación.
- ✓ Ensayar con otra especie del reino *Penicillium* para verificar si los hongos de este reino y las enzimas que producen son suficientemente agresivas como para generar degradación en los materiales poliméricos de manera tal que existan pérdidas significativas en las propiedades.

REFERENCIAS

- A. Alvis, C. V.-M. (2008). "Análisis físicoquímico y morfológico de almidones de maíz, yuca, papa y determinación de las viscosidades de las pastas".
- A. Sivan, M. S. (2006). "Biofilm development of the polyethylene degrading bacterium *Rhodococcus ruber*". *Applied Microbiol Biotechnology* , 72, 346-352.
- A.G. Pedroso, D. R. (2005). "Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends". *Carbohydrate Polymers* , 59, 1-9.
- Adamson, A. (1979). *Química Física*. Reverte.
- Balsamo, V. (1993). "*Estudio sobre la miscibilidad y propiedades físicas en mezclas de polietilenos ramificados*". Sartenejas. Caracas: Coordinación de Ingeniería de Materialies, USB.
- Becker Márcia, C. F. (2002). Preparação e Avaliação Térmica e Reológica de Misturas de PEBD/PELBD. *Polímeros: Ciencia e Tecnologia* , 12 (2), 85-95.
- C. Méndez, G. V. (2007). "Aislamiento y caracterización de micromicetos biodegradables de polietileno". *Perú Biológica* , 203-205.
- C. Rangel-Nafaile, A. G. (2001). "Efecto de la radiación gamma sobre las propiedades reológicas de polietileno de alta y baja densidad".
- C.Wool. (1992). *Patente nº US 5162392*. Estados Unidos.
- Castillo, L. (2003). Hongos. En L. Castillo., "*Material de estudio de la cátedra de microbiología agrícola*".
- Charlesby, A. (1999). Effect of radiation on behavior and properties of polymers. *J.J. Harwood* .
- D. Biakiaris, J. A. (1999). "Mechanical properties and biodegradability of LDPE blends with fatty acid esters of amylose and starch". *Journal of Applied Polymer Science* , 86 (7), 1089-1100.
- D. Hadad, S. G. (2005). "Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis*". *Journal of Applied Microbiology* , 98, 1093-1100.
- E.M. Nakamura, L. C. (2005). "Study and development of LDPE/starch partially biodegradable compounds". *Journal of Materials Processing Technology* , 162, 236-241.
- Ezezia, Centro Atómico. (2003). "*Conocimientos de la Energía Nuclear*". Buenos Aires.

- F. Otey, R. W. (1980). *Patente nº US 4337181*. Estados Unidos.
- F. Povolo, E. H. (2000). "Tracción de películas de polipropileno-etileno (PEP) irradiado en un reactor experimental".
- French, D. (1984). "Organization of starch granules". *In Starch: chemistry and technology* .
- Humberto, P. C. (2000). *Introducción a las propiedades mecánicas de los polímeros*. Manual, Santiago de Chile.
- J. Gonzalez, C. A. (2009). "Characterization of polypropylene/cassava starch compound obtained in an internal mixer".
- J.A. Medina, J. S. (2007). "Caracterización morfológica del gránulo de almidón nativo: apariencia, forma, tamaño y distribución". *Revista de Ingeniería: Universidad de los Andes* . , 56-62.
- J.A. Ratto, P. S. (1990). *Polymer*.
- J.C. Suarez, E. M. (2002). "Study of the effect of gamma irradiation on polyolefins: low density polyethelene. *Polymer Degradation and Stability* , 75 (1), 143-151.
- J.F. Mano, D. K. (2003). "Thermal properties of thermoplastics starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability". *Journal of Materials Science* . , 142, 127-135.
- L. Contat-Rodrigo, A. R.-G. (2002). "Characterization by thermal analysis of high density polyethylene/polypropylene blends with enhanced biodegradability. *Journal Applied Polymer Science* , 174-185.
- Lorenzo, A. (2002). *Caracterización de una polimezcla biodegradable a base de poli-(alfa-caprolacton) y almidón de maíz*". Tesis Pre-Grado, Caracas.
- M. Amin, S. H. (2000). "*Handnook polymer degradation*" (Segunda edición ed., Vol. 1).
- M. Koutny, J. L. (2006). "Biodegradation of polyethylene films with pro oxidant additives". *Chemosphere* , 64, 1243-1252.
- M. Vincent, S. Á. (2005). "*Ciencia y tecnología de los polímeros*". Valencia - España: Universidad Politécnica de Valencia.
- Montilla, K. (2008). "*Analisis de Mezclas de polietileno con almidón de yuca*". Tesis de Maestría, Caracas.
- Oxford University. (1999). *Polymer data handbook*.

- P. Hwan-Man, L. S.-R. (2002). "Tensile properties, morphology and biodegradability of blends of starch with various thermoplastics". *Journal of Applied Polymers Science* , 86, 2907-2915.
- P. Matzinos, D. B. (2001). Processing and characterization of LDPE/starch products. *Journal of Applied Polymer Science* , 79, 2548-2557.
- Peacock, A. (2000). "*handbook of polyethylene: structure, properties and applications*". Technology - Engineering.
- R. Gautam, A. B. (2006). "A review of biodegradation of Synthetic plastic and foams". *Applied biochemistry and biotechnology* , 121, 85.108.
- R. Seguela, R. R. (1990). *Journal Mater. Sci Lett* , 9 (46).
- Romaní, L. (2000). *Calorimetría y análisis térmico*.
- Rothon, R. (2002). "*Particulate fillers for polymers*". Rapra Review Reports.
- S. Kiatkamjornwong, P. T. (2001). "Chemical modification of cassava starch for degradable polyethylene sheets". *Polymer Degradation and Stability* , 73 (2), 363-275.
- St-Pierre, N. F. (1997). Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polymer* , 647-655.
- Suljovrujic, E. (2005). "Some aspects of structural electro physics of irradiated polyethelene". *Polymer* , 46 (17), 6353-6359.
- T. Volke, G. S. (2002). "Thermally treated low density polyethylene biodegradation by penicillium pinophilum and aspergillus niger. *Journal of Applied Polyemer Science* , 83, 305-314.
- T. Zaharescu, S. J. (2006). "Stabilized polyethylene on the sterilization doses range". *Polymer Bulletin* , 57, 729-735.
- Wang, Y. J. (2004). Effects of glycerol and PE-g-MA on morphology, thermal and tensile properties of LDPE and rice starch blends. *Journal of reinforced plastics and composites* , 344-350.
- Z. Wilches., L. R. (2005). "*Bioingeniería*". Antioquia: Universidad de Antiquia.

GLOSARIO

- **Comonomero:** Dícese de las moléculas que pueden reaccionar con un polímero, sin ser la unidad repetitiva.
- **Contrarotante:** Que giran en diferentes sentidos.
- **Copolímero:** Una macromolécula compuesta por dos o más unidades repetitivas distintas, que se pueden unir de diferentes formas por medio de enlaces químicos.
- **Electrofílico:** Carácter de cualquier átomo o molécula con baja densidad de carga.
- **Escisión:** Ruptura.
- **Hidrofílico:** Dícese de la materia que absorbe agua con gran facilidad.
- **Hidrofóbico:** Dícese de la materia que se caracteriza por tener falta de afinidad por el agua.
- **Manitol:** Es un edulcorante obtenido de la hidrogenación del azúcar manosa. Pertenece al grupo de edulcorantes denominado polioles o polialcoholes
- **Micelio:** Aparato vegetativo de los hongos formados por filamentos ramificados generalmente de color blanco.
- **Micotoxinas:** Sustancias segregadas por hongos capaces de contaminar un sustrato para ser consumida solo por el hongo que la segrega.
- **Monómeros:** Dícese de la molécula que puede reaccionar con otras moléculas idénticas para dar polímeros.
- **Nucleofílicos:** Carácter de cualquier átomo o molécula con alta densidad de carga.
- **Tetrasustituídos:** Dícese del átomo unido por medio de enlaces con otros 4 átomos diferentes.