

## DEGRADACIÓN DE MEZCLAS ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO (TPS)/ POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB) Y ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO (TPS)/ POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (LDPE)

C. Montoya-Mesa, M. Álvarez-Láinez, G. Ruiz- Avilés

Grupo de investigación en materiales de ingeniería, Universidad Eafit, COLOMBIA.

E-mail (autor de contacto): [cmonto18@eafit.edu.co](mailto:cmonto18@eafit.edu.co)

### RESUMEN

*Una de las alternativas que ha surgido como una forma de disminuir el impacto ambiental que se ha generado con el uso de materiales plásticos derivados del petróleo, son los polímeros degradables, los cuales pueden ser naturales, producidos por síntesis de bacterias o fabricados con materias primas sintéticas; sin embargo, en estos materiales todavía no se encuentra un equilibrio entre propiedades y costos, ya que aunque los polímeros naturales presentan degradación en el corto plazo y son de bajo costo, sus propiedades mecánicas al ser comparadas con un polímero sintético, no son las mejores, comportamiento contrario a los polímeros degradables sintéticos y los producidos por bacterias. Por este motivo, en esta investigación se fabricaron mezclas entre un polímero degradable, almidón termoplástico (TPS) y un polímero sintético, polietileno de baja densidad (LDPE) y mezclas entre TPS y un polímero degradable producido por bacterias, el polihidroxibutirato (PHB), con estas mezclas se determinó como la adición de una segunda fase como el PE y el PHB afecta la degradación del TPS. En las mezclas TPS/PHB se encontró una fase miscible y un aumento en las propiedades mecánicas aún para mezclas con bajo contenido de PHB (10%), en tanto que para las mezclas de TPS y PE aunque se debe realizar un proceso de funcionalización, se obtiene un incremento en las propiedades mecánicas igualando al PE puro para mezclas con 50% de PE funcionalizado. La degradación térmica del material se estudio a partir de las energías de activación, en donde se encontró un aumento en las energías para todas las mezclas. Durante la fotodegradación se determinó la formación de grupos carbonilo, en donde se presentó una mayor degradación para los materiales con cromóforos en su estructura como el PHB y las mezclas TPS/PE compatibilizadas. Por último, se midió la cantidad de  $CO_2$  producido por el material durante su biodegradación en un ensayo respirométrico, en este ensayo el mayor porcentaje de biodegradación fue alcanzado por las mezclas TPS/PHB, en tanto que en las mezclas TPS/PE compatibilizadas y sin compatibilizar, se encontró una disminución en la velocidad de degradación del TPS siendo mayor para las mezclas sin compatibilizar.*

### Tópico 3: Materiales Poliméricos

**Palabras clave:** Degradación, Mezclas de polímeros, Almidón Termoplástico (TPS), Polihidroxibutirato (PHB).

### 1. INTRODUCCIÓN

Una de las materias primas naturales que ha sido de gran interés para la fabricación de polímeros degradables, debido a su bajo costo y abundancia en la naturaleza es el almidón [1], el cual ha sido utilizado no solo como material de relleno en matrices sintéticas [2] sino como material termoplástico; este material que ha sido llamado almidón termoplástico (TPS), se obtiene al destruir la estructura cristalina del almidón en presencia de plastificante, alta temperatura y cizalla. Sin embargo, en este material, se presentan unas bajas propiedades mecánicas y una alta tendencia a la hidrólisis, por lo que se debe ser modificado o mezclado con otros polímeros para potenciar sus propiedades.

En cuanto a mezclas de TPS con otros polímeros, se han realizado dos tipos de mezclas: Mezclas de TPS y otros polímeros degradables o mezclas de TPS con polímeros sintéticos.

Para las mezclas de TPS con otros polímeros degradables, estas se han fabricado con el objetivo de mejorar las propiedades del TPS y de obtener materiales degradables de bajo costo, ya que los polímeros degradables disponibles en el mercado actualmente son de alto costo, estas mezclas se han fabricado con policaprolactona (PCL) [3], Alcohol Polivinílico (PVA) [4] y Acido Poliláctico (PLA) [5] y aunque en algunas no se han alcanzado buenas propiedades, en el caso de la mezcla TPS/PCL sus buenas propiedades así como su excelente degradabilidad hacen que esta sea comercializada bajo el nombre Mater-Bi para la fabricación de artículos desechables y películas para la agricultura [6].

Una de estas mezclas en las que se tiene posibilidades de obtener un material de buenas propiedades y de bajo costo es la mezcla entre TPS y Polihidroxibutirato (PHB), por el bajo costo del almidón y buenas propiedades del PHB las cuales son comparadas en algunos casos con las del polipropileno (PP) [7]. Estas mezclas han sido fabricadas tanto utilizando almidón en polvo en una matriz de PHB, como en forma de TPS, encontrando una mejora en las propiedades mecánicas del TPS [8,9].

En cuanto a mezclas de TPS con otros polímeros sintéticos, estas se han fabricado para mejorar las propiedades del TPS y obtener un material parcialmente degradable, el material que ha sido más utilizado para el desarrollo de estas mezclas es el polietileno de baja densidad (LDPE), por ser uno de los materiales más utilizados para la fabricación de empaques. Varios autores [10, 11], han realizado este tipo de mezclas con diferentes proporciones de TPS, en donde se encontró un aumento en las propiedades mecánicas del material al incrementar la cantidad de PE, así como una separación de fases que indican la inmiscibilidad de ambos materiales, debido a la naturaleza hidrofílica del TPS e hidrofóbica del PE, por lo cual es necesario realizar un proceso de compatibilización en el cual se agrega un tercer componente a la mezcla que actúa como puente entre ambos materiales y mejora la adhesión entre las fases [12]. Para la compatibilización de mezclas entre TPS y LDPE uno de los compatibilizantes más utilizados es el anhídrido maléico (MAH), el cual ha sido utilizado, encontrando una mejora considerable en las propiedades mecánicas y mejorando considerablemente la morfología del material al obtener una mejor dispersión del almidón en la matriz de LDPE [13]. Sin embargo con este proceso de compatibilización, se desconoce cómo puede afectarse la degradación del material o si la presencia de TPS en la mezcla puede acelerar la degradación del PE.

Los cambios físicos que puede sufrir un material durante y después de su uso en un determinado ambiente, son de gran importancia para establecer los posibles usos que puede tener el material; estos cambios pueden ser producidos por calor (degradación térmica), rayos UV (fotodegradación) o microorganismos (biodegradación) [14].

En el caso de la degradación térmica, se refiere a los cambios que el material sufre al estar sometido a altas temperaturas y que por lo general se mide calculando los parámetros cinéticos de la descomposición del material como son la energía de activación y análisis de productos de descomposición [15].

En cuanto a la fotodegradación, esta se da como resultado de la acción natural de la luz solar, lo cual genera que los enlaces intermoleculares se debiliten y se presenten cambios en las propiedades físicas y mecánicas del material [16], entre los cambios más comunes que sufre el material durante este proceso son cambios en la distribución de peso molecular, formación de nuevos grupos funcionales, cambio de cristalinidad, color y formación de grietas en la superficie del material. Por último, la biodegradación se da principalmente por contacto del material con ciertas bacterias, microorganismos y hongos, en donde el material es despolimerizado y posteriormente degradado.

A partir de estos métodos de degradación y los resultados obtenidos en la caracterización de las mezclas, nace el objetivo de este trabajo en el que se determinaron cómo cambian las propiedades del material al estar sometido a diferentes formas de degradación como: degradación térmica, fotodegradación y biodegradación: En el caso de las mezclas entre TPS y PE se determinó como el compatibilizante y TPS afecta la degradación del PE y en cuanto a las mezclas entre TPS/PHB determinó como el TPS afecta la degradación del PHB.

## **2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **Materiales Utilizados**

Para la fabricación del TPS se utilizó un almidón modificado marca Snow Flake, con 33% de amilosa y 67% de amilopectina; este se fabricó siguiendo el procedimiento planteado por Ruiz [17], en el cual el almidón es

desestructurado en un mezclador y un molino abierto utilizando 18% de glicerina y 12% de agua como plastificante; la mezcla obtenida fue procesada posteriormente en una extrusora monohusillo para obtener pellets del material.

Para la elaboración de las mezclas TPS/PHB se utilizó un polihidroxibutirato (PHB) en forma de polvo conocido comercialmente como Biomer. En tanto que para la fabricación de las mezclas TPS/PE, se utilizó un polietileno de baja densidad DOW LDPE 640S producido por Petrodow; para el proceso de compatibilización se utilizó un anhídrido maléico (MAH) marca Elekeiroz con 99.5% de pureza y un peróxido de Dicumilo (DCP) marca Sigma- Aldrich con un 98% de pureza.

### **Fabricación de mezclas Almidón Termoplástico (TPS) y Polihidroxibutirato (PHB)**

En la fabricación de las mezclas entre TPS y PHB se utilizó un diseño de experimentos de un solo factor totalmente aleatorio, en donde se quiere determinar el efecto de la cantidad de PHB en las propiedades de la mezcla, las concentraciones de PHB utilizadas fueron 0%, 10%, 20%, 30%, 40% y 50%. Las mezclas se fabricaron en una solución de cloroformo al 2.5% (ml/g) a una temperatura de 60°C, agitando constantemente hasta la evaporación total del cloroformo; el material obtenido fue extruido dos veces utilizando una miniextrusora (ATLAS-LME) a una temperatura de 170°C en el tornillo y 150°C en el cabezal a una velocidad de 100 r.p.m.

### **Fabricación de mezclas Almidón Termoplástico (TPS) y Polietileno de baja densidad (LDPE)**

Para la fabricación de mezclas entre TPS y PE, se realizaron dos tipos de mezclas, compatibilizadas y sin compatibilizar, para determinar el efecto que tiene el compatibilizante en la degradación. En el caso de las mezclas sin compatibilizar estas se fabricaron mezclando directamente en la extrusora ambos materiales, las concentraciones de PE utilizadas fueron 0%, 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

Para las mezclas compatibilizadas, primero se determinó la cantidad óptima de DCP y MAH que ofrecieran la máxima inserción en el PE; para determinar este valor se realizaron varios procesos de funcionalización variando las cantidades de MAH y de DCP. El grado de funcionalización fue medido por medio del índice de carbonilo utilizando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Con el valor óptimo obtenido, se fabricaron nuevamente las mezclas entre TPS y PE con las concentraciones anteriores.

### **Caracterización de Mezclas**

Láminas del material fueron sometidas a un ensayo de tensión tal y como se establece en la norma ASTM D882-02, las pruebas se realizaron utilizando una máquina de ensayos marca Instron con una celda de carga de 500N, para cada composición se ensayaron cinco láminas a una velocidad de 50mm/min.

Para determinar la compatibilidad de las mezclas se utilizó microscopia electrónica de barrido (SEM), las probetas fueron fracturadas en frío para evidenciar una mejor superficie. El análisis fue realizado en un equipo JSM-6490 marca JEOL.

### **Degradación de Mezclas**

#### ***Degradación Térmica***

Para determinar cómo cambia la estabilidad térmica de los materiales al estar en la mezcla, se calcularon las energías de activación y como estas cambian en las diferentes mezclas. La determinación de las energías de activación se realizó por medio de análisis termogravimétrico (TGA), siguiendo el procedimiento planteado por Kissinger [18], en donde se toma la temperatura máxima de descomposición para el cálculo de la energía de

activación. Esta energía es calculada por el valor de la pendiente de la grafica  $\ln \left[ \left( \frac{\beta}{T_p^2} \right) \right]$  vs  $\left( \frac{1}{T_p} \right)$  (donde  $T_p$  es la temperatura máxima presentada durante la degradación en el termograma y  $\beta$  la velocidad de calentamiento del ensayo). En este caso se realizaron tres análisis utilizando un equipo TGA Q500, con velocidades de calentamiento de 5°C/min, 10°C/min y 15°C/min con temperaturas desde 0°C hasta 500°C y una atmósfera de nitrógeno.

### Fotodegradación

Para establecer los cambios sufridos por el material durante su fotodegradación muestras del material fueron sometidas a una lámpara de xenón utilizando un equipo SUNTEST XLS+. Las muestras fueron retiradas del equipo cada 48, 96, 130, 150, 200 y 300 horas, una vez retiradas las muestras estas fueron sometidas a un análisis infrarrojo (FTIR) en el cual se midió la formación o incremento de grupos carbonilo utilizando la ecuación (1), los cuales determinan la degradación del material. Para el uso de esta ecuación, se tomaron como bandas invariantes, en el caso del PE y sus mezclas aquella perteneciente a los estiramientos de los grupos  $C-H$  y en el caso del PHB y sus mezclas, se utilizó la banda perteneciente al estiramiento simétrico del grupo  $C-O$ .

$$IC = \frac{\text{Area absorbancia } C=O (1718 \text{ cm}^{-1})}{\text{Area absorbancia banda invariante}} \quad (1)$$

### Biodegradación

Para determinar la biodegradabilidad de cada material, se utilizó un método respirométrico, propuesto por E. Chiellini y A. Corti [19] en el que la muestra es sometida a un sustrato compuesto por varias capas y el porcentaje de biodegradación es determinado por la cantidad de carbono que el material puede liberar en forma de  $CO_2$ .

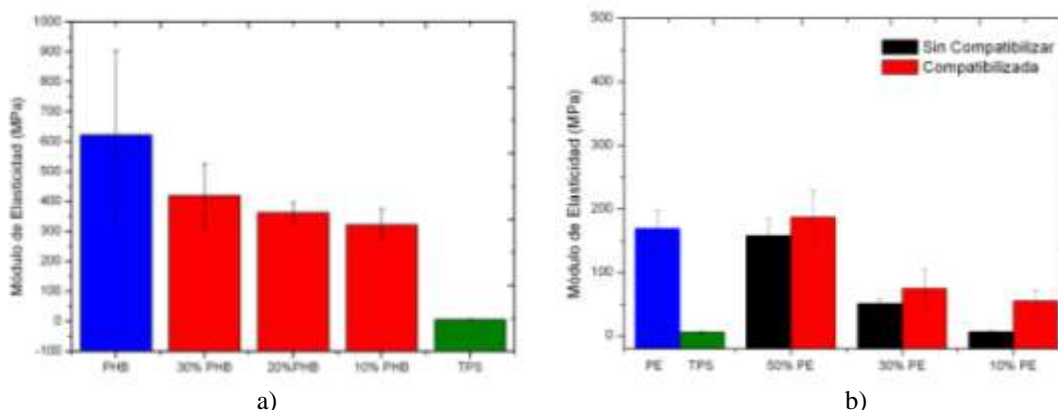
En este caso 25 gr de vermiculita humedecida con 30 ml de agua destilada son introducidos en el fondo y sobre el sustrato utilizado; entre estas capas son puestos 15 gr de suelo inoculados con *Aspergillus flavus* mezclados con 25 gramos de vermiculita, 25 ml de fosfato de amonio  $(NH_4)_2HPO_4$  como fertilizante y 1.5 g de cada una de las muestras. El uso de vermiculita reduce la cantidad de suelo utilizado y por lo tanto disminuir la cantidad de  $CO_2$  que este puede liberar y que puede sobrestimar la biodegradación sufrida por el material.

El montaje se realizó por 100 días para cada uno de los materiales utilizados como materia prima y sus mezclas, como control positivo se utilizó celulosa y un recipiente adicional sin muestra utilizado como blanco. Para determinar la cantidad de  $CO_2$  liberada por las muestras en cada recipiente se puso uno más pequeño con 40 ml de 0.05 N  $KOH$  la cual fue sustituida y titulada cada 3 días con 0.1 N  $HCl$  utilizando fenolftaleína como indicador.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Fabricación y Caracterización de Mezclas

Durante la fabricación de mezclas entre TPS y PHB, se pudo encontrar que para las mezclas con contenidos de PHB hasta del 30%, el material presenta un buen comportamiento durante su procesamiento, sin embargo no fue posible moldear aquellas mezclas con cantidades de PHB de 40% y 50% por la baja fluidez que presenta el material.



**Figura 1.** Módulo de Elasticidad obtenidos en ensayo de tensión. a) Mezclas TPS/PHB b) Mezclas TPS/PE compatibilizadas y sin compatibilizar.

Los resultados obtenidos para los módulos de elasticidad de las mezclas, se muestran en la figura 1. Para las mezclas entre TPS y PHB se ve un aumento en el módulo de elasticidad al incrementar la cantidad de PHB en la composición, debido a la alta cristalinidad presente en el PHB. En el caso de las mezclas con PE, también se presenta un aumento en el módulo de elasticidad al incrementar la cantidad de polímero sintético, aún con la evidente separación de fases que se encontró durante la caracterización morfológica.

Para el grado de funcionalización obtenido en las mezclas y medido a través del índice de carbonilo, se encontró un valor óptimo de 0.05% de DCP y 4.6% de MAH; para las mezclas fabricadas con estas proporciones, se encontró una disminución en la separación de fases durante la caracterización morfológica, así como un aumento en el módulo de elasticidad del material, especialmente para aquellas mezclas con 50% de PE, en donde el módulo de elasticidad para fue superior al del PE puro.

Con la información obtenida durante la caracterización, se eligió la mezcla con 10% de PHB y 50% de PE para evaluar su degradabilidad; en el caso del PHB por el aumento de propiedades mecánicas para tan baja proporción de PHB así como por su fácil procesamiento, en tanto que para la mezcla TPS/PE por su buen desempeño mecánico.

## Degradación de Mezclas

### Degradación Térmica

Con la información obtenida de los termogramas, se calcularon las energías de activación para cada material. En el caso de materiales puros como el PHB y PE el material presenta una única temperatura de degradación y por lo tanto la energía de activación es constante durante la degradación, sin embargo en el caso de mezclas, por la presencia de dos o más componentes, las energía de activación varía con la temperatura y las energías obtenidas de acuerdo a la temperatura pueden asociarse a los componentes de la mezcla.

En el caso del TPS el cual es componente en ambas mezclas, se presentan dos descomposiciones, una a baja temperatura correspondiente al agua y componentes de bajo peso molecular como la glicerina utilizada como plastificante y una segunda descomposición en la cual se presenta la degradación del almidón a los 350°C;

En los resultados de la tabla 1, se muestran los resultados de las mezclas entre TPS y PHB, en el caso del PHB se tiene una única energía de activación, debido a que este material presenta una única temperatura de degradación a los 265°C, mientras que para la mezcla se presentan tres descomposiciones pertenecientes a cada uno de los componentes de la mezcla.

**Tabla 1.** Energías de activación obtenidas para mezclas entre TPS y PHB.

Muestra	Energía de activación (KJ)		
	Rango de temperaturas		
	< 180°C	180- 290°C	>290°C

<b>PHB</b>	-----	70.83	-----
<b>TPS</b>	7.77	-----	61.99
<b>TPS/PHB</b>	92.55	73.94	92.26

En cuanto a las energías de activación, en el caso del TPS, durante la primera etapa de la degradación correspondiente al agua y la glicerina, por poseer una baja presión de vapor y enlaces secundarios débiles, la energía necesaria para comenzar la degradación del TPS es baja, en este caso de 7.77 KJ; en tanto que la degradación del almidón muestra una energía de 61.99 KJ. Para el PHB se tiene una energía de activación de 70.83 KJ, la cual es mayor que la presentada en el TPS por el número de enlaces C-O en el almidón que son más sensibles al rompimiento por temperatura que aquellos presentes en la estructura del PHB, el cual está compuesto en su mayoría por enlaces C-H y C=O.

En el caso de la mezcla con 90% de TPS y 10% de PHB, se presenta un aumento en las energías de activación de cada componente al comparar con el valor puro, lo que significa un incremento en la estabilidad térmica del material al comparar con sus componentes, este aumento en todos los casos se debe posiblemente a la miscibilidad presente entre las fases especialmente para esta composición, esta compatibilidad entre ambos materiales se debe a la presencia de un grupo carbonilo en la estructura del PHB que tiende a formar puentes de hidrogeno con los grupos OH presentes en el almidón.

Los resultados obtenidos para las mezclas TPS y PE compatibilizadas y sin compatibilizar se muestran en la tabla 2. En el caso del PE, se tiene una única energía de activación; debido a que este presenta una única temperatura de degradación a los 460°C, mientras que en el TPS se presentan dos energías como se explicó anteriormente. Para la mezcla compatibilizada, se presentan las descomposiciones de cada componente de la mezclas, pero debido a las interacciones de los componentes del material se presenta un cambio en las energías de activación.

En el caso de las energías de activación, para la degradación del almidón, se tiene una energía de activación menor a la del PE puro, por la presencia de enlaces C-O en el almidón que poseen una energía de disociación de 360 KJ/mol, la cual es menor a la energía de disociación del enlace C-H (413 KJ/mol), el cual es el único presente en el PE [20].

**Tabla 2.** Energías de activación obtenidas para mezclas entre TPS y LDPE.

<i>Muestra</i>	<i>Energía de activación (KJ)</i>		
	<i>Rango de temperaturas</i>		
	<i>&lt; 200°C</i>	<i>200- 400°C</i>	<i>&gt; 400°C</i>
<b>PE</b>	-----	-----	173
<b>TPS</b>	7.77	61.99	-----
<b>TPS/PE</b>	13.39	97.11	130.44
<b>TPS/PE-g-MAH</b>	127.62	121.25	160.06

Para las mezclas, se presenta un aumento en la energía de activación siendo más pronunciado en el caso de las mezclas funcionalizadas. Este aumento de la energía de activación en el caso de las mezclas sin compatibilizar para los componentes de bajo peso molecular, se debe a que en el TPS, el agua y la glicerina emigran fácilmente a la superficie del material facilitando su evaporación, sin embargo en el caso de las mezclas, aún con poca compatibilidad, si se genera algún tipo de interacción entre el TPS y el PE que dificulta la migración del agua y hace que se aumente la energía del activación en la degradación del TPS; para el PE de presenta una disminución en la energía de activación asociada al PE, lo que significa una disminución en la estabilidad térmica del PE.

Al agregar MAH en la composición, se incrementa la estabilidad térmica del material, el aumento en la primera etapa de la degradación, se debe a que en esta mezcla no solo se evapora agua y plastificante sino también residuos de MAH que pudieron no haber reaccionado durante el proceso de extrusión; el aumento en la energía

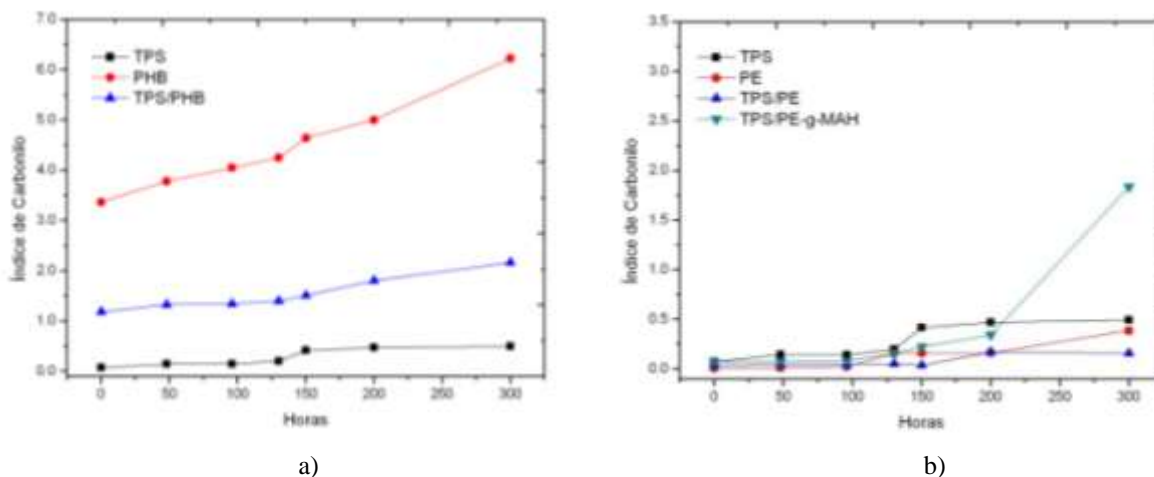
de activación para el almidón al comparar con la muestra sin compatibilizar, muestra que el proceso de funcionalización si genera enlaces físicos entre los materiales que aumentan la estabilidad térmica del mismo.

### Fotodegradación

Uno de los factores determinantes para la fotodegradación de un material, es la estructura química y los grupos funcionales presentes en cada material. En donde hay que hacer una distinción entre materiales sin cromóforos intrínsecos y aquellos que si los poseen en su estructura tales como el PHB y sus mezclas, los cuales por ser un poliéster poseen un grupo carbonilo en su estructura, así como las mezclas TPS/PE compatibilizadas, en las cuales durante el proceso de funcionalización el MAH se inserta en la cadena de PE en forma de ácido carboxílico y anhídrido. Estos cromóforos, actúan durante la fotodegradación como fuente de radicales libres, debido a que absorben radiación en las longitudes de onda a las que comúnmente está sometido el material al estar sometido al ambiente; los cambios en la estructura química de los materiales fueron medidos a través de aumento o formación del índice de carbonilo, cuyos resultados se muestran en la figura 2.

En el caso del TPS durante las primeras horas de ensayo, no se presenta un aumento considerable en el índice de carbonilo, pero luego de 150 horas de ensayo se presenta un pequeño incremento y a partir de ahí parece permanecer constante este valor hasta terminado el ensayo, este comportamiento muestra que el TPS no es un material sensible a la luz solar y por lo tanto a procesos de fotodegradación.

En el caso del PHB, se presenta un aumento más pronunciado que en el caso del TPS, lo cual se debe al grupo éster presente en la estructura del PHB que actúa como fuente de radicales libres, acelerando el proceso de fotodegradación de este material. Para las mezclas entre ambos materiales, se ve un comportamiento muy similar al presentado por el TPS, en donde el incremento del índice de carbonilo es mínimo hasta las 150 horas, con tendencia a aumentar al incrementar el tiempo, este comportamiento es de esperarse, ya que se tiene una mayor proporción de TPS en la composición y por lo tanto una mayor resistencia a la fotodegradación según se observa en la figura 2a.



**Figura 2.** Efecto del tiempo de exposición en el índice de carbonilo. a) Mezclas TPS/PHB b) Mezclas TPS/PE compatibilizadas y sin compatibilizar.

Para el PE se ve un aumento en el índice de carbonilo menor que el que se da en el TPS y muy bajo si se compara con lo alcanzado por algunas de las mezclas (la relación de escalas en las figuras 2a y 2b es de 2:1), este resultado muestra la resistencia de este material a este tipo de degradación, en donde la formación de grupos carbonilo, se dan por la presencia de impurezas u oxidación térmica durante su procesamiento.

En el caso de las mezclas, se presenta un menor incremento para la mezcla sin compatibilizar cuando se compara con los materiales puros, siendo este el material que presenta el menor índice de carbonilo y por lo tanto la mayor resistencia a este tipo de degradación. El mayor aumento del índice de carbonilo se presenta para las

muestras compatibilizadas, en la cual los grupos carbonilo que se insertan durante el proceso de compatibilización, actúan como puntos débiles en la cadena acelerando la fotodegradación del material. En cuanto a la inspección visual realizada a los materiales, fue posible identificar un cambio en la coloración especialmente para la mezclas entre TPS y PE compatibilizadas, estos cambios de color están relacionados con los cromóforos presentes en la estructura de cada material, en el caso de las mezclas compatibilizadas, el cambio en el color de la muestra es consecuente con la elevada formación de cromóforos que se muestra a través del índice de carbonilo.

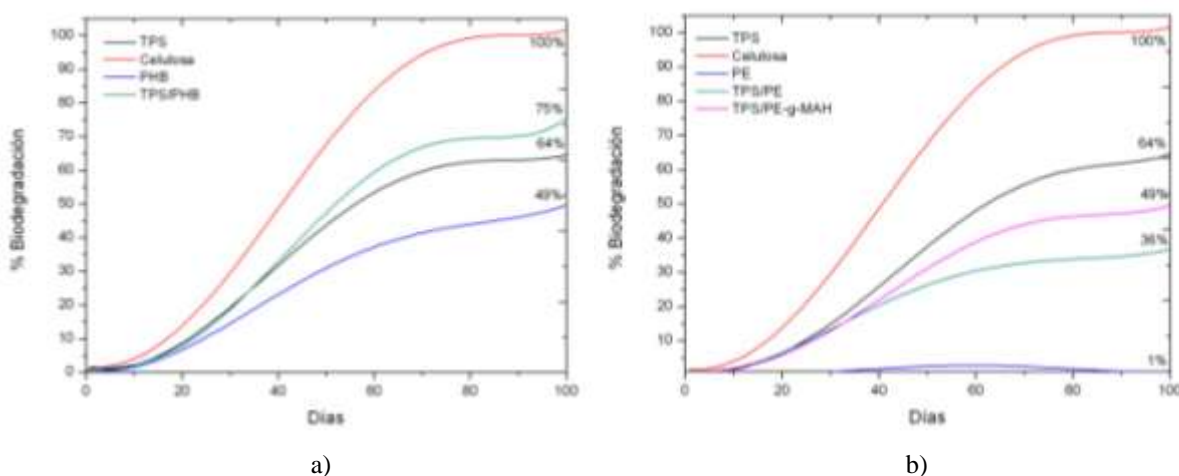
### Biodegradación

En la figura 3, se muestra el porcentaje de biodegradación acumulado durante 100 días para cada uno de los materiales y la celulosa utilizada como control positivo. La confiabilidad del montaje utilizado, se demuestra con el porcentaje de biodegradación alcanzado por la celulosa, la cual después de los 100 días de ensayo se ha degradado completamente.

Igual que para la fotodegradación, la biodegradación de un material está determinada por su estructura química, susceptibilidad de sus grupos funcionales a hidrolizarse, distribución de pesos moleculares y cristalinidad; parámetros que determinan la facilidad de despolimerización de polímero y por lo tanto su absorción y posterior biodegradación dentro de la célula de un determinado microorganismo.

En el caso del PE, por la linealidad de su estructura, alto peso molecular y la ausencia de grupos funcionales hidrolizables este material después de 90 días en ensayo ha alcanzado un 1% de biodegradación, este porcentaje puede atribuirse a las diferencias ente el  $CO_2$  producido por el control y la muestra, mas no por biodegradación del PE.

Para el TPS, durante los 10 primeros días de ensayo se presenta una baja velocidad de degradación, (la derivada del porcentaje de biodegradación con respecto al tiempo), a partir del día 10, la velocidad de degradación aumenta, hasta después de 100 días alcanza una biodegradación del 64% con una tendencia a seguir aumentando lentamente, esta tendencia a la biodegradación del almidón, se debe su estructura hidrofílica por la presencia de grupos OH en la estructura de la glucosa y la estructura amorfa que presenta el TPS, la cual facilita el ataque de las enzimas.



**Figura 3.** Porcentaje de biodegradación acumulado después de 90 días. a) Mezclas TPS/PHB b) Mezclas TPS/PE compatibilizadas y sin compatibilizar.

En el caso del PHB, se alcanza un menor porcentaje de biodegradación si se compara con el TPS, esto se debe a que los grupos OH pertenecientes al almidón tienen una mayor tendencia a hidrolizarse que los grupos ester presentes en el PHB; de igual manera la alta cristalinidad del PHB también explica su baja velocidad de degradación, esto se debe a que por la cantidad de enlaces secundarios, se dificulta la llegada de las enzimas a puntos hidrolizables; en este caso se encontró un porcentaje de cristalinidad del 55% para el PHB por medio de

análisis térmico, lo que significa que la degradación alcanzada después de 100 días pertenece a las zonas amorfas del material.

En el caso de la mezcla entre ambos materiales, se presenta una mayor biodegradación que en los materiales que componen la mezcla, en los primeros días de ensayo, se ve un comportamiento en la mezcla similar al presentado por el TPS, pero después del día 35 comienza a acelerarse el proceso, el cual en el día 100 llega a ser del 75%. Este comportamiento se debe a que durante la caracterización térmica de las mezclas, se encontró una disminución en la cristalinidad del material, lo que hace que una vez degradado el TPS se acelere la degradación del PHB.

En el caso de las mezclas entre TPS y PE, se puede ver un menor porcentaje de biodegradación alcanzado, así como una menor velocidad de degradación con respecto al TPS. En los primeros días de ensayo se puede ver un comportamiento similar entre las mezclas compatibilizadas y sin compatibilizar, la disminución de la velocidad con respecto al TPS se debe a la interacción entre ambos materiales en las mezclas, que dificulta el proceso de hidrólisis y posterior degradación del TPS. Contrario a lo que es de esperarse, en las mezclas compatibilizadas se alcanza un mayor porcentaje de biodegradación 48%, si se compara con el 35% alcanzado en las mezclas sin compatibilizar, este comportamiento puede explicarse por la disminución del peso molecular que se produce en el PE durante su funcionalización por el uso de peróxido como iniciador, sino por la inserción de grupos carbonilo en la estructura del material que son hidrolizables y por lo tanto facilitan la degradación.

#### 4. CONCLUSIONES

La incorporación de una segunda fase tanto de PHB como de LDPE al almidón termoplástico, ocasiona un aumento en el módulo de elasticidad del material, siendo mayor este incremento mientras mayor sea el contenido de PE y PHB. En el caso de las mezclas TPS/PE por la diferencia entre ambos materiales fue necesario realizar un proceso de compatibilización en que se alcanzó en el material con 50% de PE un módulo de elasticidad similar al del PE puro.

Durante la degradación térmica de las mezclas, se encontró un aumento en las energías de activación del material al comparar con los elementos puros, este aumento muestra en el caso de la mezcla TPS/PHB, la interacción natural que hay entre ambos materiales y el efecto que tiene el compatibilizante al disminuir la tensión superficial entre ambos materiales e incrementar la estabilidad térmica de la mezcla.

Se encontró en el proceso de fotodegradación al que fueron sometidos las muestras, que la presencia del grupo ester en el PHB como en su mezcla y en la inserción del grupo carbonilo durante a funcionalización de las mezclas entre TPS y PE, hacen que estos materiales sean sensibles a la fotodegradación, lo cual se demostró por el incremento en el índice de carbonilo y cambio de color en cada material.

Por último durante la biodegradación del material evaluada por 100 días, se encontró para las mezclas TPS/PHB, una velocidad de biodegradación mayor a la de sus componentes, la cual se atribuye a la miscibilidad existente entre las fases que produce una disminución en la cristalinidad del PHB, facilitando su degradación. En tanto que para las mezclas entre TPS y PE se presenta una disminución en la velocidad y porcentaje de biodegradación alcanzado al comparar con el TPS puro, por la interacción que se genera entre las fases durante el procesamiento aun siendo inmiscibles, con el proceso de funcionalización los cambios que se dan en la estructura química del material, hacen que se acelere el proceso de biodegradación.

#### REFERENCIAS

1. J.M. Raquez, Y. Nabar, M. Srinivasan, B.Y. Shin, R. Narayan y p. Dubois, "In situ compatibilization of maleated thermoplastic starch/polyester melt-blends by reactive extrusión"; Carbohydrate Polymers, Vol. 74 (2008), p. 159-169. (*paper*)
2. R.L. Shogren, F. Fanta y W.M. Doane, "Development of Starch Based Plastics -A Reexamination of Selected Polymer Systems in Historical Perspective"; Starch, Vol. 8 (1993), p. 276-280. (*paper*)
3. X.-L. Wang, K.-K. Yang y Y.-Z. Wang, "Properties of Starch Blends with Biodegradable Polymers"; Journal of Macromolecular Science C Polymer Reviews, Vol. 43 (2003), p. 385-410. (*paper*)

4. T. Ishigaki, Y. Kawagoshi, M. Ike y M. Fujita, "Biodegradation of a Polyvinyl Alcohol-Starch Blend Plastic"; World Journal of Microbiology & Biotechnology, Vol. 15 (1999), p. 321-327. (*paper*)
5. L. Yu, K. Dean y L. Li. "Polymer blends and composites from renewable resources"; Progress in Polymer Science, Vol. 31 (2006), p. 576-602. (*paper*)
6. E. Rudnik. "Compostable Polymer Materials"; 2008, Elsevier Science. (*libro*)
7. C. Bastoli, "Handbook of Biodegradable Polymers"; 2005, Smithers Rapra Technology. (*libro*)
8. S. Godbole, S. Gote, M. Latkar, T. Chakrabarti, "Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate-starch blend films"; Bioresource Technology, Vol. 86 (2003), p. 33-37 (*paper*)
9. R. M. S. M. Thire, T. A. A. Ribeiro, C. T. Andrade, "Effect of starch addition on compression-molded poly(3-hydroxybutyrate)/starch blends". Journal of Applied Polymer Science. Vol. 100 (2006), p. 4338-4347. (*paper*)
10. P. Matzinos, V. Tserki, C. Gianikouris, E. Pavlidou y C. Panayiotou, "Processing and Characterization of LDPE/Starch/PCL blends". European Polymer Journal Vol. 38 (2002), p. 1713-1720. (*paper*)
11. A.G.Pedroso, D.S. Rosa, "Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends". Carbohydrate Polymers. Vol. 59 (2005), p. 1-9. (*paper*)
12. L.A. Utracki, "Polymer Blends Handbook"; 2002, Kluwer Academic Publishers (2002). (*libro*)
13. D. Bikiaris y C. Panayiotou, "LDPE/starch blends compatibilized with PE-g-MA copolymers". Journal of Applied Polymer Science. Vol 7 (1997), p. 1503-1521. (*paper*)
14. N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre y J.E. Nava-Saucedo, "Review: Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques". Chemosphere. Vol. 73 (2008), p. 429-442. (*paper*)
15. K. Pielichowski y J. Njuguna, "Thermal degradation of polymeric materials"; (2008), Smithers Rapra Press. (*libro*)
16. A. Brent- Stong, "Plastics material and porcessing"; (2005), Prentice Hall. (*libro*)
17. G. Ruiz, "Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir de almidon de yuca", Ingeniería y Ciencia. Vol. 2 (2006), p. 5-28. (*paper*)
18. L. Fraga- Grueiro, "Estudio cinético , dinamomecánico y termogravimétrico del sistema epoxídico BADGE (n=0) / m-XDA, mediante las técnicas de análisis térmico : DSC, DMA y TGA. Construcción de un diagrama TTT". Universidad de Santiago de Compostela. - 2001. (*tesis*)
19. E. Chiellini E y A. Corti; "A Simple Method Suitable to Test the Ultimate Biodegradability of Environmentally Degradable Polymers"; World conference on biodegradable polymers & plastics. - 2003.
20. D. H. Kenny, "Organic chemistry"; (1980), Michigan Technological University. (*libro*)