



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**EFFECTO DEL POLIMERO INJERTADO SOBRE LAS
PROPIEDADES MECANICAS Y LA
SUSCEPTIBILIDAD A LA BIODEGRADACIÓN DE
MATERIALES COMPUESTOS DE PMMA Y ALMIDÓN
INJERTADO**

Tesis que presenta

I.Q. Maria Cristina Kantun Uicab

En opción al título de

MAESTRO EN MATERIALES POLIMERICOS

Mérida Yuc., México

Julio, 2007

Agradecimientos

A la Unidad de Materiales y a la Unidad de Biotecnología del Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C. (CICY) por el uso de sus instalaciones para la realización de este trabajo de investigación.

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por el apoyo brindado a través de la beca **185607** para mis estudios de maestría.*

Al Dr. Gonzalo Canché Escamilla por haber aceptado ser mi asesor de tesis, guía, además agradecerle la confianza y amistad durante la realización de este trabajo.

A la Dra. Rocío Borges por su asesoría en la parte microbiológica y por su amistad.

Al Técnico Santiago Duarte Aranda por la realización de las microfotografías de microscopía electrónica de barrido (MEB).

A la Técnica Mirbella Cáceres Farfán por la capacitación en la parte microbiológica.

Al Comité Tutorial conformado por el Dr. Alex Valadez González y el Dr. Benjamín Otto Ortega Morales, a los revisores de este trabajo: Dr. Francisco Rodríguez y Dr. Felipe Barahona, por su asesoría durante la realización de este trabajo.

A los nuevos amigos y compañeros que conocí durante la realización de la tesis: Bella (la Chief), Santiago, Martha (Martita), Rossana (Ross), Wilbert (Willi), Verónica (Vero), Silvia, Javier (Chavito), Hugo, Silvio, Felipe (Tato), Alejandro (Kimbi), Leti, Manuelita, Susana y Ernesto.

Y finalmente a todos los que de alguna manera contribuyeron con su granito de arena para facilitar el desarrollo de este trabajo.

Dedicatoria

A mi mamá, Maria Uvelia Uicab Villasis.

Mamita, te dedico este trabajo con todo mi corazón porque gracias a ti he llegado hasta donde estoy. Pensar en ti me ayudó a seguir adelante en momentos difíciles, siempre vivirás en mi corazón.

A mis hermanitas Carmen y Ana por quererme incondicionalmente.

A mis tías, a las que considero a todas como mis mamás, Carmita, Aracely, Soco, Conchi y Lucia, por todo su apoyo y cariño.

A mis primos, Angel, Cinthia y Jorge por hacerme reír cuando lo necesito.

A mis amigas, que siempre están pendientes de mi trabajo y de mi vida, Gianni, Perla y Fátima.

A mis compañeros de generación que sufrieron los mismos desvelos durante la maestría, Cinthia (la China), Aurelio y Williams.

A mí, ¿Por qué no?, por haber cumplido una de las metas que me he propuesto.

Quiero, Puedo y Merezco.

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó, para desarrollar mi trabajo de tesis en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., y que dicha información le pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo algún derecho sobre ello.

Mérida Yucatán a 10 de julio de 2007



María Cristina Kantun Uicab

INDICE	v
LISTADO DE TABLAS	viii
LISTADO DE FIGURAS	ix
RESUMEN	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCION	5
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	
1.1 Almidón: Definición y estructura	9
1.2 Modificación del almidón y sus usos	12
1.3 Materiales compuestos y materiales compuestos con almidón	17
1.3.1 Materiales compuestos particulados	17
1.3.2 Materiales compuestos con almidón	20
1.4 Biodegradabilidad del almidón y susceptibilidad de biodegradación de materiales compuestos con almidón	22
1.4.1 Biodegradabilidad del almidón	22
1.4.2 Susceptibilidad de biodegradación de materiales compuestos con almidón	25
CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 Materiales y reactivos	28
2.2 Reacción de polimerización por injerto	28

2.3 Caracterización de las partículas de almidón y de los almidones injertados	29
2.3.1 Determinación de los parámetros de injerto	29
2.3.2 Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	29
2.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)	30
2.3.4 Biodegradación de las partículas (almidón o almidón injertado) en medio líquido	30
2.3.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las partículas de almidón y de los almidones injertados	32
2.4 Obtención de los materiales compuestos	32
2.5 Propiedades mecánicas de los materiales compuestos	32
2.6 Susceptibilidad a la degradación de los materiales compuestos	33
2.6.1 Susceptibilidad a la biodegradación de las probetas de tensión y flexión	33
2.6.2 Evaluación de la accesibilidad al almidón en los materiales compuestos	35
2.7 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de los materiales compuestos	35

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización de las partículas de almidón y de almidón injertado	36
3.1.1 Determinación de los parámetros de injerto	36
3.1.2 Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	37

3.1.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)	37
3.1.4 Biodegradación de las partículas de almidón	40
3.2 Propiedades mecánicas y susceptibilidad a biodegradación de los materiales compuestos	50
3.2.1 Propiedades mecánicas a tensión	50
3.2.2 Susceptibilidad a biodegradación de las probetas de tensión	56
3.2.3 Susceptibilidad a biodegradación de probetas de flexión	61
3.2.4 Degradación en medio ácido de las probetas de flexión	67
3.2.5 Discusión general de los resultados	74
CONCLUSIONES	78
BIBLIOGRAFIA	80

LISTADO DE TABLAS

CAPITULO 1

Tabla 1.1. Composición de almidones obtenidos de diferentes fuentes.	10
Tabla 1.2. Clasificación de las cargas según su origen químico.	19

CAPITULO 2

Tabla 2.1. Medio de cultivo según la Norma G-21 de la ASTM para medir la resistencia de materiales plásticos al ataque fúngico.	31
---	----

CAPITULO 3

Tabla 3.1. Parámetros de injerto para las reacciones de copolimerización de almidón y monómeros acrílicos, relación almidón/monómero (50:50).	37
Tabla 3.2. Temperaturas de descomposición de las partículas de almidón y de los almidones injertados con acrílicos.	40
Tabla 3.3. Temperaturas de descomposición de las partículas de almidón y de los almidones injertados con acrílicos después de 12 días de biodegradación.	45
Tabla 3.4. Efecto en las propiedades mecánicas de impacto de los materiales compuestos con respecto al polímero injertado y al porcentaje de partículas.	54

LISTADO DE FIGURAS

CAPITULO 1

- Figura 1.1. Estructura de la amilosa a) y la amilopectina b) constituyentes del almidón. 9
- Figura 1.2. Esquema del empaquetamiento de las cadenas laterales de amilopectina en las lamelas. 11
- Figura 1.3. Representación esquemática de las estructuras cristalinas que presentan los gránulos del almidón según la fuente de obtención. 12
- Figura 1.4. Estructura de un copolímero injertado con almidón, AGU representa a la unidad glucopiranososa (o anhidroglucosa), y M es la unidad repetitiva del monómero usado en la reacción de polimerización. 15
- Figura 1.5. Esquema de reacción de una polimerización por injerto iniciada por Ce(IV). 16
- Figura 1.6. Secuencias de ataque enzimático en la degradación del almidón. 24

CAPITULO 2

- Figura 2.1. Procedimiento de inoculación de las partículas (a) Mezcla del medio y las partículas; (b) Inoculación con *Aspergillus niger*. 31
- Figura 2.2. Procedimiento del bioensayo de probetas de tensión: (a) Inoculación de las probetas por inmersión; (b) Colocación de las probetas cajas Petri. 34
- Figura 2.3. Procedimiento del bioensayo de probetas de flexión: (a) Colocación de las probetas en la caja Petri; (b) Inoculación de las probetas. 35

CAPITULO 3

- Figura 3.1. Espectros FTIR de las partículas: (a) Almidón; (b) Almidón-g-PBA; (c) Almidón-g-(PMMA-co-PBA); y (d) Almidón-g-PMMA. 38

Figura 3.2. Termogramas de TGA y DTGA de las partículas de almidón y almidón injertado con acrílicos.	39
Figura 3.3. Fotografías del crecimiento de <i>Aspergillus niger</i> en medio líquido en las partículas de almidón (a) y almidones injertados con PMMA (b), PMMA-co-PBA (c) y PBA (d), a los 12 días de biodegradación.	41
Figura 3.4. Espectros de FTIR de las partículas después de 12 días de biodegradación: (a) Almidón; (b) Almidón-g-PBA; (c) Almidón-g-(PMMA-co-PBA); (d) Almidón-g-PMMA.	43
Figura 3.5. Termogramas de TGA y DTGA de las partículas de almidón y almidón injertado con acrílicos.	44
Figura 3.6. Microfotografías de las partículas de almidón antes de la biodegradación (a) y después de 12 días de biodegradación con <i>Aspergillus niger</i> (b).	46
Figura 3.7. Microfotografías de las partículas de almidón-g-PMMA antes (a) y después de 12 días de biodegradación con <i>Aspergillus niger</i> (b).	48
Figura 3.8. Microfotografías de las partículas de almidón-g-(PMMA-co-PBA) antes (a) y después de 12 días de biodegradación con <i>Aspergillus niger</i> (b).	48
Figura 3.9. Microfotografías de las partículas de almidón-g-PBA antes (a) y después de 12 días de biodegradación con <i>Aspergillus niger</i> (b).	49
Figura 3.10. Curva de esfuerzo-deformación de los materiales compuestos de almidón y almidones injertados con acrílicos con el 40% de partículas.	50
Figura 3.11. Efecto de la fracción volumen de partículas sobre el módulo de Young de los materiales compuestos con almidón y almidones injertados.	51
Figura 3.12. Efecto de la fracción volumen de partículas sobre la resistencia a tensión de los materiales compuestos con almidón y almidones injertados.	52

Figura 3.13. Superficie de ruptura de (a) la matriz de PMMA, de materiales compuestos con 40% de partículas de: (b) almidón (c) almidón-g-PMMA y (d) almidón-g-(PMMA-co-PBA) y (e) almidón-g-PBA.	55
Figura 3.14. Fotografías del crecimiento del <i>Aspergillus niger</i> sobre las probetas de (a) PMMA, (b) 20% almidón, (c) 40 % almidón y (d) 40% almidón injertado PMMA-co-PBA de las pruebas a tensión de los materiales compuestos a los 51 días de exposición.	56
Figura 3.15. Efecto del tiempo de exposición al hongo <i>Aspergillus niger</i> sobre (a) modulo de Young y (b) resistencia a tensión de los materiales compuestos con el 40% de partículas.	58
Figura 3.16. Superficie (a) y zona de ruptura (b) de las probetas de tensión de la matriz de PMMA después de 51 días de biodegradación con <i>Aspergillus niger</i> .	59
Figura 3.17. Superficie (a y b), parte central de la zona de ruptura (c) y borde de la zona de ruptura (d) de las probetas de almidón/PMMA al 40% después de 51 días de biodegradación con <i>Aspergillus niger</i> .	60
Figura 3.18. Superficie (a y b) y zona de ruptura (c) de la probetas de tensión de los materiales compuestos con partículas de almidón-g-(PMMA-co-PBA) después de 51 días de incubación con el hongo <i>Aspergillus niger</i> .	61
Figura 3.19. Fotografías del crecimiento del <i>Aspergillus niger</i> sobre las probetas de las pruebas a flexión de los materiales compuestos a los 20 días de exposición.	63
Figura 3.20. Efecto del tiempo de exposición al hongo <i>Aspergillus niger</i> sobre, (a) la resistencia a flexión y (b) el módulo a flexión de los materiales compuestos.	64
Figura 3.21. Superficie de las probetas de flexión, (a) antes y (b) después de la biodegradación; (c) zona central y (d) del borde de la superficie de ruptura de la matriz de PMMA después de 20 días de biodegradación con <i>Aspergillus niger</i> .	65

Figura 3.22. Superficie de las probetas de flexión de los materiales compuestos de almidón y una matriz de PMMA antes (a) y después de 20 días de tratamiento con el medio G-21(b). Superficie (c,d), Zona central (e) y del borde (f) de la superficie de ruptura de las probetas de almidón-PMMA al 40% después de 20 días de incubación con <i>Aspergillus niger</i> .	66
Figura 3.23. Superficie de las probetas de flexión de los materiales compuestos de almidón-g-(PMMA-co-PBA) y una matriz de PMMA antes (a) y después de 20 días de biodegradación (b). Zona central (c) y de los bordes (d y e) de la superficie de ruptura de las probetas de almidón-g-(PMMA-co-PBA)/PMMA al 40% después de 20 días de incubación con <i>Aspergillus niger</i> .	68
Figura 3.24. Efecto del tiempo de exposición a la hidrólisis ácida sobre la pérdida de peso de los materiales compuestos.	69
Figura 3.25. Efecto del tiempo de exposición a la hidrólisis ácida sobre el esfuerzo y el módulo a flexión de los materiales compuestos.	70
Figura 3.26. Superficie (a) y zona de ruptura (b) de la matriz de PMMA después de 24 horas de hidrólisis ácida.	71
Figura 3.27. Superficie de las probetas de flexión (a y b) y de la zona de ruptura (c y d) de las probetas de almidón-PMMA al 40% después de 24 horas de hidrólisis ácida.	72
Figura 3.28. Superficie de las probetas de flexión (a y b) y zona de ruptura (c y d) de las probetas de almidón-g-PMMA al 40% después de 24 horas de hidrólisis ácida.	73
Figura 3.29. Superficie de las probetas de flexión (a y b) y de la zona de ruptura (c y d) de las probetas de almidón-g-(PMMA-co-PBA) al 40% después de 24 horas de hidrólisis ácida.	74
Figura 3.30. Superficie de las probetas de flexión (a y b) y de la zona de ruptura (c y d) de las probetas de almidón-g-PBA al 40% después de 24 horas de hidrólisis ácida.	75

RESUMEN

En este trabajo, se estudió el efecto del polímero injertado sobre las propiedades de las partículas de almidón y sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos con partículas injertadas y una matriz de PMMA. También se estudió la susceptibilidad de biodegradación de las partículas injertadas y de los materiales compuestos.

Las partículas de almidón injertado con acrílicos [polimetilmetacrilato de metilo (PMMA), poliacrilato de butilo (PBA) y un copolímero PMMA-co-PBA] se obtuvieron usando nitrato de cerio y amonio como iniciador. Mediante espectroscopía de infrarrojo y análisis termogravimétrico, se corroboró el injerto de los acrilatos sobre el almidón. La susceptibilidad de biodegradación de las partículas de almidón y las de almidón injertado se llevó a cabo en medio líquido usando el hongo *Aspergillus niger*. Se necesitaron tiempos más largos de exposición al hongo para la degradación del almidón de las partículas injertadas en comparación con las partículas sin injertar.

Los materiales compuestos con partículas de almidón presentaron módulos de Young más altos que la matriz de PMMA y una disminución en su resistencia a tensión con el aumento del contenido de partículas, atribuido a la pobre compatibilidad matriz-partícula. Los materiales compuestos con partículas de almidón injertado con PMMA-co-PBA mostraron una disminución del módulo a tensión, pero un incremento en la resistencia a tensión, en comparación con los materiales con el mismo contenido de partículas de almidón sin injertar, indicando una mejora en la compatibilidad partícula-matriz debido al polímero injertado. La biodegradación de las partículas de almidón o de almidón injertado presentes en los materiales compuestos, resultó en una disminución en sus propiedades mecánicas a tensión y flexión. El mayor efecto, se observó en los materiales compuestos con partículas de almidón y de almidón injertado con PMMA-co-PBA. Los cambios en la superficie de las probetas con el 40% de partículas, observadas con el microscopio electrónico de barrido (MEB), indican que se tiene una buena

accesibilidad de los microorganismos hacia las partículas de almidón o almidón injertado, las cuales actúan como fuente de carbono para el crecimiento del hongo. Sin embargo, no se tiene buena conectividad entre las partículas injertadas situadas más al centro de las probetas, como se pudo apreciar en la zona de ruptura de las mismas al ser observadas con el MEB. Se observa una mayor degradación superficial en los materiales compuestos con partículas de almidón sin injertar, observándose la formación de cavidades y orificios profundos. En la zona de ruptura se puede apreciar que la acción microbiana se realiza principalmente en los bordes de las probetas, donde ya no se aprecian gránulos. La profundidad de penetración de los hongos es mucho mayor en los materiales compuestos con almidón sin injertar.

En la simulación del ataque por microorganismos mediante una hidrólisis ácida, se observó que después de 24 horas de degradación los materiales compuestos más afectados en sus propiedades mecánicas a flexión fueron los del almidón sin injertar, con una disminución del 79% del módulo de Young. Los materiales compuestos con partículas de almidón-g-PMMA y los de almidón-g-(PMMA-co-PBA) presentaron una disminución del 23% del módulo, indicando una mayor resistencia a la hidrólisis ácida. La mayor pérdida de peso con respecto al contenido inicial de almidón, se obtuvo cuando se usaron partículas de almidón sin injertar, lo que se corroboró con la morfología de la zona de ruptura de estos materiales, ya que fueron las únicas mezclas que no presentaron gránulos en dicha zona. Este comportamiento fue similar al observado durante la biodegradación de los materiales compuestos, indicando que el polímero injertado modifica la velocidad de degradación de las partículas de almidón injertado.

ABSTRACT

The effect of grafted polymer on the properties of starch particles and on the mechanical properties of composite materials with a polymethylmethacrylate (PMMA) matrix, were studied. The susceptibility to microbial biodegradation of both materials was studied too.

The grafted starch particles with acrylics [PMMA, (PBA) and a copolymer (PMMA-co-PBA)] were obtained using cerium nitrate and ammonia as initiator. The grafting was corroborated by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. The susceptibility to biodegradation of the grafted and ungrafted particle was performed using *Aspergillus niger* in a liquid medium. It was observed that long periods of incubation were needed for the degradation of the grafted starch in comparison to ungrafted starch particles.

The higher Young's modulus of the composites in comparison with the PMMA matrix is due the particle act as filler. The decrease in its strength with the increase in the content of particles, was attributed to the poor compatibility between the PMMA matrix and the particles. The composites with grafted starch particles of PMMA-co-PBA showed a decrement on its Young's modulus but an increase on the tension strength, in comparison with materials with the same content of starch particles, due the better compatibility particle-matrix. The biodegradation of the particles, resulted on a decrement of their mechanical properties, and the composite with grafted (PBA-co-PMMA) particles show the most notorious effect. In other hand, the changes on the surface and fracture zone of the probes (cavities and holes) with 40% particles, observed by SEM, indicated a good accessibility of the microorganism to the grafted and ungrafted starch particles. The starch was used by the fungi as carbon resource. However, this degradation not was observed at the center of probes with grafted particles, indicating a poor connectivity of the particles to the growth fungi. The deep of penetration of fungi is major on the composite with ungrafted starch particle.

In the simulation of microorganisms attack by acid hydrolysis, the composite with ungrafted particle show the higher reduction in their flexural properties with a 79% decrease on its Young's modulus. The composite with starch-g-PMMA and starch-g-(PMMA-co-PBA) showed a 23% of decrease on modulus, indicating a major resistance to acid hydrolysis. The main lost of weight with respect to the initial content of starch, was obtained with ungrafted particle starch and this was corroborated by the absence of granules in the fracture zone for the composite. This behavior was similar to the biodegradation process by *Aspergillus niger* of the composite materials, indicating that the grafted polymer affect the process of biodegradation of the grafted starch particles.

INTRODUCCION

En los últimos años, el uso de los polímeros ya sea solos o como materiales compuestos, se ha incrementado en forma sustancial debido a las grandes ventajas asociadas a su utilización en diversos productos tales como: bajo costo, buenas propiedades mecánicas, resistencia a la degradación, bajo peso etc. Por ejemplo, la mayoría de los plásticos al igual que el vidrio son materiales no biodegradables que pueden preservar alimentos, medicinas y sustancias orgánicas en general, con una versatilidad y facilidad únicas, manteniéndose inertes frente a las sustancias que los contienen y frente al medio ambiente¹. Debido a la gran versatilidad de estos materiales, se ha producido también en paralelo un gran desarrollo tecnológico que ha extendido el uso de los materiales plásticos, además del campo ya convencional de los envases, a la fabricación de componentes en las industrias automotriz, a la aeronáutica, a la vivienda, vestido, etc.²

Sin embargo, al finalizar su vida útil y debido a su alta resistencia a la degradación, la mayoría de los productos poliméricos representan un serio problema en el manejo de los residuos sólidos, lo que junto con una falta de cultura sobre el reaprovechamiento de estos materiales en muchos países, resulta en la gran cantidad de desechos que se observa en las ciudades, bosques, playas y otros lugares¹⁻⁵. Esta situación ha llevado a las legislaturas de muchos países a demandar la degradabilidad de los plásticos, así como su modificación química para hacerlos más susceptibles de degradación^{3,5}. Existen alternativas prácticas que pueden ayudar a aliviar esta situación como es la generación de materiales biodegradables o parcialmente biodegradables, los cuales al estar en contacto con el medio ambiente se degradan reduciendo de esta manera la contaminación generada por los polímeros.

Actualmente, los estudios para producir plásticos biodegradables se han enfocado en tres áreas principales: la primera área son mezclas de polímeros sintéticos y materiales (fibras naturales, almidón, etc.) que sean fácilmente consumidos por

microorganismos, de tal forma que los productos pierdan su forma y se incorporen al medio, reduciendo la contaminación visual que el desecho de los plásticos conlleva⁵⁻⁶. La segunda área incluye la utilización de materiales sintéticos con grupos susceptibles al ataque hidrolítico de los microorganismos⁶, y la tercera área es la de producción de materiales a partir de polímeros naturales, ya sea producidos por las plantas (celulosa, almidón, etc.), por animales (quitina, seda, etc.) o por microorganismos (polihidroxitirato, polihidroxitartrato, etc.)⁶. Sin embargo, el costo (principalmente los materiales de la segunda y tercera área) y las propiedades mecánicas de estos materiales, no son comparables con los materiales sintéticos no biodegradables de mayor consumo como las poliolefinas. Debido a lo anterior, se ha observado un gran interés en la obtención de materiales compuestos usando polímeros naturales de bajo costo y que provengan de fuentes agrícolas renovables, como es el caso del almidón, para obtener materiales de bajo costo y que ayuden a reducir la contaminación generada por los materiales plásticos⁷⁻¹⁰. El almidón ha sido utilizado como carga en polímeros sintéticos para acelerar la degradación de los mismos, ya que al ser expuesto el material al medio ambiente, el almidón es consumido por los microorganismos presentes, dando como resultado la creación de poros en el material lo que facilita la disminución de su volumen (p.e. al ser comprimido), incrementa el área superficial (facilitando la degradación por temperatura y radiación UV) y una reducción en sus propiedades mecánicas^{5,11}. Sin embargo, debido al carácter hidrofílico del almidón, se obtiene una pobre adhesión interfacial almidón/polímero en las mezclas^{7,9,11,12}. Para remediar lo anterior, se ha planteado la modificación del almidón a través de la reacción de los grupos OH presentes en el almidón, mediante el injerto de polímeros sintéticos, a través del uso de agentes acoplantes, etc.^{7,9,10}.

Aunque se han reportado numerosos trabajos sobre la biodegradación de materiales compuestos en los cuales el almidón es incorporado en matrices poliméricas (p.e. polietileno, ácido metacrílico copolimerizado con polietileno, alcohol polivinílico, etc.)^{5,7,13}, se han realizado pocos estudios sobre la utilización

de almidones modificados mediante polimerización por injerto para la obtención de materiales compuestos y sobre el efecto del polímero injertado sobre la biodegradación de los materiales compuestos. Para obtener materiales con buenas propiedades mecánicas que puedan ser biodegradados cuando son expuestos a ciertas condiciones ambientales después de su uso, se requiere un buen balance entre la velocidad de biodegradación y la compatibilidad partícula-matriz.

Por otro lado, la evaluación de la biodegradación se divide en dos categorías: estudios de campo y pruebas de laboratorio^{2,14}. Los estudios de campo involucran el enterrado en suelo del material y se utilizan para evaluar la degradación en las mismas condiciones ambientales de disposición final de los materiales. Al final de los períodos de exposición, generalmente de meses, se miden los cambios en las propiedades mecánicas. Este método presenta problemas de reproducibilidad, ya que es difícil controlar las condiciones ambientales y la comunidad microbiana presente en esos sistemas. Por otra parte, los métodos de laboratorio permiten mayor control experimental, ya que se pueden replicar las condiciones de evaluación de los materiales, siendo necesaria la utilización de microorganismos que se encuentren en el medio ambiente en donde se acumulan los desechos plásticos y que al mismo tiempo sean capaces de degradar al material.

En este trabajo, se estudió el efecto del polímero injertado sobre las propiedades mecánicas de un material compuesto utilizando almidones injertados con diferentes polímeros (PMMA, PMMA-co-PBA y PBA) y una matriz rígida de polimetilmetacrilato (PMMA). También se estudió la susceptibilidad a la degradación de los materiales compuestos usando el hongo *Aspergillus niger*.

La organización de la tesis es la siguiente:

En el Capítulo 1 se hace una reseña general del almidón, sus características químicas y físicas, además de sus modificaciones y usos industriales. Posteriormente, se describen la modificación por polimerización en injerto y copolímeros injertados con almidón, seguido de la descripción en manera general de la forma de biodegradación del almidón. Finalmente, se presenta el estado del

arte de las propiedades y biodegradación de materiales compuestos hechos a base de almidón. En la primera parte del Capítulo 2 se especifica la metodología de obtención de las partículas injertadas, las técnicas de caracterización fisicoquímica, morfología y biodegradación por *Aspergillus niger* de las partículas injertadas con acrílicos. En la segunda parte, se describen la metodología de obtención y caracterización de los materiales compuestos con almidón y almidones injertados con acrílicos. En el Capítulo 3 se explica y se discuten los resultados de la polimerización por injerto, así como la caracterización fisicoquímica, morfología y biodegradación de las partículas obtenidas. Posteriormente, se detallan y discuten los resultados de la caracterización, morfología, biodegradación por *Aspergillus niger* y degradación por hidrólisis ácida de los materiales compuestos de almidón y almidones injertados con acrílicos. Finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo de investigación.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Almidón: Definición y estructura

El almidón es un polisacárido natural compuesto de unidades de glucopiranosas, unidos por enlaces glucosídicos que pueden romperse por hidrólisis mediante ácidos o por ciertas enzimas. El almidón se encuentra en las plantas en forma de gránulos blancos, cuyo tamaño y forma depende de la fuente de obtención (p.e. 10 μm de diámetro promedio y forma poligonal para el almidón de maíz). Está formado por un polímero lineal (amilosa) y un polímero ramificado (amilopectina) (ver Figura 2.1). Estos dos polímeros se hallan en los gránulos orientados y asociados a una estructura reticular cristalina de amilopectina y una zona amorfa de amilosa¹⁵. Los gránulos son insolubles en agua fría, pero si se tratan con agua caliente se hinchan a tal extremo que revientan, obteniéndose una pasta viscosa. Es una sustancia de reserva de las plantas y se encuentra muy extendida en la naturaleza y dependiendo de su fuente de obtención muestra diferencias en sus propiedades físicas y en su composición química (Tabla 1.1). El almidón abunda en gramíneas, leguminosas y numerosos tubérculos. Algunas de las plantas que lo contienen en mayor cantidad son el arroz, trigo, centeno, cebada, maíz, yuca, papa, y camote¹⁶.

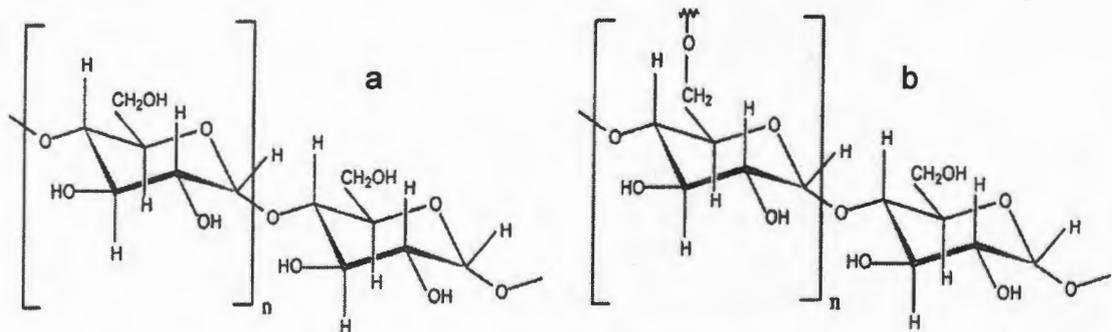


Figura 1.1. Estructura de la amilosa a) y la amilopectina b) constituyentes del almidón.

Tabla 1.1. Composición de almidones obtenidos de diferentes fuentes^{15, 18}.

Características	Maíz	Waxy- maíz	amilomaíz	Papa	Yuca	Trigo
Tipo	Cereal	Cereal	Cereal	Tubérculo	Raíz	Cereal
Contenido de almidón (base seca) %	71	71	-	82	77	74
Forma	Redonda, poligonal	Redonda, poligonal	Ovalada, truncada	Ovalada, esférica	Ovalada, truncada	Redonda, lenticular
Tamaño del gránulo (eje mayor, μm)	2-30	2-30	2-24	5-100	4-35	2-55
Amilosa (%)	28	< 2	50-70	21	17	28
Humedad a 65 % RH y a 20 °C	13	13	13	19	13	14
Temperatura de gelatinización (°C)	72	72	92	68	69	64
Tipo de cristalinidad	A	A	A	B	B	A

La amilosa es un polímero esencialmente lineal, formado por cadenas de glucosas unidas por enlaces α -1,4, su peso molecular se encuentra en el orden de 10^5 - 10^6 (g/mol). La localización exacta de la amilosa en el gránulo no ha sido determinada de manera concluyente, pero se ha sugerido que se encuentra principalmente en la región menos cristalina, o sea la parte amorfa¹⁷. La amilopectina es un polisacárido semicristalino altamente ramificado, tiene enlaces α -1,4 y 4-5% de punto de ramificación α -1,6. La amilopectina es de mayor tamaño que la amilosa y su peso molecular se encuentra entre 10^7 - 10^8 (g/mol). El peso molecular de las cadenas ramificadas de la amilopectina varía ampliamente y esta variedad estructural contribuye a las diferencias en las propiedades químicas y físicas del almidón proveniente de diferentes fuentes¹⁷.

El análisis estructural de los gránulos muestra que las cadenas laterales de la amilopectina forman dobles hélices y están arregladas de tal forma que se forman paquetes que contienen entre 9 y 17 cadenas laterales en intervalos regulares de aproximadamente 9-10 nm de largo sobre el eje de la molécula y dan lugar a las llamadas lamelas cristalinas, que se encuentran alternadas con lamelas amorfas formadas por las regiones donde se localizan los puntos de ramificación y por los espacios entre los agregados de dobles hélices (Figura 1.2). El modelo de empaquetamiento (Figura 1.3), considera que la amilopectina se constituye de diferentes tipos de cadenas y esto se apoya por las observaciones de tres diferentes clases de cadenas, A, B, y C, que varían en longitud y que se asocian para formar los paquetes¹⁷.

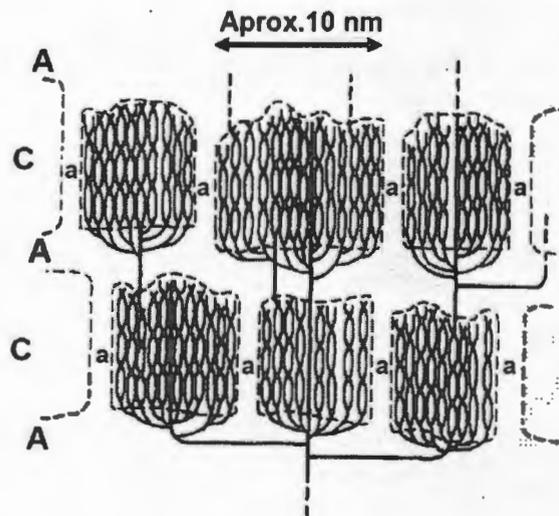


Figura 1.2. Esquema del empaquetamiento de las cadenas laterales de amilopectina en las lamelas.

El almidón presenta un grado de cristalinidad entre 20-40%. Los patrones de difracción de rayos X que se obtienen de almidones de diferentes plantas se pueden agrupar en dos tipos principales: el tipo A que es característico del almidón obtenido de cereales y que se distingue por el denso empaquetamiento de las dobles hélices, y el tipo B en el que las dobles hélices están arregladas de

tal manera que permiten que las moléculas de agua queden incluidas en el arreglo. En algunos almidones principalmente los del tipo A, se ha observado la presencia de canales amorfos o poros que podrían estar relacionados con la mayor o menor susceptibilidad del almidón a la degradación enzimática, pues los almidones cuyos gránulos presentan estas estructuras tienden a ser más fácilmente degradados. Se ha sugerido que la velocidad de hidrólisis del almidón depende en gran medida, de la distribución de las zonas cristalina y semicristalina, así como el tamaño e interacción de sus componentes¹⁷.

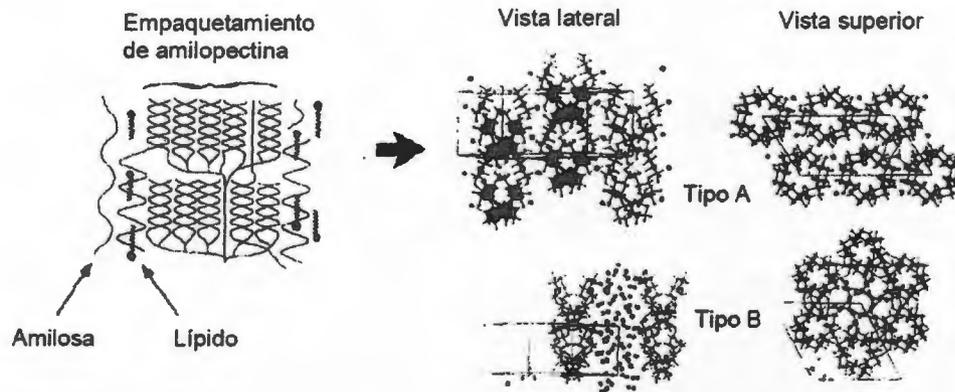


Figura 1.3. Representación esquemática de las estructuras cristalinas que presentan los gránulos del almidón según la fuente de obtención¹⁷.

1.2 Modificación del almidón y sus usos

El almidón y sus derivados tienen diversas aplicaciones. Son ampliamente utilizados en la industria alimenticia, la industria papelera, textil, de adhesivos, farmacéutica, de construcción y actualmente está tomando importancia en la industria de los plásticos, en la que está siendo una alternativa para obtener materiales más susceptibles a la degradación¹⁸. Sin embargo, para facilitar su procesamiento y mejorar algunas propiedades fisicoquímicas, es necesario modificarlo mediante reacciones de eterificación, esterificación, oxidación,

introducción de grupos funcionales, cambios en su organización molecular o mediante modificación enzimática^{19,20}. Así, las propiedades más importantes a considerar en la elaboración de alimentos con almidón son: solubilidad, gelatinización, obtención de geles, comportamiento reológico, entre otras; en este caso modificar al almidón facilita el procesamiento ya que las viscosidades no son tan elevadas, lo que facilita su uso como espesante, estabilizador o para recubrimientos comestibles^{19, 21}.

El almidón puede ser modificado enzimáticamente²⁰ para producir maltodextrinas, ciclodextrinas, y oligosacáridos. Las maltodextrinas obtenidas a partir de la acción de la enzima α -amilasa y/o hidrólisis ácida, producen una amplia distribución de pesos moleculares. Mientras más cortas sean las cadenas la temperatura de transición vítrea es menor. Las maltodextrinas han sido utilizadas como plastificantes para reducir la temperatura de transición vítrea de materiales.

El almidón granular nativo, es insoluble en agua a menos que los gránulos sean modificados por ejemplo por calor o álcali. Los gránulos se pueden solubilizar en diversos solventes orgánicos después de la esterificación o eterificación de una parte de los grupos hidroxilos²². A altos grados de sustitución de los grupos OH de la unidad de glucosa por grupos éster o éter, los almidones presentan comportamiento de un material termoplástico aunque el almidón por sí mismo no funde ya que se descompone antes de alcanzar su temperatura de transición vítrea (Tg). Las propiedades de los triéteres de almidón son muy similares a los de los triésteres²². Así, se han obtenido almidón maleado, octenilsuccinato, succinato y el almidón dialdehído, con el fin de producir plásticos biodegradables. El almidón maleado aumenta significativamente la resistencia a la tensión y estabilidad durante el almacenamiento de los plásticos moldeados. El almidón octenilsuccinato aumenta el porcentaje de elongación. Los almidones dialdehído aumentan la resistencia a la tensión y la resistencia al agua de los materiales moldeados.

Una de las aplicaciones de las partículas de almidón en los plásticos, es como una carga o relleno en materiales compuestos, pero debido al carácter hidrofílico del

almidón y al hidrofóbico de los polímeros sintéticos, es necesario modificar químicamente su superficie para obtener materiales con buenas propiedades⁷. Una de las alternativas es la polimerización por injerto, donde un copolímero injertado consta de un polímero estructural A (p.e. almidón) que actúa como soporte y cadenas laterales de polímeros B (p.e. acrilatos) enlazados covalentemente. En principio, tanto el soporte como las cadenas laterales pueden ser homopolímeros o copolímeros y el injerto se puede llevar a cabo de tal manera que las cadenas laterales se adicionen al sustrato sin cambios apreciables en este último. La iniciación por radicales libres ha sido el método más empleado para la síntesis de copolímeros de injerto¹⁶. En polimerizaciones de este tipo, el radical libre producido en el sustrato reacciona con el monómero para formar el polímero injertado.

Copolímeros injertados sobre el almidón

La estructura de un almidón injertado se muestra en la Figura 1.3 donde AGU representa a la unidad glucopiranososa (o anhidroglucosa), y M es la unidad repetitiva del monómero usado en la reacción de polimerización. Los copolímeros por injerto son preparados generando radicales libres en las cadenas de almidón, los que después actúan como macroiniciadores para la polimerización de los monómeros vinílicos o acrílicos¹⁶.

Generalmente, los copolímeros injertados que son iniciados por radicales libres tienen ramificaciones de alto peso molecular, los cuales se encuentran separados por cientos o miles de unidades de glucopiranososa¹⁶.

Un gran número de sistemas de iniciación por radicales libres han sido usados para la copolimerización por injerto, los cuales podrían dividirse en dos categorías principales: iniciación química e iniciación por radiación. La elección depende del monómero en particular que va a ser polimerizado. Por lo general, en el método de iniciación química es la reacción del almidón con sales de Cerio, tales como Nitrato de cerio y amonio, los más usados en la literatura^{16,22}.

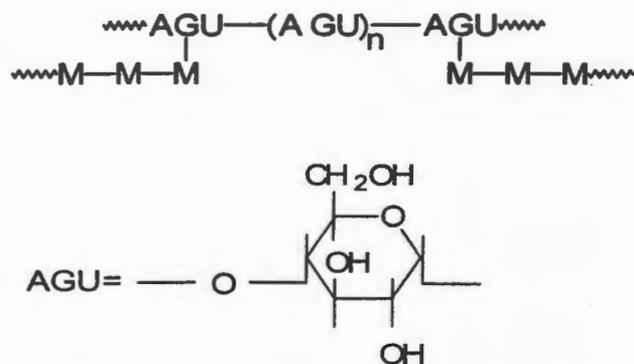


Figura 1.4. Estructura de un copolímero injertado con almidón, AGU representa a la unidad glucopiranosica (o anhidroglucosa), y M es la unidad repetitiva del monómero usado en la reacción de polimerización¹⁶.

En la Figura 1.4, se presenta el esquema de la reacción de polimerización por injerto iniciada por Ce(IV). Después de la formación inicial del complejo Ce(IV)-almidón, el ión Ce(IV) se reduce a Ce(III), se oxida un átomo de hidrógeno y se forma un radical libre en el almidón; el enlace entre los átomos de carbono 2 y 3 de la unidad de anhidroglucosa se rompe. El radical puede reaccionar con un monómero e iniciar la polimerización de injerto o puede sufrir otra reacción con Ce(IV) como se aprecia en la Figura 1.4¹⁶.

Las polimerizaciones se pueden llevar a cabo con almidón granular o almidón gelatinizado en medio acuoso. En el primer caso, los injertos del polímero sintético pueden estar localizados tanto en el interior como en el exterior del gránulo, dependiendo del grado de hinchamiento del mismo. Mediante MEB se ha demostrado que la polimerización no cambia significativamente la apariencia de los gránulos, pero sí el diámetro de los mismos^{6,16}. Entre los monómeros que se han injertado sobre almidón granular se encuentran: acetato de vinilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, y estireno^{6,16,23,24}. Cuando los monómeros reaccionan con almidones gelatinizados se producen pastas viscosas después de la polimerización, lo que provoca que los copolímeros de almidón-g-polímero no sean fácilmente separados por filtración o centrifugación¹⁶.

Durante las reacciones de copolimerización por injerto, el iniciador también puede iniciar la polimerización del monómero suspendido o solubilizado en la fase acuosa. Los homopolímeros resultantes pueden ser extraídos con solventes apropiados (p.e. para el caso de polimetilmetacrilato pueden ser acetona, cloroformo, entre otros).

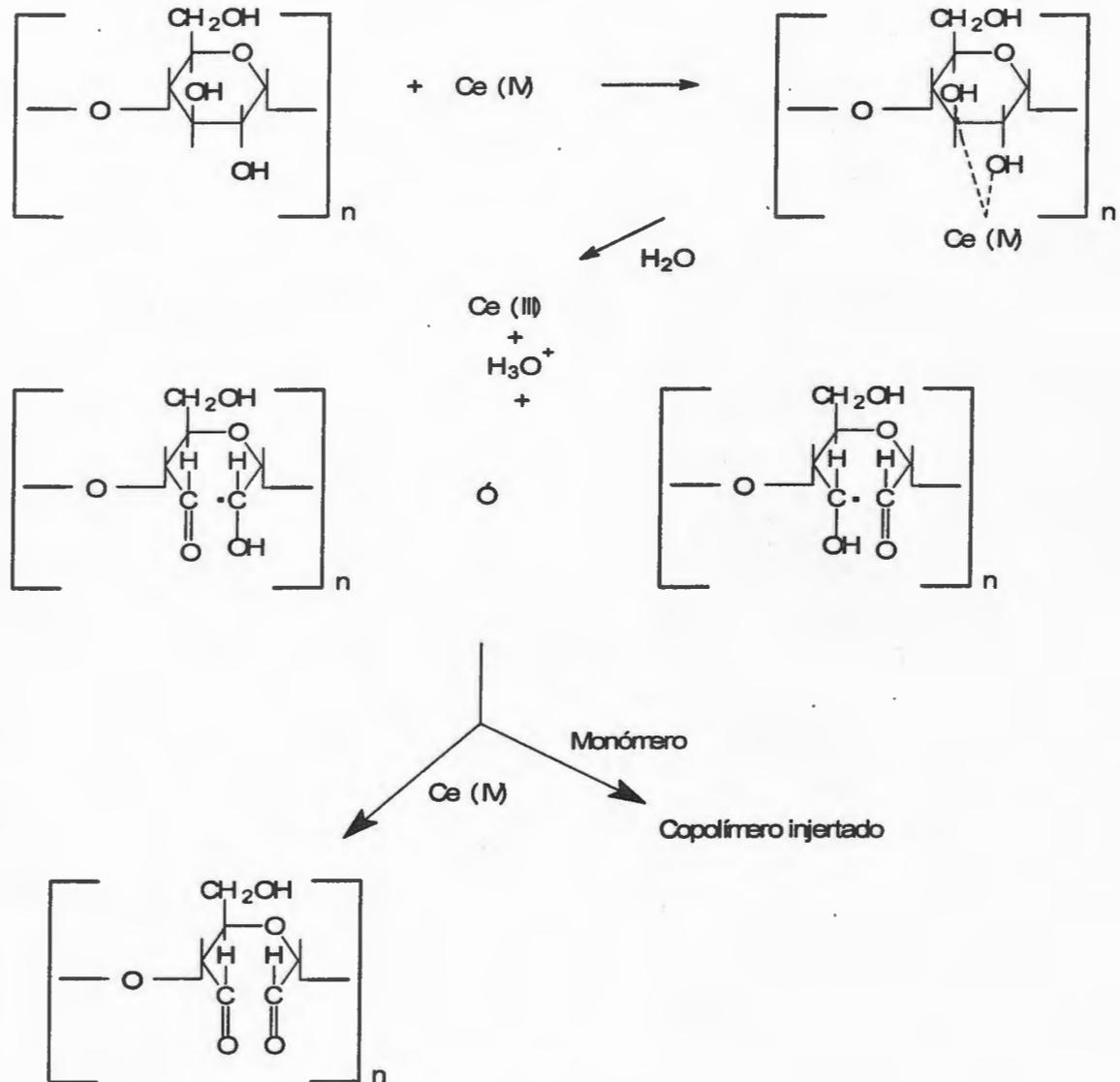


Figura 1.5. Esquema de reacción de una polimerización por injerto iniciada por $Ce(IV)$ ¹⁶.

1.3 Materiales compuestos

1.3.1 Materiales compuestos particulados

Un material compuesto es aquel que consiste en la combinación de dos o más materiales en una escala macroscópica, que coexisten como fases separadas, con el fin de producir un material con mejores propiedades o con mejor rendimiento. Los materiales compuestos se pueden dividir en general en tres grupos: (1) materiales reforzados con partículas, (2) materiales compuestos reforzados con fibras y (3) materiales compuestos estructurales, los cuales consisten en dos fases continuas como por ejemplo los laminados.

Existen muchas razones para utilizar materiales compuestos, siendo la principal la mejora en las propiedades de las matrices, algunas de las mejoras que se pueden obtener son:

1. Aumentan la rigidez, resistencia y estabilidad dimensional.
2. Aumentan la tenacidad o resistencia al impacto.
3. Resistencia a la temperatura.
4. Reducen la permeabilidad a gases y líquidos.
5. Modifican las propiedades eléctricas.
6. Resistencia a la fatiga.
7. Reducen costos.

Las propiedades del material compuesto dependen de las propiedades de las fases que lo conforman, de sus cantidades relativas, la geometría de la fase dispersa y de la interfase entre ellos^{25,26}. De este modo, una gran variedad de propiedades se pueden obtener con los materiales compuestos solamente por modificar alguno de los factores anteriores (p.e. la morfología o las propiedades de la interfase).

Una característica importante de la interfase y que puede afectar el comportamiento mecánico del material, es la adhesión entre las fases. Los refuerzos deben estar fuertemente unidos a la matriz, de tal forma que su resistencia y rigidez sea transmitida a la matriz. El comportamiento a la fractura

también depende de la interfase: una interfase débil da como resultado un material con baja rigidez y resistencia, pero alta resistencia a la fractura; mientras que una interfase fuerte resulta en un material rígido y resistente pero con una débil resistencia a la fractura²⁶. La interfase es importante tanto si el esfuerzo está en forma de fibra continua, de fibra corta, de whiskers o de partículas, aunque el papel de la interfase difiere según el tipo de refuerzo²⁶.

En el caso de materiales compuestos particulados, las cargas pueden ser de dos tipos: cargas reforzantes y no reforzantes²⁶. Además, éstas se pueden clasificar según su origen químico en orgánicas o inorgánicas (Ver Tabla 1.2). Entre las cargas reforzantes, las más utilizadas son las microesferas del vidrio, cuyo interés principal reside en su geometría que reparte regularmente los esfuerzos en las piezas, evitando de esta forma las concentraciones de esfuerzos²⁶. Por el hecho de que las microesferas presentan la mínima relación superficie/volumen no tienen una influencia muy significativa en la viscosidad de la matriz y por ello se pueden utilizar en porcentajes altos. Las microesferas pueden ser huecas o macizas, sus diámetros están comprendidos generalmente entre 10 y 150 μm y pueden incluso recibir un tratamiento superficial para incrementar su adhesión con la matriz a utilizar. Entre las cargas no reforzantes, las más utilizadas²⁶ son en general de origen mineral y se incorporan a la matriz en proporciones adecuadas con las características buscadas y el precio, que generalmente es bajo debido a que estas cargas son obtenidas de rocas minerales. Sin embargo, las cargas minerales presentan una desventaja, tienen altas densidades (aproximadamente 2.5 g/cm^3), y aunque son baratas con respecto a su peso pueden llegar a ser bastante caras con base al volumen y además dificultar el procesamiento.

Las cargas orgánicas tales como la harina de cáscaras, harina de madera y el almidón tienen pesos específicos menores que las cargas inorgánicas^{5,25}, por lo que cuando son utilizados en matrices poliméricas dan lugar a una disminución significativa en los costos, pero podrían tener un efecto significativo en las propiedades tales como resistencia a la flama, química o mecánicas dependiendo directamente de la cantidad de carga. Aunque las cargas inorgánicas

probablemente continuarán dominando el mercado, es importante hacer estudios con cargas orgánicas de baja densidad para obtener materiales compuestos termoplásticos más baratos y susceptibles a la degradación (UV, calor, microorganismos etc.).

Tabla 1.2. Clasificación de las cargas según su origen químico²⁶.

Familia Química	Ejemplos
INORGANICOS	
Óxidos.	Vidrio (fibras, esferas, hojuelas), MgO, SiO ₂ , SbO ₃ , Al ₂ O ₃
Hidróxidos	Al(OH) ₃
Sales.	CaCO ₃ , BaSO ₄ , CaSO ₄ , fosfatos
Silicatos	Talco, mica, caolin, wollastonita, montmorillonita, asbestos, nanoarcillas.
Metales	Boro, acero, Al, Cu, Ni, Ag.
ORGANICOS	
Carbono,grafito	Fibras de carbono, fibras y hojuelas de grafito, nanotubos de carbono, carbón negro.
Polímeros naturales.	Fibras de celulosa, fibras y harina de madera, lino, algodón, sisal, almidón.
Polímeros sintéticos.	Poliamidas, Poliéster, aramida, fibras de alcohol polivinílico.

Las cargas particuladas rígidas aumentan el valor del módulo, medido de la pendiente inicial de las curvas esfuerzo-deformación, al menos en el caso de buena adhesión. Generalmente, las cargas producen una disminución drástica en la elongación a la ruptura y disminuyen la resistencia a la tensión del material, pero hay numerosas excepciones, especialmente cuando se usa negro de humo como carga en hules. En este caso, la elongación a la ruptura puede

incrementarse. El tamaño de partícula tiene poco efecto sobre el módulo, aunque la resistencia a tensión aumenta con la disminución del tamaño de las partículas. Lo que se podría atribuir al aumento del área interfacial por unidad de volumen de carga conforme el tamaño de la partícula disminuye y que los esfuerzos producidos cerca de la partícula son independientes del tamaño de ésta²⁵.

Uno de los problemas que se presenta en los materiales compuestos particulados, es que se pueden producir aglomeraciones de las partículas, lo cual tiende a disminuir la resistencia del material a la tensión aún cuando el aglomerado de partículas podría ser rígido y aumentar lo suficiente el módulo inicial. Los aglomerados son puntos débiles en el material, los cuales actuarían como puntos de falla cuando se les aplique una fuerza, actuando como concentradores de esfuerzos. Además, los aglomerados son más grandes que las partículas originales dando como resultado materiales más débiles que los materiales compuestos con partículas dispersas. Una manera de solucionar estos problemas es mediante la modificación de la superficie de las cargas con agentes acoplantes o compatibilizantes. Las cargas tratadas con el fin de mejorar la adhesión con la matriz, con frecuencia aumentan la resistencia a la tensión²⁵.

1.3.2 Materiales compuestos con almidón

Los gránulos de almidón son rígidos y pueden ser adicionados a matrices poliméricas para mejorar ciertas propiedades físicas, tales como estabilidad dimensional y rigidez^{5,8-10}. Sin embargo, debido a su carácter altamente hidrofílico, al mezclarlo con polímeros hidrofóbicos como las poliolefinas se obtienen propiedades mecánicas muy pobres; es decir, la adhesión interfacial entre el almidón y la matriz es muy débil por la incompatibilidad de los materiales.

El comportamiento y las propiedades de materiales compuestos donde el almidón es mezclado con matrices no compatibles (Polietileno, Policaprolactona) sin perder su estructura granular, ha sido estudiado por diversos autores^{5,12}. Sus

conclusiones en lo general, fueron que un aumento del contenido y del tamaño de partículas de almidón en los materiales compuestos resulta en un incremento del módulo de Young de manera considerable mientras que la elongación disminuye, teniendo un comportamiento característico de materiales compuestos con partículas rígidas. Las propiedades reológicas de los materiales cambian con el contenido de almidón y a altos contenidos se favorece la formación de aglomeraciones o empacamientos de partículas^{25,27,28}. Mediante análisis de superficie de fractura, utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB), se encontraron cavidades dejadas por las partículas de almidón al desprenderse de la matriz debido a la pobre adhesión interfacial.

Entre las alternativas para mejorar las propiedades de las mezclas con almidón, se encuentran la adición de agentes compatibilizantes o acoplantes así como la modificación química del almidón. Se ha reportado que la adición de agentes compatibilizantes durante la obtención de los materiales compuestos con almidón, mejoran sus propiedades mecánicas^{5,9,12,27}. Park y col.⁵ estudiaron las propiedades mecánicas de materiales compuestos de almidón granular/ionómero/polietileno; el ionómero que utilizaron fue de polietileno copolimerizado aleatoriamente con una pequeña cantidad de ácido metacrílico. Lawrence y col.⁹ estudiaron el comportamiento de materiales compatibilizados con poli(hidroxi éster eter); reportaron que el polímero funcionó como un recubrimiento sobre los gránulos de almidón y afectó directamente a los esfuerzos de desprendimiento (debonding) y la resistencia a la tensión. Wu¹² encontró que el uso de ácido acrílico-g-policaprolactona facilita el procesamiento de las mezclas y se obtuvo una mejora en las propiedades térmicas. Willet²⁷ compatibilizó mezclas de polietileno y almidón utilizando un copolímero de etileno-co-ácido acrílico, y reporta que no se observaron efectos en la elongación y resistencia a tensión, pero el módulo del material compuesto aumentó con el contenido de partículas. También se han realizado estudios en los que se modifica la superficie de las partículas de almidón injertando polímeros sintéticos, pero estos se han utilizado principalmente en la obtención de almidones termoplásticos, en donde se rompe la

estructura granular debido al efecto del calor, presión y presencia de un plastificante durante su obtención. Así, Chen y col.²⁹ estudiaron el comportamiento de las partículas de almidón injertadas con polimetilacrilato (5 a 10% de injerto) para preparar espumas, éstas fueron procesadas por extrusión en mono y doble husillo y encontraron que la resistencia a la compresión y resiliencia son comparables al poliestireno, pero presentan densidades más altas. Trimnell y col.⁶ estudiaron el efecto de las condiciones de extrusión sobre la morfología y propiedades de los gránulos de almidón-g-Polimetilacrilato (PMA). Estas, dependieron de la temperatura, del nivel de injerto y del contenido del agua usada durante el proceso de extrusión de las partículas. A niveles de injerto del 10% y en ausencia de agua, las partículas injertadas mantienen su estructura granular, siendo necesario usar un 10% de agua para romper la estructura granular y formar una fase continua. Los materiales obtenidos con partículas injertadas con un 46 y 58% de PMA y con 10% de agua, presentaron valores de resistencia a la tensión última y de elongación a la ruptura más elevados cuando fueron procesadas a 180 °C, pero estas propiedades disminuyeron cuando se incremento el contenido de agua (30%) durante el proceso de extrusión.

1.4 Biodegradabilidad del almidón y susceptibilidad de biodegradación de materiales compuestos con almidón

1.4.1 Biodegradación del almidón

Los polímeros naturales tales como la celulosa, el almidón y la quitina, son usados como soporte o como fuente de carbono por la gran mayoría de microorganismos de ambientes terrestres y acuáticos³⁰. Estos microorganismos son capaces de excretar o producir enzimas hidrolíticas o hidrolasas para degradar a estas sustancias orgánicas, con la subsecuente disminución del peso molecular de las cadenas que los componen, llegando incluso hasta sus unidades monoméricas. Este proceso es conocido como hidrólisis enzimática³¹. La acción de las enzimas

hidrolíticas es muy importante en degradaciones macroscópicas como en la descomposición de alimentos y en el tratamiento de aguas.

Existen dos biopolímeros que están ganando importancia debido a su abundancia y disponibilidad: el almidón y la celulosa. Ambos polímeros son polisacáridos, lo cual significa que son formados a partir de azúcares, y aunque poseen el mismo monómero (glucosa) presentan diferencias significativas en sus propiedades. El almidón es degradado más rápido por muchos microorganismos y es una fuente de reserva de energía de las plantas, mientras que la celulosa es el principal constituyente de la pared celular de las plantas, y es más difícil de degradar³¹. Las enzimas degradan al almidón hasta productos de bajo peso molecular tales como la glucosa y maltosa³². Las enzimas que promueven la hidrólisis del almidón para reducirlo a azúcares fueron originalmente llamadas diastasas, pero este término fue reemplazado por amilasas. Las amilasas pueden dividirse en tres grupos:

1. α -amilasa o α -D-(1,4)-glucan-glucanohidrolasa. Esta enzima es una endoamilasa que ha sido obtenida de animales, plantas, bacterias del género *Bacillus* y hongos. Las principales bacterias y hongos usados para la obtención de la α -amilasa son: *Bacillus stearothermophilus*, *Bacillus subtilis*, *Aspergillus niger* y *Aspergillus oryzae*. El resultado de la acción enzimática es la formación de D-glucosa, maltosa y pequeñas cantidades de dextrinas (ver Figura 1.5).
2. β -Amilasa o α -D-(1,4)-glucan-maltohidrolasa. Esta enzima hidroliza las terminales no reductoras del substrato y puede considerarse como una exoamilasa. Esta enzima es excretada principalmente por plantas, pero también puede ser obtenida a partir de bacterias del género *Bacillus*. La acción hidrolítica de esta enzima sobre la amilasa produce maltosa y maltotriosa. En el caso de la amilopectina, los enlaces $\alpha(1,4)$ son hidrolizados de la misma forma que la amilosa, pero no es capaz de hidrolizar los enlaces $\alpha(1,6)$ de la amilopectina así como de las dextrinas que se formen y contengan este enlace.

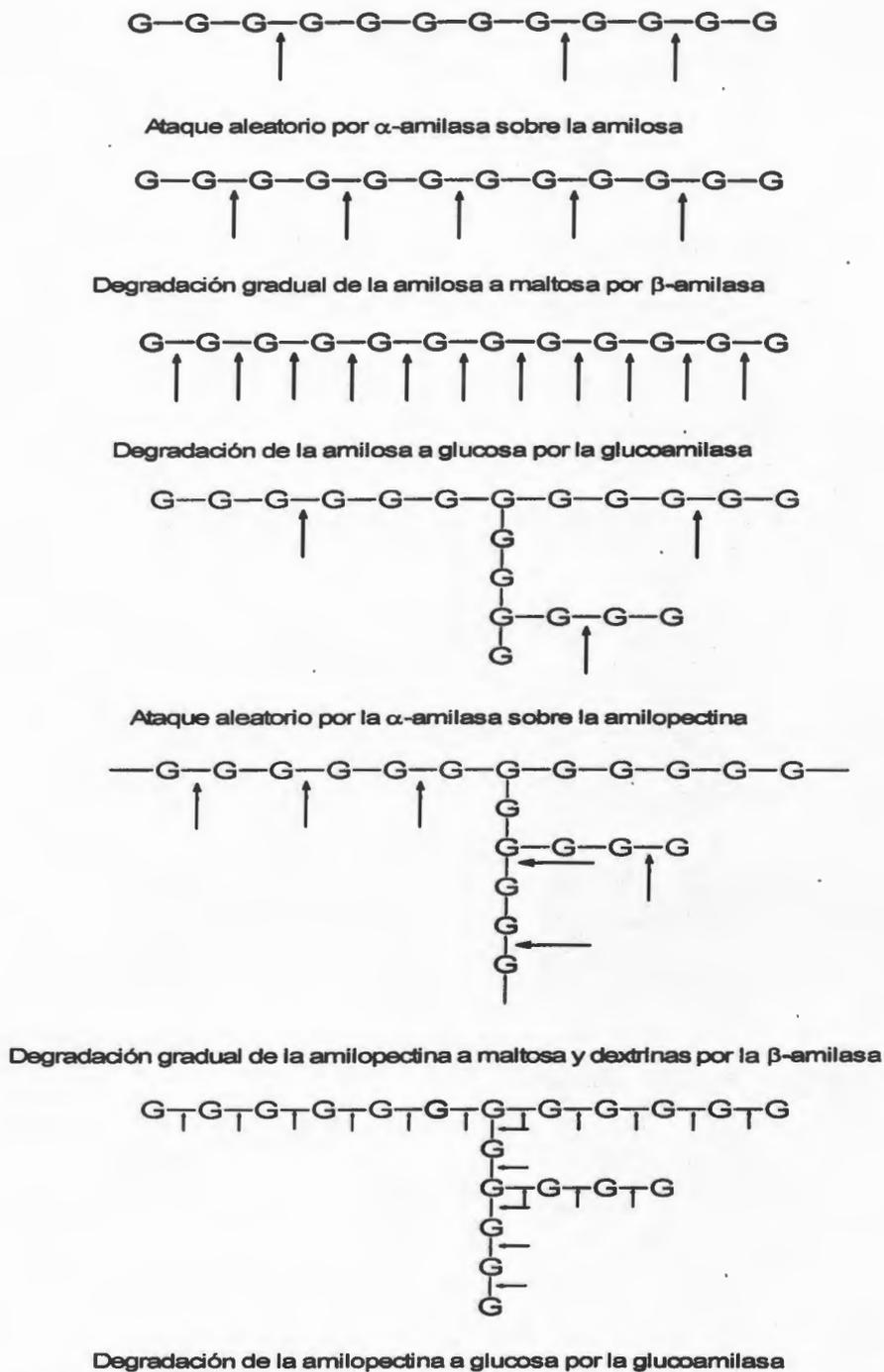


Figura 1.6. Secuencias de ataque enzimático en la degradación del almidón³¹.

3. Glucoamilasa o α -1,4-glucan glucohidrolasa. Esta enzima forma glucosa a partir de grupos no reductores del almidón. La glucoamilasa se encuentra en hongos filamentosos tales como *Aspergillus niger*, *Rhizopus*, ciertas

levaduras y bacterias. La enzima hidroliza a la amilopectina y a la amilosa completamente a D-glucosa, por lo tanto es capaz de hidrolizar los enlaces α -D-(1,6), α -D-(1,4), α -D-(1,3). La glucoamilasa también hidroliza a la maltosa.

La sacarificación por medios enzimáticos es generalmente más fácil con almidón de cereales que con almidón de raíces. Sin embargo, el almidón de yuca nativo, es una excepción ya que es digerido fácilmente por las amilasas tanto como el almidón de maíz³¹. Uno de los hongos que produce enzimas capaces de biodegradar el almidón es *Aspergillus niger*. Es un hongo filamentoso que produce α -amilasa y glucoamilasa, generando como subproductos glucosa y maltosa³². *Aspergillus niger* es probablemente el más común del complejo *Aspergillus*. Están distribuidos en todo el mundo y crecen sobre una gran cantidad de sustratos, incluyendo granos, productos de forraje, en frutas y vegetales putrefactos, textiles de algodón, cuero, productos lácteos, otros sustratos ricos en proteínas y vegetación descompuesta en el campo³³. Son abundantes en la tierra principalmente en áreas tropicales y subtropicales. Con la posible excepción del grupo de *Aspergillus flavus*, el cual es de gran importancia en oriente, los *Aspergillus* son sin duda los más ampliamente usados que cualquier otro grupo en la industria de los hongos.

1.4.2 Susceptibilidad a la biodegradación de materiales compuestos con almidón

Uno de los problemas generados por la resistencia a degradación de los polímeros sintéticos y de los materiales compuestos, es el manejo de los desechos sólidos una vez que son utilizados. Los polímeros sintéticos más utilizados usados como matrices (PE, PP, PS, etc.) en la obtención de materiales compuestos son inertes al medio ambiente y ocupan un gran volumen debido a su baja densidad, lo que se refleja en la gran cantidad de materiales poliméricos que se acumula en los sitios de disposición final de los desechos sólidos municipales. Este problema puede ser

resuelto en forma parcial mediante el uso de cargas orgánicas (fibras naturales, almidón, etc.) que sean fácilmente consumidos por microorganismos, de tal forma que los productos pierdan su forma y se remineralicen, reduciendo la contaminación visual que el desecho de los plásticos conlleva⁵⁻⁶.

Actualmente el almidón, debido a su abundancia y bajo costo, es utilizado como carga en matrices poliméricas o como almidones termoplásticos para obtener materiales biodegradables. Se han reportado diversos estudios de la biodegradación de materiales compuestos, en donde el almidón es incorporado a matrices sintéticas como el polietileno^{5,11,27,34,36}. En estos estudios, se observó que a mayor cantidad de almidón las propiedades mecánicas a tensión de los materiales compuestos son más pobres, afectándose tanto a la elongación y la resistencia a la tensión, las cuales disminuyen, además que los módulos aumentan debido a la rigidez de los gránulos de almidón^{5, 27} y que la presencia de compatibilizantes disminuye la velocidad de biodegradación del almidón³⁴. Los microorganismos consumen al almidón creando poros en el material, dando lugar a un aumento en el área superficial de la matriz haciéndola más susceptibles de degradación. Otro efecto que se presenta cuando se efectúa el estudio de la biodegradación de los materiales compuestos, es que cuando se moldean por compresión se forma una capa delgada de polímero sintético reduciendo con ello la accesibilidad de los microorganismos a la fuente de carbono³⁵. Debido a lo anterior, se han realizado estudios sobre la accesibilidad de los microorganismos al almidón en los materiales compuestos, utilizando principalmente la teoría de percolación. Se ha reportado que el área creada por el almidón removido, es afectada por el espesor de la muestra, el diámetro del gránulo, la cantidad de almidón en el compuesto la distribución del almidón, tiempo de degradación y los procesos biológicos por los cuales los microorganismos degradan al almidón en el material compuesto^{11,36}.

Se ha utilizado para la hidrólisis enzimática del almidón en los materiales compuestos un gran número de microorganismos y medios, entre los que se encuentran: hongos como *Penicillium funiculosum*³⁷ y *Aspergillus niger*¹⁴, bacterias

como *Bacillus licheniformis*³³ y *Bacillus subtilis*¹³; *Trichoderma viride*³³, enzimas producidas por microorganismos tales como la *glucoamilasa*³⁴, *α-amylasa*³⁴, consorcios de microorganismos amilolíticos en medio líquido³⁷; composta³⁷, lodos activados^{11, 39} y tierra^{5, 13}. Dave y col.³⁸, estudiaron la biodegradación de películas de polietileno-almidón en tierra y por cultivos microbianos. En sus estudios de biodegradación, obtuvieron que las películas que perdieron más peso fueron las que se trataron con los cultivos microbianos y que las películas biodegradadas presentaron cambios estructurales en la matriz de polietileno. Nikazar y col.³⁷, estudiaron materiales compuestos de polietileno con almidón y aditivos. Encontraron que a mayor contenido de estos dos últimos componentes, aumentó la susceptibilidad del material a la biodegradación por *Penicillium funiculosum*; conllevando a la disminución de las propiedades mecánicas a tensión de las mezclas. Bikiaris y col.⁴⁰ estudiaron la biodegradación de mezclas de esteres de almidón y polietileno. Ellos encontraron que la velocidad de biodegradación de las mezclas es más lenta debido a que solamente una pequeña parte de los esteres son accesibles a los microorganismos cuando se tienen contenidos menores del 30% del éster en la mezcla. Otro factor que contribuye es el grado y tipo de éster, ya que éstos presentan bajos valores de velocidad de biodegradación en comparación con el almidón.

Moreno-Chulim y col.²³ estudiaron la biodegradación por *Aspergillus niger* de partículas de almidón y de almidón injertado con acrílicos. Reportaron que el tiempo de biodegradación del almidón, es menor en comparación con los almidones injertados y que el almidón injertado con PMMA es mucho más susceptible al ataque por el hongo que el almidón injertado con PBA. Es decir que la modificación de los gránulos de almidón reduce la velocidad y susceptibilidad de de biodegradación de las partículas injertadas.

CAPITULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y reactivos.

Se utilizó almidón de maíz (Marca Unilever). Los monómeros usados en la reacción de copolimerización por injerto fueron metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de butilo (BA) de la marca Aldrich, los que se pasaron a través de una columna para la remoción del inhibidor que contienen. Como iniciador se usó el Nitrato de cerio y amonio (CAN) grado reactivo de Merck. La matriz polimérica para la preparación de los materiales compuestos fue el polimetacrilato de metilo (PMMA) con una densidad de 1.19 g/cm^3 y un índice de fluidez de 1.8 g/10 min, marca Plastiglas.

2.2 Reacción de polimerización por injerto.

Las partículas de almidón injertado, se obtuvieron de acuerdo al procedimiento reportado por Vera y col.⁴¹ el cual se modificó con el fin de tener material suficiente para la obtención de los materiales compuestos. Así, se colocaron 750 gr. de almidón (base seca) y 5.4 L de agua destilada en un reactor de acero inoxidable de 25 litros de capacidad, provisto de agitador, burbujeador de nitrógeno y refrigerante. La suspensión se agitó durante 1 hora en atmósfera de nitrógeno, a temperatura ambiente. Se agregaron 750 g de monómero (MMA ó BA) o una mezcla de monómeros (BA y MMA en una relación 1:1) libres de inhibidor. Después de 5 minutos se adicionó una solución de 23.9 g de Nitrato de cerio y amonio (CAN) disueltos en 471 ml de una solución de HNO_3 0.1 N. La reacción se llevó a cabo durante 6 horas manteniendo la agitación y el burbujeo de nitrógeno. El producto de reacción se filtró y los sólidos se lavaron con etanol al 95%, posteriormente fueron secados a peso constante en una estufa de convección.

2.3 Caracterización de las partículas de almidón y de los almidones injertados.

2.3.1 Determinación de los parámetros de injerto

Se pesaron 2 g del producto de reacción y se extrajeron con 100 ml de cloroformo durante 24 horas. La suspensión de partículas se filtró y las partículas se secaron en una estufa de convección a 60°C hasta peso constante. Los valores de los parámetros de injerto se obtuvieron, usando los pesos antes y después de la extracción, mediante las siguientes fórmulas:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{\text{PMMA formado}}{\text{Peso Monómero}} \times 100 = \frac{(P_{\text{antext}} - P_{\text{dext}}) + (P_{\text{dext}} - P_{\text{alm}})}{\text{Peso Monómero}} \times 100$$

$$\% \text{ Injerto} = \frac{\text{PMMA en injertos}}{\text{Peso Almidón}} \times 100 = \frac{P_{\text{dext}} - P_{\text{alm}}}{\text{Peso Almidón}} \times 100$$

$$\% \text{ de eficiencia de injerto} = \frac{\text{PMMA injertado}}{\text{Polímero formado}} \times 100 = \frac{P_{\text{dext}} - P_{\text{alm}}}{(P_{\text{antext}} - P_{\text{dext}}) + (P_{\text{dext}} - P_{\text{alm}})} \times 100$$

$$\% \text{ adición} = \frac{\text{PMMA en injertos}}{\text{Copolímero de la muestra}} \times 100 = \frac{P_{\text{dext}} - P_{\text{alm}}}{P_{\text{dext}}} \times 100$$

$$\% \text{ Homopolímero} = 1 - \text{Eficiencia de injerto}$$

Donde:

Pantext. = Peso del producto antes de la extracción con cloroformo (g).

Pdext. = Peso después de la extracción (g).

Palm. = Peso del almidón inicial (g).

Pmon. = Peso del monómero (g).

2.3.2 Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier de las partículas injertadas fueron obtenidos en un espectrofotómetro modelo Protegé 460 Magna de NICOLET en un intervalo de longitud de onda de 4000 a 400 cm⁻¹. Se pesaron 3 mg de las partículas o del homopolímero y se mezclaron con 130 mg de

Bromuro de Potasio (KBr), la mezcla se comprimió en forma de pastilla en una prensa hidráulica aplicando una fuerza de 10,000 lb durante 15 minutos.

2.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico del almidón y almidón injertado, se realizó en una balanza termogravimétrica Perkin Elmer modelo TGS-7, utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min y un intervalo de temperatura de 50°C a 600°C bajo una atmósfera de nitrógeno.

2.3.4 Biodegradación de las partículas (almidón o almidón injertado) en medio líquido

La biodegradación de las partículas que se obtuvieron de la reacción de copolimerización por injerto, se llevó a cabo usando una cepa de *Aspergillus niger* (HPD-2), de acuerdo a la norma G-21 de la ASTM, que es un método para determinar la resistencia de los plásticos al ataque fúngico.

La activación del hongo, se llevó a cabo resemebrando en cajas Petri con medio de papa-dextrosa-agar de BIOXON (PDA 39 g/L) y se incubaron a una temperatura de 24 ± 2 °C hasta alcanzar la esporulación completa. La multiplicación se llevo a cabo bajo las mismas condiciones que la activación, y a partir de éstas se obtuvo una suspensión de esporas en agua estéril. El conteo de las esporas se hizo utilizando la escala de una cámara de Newbawer.

Las partículas se esterilizaron por inmersión en etanol al 95% durante 1 minuto y se secaron a temperatura ambiente en una campana de flujo laminar. Se pesó 1 g de las partículas y se añadieron a un matraz Erlenmeyer de 250 ml conteniendo 50 ml del medio G-21 sin agar (Tabla 2.3), se inocularon con la suspensión de esporas teniendo en el volumen total una concentración de 1×10^6 esporas/ml. Se incubó en oscuridad, a temperatura ambiente y en agitación en un agitador orbital a 40 rpm. Se tomaron muestras a diferentes tiempos (8 y 12 días). Los hongos se

inactivaron con 50 ml de una solución de cloro con el 6% de cloro libre (CLORALEX) al 60% v/v. La suspensión se agitó durante 2 h, los sólidos se filtraron y posteriormente se secaron durante 4 días a temperatura ambiente y posteriormente en una estufa a 40°C hasta peso constante. Las muestras biodegradadas se caracterizaron mediante FTIR, TGA y MEB.

Tabla 2.1 Medio de cultivo según la Norma G-21 de la ASTM para determinar la resistencia de materiales plásticos al ataque fúngico.

REACTIVOS	PESO (gramos)
Ortofosfato dihidrogenado de potasio (KH ₂ PO ₄)	0.7
Sulfato de magnesio (MgSO ₄ 7H ₂ O)	0.7
Nitrato de amonio (NH ₄ NO ₃)	1.0
Cloruro de sodio (NaCl)	0.0005
Sulfato ferroso (FeSO ₄ 7H ₂ O)	0.002
Sulfato de zinc (ZnSO ₄ 7H ₂ O)	0.002
Sulfato de manganeso (MnSO ₄ H ₂ O)	0.001
Ortofosfato monohidratado de potasio (K ₂ HPO ₄)	0.7
Agar	15.0



a)



b)

Figura 2.1. Procedimiento de inoculación de las partículas (a) mezcla del medio y las partículas; (b) inoculación con *Aspergillus niger*.

2.3.5 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de las partículas de almidón y de los almidones injertados

El análisis de la morfología de las partículas de almidón y de almidón injertados, antes y después de ser sometidas a biodegradación, se realizó usando un microscopio electrónico de barrido Marca Jeol Modelo 6360 LV. Las partículas fueron recubiertas con una capa de oro para mejorar el contraste y protegerlas de daño por el haz de electrones.

2.4 Obtención de los materiales compuestos

Para la obtención de las mezclas de las partículas de almidón y almidón injertado con la matriz (PMMA), se usó un extrusor de doble Husillo marca BRABENDER provisto de 4 zonas de calentamiento:

1. Zona de alimentación: 180°C;
2. Zona de fundido: 200°C;
3. Zona de compresión: 200°C;
4. Dado de salida: 210°C.

La velocidad de extrusión fue de 40 rpm y se extruyeron 500 g para cada una de las mezclas con porcentaje en peso de 10, 20, 30 y 40% de partículas de almidón o almidón injertado. El dado utilizado fue de varilla circular de 2mm de diámetro la que se pasó a una peletizadora para reducir su tamaño. El PMMA fue molido y tamizado a un tamaño de partícula de 1 mm, se mezcló en forma manual con el almidón y se extruyó la mezcla.

2.5 Propiedades mecánicas de los materiales compuestos

Las propiedades mecánicas a tensión de los materiales compuestos se efectuaron de acuerdo a la norma D-638 de la ASTM. Las probetas tipo V fueron obtenidas por moldeo a compresión en una prensa hidráulica marca CARVER, a 10,000 lb durante 25 minutos a una temperatura de 180 °C. Las probetas fueron ensayadas

en una máquina de pruebas universales INSTRON 5500R, con una celda de carga de 5 KN y una velocidad de cabezal de 1mm/min.

Las propiedades mecánicas a flexión se realizaron en un marco de cargas modelo MINIMAT, con una celda de carga de 200 N y una velocidad constante de 0.5 mm/min. Las probetas se obtuvieron de placas moldeadas a compresión en una prensa hidráulica marca Carver a 10,000 lb durante 25 minutos a una temperatura de 180 °C. Las dimensiones de las probetas fueron de 7 mm x 30 mm y 1mm de espesor.

Las propiedades de resistencia al impacto de los materiales se efectuaron de acuerdo a la norma D-256 de la ASTM. Las probetas fueron obtenidas por moldeo a compresión en una prensa hidráulica marca CARVER a 10,000 lb durante 25 minutos a una temperatura de 180°C. Las pruebas se realizaron en un péndulo de impacto tipo Izód marca CEAST, con un martillo de 0.5 J.

2.6 Susceptibilidad a la degradación de los materiales compuestos

Se determinó el efecto del tiempo de biodegradación de las probetas inoculadas con *Aspergillus niger* sobre sus propiedades mecánicas a tensión y flexión. Los materiales compuestos se sometieron a una degradación por hidrólisis ácida para simular la biodegradación de las partículas.

2.6.1 Susceptibilidad Biodegradación de las probetas de tensión y flexión

Las probetas de tensión, se esterilizaron con etanol al 95%. El medio de cultivo se preparó de acuerdo a la norma G-21 de la ASTM (Tabla 2.3). En cada caja Petri se vertieron 10 ml de medio con el fin de obtener una capa delgada de agar. Las probetas se inocularon mediante inmersión por 1 minuto en una suspensión de esporas (1×10^6) con el medio G-21, se colocaron sobre la cama de agar y se incubaron a $24 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$. Transcurrido el tiempo de biodegradación, las probetas se

remojaron en una solución de cloro al 6% para destruir el hongo. Las probetas se secaron a temperatura ambiente durante 24 h y pasado este tiempo en una estufa de convección a 60 °C por 24 h hasta peso constante. Las pruebas de tensión de las probetas biodegradadas se llevaron a cabo usando el procedimiento antes mencionado.



a)



b)

Figura 2.2. Procedimiento del bioensayo de probetas de tensión: (a) Inoculación de las probetas por inmersión; (b) Colocación de las probetas en cajas Petri.

Las probetas de flexión, se esterilizaron con etanol al 95%. El medio de cultivo se preparó de acuerdo a la norma G-21 de la ASTM (Tabla 2.3), en cada caja Petri se vertieron 10 ml de medio con el fin de obtener una capa delgada de agar. Se colocaron las probetas sobre la cama de agar y se añadieron 15 ml del medio G-21 con esporas (1×10^6 esporas/ml) para formar una capa delgada que cubriera las probetas. Los hongos se incubaron a 24 ± 2 °C (Figura 2.3). Transcurrido el tiempo de biodegradación, las probetas se remojaron en una solución de cloro al 6% para eliminar el hongo, las probetas se secaron a temperatura ambiente durante 24 h y pasado este tiempo en una estufa de convección a 60 °C por 24 h hasta peso constante. Las pruebas de flexión de las probetas biodegradadas se llevaron a cabo usando el procedimiento antes mencionado.

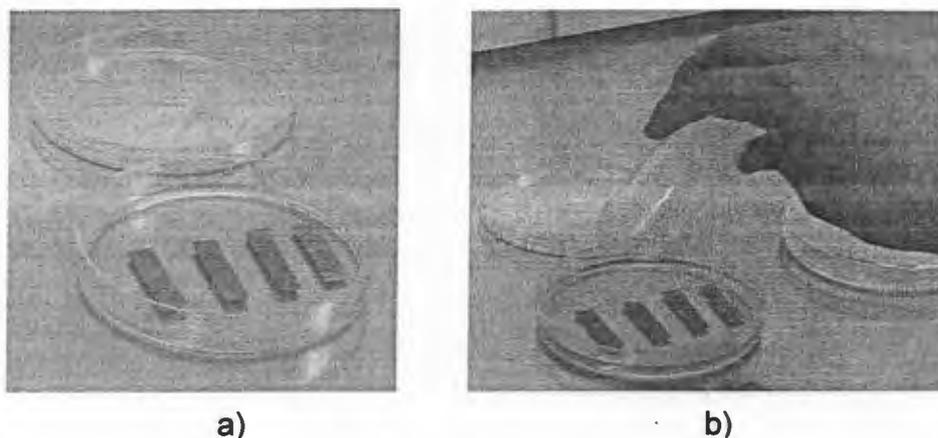


Figura 2.3. Procedimiento del bioensayo de probetas de flexión: (a) colocación de las probetas en la caja Petri; (b) inoculación de las probetas.

2.6.2 Evaluación de la accesibilidad al almidón en los materiales compuestos

La degradación por hidrólisis ácida se llevó a cabo utilizando 100 ml de una solución de ácido clorhídrico 6N /gramo de almidón a 60°C con reflujo y agitación durante tres períodos de tiempo 8, 16 y 24 horas. Posteriormente a cada término de período, se lavaron con agua destilada hasta pH neutro con el fin de detener la reacción hidrolítica. Las probetas utilizadas fueron pesadas en base seca para el seguimiento de la pérdida de peso y se determinaron sus propiedades mecánicas a flexión.

2.7 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de los materiales compuestos

Se observó la morfología de la superficie y de la zona de ruptura de las probetas de tensión y flexión, antes y después de su biodegradación con *Aspergillus niger* usando el MEB. Las muestras se recubrieron con una capa de oro para mejorar el contraste y protegerlas del haz de electrones.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Caracterización de las partículas de almidón y de almidón injertado

3.1.1 Determinación de los parámetros de injerto

En la Tabla 3.1 se muestran los valores de los parámetros de injerto de los almidones injertados con acrílicos. Se observa que los porcentajes de conversión de monómero a polímero variaron dependiendo del monómero utilizado. Se obtuvo la conversión más baja para la mezcla de monómeros MMA-BA (70%) y la más alta (92%) para el monómero de BA. Para el caso del almidón-g-PMMA se obtuvo una conversión de 80% de monómero a polímero y una eficiencia de injerto del 72% lo cual se correlaciona con la obtención de un alto contenido de homopolímero. La gran cantidad de homopolímero obtenido en las reacciones, se puede deber a que se tiene un menor control de las condiciones de reacción (agitación, flujo de nitrógeno, remoción de calor, etc.), los que afectan tanto a la conversión como a la cantidad de polímero injertado al almidón. La mayor solubilidad del MMA con respecto al BA en el medio acuoso también favorece la formación de homopolímero. Por otro lado, el almidón se encuentra disperso en el medio y los radicales se forman principalmente en la superficie de las partículas. Así, conforme se vaya consumiendo el monómero absorbido o cercano a la superficie de la partícula, éste se irá reponiendo con el que se encuentra suspendido en el medio de reacción, por lo que la reacción será controlada por la velocidad de difusión del monómero hacia las partículas que tienen radicales libres.

Tabla 3.1. Parámetros de injerto para las reacciones de copolimerización de almidón y monómeros acrílicos, relación almidón/monómero (50:50).

Polímero injertado	Conversión (%)	Proporción Injerto (%)	Eficiencia de injerto (%)	Adición (%)	Homopolímero (%)
PMMA	80.3	57	72.1	36.3	27
PMMA-co-PBA	70.3	55.5	79	35.7	21
PBA	92.6	76	82	43.2	18

3.1.2 Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.1 se muestran los espectros de infrarrojo de las partículas de almidón y de almidones injertados con acrílicos. Se puede observar que el espectro del almidón (Figura 3.1a) presenta una banda ancha entre 3700-3000 cm^{-1} y un pico a 1650 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de los enlaces de los grupos hidroxilo (OH). Se observa también una banda de absorción entre 1150-950 cm^{-1} que es debida a los estiramientos del grupo C-O. En los espectros de los almidones injertados (Figura 3.1b y 3.1c), se observa además de los picos correspondientes al almidón, la presencia de un pico intenso a 1740 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) de los acrílicos, con lo que se confirma el injerto de los poliacrilatos (PBA, PMMA-co-PBA y PMMA) sobre las gránulos de almidón.

3.1.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 3.2, se muestran los termogramas de TGA y DTGA de las partículas de almidón y de almidón injertado. En la Figura 3.2a se observa que el almidón presenta una pérdida de peso inicial del 5% en el intervalo de 40 °C a 140 °C, la cual se atribuye a la pérdida de humedad de la muestra. La degradación principal se observa en el intervalo de 300°C a 370 °C, con una caída brusca de peso

producida por la degradación térmica de las cadenas de amilosa y la amilopectina. Se obtuvo una masa residual del 10% a una temperatura de 700°C. En los termogramas de DTGA se observa un pico a 335 °C que corresponde a la temperatura de descomposición máxima (DTmax) del almidón. Se ha reportado en la literatura⁴² que las reacciones térmicas del almidón comienzan a partir de los 300°C, siendo la amilosa la primera en degradarse debido a su estructura lineal.

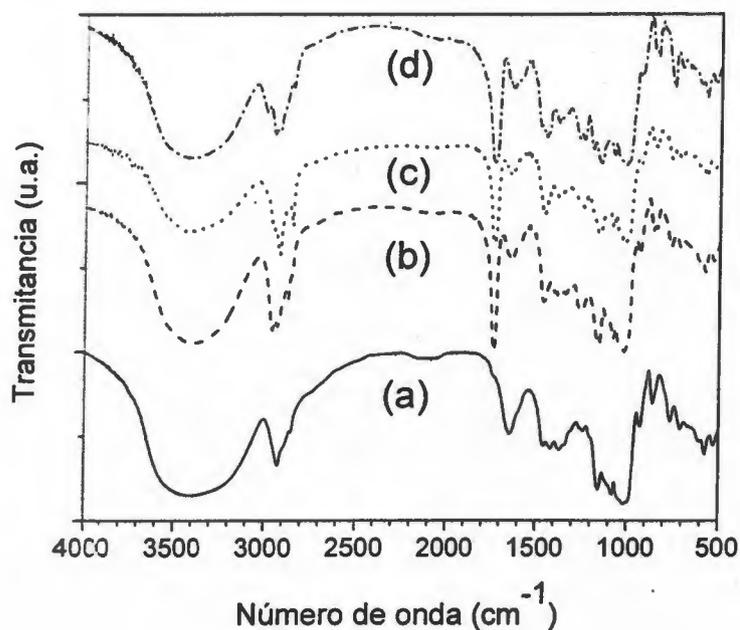


Figura 3.1. Espectros FTIR de las partículas: (a) Almidón; (b) Almidón-g-PBA; (c) Almidón-g-(PMMA-co-PBA); y (d) Almidón-g-PMMA.

Mano y col. reportaron que mediante espectroscopia de RMN se detectaron condensaciones⁴² entre los grupos hidroxilo de la unidad de glucopiranososa formando enlaces éter, y la deshidratación de grupos hidroxilos vecinos en el anillo de la glucosa que provocan el rompimiento del anillo o la formación de enlaces dobles. A temperaturas más altas se forman estructuras aromáticas e incluso

entrecruzadas⁴², en forma de residuos carbonosos⁴³, obteniéndose una masa residual del 10% a 650 °C.

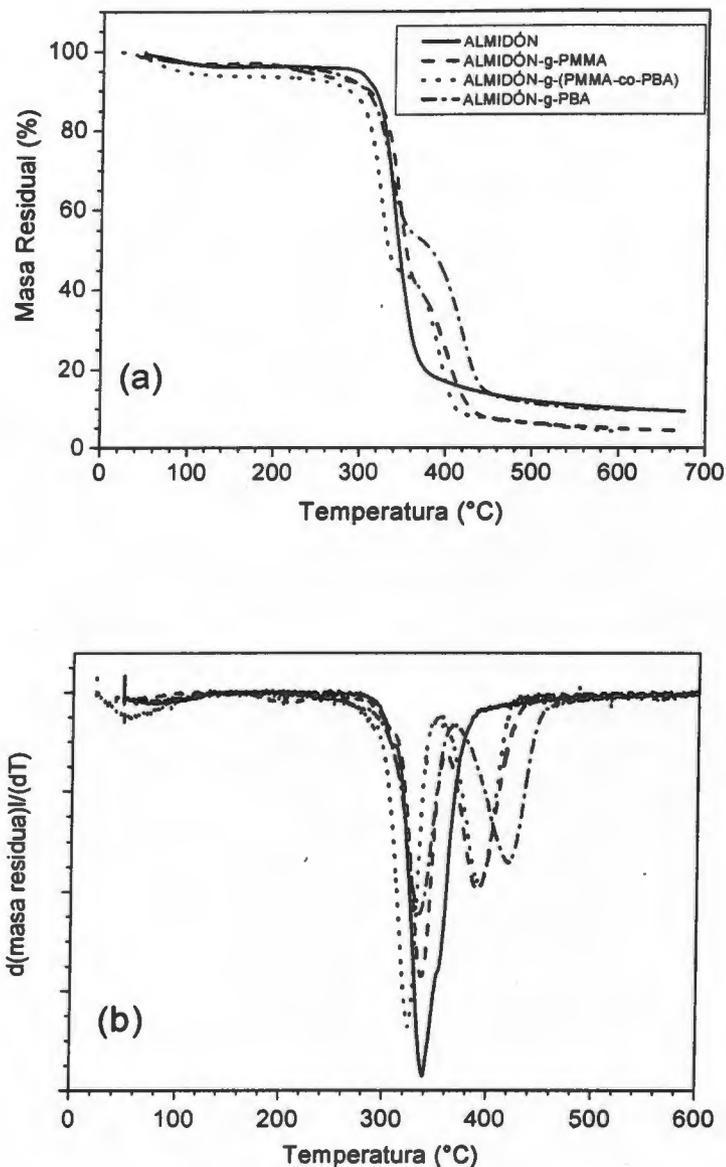


Figura 3.2. Termogramas de TGA y DTGA de las partículas de almidón y almidón injertado con acrílicos.

En los termogramas de TGA de los almidones injertados (Figura 3.2a) se observan dos zonas de descomposición térmica: la primera corresponde al almidón

(intervalo I) y la segunda a los polímeros injertados (intervalo II). Estas descomposiciones se observan mejor en las curvas de DTGA (Figura 3.2b), ya que se observan dos picos. En la Tabla 3.2, se presentan los intervalos de descomposición y las DTmax de las partículas injertadas. Así, el almidón injertado con PMMA presentó dos DTmax a 336°C y 390°C para el almidón y PMMA, respectivamente; el almidón injertado con el copolímero PMMA-co-PBA las presentó a 324°C y 393°C; mientras que las injertadas con PBA tuvieron valores de 331°C y 418°C. Este comportamiento corrobora el injerto de los acrílicos a las cadenas de almidón. La masa residual (5% a 650 °C) en las curvas de TGA de los almidones injertados, corresponde a los residuos carbonosos de la descomposición térmica del almidón, ya que los acrílicos injertados se descomponen completamente a temperaturas mayores de 500 °C⁴⁴.

Tabla 3.2. Temperaturas de descomposición de las partículas de almidón y de los almidones injertados con acrílicos.

Partícula	Intervalo de descomposición I			Intervalo de descomposición II		
	Zona (°C)	Dtmax I (°C)	Masa perdida (%)	Zona (°C)	Dtmax II (°C)	Masa perdida (%)
Almidón	300-360	339	79	--	--	---
Alm-g-PMMA	292-359	336	34	359-425	390	33
Alm-g-(PMMA-co-PBA)	272-338	324	36	338-413	393	37
Alm-g-PBA	280-351	331	37	351-443	418	42

3.1.4 Biodegradación de las partículas de almidón y de los almidones injertados

En la Figura 3.3 se observa el crecimiento del hongo *Aspergillus niger* a los 12 días de incubación en los que se usaron las partículas de almidón o de almidones injertados como fuente de carbono. En las muestras con almidón (Figura 3.3a) se observó, a los 8 días de incubación, la formación de aglomerados los cuales se

podrían deber a la formación de micelio (pared celular producida por los hongos) y a la velocidad de agitación del medio. Las partículas de almidón fueron más accesibles al microorganismo resultando un medio rico para la proliferación del mismo.

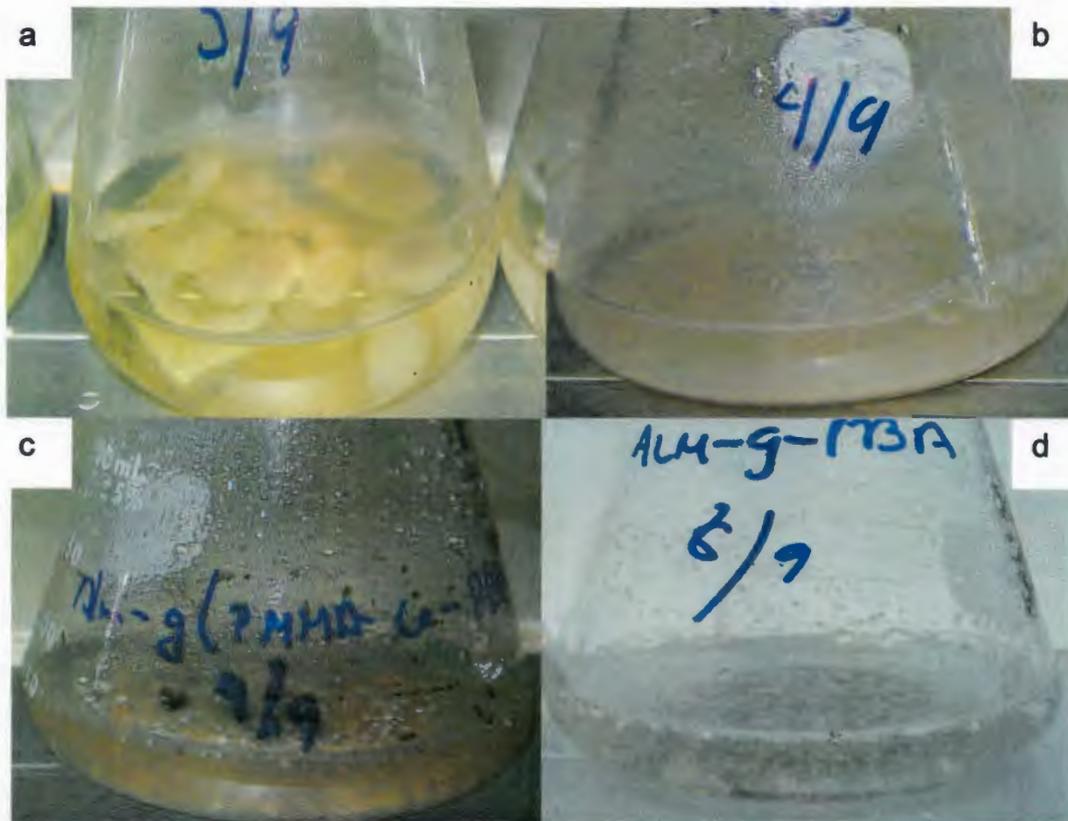


Figura 3.3. Fotografías del crecimiento de *Aspergillus niger* en medio líquido en las partículas de almidón (a) y almidones injertados con PMMA (b), PMMA-co-PBA (c) y PBA (d) a los 12 días de biodegradación.

Por otro lado, en las muestras de partículas de almidón injertado con PMMA no se observa la presencia de estos aglomerados aunque para las partículas injertadas con el copolímero PMMA-co-PBA y las injertadas con PBA se observan pequeñas aglomeraciones de las partículas. El injerto de polímero sobre la superficie de las partículas disminuye la velocidad de biodegradación de las partículas de almidón injertado con respecto a las partículas de almidón sin injertar, lo cual concuerda con la pérdida de peso de las partículas recuperadas después de 12 días de

biodegradación; en el caso del almidón, éste disminuyó un 74% en peso, a diferencia de las partículas modificadas que perdieron en promedio un 9%. Este comportamiento se puede atribuir a que el polímero injertado recubre a las partículas de almidón injertado, impidiendo la accesibilidad de las enzimas a las cadenas de almidón.

Análisis de Espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.4, se muestran los espectros de FTIR de las partículas de almidón y de los almidones injertados con acrílicos después de 12 días de biodegradación por la exposición al hongo *Aspergillus niger* en medio líquido. El espectro del almidón presenta los grupos característicos del almidón sin degradar, pero con un ligero aumento de la banda ancha en la zona de $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ asociada a los enlaces de grupos OH con puentes de hidrógeno característicos del almidón, así como un incremento en la región de $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ debido a los enlaces C-H de metilos y metilenos. También se observa, la aparición de una banda a 1740 cm^{-1} atribuible a los grupos carbonilos presentes en los productos de la degradación enzimática de las cadenas de almidón. Se ha reportado que las enzimas producidas por hongos como el *Aspergillus niger* usado en este trabajo, la α -amilasa y la glucoamilasa, hidrolizan las cadenas de almidón primero a dextrinas (cadenas de bajo peso molecular obtenidas de la ruptura del enlace etérico de las cadenas de almidón). En los espectros de las partículas de almidón injertados con acrílicos, se observa una disminución en la intensidad de las bandas correspondientes al almidón y un incremento en la intensidad de las bandas del polímero injertado, debido a la menor cantidad de almidón en las partículas injertadas biodegradadas.

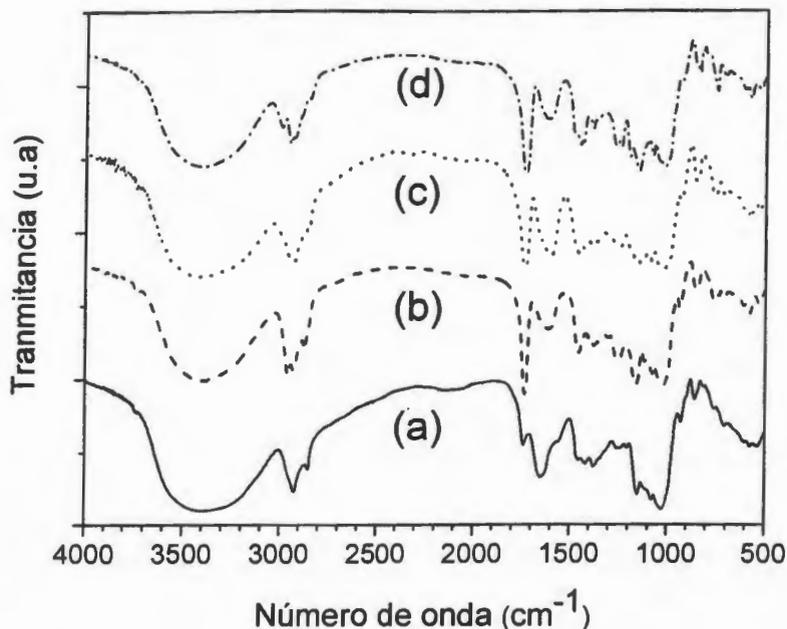


Figura 3.4. Espectros de FTIR de las partículas después de 12 días de biodegradación: (a) Almidón; (b) Almidón-g-PBA; (c) Almidón-g-(PMMA-co-PBA); (d) Almidón-g-PMMA.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 3.5, se muestran los termogramas obtenidos de las partículas de almidón y almidones injertados después de la biodegradación. Se puede observar que todas las muestras presentan una pérdida del 5% de peso en el intervalo de 50 °C a 140 °C, atribuida a la pérdida de humedad de las muestras. Se observa que la pérdida de peso del almidón biodegradado se inicia a temperaturas más bajas y también se observa un aumento de la zona de degradación (210 a 410 °C) con una pérdida de peso del 60% en este intervalo. Este comportamiento del almidón biodegradado se atribuye a la degradación de las cadenas de almidón causada por las enzimas producidas por el hongo, ya que como se indicó antes, parte de las cadenas del almidón fueron convertidas a dextrinas.

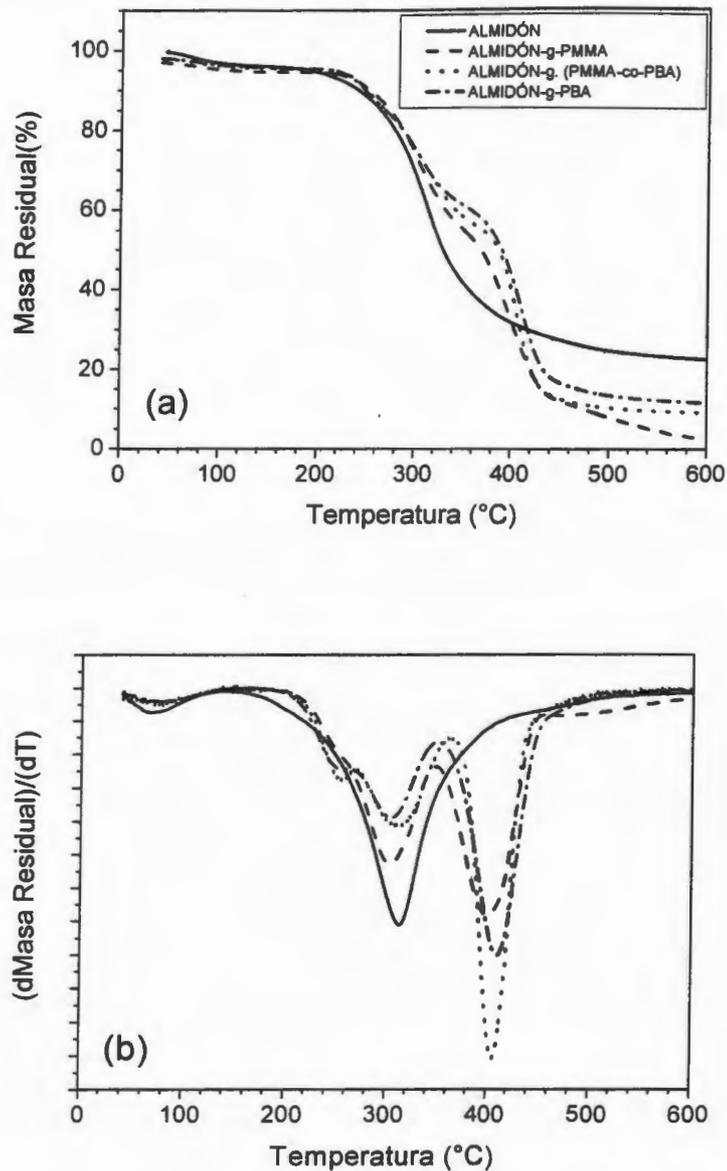


Figura 3.5. Termogramas de TGA y DTGA de las partículas de almidón y almidón injertado con acrílicos después de 12 días de biodegradación.

Estos comportamientos se pueden observar mejor en las curvas DTGA, en donde se observa que la DTmax del almidón biodegradado se desplaza hacia temperaturas más bajas (312 °C) en comparación con la DTmax del almidón sin biodegradar (339 °C), esta disminución podría ser atribuida a la reducción en el

peso molecular del almidón y a una distribución de pesos moleculares, debido al ataque al azar de las enzimas sobre las moléculas de almidón²³.

Las partículas de los almidones injertados biodegradados presentaron cambios en sus curvas de descomposición térmica, debido a la acción de los microorganismos sobre el almidón. Así, para las partículas de almidones injertados con acrílicos biodegradados por *Aspergillus niger* durante 12 días (Figura 3.5) se aprecia, al igual que en los almidones injertados sin biodegradar, dos zonas principales de descomposición térmica debido al almidón biodegradado y al polímero injertado, respectivamente. Sin embargo, se observa una disminución de la intensidad y un ensanchamiento de los picos de descomposición debido al almidón, lo que indica que hubo ataque del hongo sobre las cadenas de almidón. En la Tabla 3.3 se muestran las TDmax del almidón y los almidones injertados después de 12 días de biodegradación con *Aspergillus niger*. Los termogramas presentaron cambios en las temperaturas de descomposición del almidón (ver Tabla 3.3) debido a que se tiene una menor cantidad de almidón y a los productos de la degradación enzimática. En el caso de los polímeros injertados se observa que las DTmax se obtuvieron a temperaturas más altas.

Tabla 3.3. Temperaturas de descomposición de las partículas de almidón y de los almidones injertados con acrílicos después de 12 días de biodegradación.

Partícula	Intervalo de descomposición I			Intervalo de descomposición II		
	Zona (°C)	Dtmax I (°C)	Masa perdida (%)	Zona (°C)	Dtmax II (°C)	Masa perdida (%)
Almidón	210-390	312	61	----	---	---
Alm-g-PMMA	231-332	300	34	332-430	400	43
Alm-g-(PMMA-co-PBA)	228-353	310	37	353-430	406	42
Alm-g-PBA	213-340	302	32	340-438	410	45

Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las partículas de almidón y de los almidones injertados

En las Figuras 3.6 a 3.9 se muestran las microfotografías obtenidas por MEB de las partículas de almidón y almidón injertado antes y después de la biodegradación con *Aspergillus niger*. En las microfotografías de MEB de los gránulos de almidón (Figura 3.6a) se observa que presentan formas redondas y polihédricas de cuatro o cinco lados. Los gránulos más esféricos usualmente tienen superficies más lisas y regulares que los gránulos polihédricos, los cuales con frecuencia tienen hoyuelos o surcos.

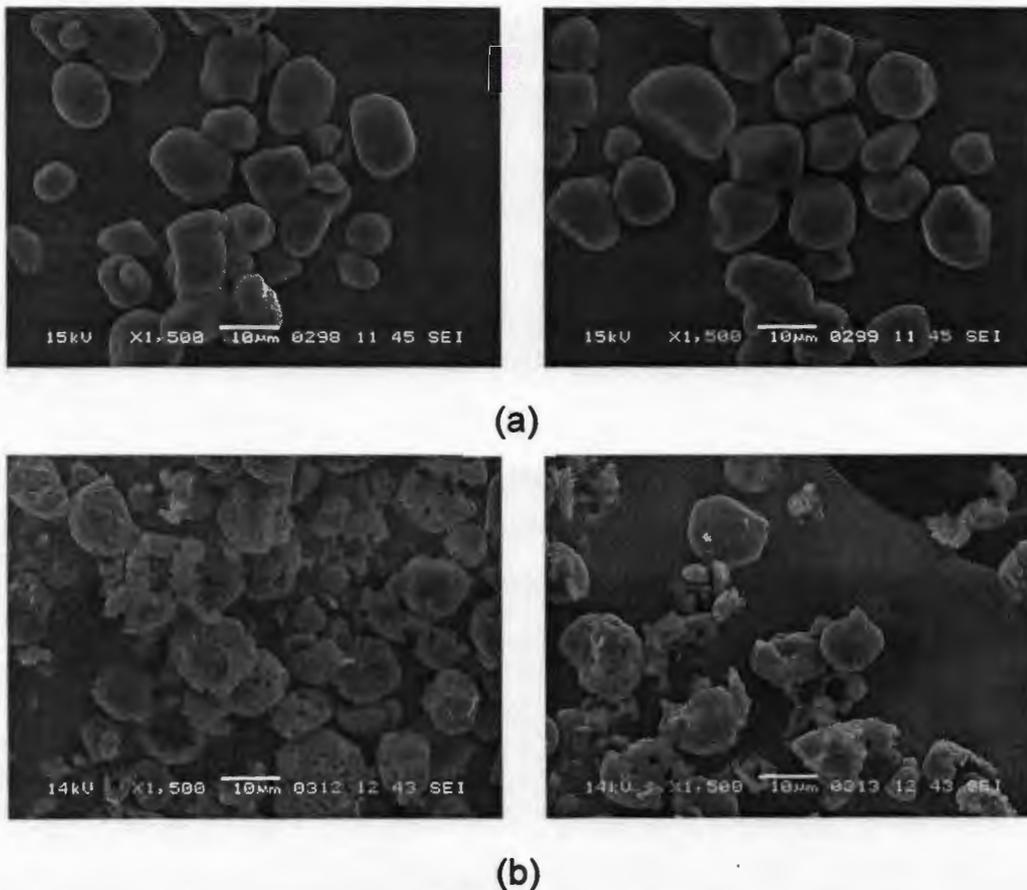


Figura 3.6. Microfotografías de las partículas de almidón antes de la biodegradación (a) y después de 12 días de biodegradación con *Aspergillus niger* (b).

Las microfotografías de las partículas biodegradadas de almidón (Figura 3.6b) se muestran que la mayoría de los gránulos presentan orificios profundos dirigidos hacia el interior aunque también se observa una erosión superficial de las partículas. Esta forma de ataque de los hongos sobre las partículas de almidón se puede atribuir a que algunas áreas son más resistentes al ataque enzimático que otras¹⁷. Durante la α -amilólisis del almidón, las regiones amorfas son más fácilmente degradadas que las regiones cristalinas. Se ha sugerido que la velocidad de hidrólisis del almidón depende, en gran medida, de la distribución de las zonas cristalinas y semi-cristalina, así como del grado de interacción de sus componentes²³.

Los orificios observados en la superficie de los gránulos, es una característica del ataque de la α -amilosa y que junto con la glucoamilasa dan un buen resultado en la degradación del almidón nativo, ya que esta última es capaz de hidrolizar los enlaces 1,6-glicosídicos⁴⁵.

En las microfotografías del almidón y de los almidones injertados con acrílicos (Figura 3.7a, 3.8a y 3.9a) se observa en general un aumento en el tamaño de las partículas y formas irregulares, con pequeñas concavidades en sus estructuras, siendo más evidentes en las partículas de almidón-g-PMMA, los cuales se podían deber a la degradación de las partículas durante la reacción de injerto, ya que ésta fue llevada a cabo en medio ácido.

En las partículas de almidón-g-PBA y de almidón-g-(PMMA-co-PBA) se observa la formación de aglomerados. En las partículas biodegradadas (Figuras 3.7b, 3.8b y 3.9b) no se observaron cambios significativos con respecto a las originales, excepto en las de almidón-g-PBA donde ya no se observa la estructura granular. Este comportamiento se puede atribuir a que el injerto de los polímeros acrílicos sobre las partículas de almidón las hace menos susceptibles al ataque por *Aspergillus niger*, por lo tanto, es necesario tiempos más largos para poder biodegradarlas.

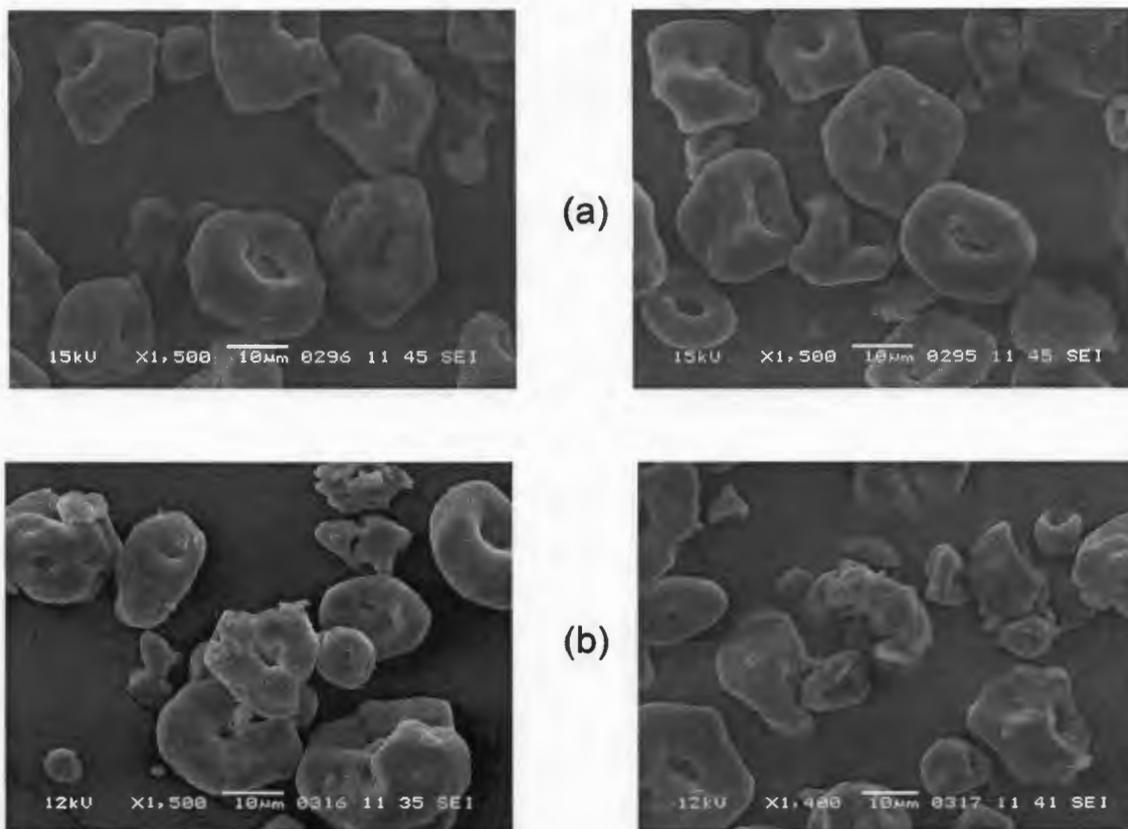


Figura 3.7. Microfotografías de las partículas de almidón-g-PMMA antes (a) y después de 12 días de biodegradación con *Aspergillus niger* (b).

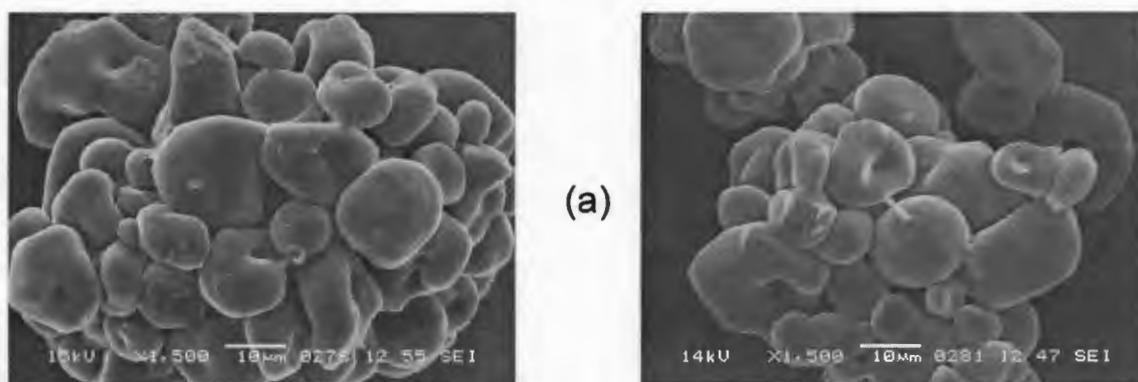
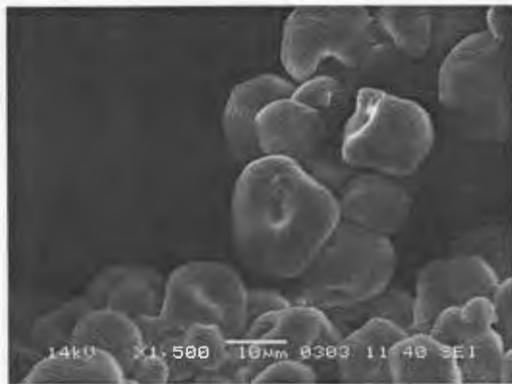


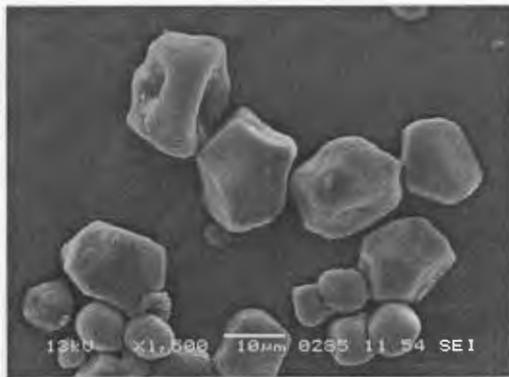
Figura 3.8. Microfotografías de las partículas de almidón-g-(PMMA-co-PBA) antes (a) y después de 12 días de biodegradación con *Aspergillus niger* (b).



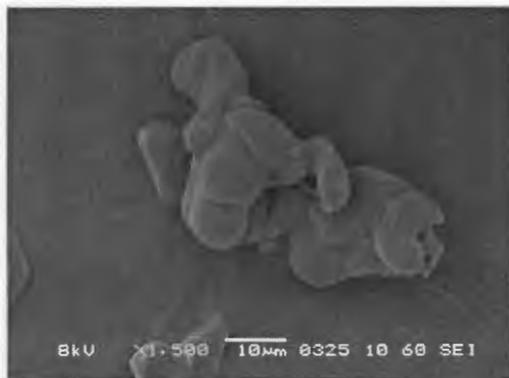
(b)



Figura 3.8 continuación.



(a)



(b)



Figura 3.9. Microfotografías de las partículas de almidón-g-PBA antes (a) y después de 12 días de biodegradación con *Aspergillus niger* (b).

3.2 Propiedades mecánicas y susceptibilidad a biodegradación de los materiales compuestos

3.2.1 Propiedades mecánicas a tensión

Se determinaron las propiedades mecánicas a tensión e impacto de los materiales compuestos de almidón y almidón injertado y una matriz de PMMA. En la Figura 3.10 se muestran las curvas de esfuerzo contra deformación para los materiales compuestos de PMMA con 40% en peso de partículas de almidón y de almidón injertado. Se observa que las curvas de los materiales compuestos con excepción de las partículas almidón-g-PBA son muy similares a los de la matriz de PMMA. Los materiales compuestos con partículas de almidón-g-PBA fueron menos rígidos lo cual se debe a las características hulosas del PBA injertado a las partículas.

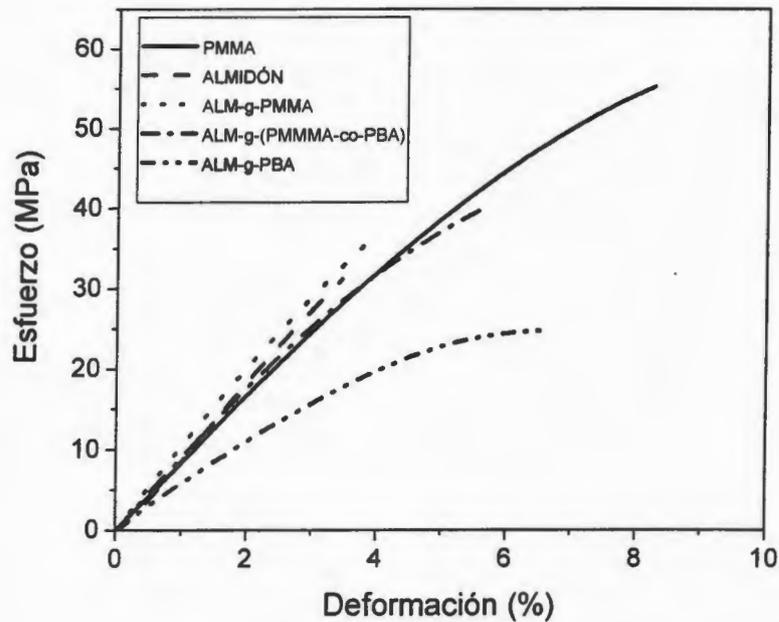


Figura 3.10. Curva de esfuerzo-deformación de los materiales compuestos de almidón y almidones injertados con acrílicos con el 40% de partículas.

tiempo de incubación las propiedades se mantuvieron casi constantes. Las probetas de tensión no presentan cambios en el interior de la probeta, solo superficiales, mientras que las de flexión presentan cierta penetración por los microorganismos.

La evaluación de la accesibilidad y conectividad de las partículas de almidón y almidones injertados en los materiales compuestos mediante hidrólisis ácida, confirma que la modificación de las partículas de almidón mediante el injerto de polímeros acrílicos reduce ambos factores y disminuye la degradación de las partículas. Así, los materiales compuestos con almidón sin modificar presentaron la mayor accesibilidad y conectividad, ya que las propiedades mecánicas disminuyeron notablemente debido a la degradación de las partículas por el medio ácido. Los materiales compuestos con partículas de almidón injertado presentaron menor accesibilidad y conectividad como se observa en las microfotografías de la superficie y de las zonas de ruptura de las probetas, en las que se aprecian partículas sin degradar, lo que se reflejó en la menor disminución de sus propiedades mecánicas después del tratamiento.

CONCLUSIONES

Con base a los resultados obtenidos en este trabajo, se presentan las siguientes conclusiones:

1. Se obtuvieron partículas de almidón injertado con acrílicos. El injerto de los monómeros de PMMA, PBA y de un copolímero de ambos (PMMA-co-PBA) a las cadenas de almidón se corroboró mediante espectroscopía de infrarrojo y análisis termogravimétrico. La modificación química de las partículas de almidón mediante polimerización por injerto induce cambios en sus propiedades fisicoquímicas y en la susceptibilidad a la biodegradación por el hongo *Aspergillus niger*.
2. Las partículas de almidón y las partículas injertadas sometidas a exposición a *Aspergillus niger*, presentaron cambios en sus propiedades debido a la degradación enzimática del almidón causada por los microorganismos. Las microfotografías de MEB de las partículas de almidón biodegradadas, mostraron daños muy notorios en su estructura mientras que en las partículas injertadas no se observaron cambios significativos con respecto a las originales, debido a que el polímero injertado recubre a las partículas de almidón y limita el acceso al ataque de las enzimas producidas por el hongo.
3. Las propiedades mecánicas a tensión de los materiales compuestos de almidón y almidones injertados dependen del tipo de polímero injertado y de la fracción volumétrica de partículas. Los materiales con partículas de almidón y de almidón injertado con PBA se comportaron como materiales compuestos particulados con poca compatibilidad partícula-matriz, como se aprecia en la disminución de la resistencia a tensión de los materiales y de los módulos. Los materiales que tuvieron mejor compatibilidad fueron los materiales compuestos con partículas de almidón PMMA o de copolímero PMMA-co-PBA.

4. El ataque de los microorganismos, en las pruebas de biodegradación de los materiales compuestos, fue preferentemente en la superficie de las probetas y varió con el tipo de polímero injertado. La acción microbiana fue significativa en las mezclas de almidón/PMMA, reflejándose en sus propiedades mecánicas y en su morfología, donde se obtuvieron daños en su superficie y una profundidad de penetración de los microorganismos mayor que los materiales compuestos con almidones injertados.
5. Se obtuvo una buena accesibilidad y conectividad en los materiales compuestos con 40% de partículas de almidón, ya que la degradación ocurrió en todo el espesor de la probeta en la que no se observa la presencia de gránulos de almidón. El polímero injertado limita la conectividad de las partículas como se observa en las zonas de ruptura de los materiales ya que en la zona central se observó la presencia de partículas sin biodegradar.
6. Se obtuvo una menor degradación de las partículas injertadas con PBA y PMMA-co-PBA, cuando se sometieron los materiales compuestos a un medio ácido, debido a que el PBA o el PMMA-co-PBA recubren mejor a la partícula de almidón y la protegen de la hidrólisis ácida.

BIBLIOGRAFIA

1. J. Huang, A. Shetty, W. M. Wang, Biodegradable Plastics: A Review *Adv. Polym. Tech.* 1990, 10, 23.
2. G. Swift, Directions for Environmentally Biodegradable Polymer Research, *Acc. Chem. Res.* 1993, 26, 105.
3. G. Scott, Green Polymers, *Polym. Degrad. Stab.* 2000, 68, 1.
4. G. Wegner, K. Wageman, Polymers and the Environment-Current Problems and Future Research, *Adv. Mater.* 1994, 6, 629.
5. H. Park, S. Lee, S. Chowdhury, T. Kang, H. Kim, S. Park, C. Ha, Tensile Properties, Morphology, and Biodegradability of Starch with Various Thermoplastics, *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 86, 2907.
6. D. Trimnell, C. Swanson, Extrusion processing of Granular Starch-g-Poly(methylacrylate): Effect of Extrusion Conditions Morphology and Properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 48, 1665.
7. I. Thakore, S. Iyer, A. Desai, A. Lele, S. Devi, Morphology, Thermomechanical Properties, and Biodegradability of Low Density polyethylene/Starch Blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 74, 2791.
8. P. Matzinos, D. Bikiaris, S. Kokkou, C. Panayiotou, Processing and Characterization of LDPE/Starch Products, *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 79, 2548.
9. S. Lawrence, P. Walia, F. Felker, J. Willet, Starch-Filled Ternary Polymer Composites. II: Room Temperature Tensile Properties, *Polym. Eng. Sci.* 2004, 44, 1839.
10. D. Garlotta, W. Doane, R. Shogren, J. Lawton, J. Willet, Mechanical and Thermal properties of Starch Filled Poly(D,L-Lactic acid)/(hydroxyl ester ether) Biodegradable Blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 88, 1775.
11. R. Wool, D. Raghavan, G. Wagner, S. Billieux, Biodegradation Dynamics of Polymer-Starch Composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 77, 1643.

12. C. Wu, Performance of an Acrylic Acid Grafted Polycaprolactone/ Starch Composite: Characterization and Mechanical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 89, 2888.
13. T. Ishigaki, Y. Kawagoshi, M. Ike, M. Fujita, Biodegradation of a Polyvinyl Alcohol-Starch Blend Plastic Film. *World J. Microbiol. Biotech.* 1999, 15, 321.
14. W. Schnabel, *Polymer Degradation*, Macmillan, New York, 1981.
15. R. Whistler, J. Bemiller, *Starch: Chemistry and Technology*, Academic Press, Londres, 1984.
16. O. Wurzburg, *Modified Starches: Properties and Uses*, CRC Press. 1987.
17. L. Bernal, E. Martinez, Una Nueva Visión de la Degradación del Almidón, *Rev. del Centro de Inv. (Mex)*. 2006, 7, 77.
18. G. Beynom, J. Roels, *Starch Conversion Technology*. Dekker. New York. 1985.
19. A. Albertsson, S. Huang, *Degradable Polymers, Recycling and Plastics Management*, New Management, New York, 1995.
20. M. Stevens, *Polymer Chemistry an Introduction*, Oxford, New York. 1999.
21. S. Stevens, *Green Plastics: An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics*, Princeton University Press, Oxford, 2002.
22. C. Swanson, G. Fanta, R. Fecht, R. Burr, Starch-g-Poly(Methyl Acrylate) Effects of Graft Level and Molecular Weight and Tensile Strength in *Polymer Science*, C. Carraher, L. Sperling, Ed., Plenum Press, New York, 1983 Vol. 17, 59-71.
23. G. Fanta, R. Shogren, Modification of Starch-Poly(methyl acrylate) Graft Copolymers by Steam Jet Cooking, *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 65, 1021.
24. C. Moreno, F. Barahona, G. Canché, Biodegradation of Starch Acrylic-Grafted Starch by *Aspergillus Niger*, *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 89, 2764.
25. R. Nielsen, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Dekker. New York, 1994.

26. A. Miravete, *Materiales Compuestos I*, INO Reproducciones S.A., México, 2000.
27. J. Willet, Mechanical Properties of LDPE/ Granular Starch Composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, 54, 1685.
28. G. Zhou, J. Willet, C. Carriere, Y. Wu, Effect of Starch Granule Size on Viscosity of Starch-filled Poly(hydroxy ester ether) Composites, *J. Poly. Envirom.* 2002, 8, 145.
29. L. Chen, S. Gordon, S. Imam, Starch Graft Poly(methyl acrylate) Loose-Fill Foam: Preparation, Properties and Degradation, *Biomacromol.* 2004. 5, 238.
30. Ji-Dong Gu; Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2003, 52, 69.
31. H. Rehm, G. Reed H. Dellweg, *Biotechnology*, Vol.8 Verlag Chemie. Federal Republic of Germany. 1983.
32. C. Suresh, A. Dubey, S. Srikanta, S. Kumar, Characterisation of a Starch-hydrolysing Enzyme of *Aspergillus niger*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1999, 51, 673.
33. K. Raper, D. Fennell, *The Genus Aspergillus*, Krieger, New York, 1977.
34. W. Shujum, Y. Jiugao, Y. Jinglin, Preparation and Characterization of Compatible and Degradable Thermoplastic Starch/ Polyethylene Film, *J. Poly. Envirom.* 2006, 14, 65.
35. M. Vikman, S. Hulleman, M. Zee, P. Myllärinen, H. Fei, Morphology and Enzymatic Degradation of Thermoplastic Starch-Polycaprolactone Blends, *J. Appl. Polym, Sci.* 1998, 74, 2594.
36. J. Peanasky, J. Long, R. Wool, Percolation Effects in Degradable Polyethylene- Starch Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, 29, 565.
37. M. Nikazar, B. Safari, B. Bonakdarpour, Z. Milani, Improving the Biodegradability and Mechanical Strength of Corn Starch-LDPE Blends through Formulation Modification, *Iranian Polymer Journal*, 2005, 14, 1050.

38. H. Dave, P. Rao, J. Desai, Biodegradation of Starch-Polyethylene Films in Soil and by Microbial Cultures. *World J. Microbiol. Biotech.* 1997, 13, 655.
39. H. Yavuz, C. Barbac, Preparation of Starch/Polycaprolactone Films, *J. Poly. Env.* 2003, 11, 107.
40. D. Bikiaris, J. Aburto, I. Alric, E. Borredon, M. Botev, C. Betchev, C. Panayiotou, Mechanical Properties and Biodegradability of LDPE Blends with Fatty-Acid Esters of Amylose and Starch, *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 71, 1089.
41. M. Vera, H. Vázquez, G. Canché, Preparation and Characterization of Hidrogels Obtained by Grafting of Acrylonitrile onto Cassava Starch by Ceric Ion Initiation, *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 47, 53.
42. J. Mano, D. Koniarova, R. Reis, Thermal properties of Thermoplastic Starch/Synthetic Polymer Blends with Potential Biomedical Applicability, *J. Mat. Sci.* 2003, 14, 127.
43. F.J. Rodriguez-Gonzalez, B.A. Ramsay and B.D. Favis, High Performance LDPE/thermoplastic starch blends a sustainable alternative to pure polyethylene, *Polymer*, 2003, 44, 1517.
44. S. M. Dakka, TG/DTA/MS of Poly(methyl methacrylate) The role of the oxidative environment, *J. Therm. Anal. Cal.*, 2003, 73, 17.
45. A. Dubey, C. Suresh, R. Kavitha, N. Karanth, S. Umesh, Evidence that the glucoamylases and α -amylase Secreted by *Aspergillus niger* are Proteolytically Processed Products of a Precursor Enzyme, *FEBS Letters*, 2000, 471, 251.
46. Canché Canché M. C., S. Duarte-Aranda y G. Canché Escamilla, Obtención y Caracterización del Almidón Termoplástico Usando Almidones Injertados, XIX Congreso Nacional de Polímeros, Saltillo, Coahuila, del 24 al 27 de octubre de 2006, 1-6.

las propiedades mecánicas se atribuye a la degradación de las partículas de almidón, lo que resulta en agujeros dentro de la matriz que favorecen la falla del material.

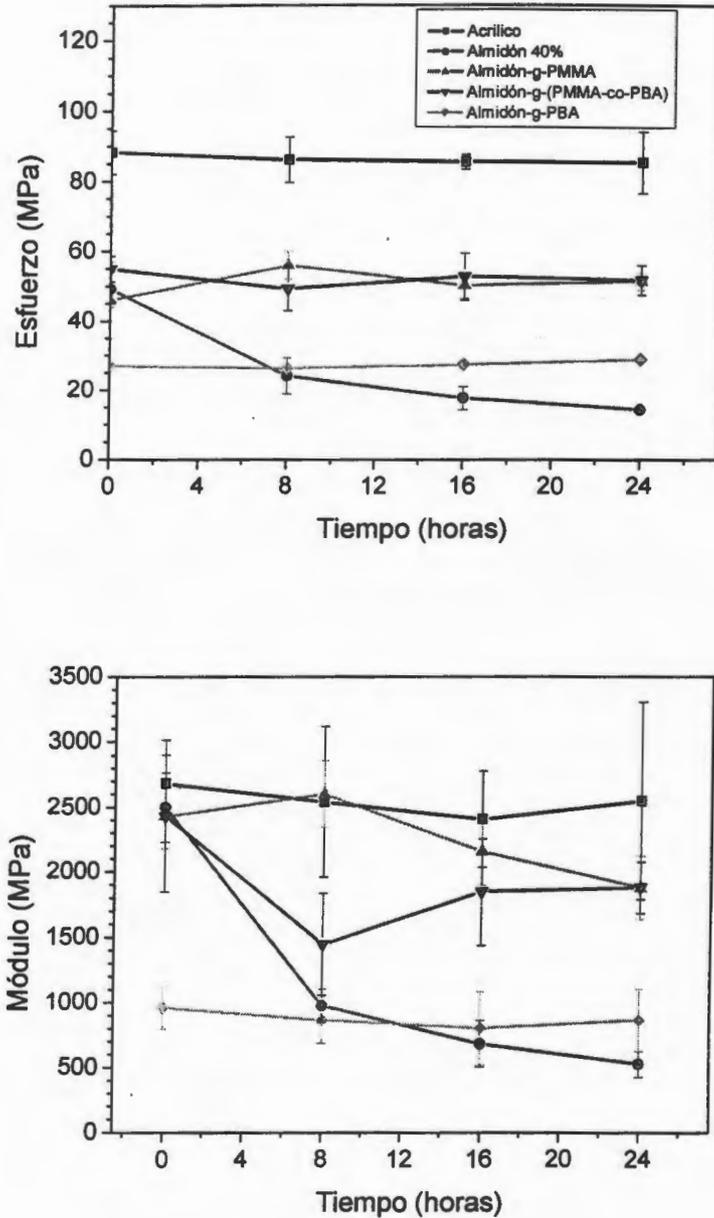


Figura 3.25. Efecto del tiempo de exposición a la hidrólisis ácida sobre el esfuerzo y el módulo a flexión de los materiales compuestos.

Se observa que la degradación ácida no influye en la resistencia a flexión de los materiales compuestos con partículas de almidón injertadas, lo que se puede atribuir a la poca degradación que sufrieron las partículas de almidón injertadas. Sin embargo, se observa un efecto del tiempo de hidrólisis ácida sobre el módulo de los materiales compuestos, siendo más notorio para las materiales con partículas injertadas con PMMA y con PMMA-co-PBA. Los materiales con partículas de copolímero PMMA-co-PBA muestran una pérdida del 60% del módulo a las 8 horas de hidrólisis; pero luego hay un aumento y se obtuvo una disminución final del módulo a flexión del 23% a las 24 horas de hidrólisis. Este comportamiento se puede atribuir, como en el caso de los materiales compuestos con partículas injertadas con PBA, a la movilidad del copolímero de PMMA-co-PBA, ya que la transición vítrea del copolímero es 51°C^{46} , lo que podría resultar en un mejor recubrimiento de las partículas, haciéndolas más inaccesibles.

En las microfotografías de la superficie y de la zona de ruptura de las probetas de flexión (Figuras 3.26-3.30) sometidas a degradación ácida, se corrobora el comportamiento antes señalado. La matriz de PMMA no se ve afectada por el medio ácido (Figura 3.26), ya que se ha reportado la resistencia del PMMA a medios ácidos.

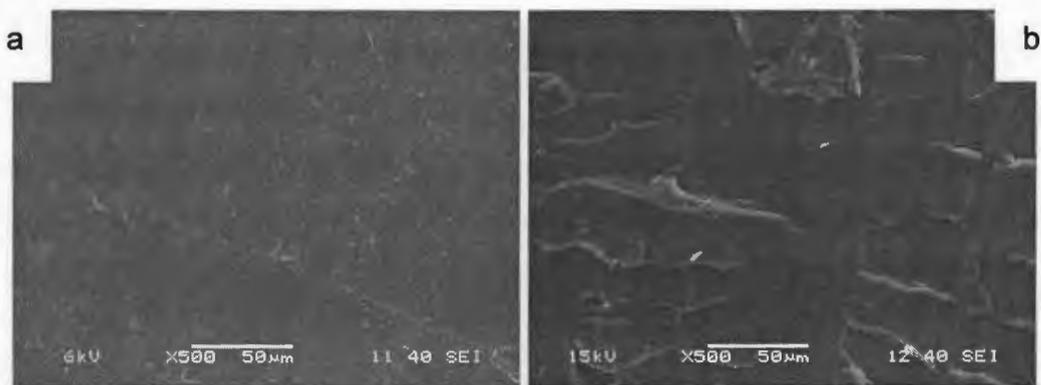


Figura 3.26. Superficie (a) y zona de ruptura (b) de la matriz de PMMA después de 24 horas de hidrólisis ácida.

Con respecto a los materiales compuestos con almidón, se observa una evidente degradación de las partículas, tanto de la superficie como en toda la zona de

ruptura de las probetas (Figura 3.27). En la superficie se presentaron huecos profundos y una ausencia de los gránulos de almidón en la zona de ruptura, lo cual concuerda con la pérdida de peso y con la disminución drástica en sus propiedades mecánicas presentadas por estos materiales.

En los materiales compuestos con partículas de almidón injertado con PMMA y con PMMA-co-PBA, se observan orificios dispersos en toda la superficie de la probeta (Figura 3.28 y 3.29) así como gránulos degradados, debido al ataque que sufre el almidón de las partículas injertadas debido al medio ácido.

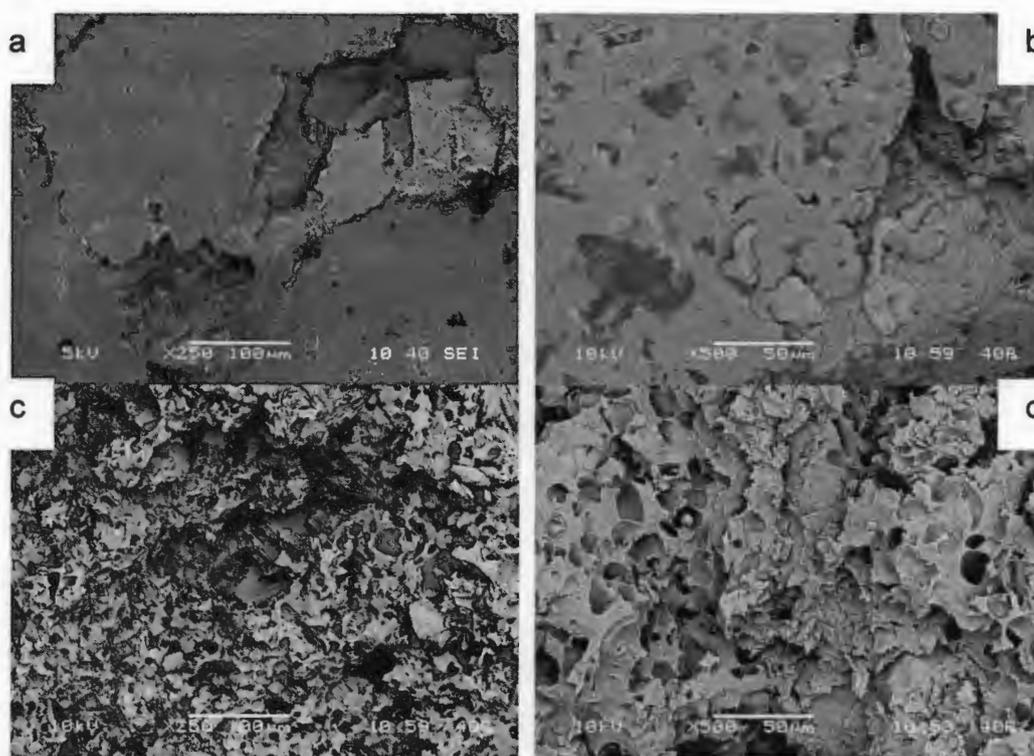


Figura 3.27. Superficie de las probetas de flexión (a y b) y de la zona de ruptura (c y d) de las probetas de almidón-PMMA al 40% después de 24 horas de hidrólisis ácida.

En las zonas de ruptura de las probetas (Figura 3.28c y d; 3.29c y d), se puede apreciar la formación de caminos en la periferia de las probetas, y de orificios dejados por las partículas injertadas después de la degradación del almidón. También se observan gránulos sin degradar, siendo más notorio en los materiales

con partículas injertadas con PMMA-co-PBA. En la parte central la zona de ruptura fue muy similar a la que se obtuvo en los materiales compuestos sin tratamiento ácido, esto es, se observa una gran cantidad de partículas enteras. Esto concuerda con la forma de ataque de los microorganismos, que es de la superficie al interior de las probetas

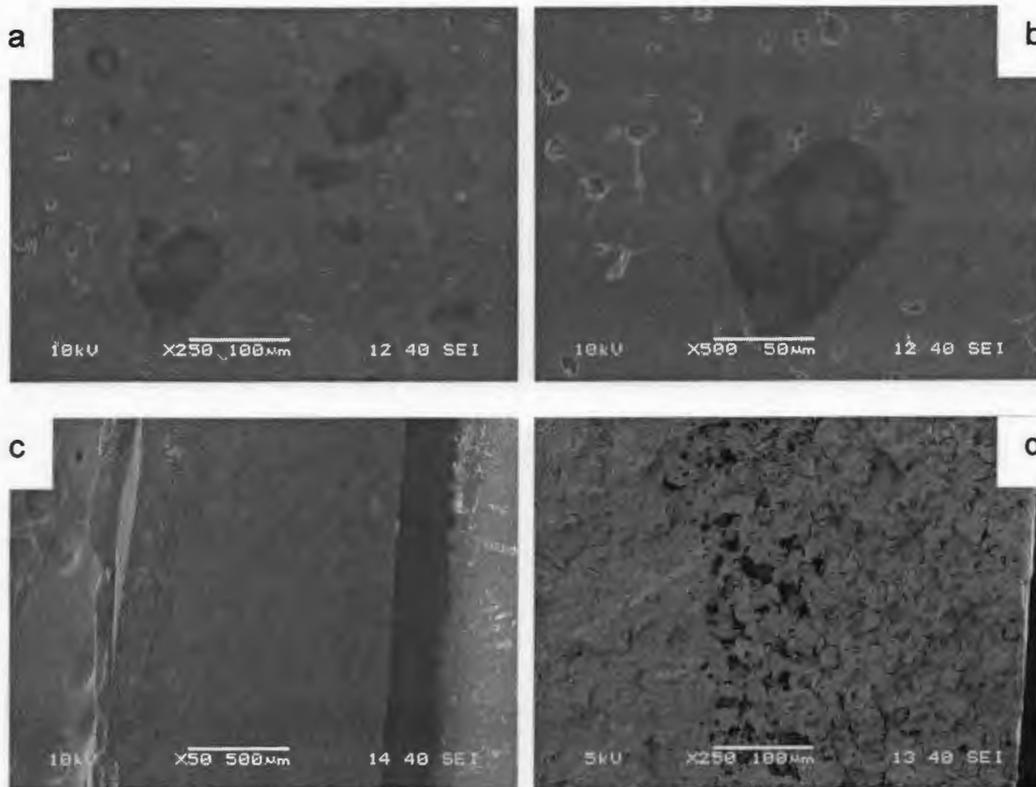


Figura 3.28. Superficie de las probetas de flexión (a y b) y zona de ruptura (c y d) de las probetas de almidón-g-PMMA al 40% después de 24 horas de hidrólisis ácida.

Para los materiales compuestos con partículas de almidón-g-PBA (Figura 3.30), se observa una menor degradación superficial en comparación con los otros materiales en los que se usaron partículas injertadas. La parte central de la superficie de ruptura no tuvo cambios y fue más parecida a las observadas en los materiales antes de la degradación en medio ácido. Debido a la baja temperatura de transición vítrea del PBA (- 54 °C), tanto el PBA presente, como homopolímero, como el injertado a la partícula de almidón pueden fluir, a la temperatura a la que

se realizó la degradación ácida, y recubrir a las partículas evitando su degradación por el medio ácido, tal y como se observa del nulo cambio en sus propiedades mecánicas.

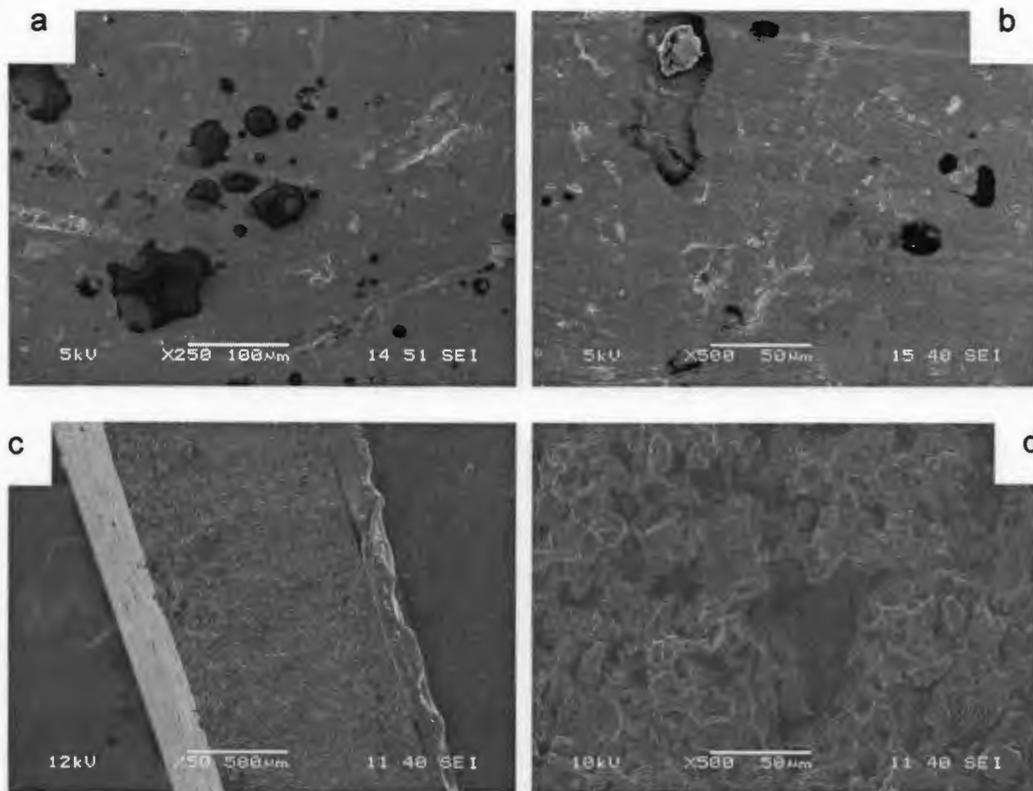


Figura 3.29. Superficie de las probetas de flexión (a y b) y de la zona de ruptura (c y d) de las probetas de almidón-g-(PMMA-co-PBA) al 40% después de 24 horas de hidrólisis ácida.

3.2.5 Discusión general de los resultados

Los almidones injertados con acrílicos obtenidos en este trabajo presentan cambios en sus propiedades fisicoquímicas y en la susceptibilidad de biodegradación por *Aspergillus niger*. Los análisis de FTIR y TGA obtenidos para cada tipo de partícula se diferencian con las del almidón sin modificar, en que además de presentar el comportamiento característico del almidón, tienen

cambios en sus espectros, presentando la banda característica de los acrílicos (C=O). Además en sus termogramas presentaron una segunda temperatura de descomposición térmica atribuida a los polímeros injertados, sin afectar la estabilidad térmica del almidón.

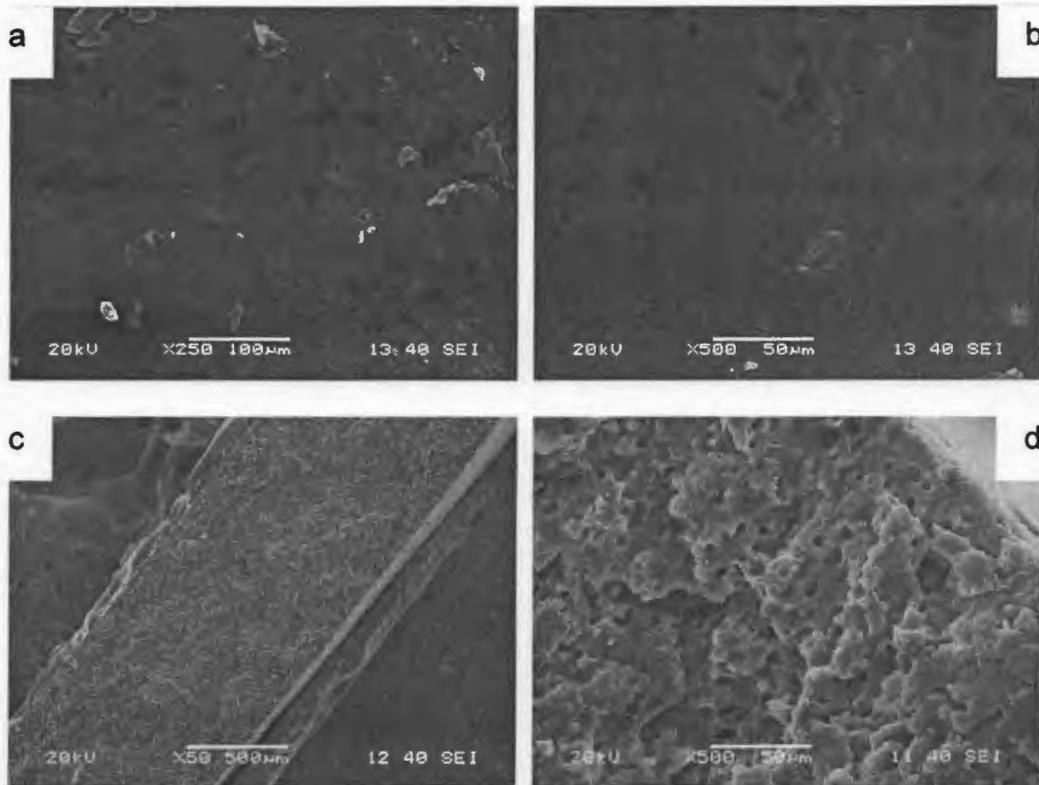


Figura 3.30. Superficie de las probetas de flexión (a y b) y de la zona de ruptura (c y d) de las probetas de almidón-g-PBA al 40% después de 24 horas de hidrólisis ácida.

Los cambios presentados por las partículas injertadas con acrílicos a los 12 días de incubación con *Aspergillus niger*, sugieren que se necesitan tiempos más largos de incubación para la degradación de las mismas. Así, en los espectros de FTIR no se obtuvieron cambios significativos en las bandas de absorción; pero, en los termogramas de TGA se obtuvo un intervalo de descomposición más amplio debido la ruptura de las cadenas de almidón por acción de las enzimas producidas por los microorganismos. La menor degradación de las partículas injertadas con

respecto a las partículas de almidón, se podría deber a que el polímero injertado protege a las cadenas de almidón del ataque enzimático, lo cual puede correlacionarse con la morfología de las partículas obtenida por MEB, que muestra que éstas no presentan cambios muy significativos.

Por otro lado, las propiedades mecánicas a tensión y flexión de los materiales compuestos, dependen del polímero injertado y de la fracción volumétrica de partículas. En general, se observa que al aumentar la cantidad de partículas de almidón o de almidón injertado se incrementa el módulo y la resistencia disminuye, con excepción de los materiales con partículas de almidón-g-PBA en que ambos disminuyen.

La biodegradación de las partículas de almidón en los materiales compuestos con matriz de PMMA, cuando se usaron probetas para medir las propiedades mecánicas a tensión, se observó principalmente en la superficie de las probetas. Este efecto puede deberse a la forma de inoculación de las probetas (inmersión en el medio con las esporas de *Aspergillus niger*) y al espesor de las mismas, lo que limitó el crecimiento de los microorganismos hacia el interior de la probeta, como se observó con MEB. Cuando el medio con esporas se adicionó como una capa sobre las probetas más delgadas (probetas para pruebas de flexión), el crecimiento de los microorganismos fue en tiempos más cortos de incubación y se observó mediante MEB que el ataque fue tanto en la superficie como en la parte interna de la probeta. La biodegradación de las partículas resulta en una disminución del módulo y de la resistencia.

En los materiales compuestos con partículas modificadas de almidón, el crecimiento de los microorganismos dependió del tipo de polímero injertado. Así, la proliferación de los microorganismos fue principalmente en la superficie de las probetas, observándose la siguiente secuencia de crecimiento: Almidón-g-(PMMA-co-PBA) > Almidón-g-PBA > Almidón-g-PMMA que tenían partículas de almidón-g-(PMMA-co-PBA). Las propiedades mecánicas a tensión y flexión disminuyeron a los primeros 8 días de incubación, debido a la degradación de las partículas injertadas situadas en la superficie de la probeta pero, conforme aumentó el



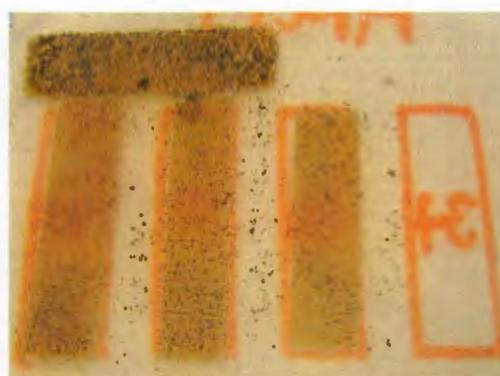
PMMA



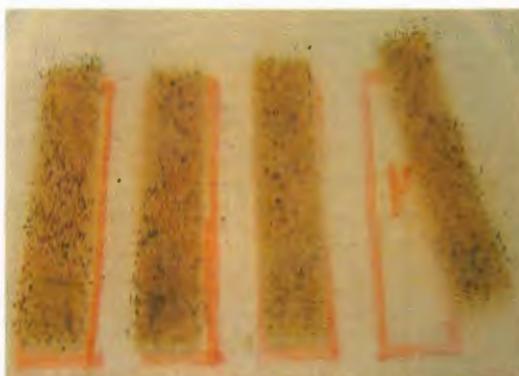
Almidón 40%



Almidón-g-PMMA
40%



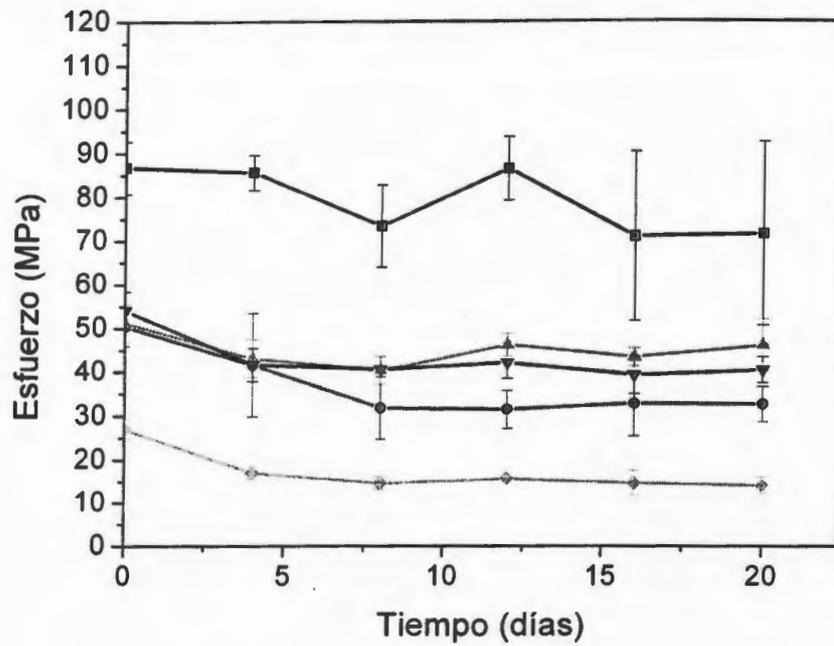
Almidón-g-(PMMA-
co-PBA) 40%



Almidón-g-PBA 40%

Figura 3.19. Fotografías del crecimiento del *Aspergillus niger* sobre las probetas de las pruebas a flexión de los materiales compuestos a los 20 días de exposición.

a



b

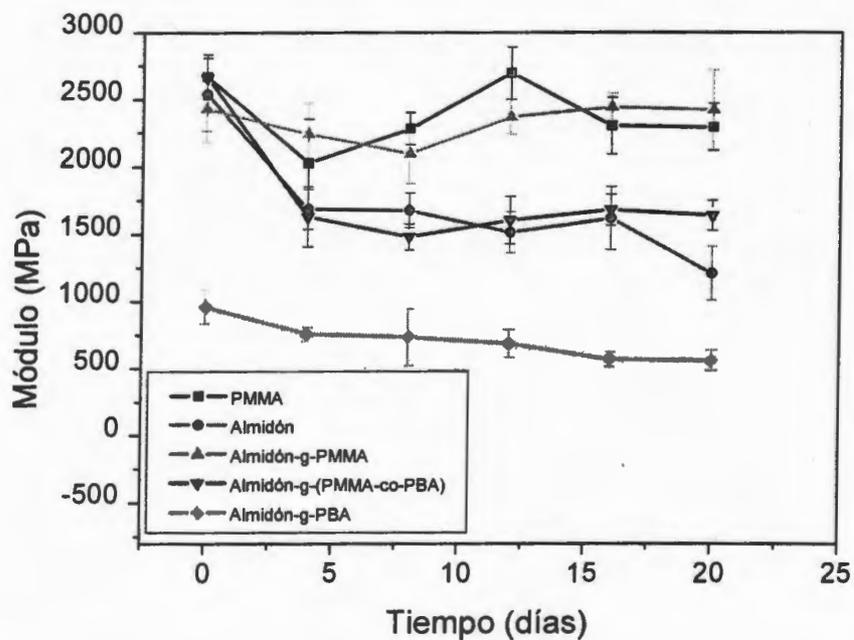


Figura 3.20. Efecto del tiempo de exposición al hongo *Aspergillus niger* sobre, (a) la resistencia a flexión y (b) el módulo a flexión de los materiales compuestos.

En las microfotografías de MEB de la superficie y de la zona de ruptura de la matriz de PMMA, antes y después de 20 días de incubación con *Aspergillus niger* (Figura 3.21), se puede apreciar que tanto la superficie como la zona de ruptura se mantienen sin cambios debido a la resistencia del PMMA al ataque de los microorganismos.



Figura 3.21. Superficie de las probetas de flexión, (a) antes y (b) después de la biodegradación; (c) zona central y (d) del borde de la superficie de ruptura de la matriz de PMMA después de 20 días de biodegradación con *Aspergillus niger*.

En la Figura 3.22, se muestra la superficie de las probetas antes y después de estar expuestas al medio de crecimiento y a la biodegradación por el hongo. Se observa en la probeta control, la presencia de gránulos en la superficie. En la superficie expuesta al medio (Figura 3.22b) se aprecian pequeñas cavidades distribuidas no homogéneamente en la superficie de la probeta lo que puede deberse al desprendimiento de las partículas. La superficie de las probetas biodegradadas con *Aspergillus niger* presentaron canales y poros de gran tamaño,

a lo largo de la probeta, debido a la acción de las enzimas producidas por el hongo, las cuales son capaces de degradar a las partículas de almidón.

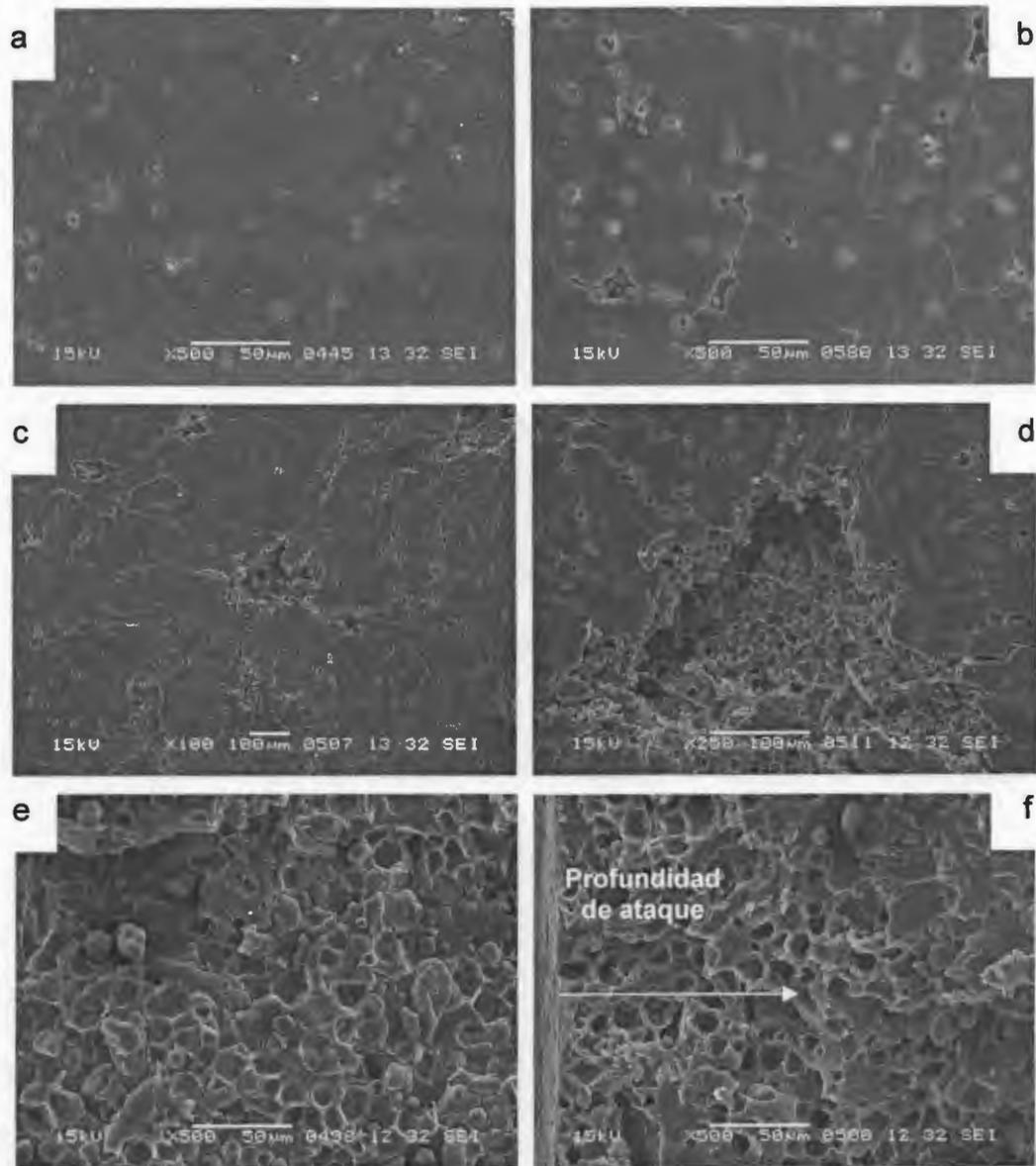


Figura 3.22. Superficie de las probetas de flexión de los materiales compuestos de almidón y una matriz de PMMA antes (a) y después de 20 días de tratamiento con el medio G-21(b). Superficie (c,d), Zona central (e) y del borde (f) de la superficie de ruptura de las probetas de almidón-PMMA al 40% después de 20 días de incubación con *Aspergillus niger*.

Las probetas de flexión sufrieron mayor daño superficial en comparación con las probetas de tensión, indicando que se tiene una mayor accesibilidad a las partículas, lo que se reflejó en tiempos más cortos para obtener cambios similares a los obtenidos en las probetas de tensión. En las microfotografías de la superficie de ruptura de los materiales compuestos con partículas de almidón (Figura 3.22 c y d), se observa que la zona central es muy similar a la del material sin biodegradación, pero en los bordes se aprecian áreas sin la presencia de los gránulos de almidón. Este comportamiento fue similar en materiales compuestos con almidón y una matriz de polietileno, lo cual se atribuye a la profundidad de ataque de los microorganismos y a la conectividad (capacidad de formar puntos de percolación)¹¹. Además este hecho indica que el ataque microbiano es de la superficie hacia el interior de las probetas como se muestra en la Figura 3.22d.

En la Figura 3.23, se muestran las microfotografías de la superficie de la probeta y de la zona de ruptura de los materiales compuestos con 40% de partículas de almidón-g-(PMMA-co-PBA) antes y después de la biodegradación con *Aspergillus niger*. La superficie de las probetas biodegradadas presentó orificios a lo largo de la probeta indicando la poca accesibilidad de los microorganismos a las partículas, ya que el ataque se inicia únicamente en las partículas que están expuestas en la superficie. En la zona de ruptura se observa un comportamiento similar al de los materiales con almidón, pero la zona de ataque es menor, lo que indica que se necesita más tiempo de biodegradación. Los materiales compuestos con partículas de almidón injertado con PMMA o con PBA presentaron un comportamiento similar.

3.2.4 Degradación en medio ácido de las probetas de flexión

Se han realizado simulaciones del ataque de los microorganismos mediante hidrólisis ácida con el fin de determinar, en poco tiempo, que tan accesible es el almidón al ataque de los microorganismos y el cambio en sus propiedades³⁶.

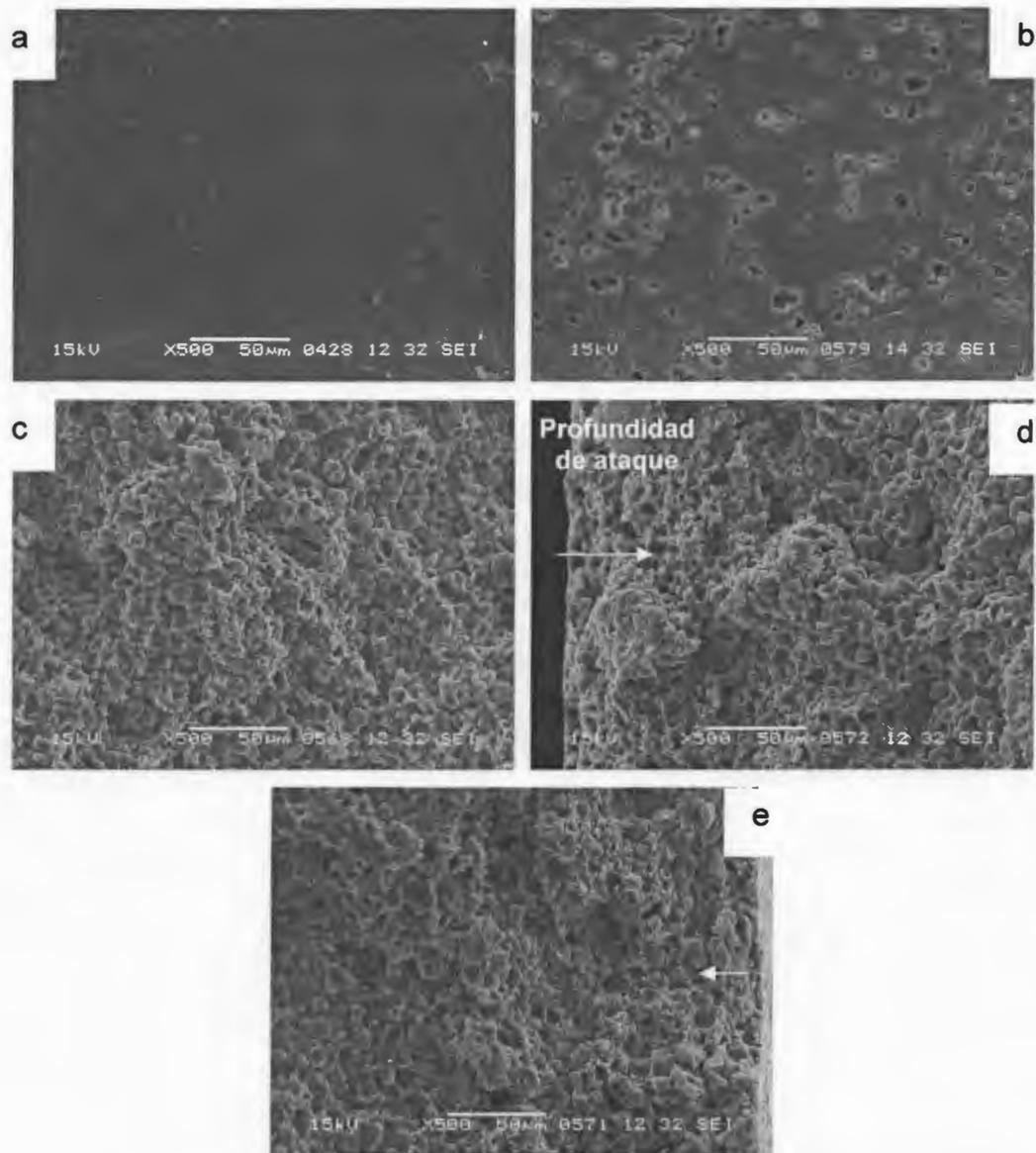


Figura 3.23. Superficie de las probetas de flexión de los materiales compuestos de almidón-g-(PMMA-co-PBA) y una matriz de PMMA antes (a) y después de 20 días de biodegradación (b). Zona central (c) y de los bordes (d y e) de la superficie de ruptura de las probetas de almidón-g-(PMMA-co-PBA)/PMMA al 40% después de 20 días de incubación con *Aspergillus niger*.

En la Figura 3.24 se muestra el efecto del tiempo de exposición al medio ácido con respecto a la pérdida de peso del material. Se puede observar que en los materiales compuestos con partículas de almidón se pierde el 75% en peso de las

partículas después de 24 horas de hidrólisis ácida, indicando que existe accesibilidad y conectividad de las partículas de almidón en el material compuesto. Para los materiales compuestos con partículas injertadas, también se observa una pérdida de peso de las partículas con respecto al tiempo de hidrólisis, pero solamente se obtuvieron pérdidas de peso de partículas menores al 18%. Este comportamiento se atribuye de nuevo a que las partículas de almidón se encuentran recubiertas por el polímero injertado.

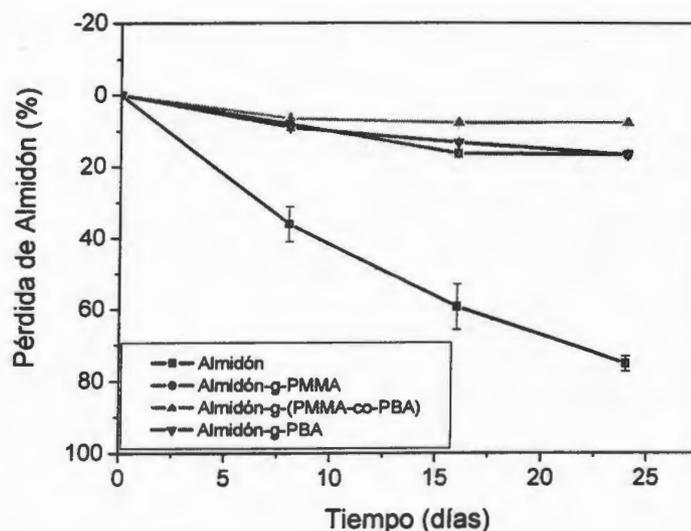


Figura 3.24. Efecto del tiempo de exposición a la hidrólisis ácida sobre la pérdida de peso de los materiales compuestos.

En la Figura 3.25 se muestra el efecto del tiempo de hidrólisis sobre las propiedades mecánicas a flexión para los materiales compuestos con 40% de partículas de almidón y de almidón injertado. Se observa una disminución tanto del módulo a flexión como de la resistencia a flexión de los materiales compuestos con partículas de almidón sin injertar con respecto al tiempo de hidrólisis. Se obtuvo una caída del 71% y del 79% a las 24 horas de degradación ácida para la resistencia a flexión y del módulo a flexión, respectivamente. Esta disminución en

degradados enzimáticamente por los hongos. La parte central (Figura 3.17c) de la zona de ruptura de la probeta biodegradada es muy similar a la probeta no biodegradada, esto es, que se aprecian partículas sin biodegradar. Sin embargo, se observa que en los bordes (Figura 3.17d) existen orificios en donde no se aprecian los gránulos del almidón, lo que confirma que el ataque microbiano fue superficial y que posiblemente las partículas no estuvieron interconectadas con el fin de crear caminos (percolación) profundos, para aumentar la susceptibilidad de falla del material al probarlo mecánicamente. Se han reportado valores de percolación del 31.17% en volumen para materiales compuestos de almidón/PE, en los que las partículas de almidón son completamente accesibles a los microorganismos³⁶.

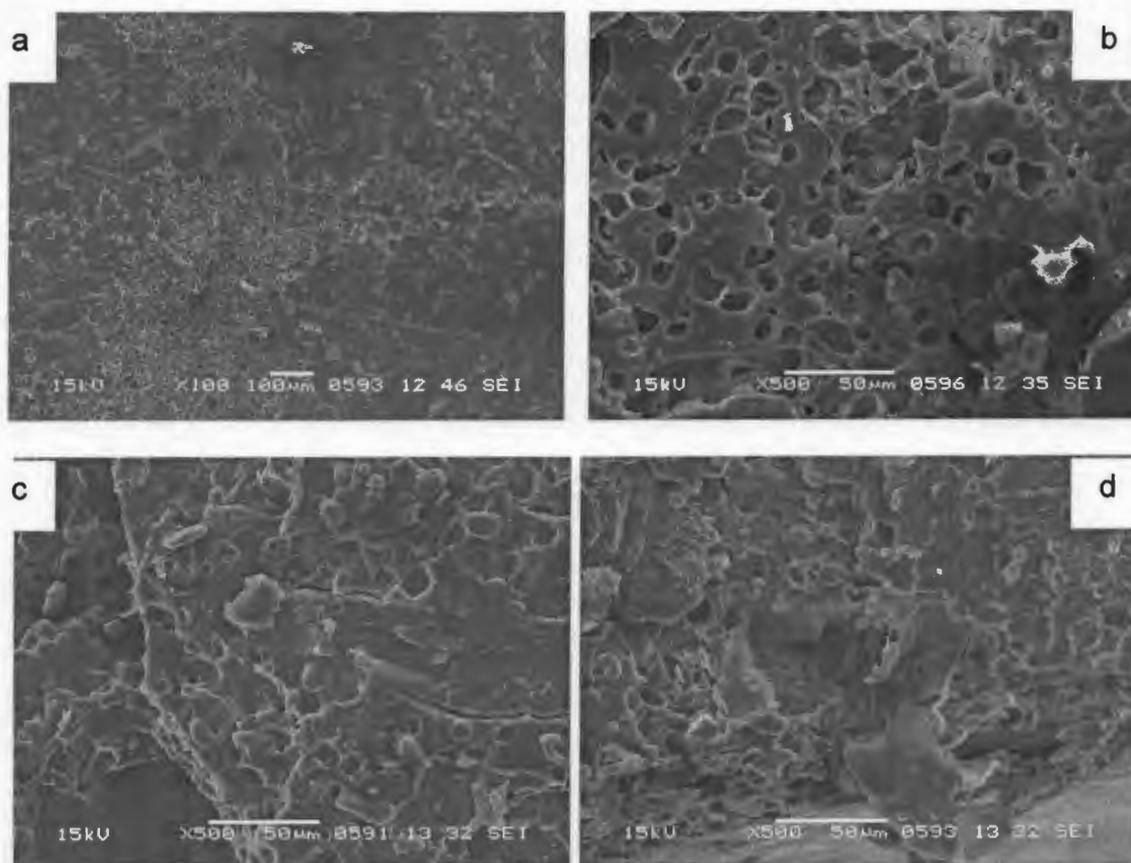


Figura 3.17. Superficie (a y b), parte central de la zona de ruptura (c) y borde de la zona de ruptura (d) de las probetas de almidón/PMMA al 40% después de 51 días de biodegradación con *Aspergillus niger*.

En la Figura 3.18, se muestran las superficies de los materiales compuestos con partículas de almidón-g-(PMMA-co-PBA) antes y después de la biodegradación con los hongos. En las probetas biodegradadas solamente se observaron pocos orificios en la estructura continua de la probeta. La razón de esto se puede atribuir a la presencia del copolímero PMMA-co-PBA, el cual pudo haber formado un recubrimiento que limitó el ataque de los hongos.

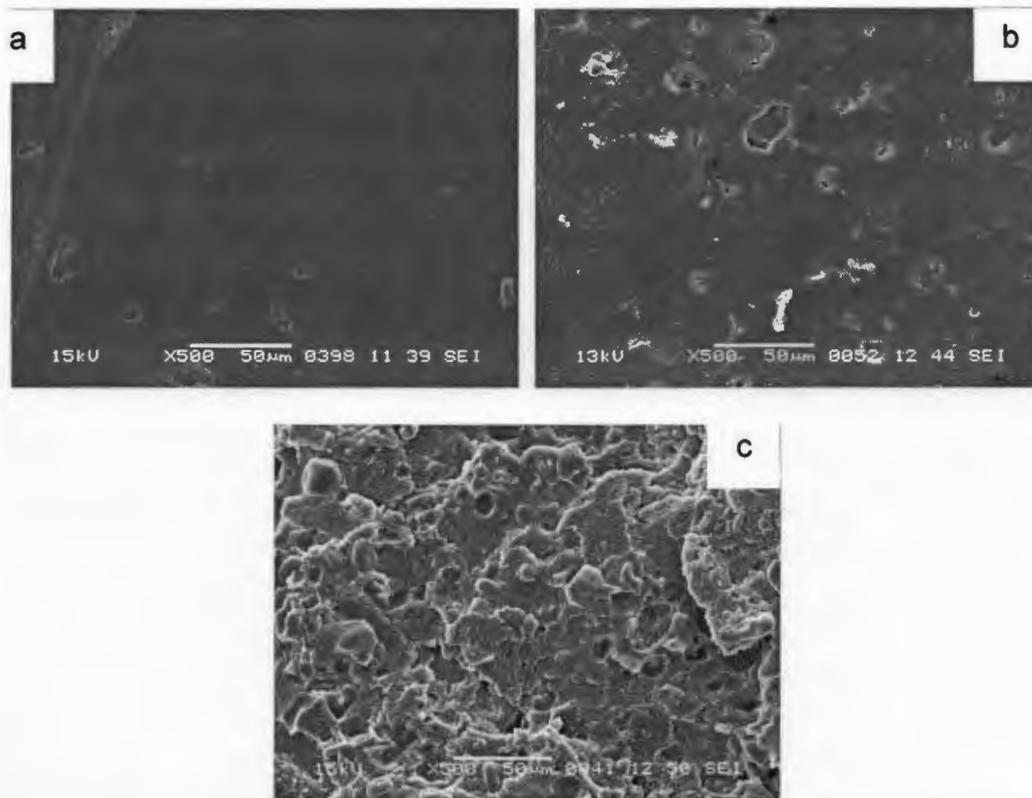


Figura 3.18. Superficie (a y b) y zona de ruptura (c) de las probetas de tensión de los materiales compuestos con partículas de almidón-g-(PMMA-co-PBA) después de 51 días de incubación con el hongo *Aspergillus niger*.

3.2.3 Susceptibilidad a biodegradación de probetas de flexión

Se realizaron pruebas de flexión a los materiales compuestos de PMMA con 40% en peso de partículas de almidón o de almidón injertado, las cuales se sometieron a biodegradación con *Aspergillus niger*.

En estas pruebas se usaron probetas de 1 mm de espesor para facilitar la accesibilidad de los microorganismos a las partículas.

En la Figura 3.19 se muestran las cajas Petri con las probetas de flexión después de 20 días de inoculación del *Aspergillus niger*. Se observa que en las probetas de PMMA, no hubo proliferación de los microorganismos ya que el hongo no es capaz de usar al PMMA como fuente de carbono. Los materiales compuestos con partículas de almidón muestran un alto crecimiento del hongo cubriendo únicamente las superficies de las probetas a partir de los 8 días de incubación, en comparación con los materiales compuestos con partículas de almidón injertado, donde el crecimiento fue más lento. En los materiales con almidón-g-PMMA el crecimiento de los microorganismos fue muy pobre a diferencia de las mezclas con las partículas injertadas con el copolímero y con PBA donde se observa una esporulación en las probetas pero a tiempos mayores de incubación, lo cual puede atribuirse a la modificación de las partículas, que retarda la velocidad de biodegradación, y la accesibilidad de las hifas a las mismas.

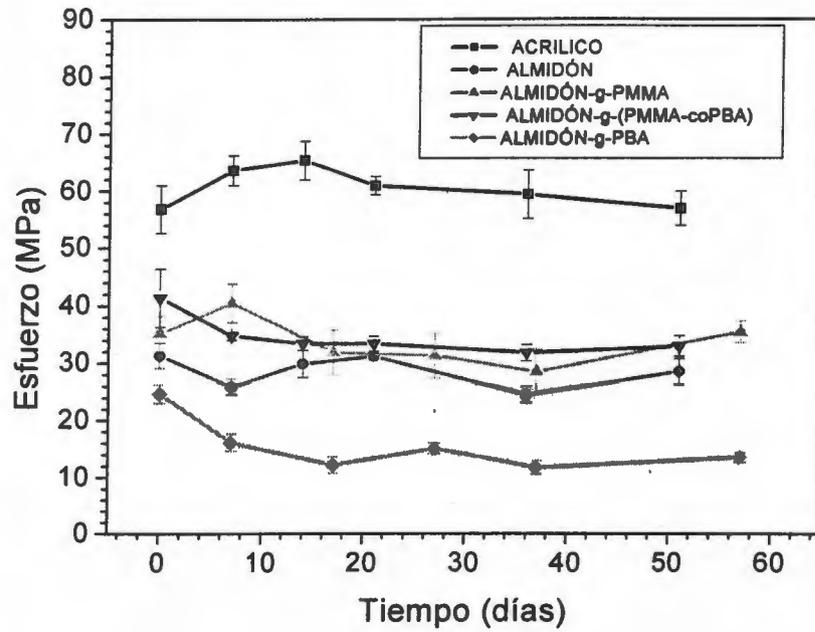
Las curvas de esfuerzo contra deformación de los materiales compuestos, presentaron un comportamiento similar a los obtenidos en las pruebas de tensión, siendo la curva de los materiales compuestos con partículas de almidón injertado con PBA las que presentan las menores propiedades mecánicas.

En la Figura 3.20 se muestra el cambio en las resistencias y módulos a flexión de los materiales compuestos con respecto al tiempo durante la biodegradación con *Aspergillus niger*. En la Figura 3.20b se observa que los módulos de los materiales compuestos con partículas de almidón y de almidón-g-(PMMA-co-PBA) fueron los que presentaron mayores cambios, obteniéndose una disminución del 47% y del 61% para los materiales con partículas de almidón y de almidón injertado con PMMA-co-PBA, respectivamente. Los materiales compuestos con partículas de almidón injertado con PMMA o con PBA mostraron disminuciones en el valor del módulo Young menores al 10%. Este comportamiento concuerda con lo observado en la forma de ataque del hongo, ya que en las primeras se observó un mayor crecimiento de los microorganismos.

El crecimiento de los microorganismos en los materiales compuestos con partículas de almidón fue más rápido y con tiempos cortos de incubación, a diferencia de las probetas con el copolímero que presentan un crecimiento similar pero a tiempos más largos de incubación. En las probetas de materiales compuestos con partículas de almidón injertado con PMMA o con PBA la esporulación y crecimiento de los microorganismos fue muy pobre, lo que indica que se necesitan tiempos más largos de incubación para los materiales compuestos con los almidones injertados. Este comportamiento se puede atribuir a la poca accesibilidad de los microorganismos a las partículas de almidón injertado (única fuente de carbono en el medio), las cuales se encuentran protegidas tanto por la matriz como por el polímero injertado. Un comportamiento similar se obtuvo en la biodegradación de las partículas en medio líquido.

En la Figura 3.15, se muestra el efecto del tiempo de exposición al hongo *Aspergillus niger* sobre las propiedades mecánicas a tensión de los materiales compuestos con partículas de almidón y almidón injertado. Se puede observar que la matriz de PMMA no sufre un efecto sobre sus propiedades mecánicas, ya que como se ha reportado el PMMA no es sensible al ataque por los microorganismos¹⁴. Se observa que los materiales compuestos con partículas de almidón o de almidón injertado presentan una disminución notable en el módulo de Young y en la resistencia a tensión en las dos primeras semanas de exposición al hongo *A niger* y conforme se incrementa el tiempo de exposición la disminución se hace más lenta. Así, se observa que el material compuesto con contenidos de almidón del 40% presenta una disminución del módulo de Young del 16.8% y del 21.7% con respecto al módulo de Young inicial a los 7 y 51 días de exposición al hongo *Aspergillus niger*, respectivamente; mientras que la resistencia a tensión disminuye un 10%. Los materiales con partículas injertadas con el copolímero de PMMA-co-PBA disminuyeron en un 14% el valor de modulo de Young inicial y en 20.8 % el valor de resistencia a tensión a los 51 días de exposición.

a



b

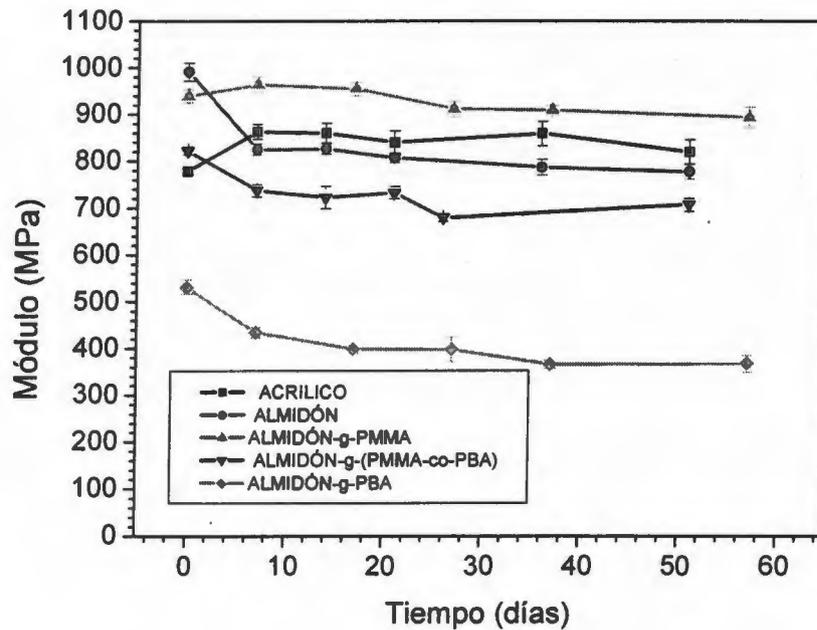


Figura 3.15. Efecto del tiempo de exposición al hongo *Aspergillus niger* sobre (a) modulo de Young y (b) resistencia a tensión de los materiales compuestos con el 40% de partículas.

Los materiales que disminuyeron más sus propiedades son los que tenían como carga a las partículas injertadas con PBA (31% con respecto al módulo y 50% con respecto a la resistencia inicial). Para los materiales compuestos con partículas injertadas con PMMA no se obtuvieron cambios significativos, lo cual podría correlacionarse con la forma de crecimiento de los microorganismos, la cual fue muy pobre. Esta disminución inicial en las propiedades de los materiales se podría atribuir a la degradación de las partículas de almidón o almidón injertado accesibles para los microorganismos a través de una degradación enzimática. Sin embargo, a tiempos mayores la falta de conectividad de las partículas en el material compuesto, retarda la biodegradación de las partículas menos accesibles ya sea por estar protegidas por la matriz o por el polímero injertado.

En las Figuras 3.16 a 3.18 se muestran la superficie y la zona de ruptura de los materiales compuestos con partículas de almidón y almidón injertado, después de 51 días de exposición al hongo *Aspergillus niger*. En la Figura 3.16 se puede observar que las probetas de PMMA no presentan cambios en su superficie ni en su forma de fractura (frágil, típica en polímeros rígidos), lo que confirma que su exposición a los microorganismos no afecta sus propiedades.

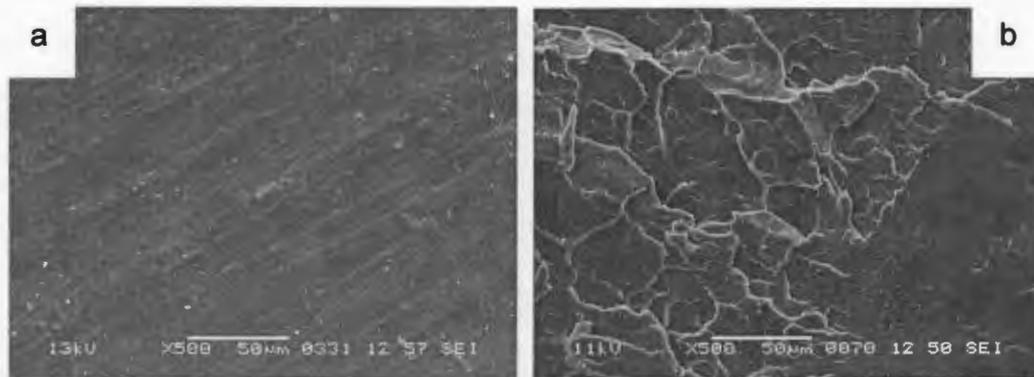


Figura 3.16. Superficie (a) y zona de ruptura (b) de las probetas de tensión de la matriz de PMMA después de 51 días de biodegradación con *Aspergillus niger*.

En la Figura 3.17, se aprecia que tanto la superficie como la zona de ruptura de los materiales compuestos con almidón/PMMA al 40% presentan orificios que originalmente fueron ocupados por las partículas de almidón y los cuales fueron

(Figura 3.13 e) son menos compatibles con el PMMA, lo que se refleja con la mayor cantidad de espacios dejados por las partículas.

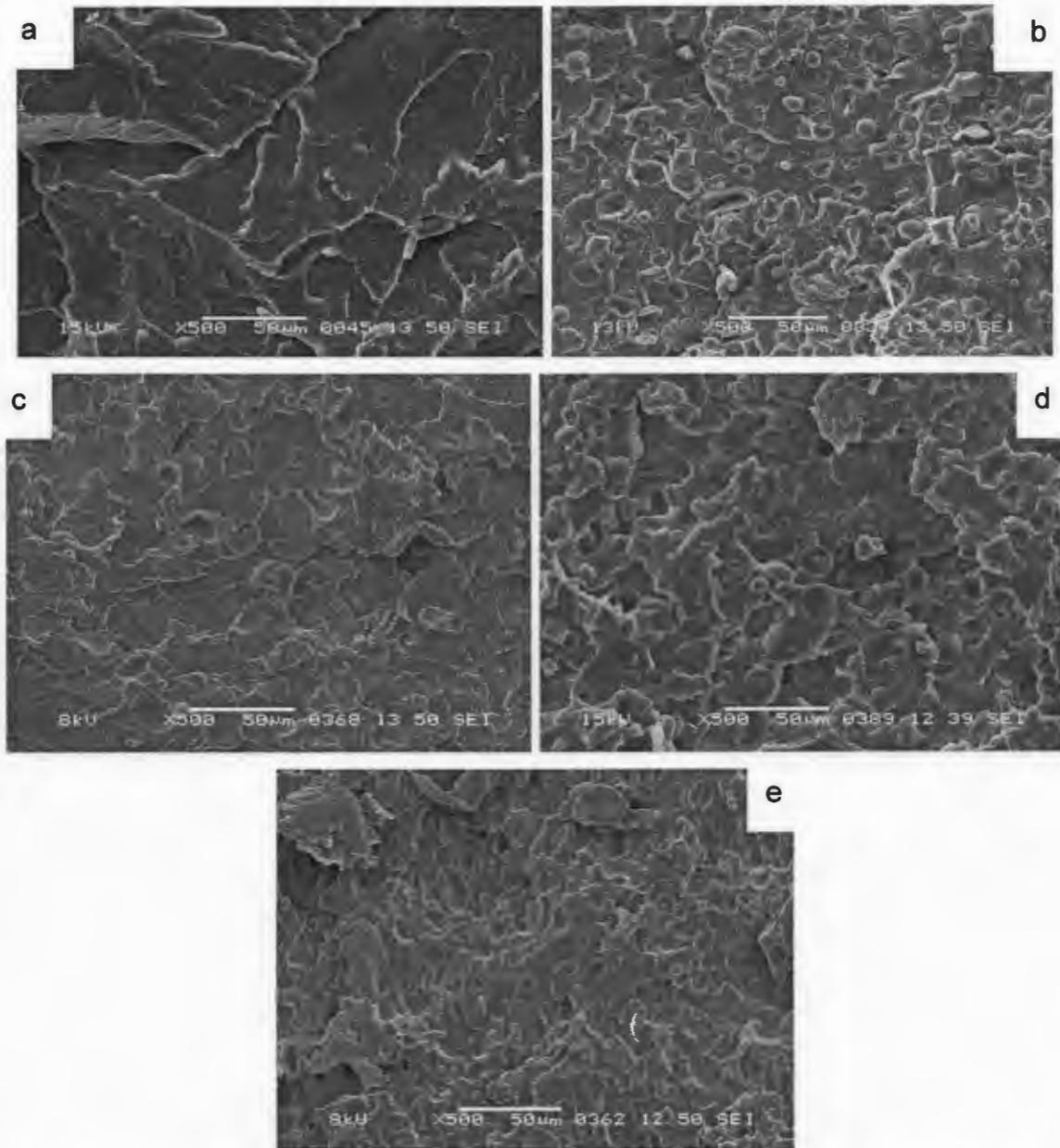


Figura 3.13. Superficie de ruptura de (a) la matriz de PMMA, de materiales compuestos con 40% de partículas de: (b) almidón (c) almidón-g-PMMA y (d) almidón-g-(PMMA-co-PBA) y (e) almidón-g-PBA.

Susceptibilidad a biodegradación de las probetas de tensión

En la Figura 3.14, se presentan fotografías de las probetas de tensión de la matriz de PMMA y los materiales compuestos con partículas de almidón y almidón injertado expuestos al ataque del hongo *Aspergillus niger*. Se puede observar que el crecimiento de los microorganismos fue preferentemente sobre la probeta (única fuente de carbono y porque la inoculación se realizó sumergiendo las probetas en una solución de agar conteniendo las esporas de *Aspergillus niger*), variando en la cantidad de esporas producidas y en el tiempo de crecimiento de las mismas. Las probetas de los materiales compuestos con partículas de almidón sin injertar y las de almidón injertado con PMMA-co-PBA mostraron evidencia de formación de esporas desde los primeros 7 días de incubación.

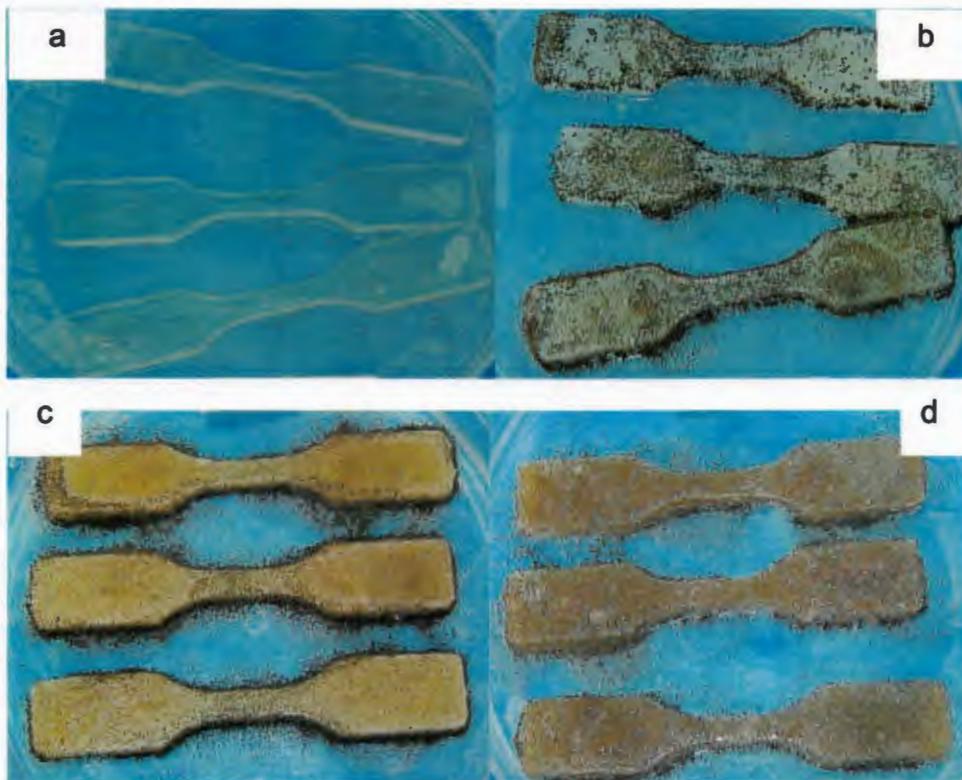


Figura 3.14. Fotografías del crecimiento del *Aspergillus niger* sobre las probetas de (a) PMMA, (b) 20% almidón, (c) 40 % almidón y (d) 40% almidón injertado PMMA-co-PBA de las pruebas a tensión de los materiales compuestos a los 51 días de exposición.

En la Figura 3.11 se muestra el efecto del contenido de partículas sobre el módulo de Young, se observa que los módulos elásticos de los materiales compuestos en los que se usaron partículas de almidón, almidón-g-PMMA y almidón-g-(PMMA-co-PBA) fueron mayores que la matriz de PMMA, y que el módulo de Young se incrementa con el contenido de partículas en el material compuesto. Este comportamiento es característico de los materiales compuestos particulados en los que la fase dispersa actúa como carga y el módulo de las partículas es mayor que el de la matriz.

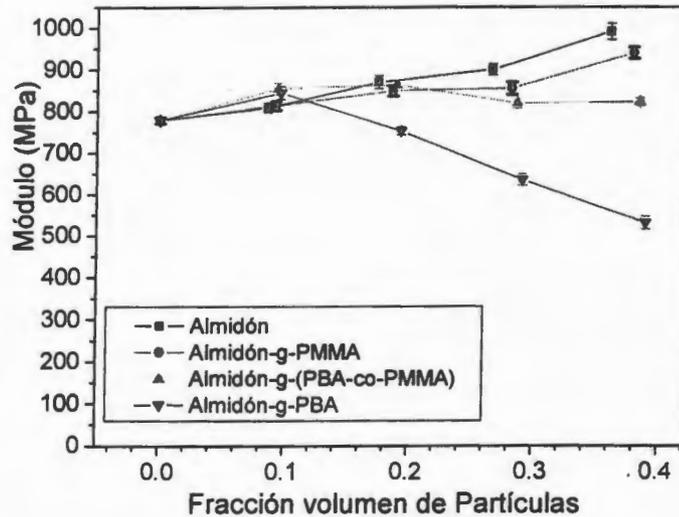


Figura 3.11. Efecto de la fracción volumen de partículas sobre el módulo de Young de los materiales compuestos con almidón y almidones injertados.

Los materiales compuestos con partículas de almidón injertado tuvieron valores de módulo de Young más bajos en comparación con los de partículas de almidón sin injertar, lo que se podría atribuir a que el injerto del polímero sobre el almidón reduce la rigidez de la partícula injertada en comparación con las partículas de almidón. La disminución del módulo de Young de los materiales compuestos con partículas de almidón-g-(PMMA-co-PBA) a concentraciones mayores del 20% se podría deber al PBA-co-PMMA no injertado, ya que los materiales compuestos se

obtuvieron sin eliminar el copolímero no injertado, con lo que se podría tener una disminución en la rigidez de la matriz de PMMA. Por otro lado, las partículas de almidón-g-PBA actúan como una carga en la que el módulo de la partícula es menor que el de la matriz, ya que se observa una disminución del módulo elástico con el aumento de la fracción volumen de partículas de almidón-g-PBA. El comportamiento huloso del homopolímero de PBA, también podría contribuir a esta disminución del módulo.

En los materiales compuestos particulados, el módulo de Young del material compuesto no depende únicamente del volumen de la carga y de módulo de la matriz, sino también del tamaño de partícula, su forma, grado de dispersión, y del grado de adhesión entre la partícula y la matriz polimérica^{25,26}. Así, la mejor compatibilidad entre el PMMA injertado en las partículas de almidón con la matriz, con respecto a los otros polímeros injertados se refleja en los valores más altos de los módulos en los materiales compuestos con dichas partículas.

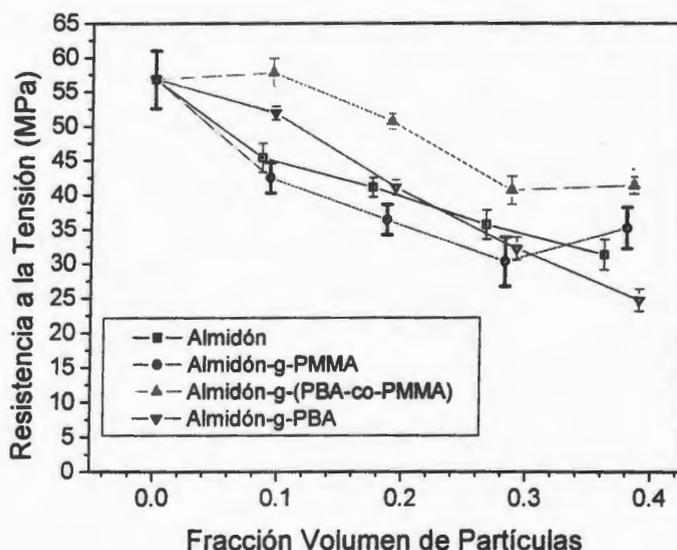


Figura 3.12. Efecto de la fracción volumen de partículas sobre la resistencia a tensión de los materiales compuestos con almidón y almidones injertados.

La resistencia a la tensión de los materiales compuestos, (Figura 3.12) fueron menores que el de la matriz de PMMA, y disminuye con la fracción volumen de partículas indicando que este tipo de partículas actúan como una carga en la matriz. Los materiales compuestos con partículas de almidón y de almidón-g-PBA presentaron la mayor disminución de la resistencia para fracciones volumen del 40% de partículas. Así, se obtuvo una reducción en la resistencia a tensión, con respecto a la matriz de PMMA, del 45% y 57% para los materiales compuestos con 40% de partículas de almidón y almidón-g-PBA, respectivamente. El copolímero de PMMA-co-PBA presente en los materiales compuestos con partículas de almidón-g-(PMMA-co-PBA) actúa como compatibilizante entre las partículas y la matriz, resultando en valores de resistencia a tensión más altos con respecto a los del almidón. Para la partículas injertadas con PBA, las resistencias a la tensión fueron las más bajas de todas la mezclas, también disminuyeron con el contenido de partículas injertadas, siendo más notable para las mezclas que contenían el 40% indicando que hay una pobre adhesión partícula-matriz.

En la Tabla 3.4, se muestran los valores de resistencia a impacto de los materiales compuestos. Los materiales compuestos con partículas de almidón y partículas de almidón injertado con PBA presentaron los valores más altos de resistencia a impacto y éstos se incrementaron con respecto al contenido de partículas. La pobre adhesión de estas partículas con la matriz de PMMA favorece el desprendimiento de las partículas de la matriz y este mecanismo ayuda a disipar la energía durante la prueba de impacto. Además, el PBA actúa como amortiguador de impacto debido a sus características hulosas. La mejor adhesión entre las partículas de almidón injertado con PMMA y con PMMA-co-PBA resulta en valores más bajos de resistencia a impacto. Sin embargo, no se tuvieron cambios significativos con respecto al contenido de partículas.

En la Figura 3.13 se muestran las microfotografías de la zona de ruptura de las probetas de tensión de los materiales compuestos de PMMA y de partículas de almidón y almidón injertado. En la Figura 3.13(a) se observa que la matriz de PMMA presenta una fractura frágil, característica de materiales rígidos. En la

Figura 3.13 (b) se puede observar la presencia de partículas de almidón enteras, lo que indica que se tuvo poca degradación de las partículas durante el procesamiento. También se aprecian espacios entre las partículas y orificios lisos dejados por las partículas de almidón al ser extraídas de la matriz, lo que se atribuye a la pobre interacción entre las partículas de almidón y la matriz de PMMA.

Tabla 3.4. Efecto en las propiedades mecánicas de impacto de los materiales compuestos con respecto al polímero injertado y al porcentaje de partículas.

Resistencia al Impacto (kJ/m ²)				
Material	10%	20%	30%	40%
Almidón	1.53 ± 0.11	1.61 ± 0.09	1.62 ± 0.12	1.44 ± 0.11
Almidón-g-PMMA	1.56 ± 0.08	1.24 ± 0.11	1.12 ± 0.12	1.02 ± 0.11
Almidón-g-(PMMA-co-PBA)	1.40 ± 0.19	1.33 ± 0.12	1.22 ± 0.06	1.08 ± 0.04
Almidón-g-PBA	1.67 ± 0.12	1.77 ± 0.15	1.99 ± 0.22	1.81 ± 0.20

En los materiales compuestos con almidones injertados con acrílicos, se observa un cambio en la morfología dependiendo del polímero injertado. En el caso de las injertadas con PMMA, las partículas se encuentran embebidas casi en su totalidad (ver Figura 3.13 c), es decir se observa casi una sola fase, esto es debido a que el polímero injertado es miscible con la matriz, dando lugar a una mejor interacción y dispersión de las mismas. Para los materiales compuestos con las partículas de almidón-g-(PMMA-co-PBA), (Figura 3.13 d) se observa una mejor dispersión y adhesión entre los componentes, que puede correlacionarse con sus propiedades mecánicas. La mezcla presenta partículas firmemente embebidas que no pueden ser extraídas fácilmente durante el proceso de ruptura, además las partículas dispersadas tienen superficies más rugosas, lo cual indica una mejora en la adhesión de fases. Por otro lado las partículas de almidón injertadas con BA