



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.
Posgrado en Materiales Poliméricos

**“EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOCRISTALES
DE CELULOSA Y UN ADITIVO PRO-OXIDANTE SOBRE
LA TERMO-OXIDACIÓN Y DEGRADACIÓN POR
COMPOSTEO DE UNA PELÍCULA SOPLADA DE PEBD”**

Tesis que presenta:

M. C. NORA MAGALLY MOO TUN

En opción al título de
**DOCTOR EN CIENCIAS
EN MATERIALES POLIMÉRICOS**

Mérida, Yucatán, México

Noviembre, 2017


CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Nora Magally Moo Tun** titulado **EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOCRISTALES DE CELULOSA Y UN ADITIVO PRO-OXIDANTE SOBRE LA TERMO-OXIDACIÓN Y DEGRADACIÓN POR COMPOSTEO DE UNA PELÍCULA SOPLADA DE PEBD** fue realizado en la Unidad de Materiales, dentro de las líneas de investigación de Materiales Compuestos y Nanomateriales, en los Laboratorios de Química Macromolecular y Procesamiento del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Jorge A. Uribe Calderón y del Dr. Alex Valadez González, pertenecientes al Programa de Doctorado en Ciencias del Posgrado en Materiales poliméricos de este Centro.

Atentamente.



Dr. Manuel Martínez Estévez
Director de Docencia

Dedicatoria

Al amor hechas personas que Dios me ha permitido conocer: Mi Familia

*Gracias por el apoyo incondicional que me han brindado en los buenos momentos, pero
sobre todo en los momentos que creí difíciles.*

Gracias por estar, por ser mi motivación y fortaleza.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por el apoyo brindado a través de la beca otorgada para la realización de mis estudios de Doctorado.

A los directores de la tesis:

Al Dr. Jorge A. Uribe Calderón, por su guía, su tiempo y dedicación en las correcciones realizadas a lo largo del trabajo, y las enseñanzas que me deja.

Al Dr. Alex Valadez González, por dirigirme en este proyecto, por la confianza que siempre me ha brindado, por su eterna dedicación y paciencia durante sus valiosas enseñanzas.

Al comité tutorial:

A la Dra. Alethia Vázquez Morillas, por las aportaciones realizadas a lo largo del proyecto que enriquecieron el presente trabajo.

Al Dr. Javier Guillén Mallete, por el tiempo otorgado en la continua revisión del proyecto y las observaciones realizadas.

Al comité revisor:

A la Dra. Gloria I. Bolio López, por la motivación y la bonita amistad que siempre me ha brindado. Agradezco su apoyo en las pruebas complementarias de FT-IR y su dedicación en la revisión del presente trabajo.

Al Dr. Rolando Ríos Soberanis, por su dedicación en la revisión del trabajo y las aportaciones realizadas.

A los técnicos del CICY:

Al Dr. Wilberth Herrera Kao, por los espectros de FT-IR, por las pruebas térmicas de TGA y DSC realizadas.

Al Químico Industrial Santiago Duarte Aranda, por su amistad y paciencia en la obtención de las micrográficas de SEM.

A mis compañeros Rubén Pérez, Josué Caballero y David Cisneros por su valioso apoyo en la parte de procesamiento.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	5
ANTECEDENTES	5
1.1 Degradación de los polímeros.....	5
1.1.1 Termo-oxidación	6
1.1.2 Biodegradación aerobia.....	7
1.1.3 Oxo-biodegradación	8
1.2 Materiales de interés	10
1.2.1. Polietileno.....	10
1.2.2 Nanocristales de celulosa (NCC)	14
1.3 Obtención de materiales compuestos de PEBD/NCC	17
1.4 Extrusión sople de películas	19
HIPÓTESIS	22
OBJETIVOS	22
Objetivo General.....	22
Objetivos específicos	22
CAPÍTULO 2	23
MATERIALES Y MÉTODOS	23
2.1 Materiales.....	23
2.2 Metodología experimental	24
2.2.1 Modificación superficial de los NCC.....	24
2.2.2 Obtención de los materiales compuestos	24
2.2.3 Termo-oxidación de las películas obtenidas	25
2.2.4 Degradación de las películas termo-oxidadas mediante composteo	26
2.3 Técnicas de Caracterización	27
2.3.1 Caracterización de los NCC	27
2.3.1.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	27
2.3.1.2 Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)	28

2.3.1.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	28
2.3.1.4 Ángulo de contacto.....	28
2.3.1.5 Difracción de rayos X (DRX).....	29
2.3.1.6 Análisis termogravimétrico (TGA)	29
2.3.2 Caracterización de las películas termo-oxidadas	29
2.3.2.1 FT-IR	29
2.3.2.2 Caracterización mecánica	30
2.3.2.3 DRX.....	30
2.3.2.4 DSC	31
2.3.3 Caracterización de las muestras degradadas mediante composteo	31
2.3.3.1 Espectroscopia FT-IR	31
2.3.3.2. Difracción de rayos X.....	31
2.3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	31
CAPÍTULO 3.....	32
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	32
3.1 Caracterización de NCC prístinos y modificados.....	32
3.1.1 Morfología y topografía	32
3.1.2 Estructura química de los NCC prístinos y NCC-g-C ₁₈	33
3.1.4 Energía superficial.....	38
3.1.5 Cristalinidad	40
3.1.6 Estabilidad térmica.....	41
3.2 Obtención de las películas de PEBD y materiales compuestos	43
3.3 Termo-oxidación de las películas de PEBD y de los materiales compuestos	45
3.3.1 Efecto de la incorporación de un aditivo pro-oxidante organometálico	45
3.3.2 Efecto de la incorporación de los NCC prístinos o modificados con cloruro de estearoilo	56
3.3.3 Efecto de la incorporación de NCC prístinos o modificados y un aditivo pro-oxidativo.....	66
3.4 Degradación mediante composteo de las películas termo-oxidadas.....	75
3.4.1 Efecto de la incorporación de un pro-oxidante organometálico	75

3.4.2 Efecto de la incorporación de NCC prístinos o modificados con cloruro de estearoilo	81
3.4.3 Efecto de la incorporación de NCC prístinos o modificados y un aditivo pro-oxidante	88
4. DISCUSIÓN GENERAL	93
5. CONCLUSIONES	96
BIBLIOGRAFÍA.....	98
ANEXO I.....	105
ANEXO II	107
ANEXO III.....	109
ANEXO IV.....	110
ANEXO V.....	111
ANEXO VI.....	114

Índice de Figuras

<i>Figura 1.1 Esquema de las reacciones de degradación del PE en presencia de pro-oxidantes [13].....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 1.2 Mecanismo de oxidación β [9]</i>	<i>14</i>
<i>Figura 1.3 Estructura química de la celulosa y representación de los NCC [35]</i>	<i>15</i>
<i>Figura 1.4 Representación esquemática de una extrusora monohusillo</i>	<i>20</i>
<i>Figura 1.5 Representación esquemática del proceso de extrusión soplo para la obtención de películas delgadas</i>	<i>21</i>
<i>Figura 3.1 Imágenes de AFM de los NCC prístinos en el modo de a) altura, b) en fase y c) amplitud.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 3.2 Imágenes de AFM de los NCC-g-C₁₈ en modo de a) altura, b) en fase y c) amplitud.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 3.3 a) Espectros de FT-IR de los NCC prístinos y modificados y b) ampliación de la región 3000-2750 cm⁻¹</i>	<i>34</i>
<i>Figura 3.4 Espectros de fotoelectrones emitidos por rayos X de los NCC prístinos y modificados.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 3.5 Comparación de los espectros XPS de alta resolución del C_{1s} de los NCC prístinos y modificados.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 3.6 Deconvolución del espectro de alta resolución del C_{1s} de a) NCC prístinos y b) NCC-g-C₁₈.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 3.7 Esquema de la reacción de funcionalización.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 3.8 Difractogramas de los NCC prístinos y modificados.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 3.9 Curvas TGA y DTGA de los a) NCC y b) NCC-g-C₁₈.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 3.10 Extrusión soplo de las películas de PEBD.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 3.11 Películas de PEBD obtenidas por extrusión soplo.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 3.12 Espectros FT-IR de las películas de PEBD envejecidas vs. tiempo de exposición.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 3.13 Evolución del índice de los hidroperóxidos a) asociados y b) libres de las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante en función del tiempo de envejecimiento termo-oxidativo</i>	<i>48</i>
<i>Figura 3.14 Evolución de los índices de a) ácidos carboxílicos y b) éster en las películas de PEBD durante el envejecimiento termo-oxidativo</i>	<i>49</i>
<i>Figura 3.15 Propiedades mecánicas de las películas de PEBD durante la exposición termo-oxidativa.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 3.16 Termogramas de DSC de las muestras de PEBD y PEBD/pro-oxidante durante el envejecimiento termo-oxidativo.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 3.17 Espectros de FT-IR de las películas de PEBD y PEBD/NCC en función del tiempo de exposición termo-oxidativa.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 3.18 Evolución en el índice de hidroperóxidos: a) asociados y b) libres</i>	<i>58</i>
<i>Figura 3.19 Índices de a) ácidos carboxílicos y b) éster durante el envejecimiento termo-oxidativo</i>	<i>59</i>

<i>Figura 3.20 Propiedades mecánicas a tensión en función del tiempo de envejecimiento: a) deformación a la ruptura y b) resistencia máxima de las películas de PEBD.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3.21 Termogramas de DSC de las películas de PEBD y materiales compuestos a distintos tiempos de envejecimiento térmico</i>	<i>63</i>
<i>Figura 3.22 Espectros de FT-IR de los materiales compuestos en presencia del aditivo pro-oxidante</i>	<i>66</i>
<i>Figura 3.23 Índices de hidroperóxidos: a) asociados y b) libres en función del tiempo de envejecimiento de las películas de PEBD y materiales compuestos</i>	<i>67</i>
<i>Figura 3.24 Evolución de los índices de a) ácidos carboxílicos y b) éster durante el envejecimiento termo-oxidativo.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 3.25 Propiedades mecánicas de las películas de PEBD y materiales compuestos envejecidos: a) Deformación a la ruptura y b) resistencia máxima</i>	<i>69</i>
<i>Figura 3.26 Termogramas de DSC de las películas de PEBD y materiales compuestos envejecidos.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 3.27 Espectros FT-IR de las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante compostadas</i>	<i>76</i>
<i>Figura 3.28 Índices de a) ácidos carboxílicos y b) éster en función del tiempo de composteo de las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 3.29 Micrografías de las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante a distintos tiempos de composteo</i>	<i>80</i>
<i>Figura 3.30 Espectros FT-IR de las películas de PEBD y de los materiales compuestos a distintos tiempos de composteo</i>	<i>82</i>
<i>Figura 3.31 Índices a) ácidos carboxílicos y b) éster de los materiales compuestos a distintos tiempos de composteo</i>	<i>83</i>
<i>Figura 3.32 Micrografías de los materiales compuestos de PEBD/NCC y PEBD/NCC-g-C₁₈ a distintos tiempos de composteo</i>	<i>86</i>
<i>Figura 3.33 Espectros FT-IR de las películas de PEBD y de los materiales compuestos en presencia de un pro-oxidante a distintos tiempos de composteo</i>	<i>89</i>
<i>Figura 3.34 Índices: a) ácidos carboxílicos y b) éster de los materiales compuestos en presencia de un pro-oxidante</i>	<i>89</i>
<i>Figura 3.35 Micrografías de las películas de los materiales compuestos en presencia de un pro-oxidante antes y después del composteo.....</i>	<i>92</i>

Índice de Tablas

<i>Tabla 2.1 Formulaciones de las películas de PEBD y de los materiales compuestos (% p/p)</i>	25
<i>Tabla 3.1 Porcentajes de los principales elementos presentes de los NCC prístinos y modificados</i>	38
<i>Tabla 3.2 Área bajo la curva de los picos generados por la deconvolución del espectro XPS de alta resolución C_{1s}</i>	38
<i>Tabla 3.3 Tensión superficial de los líquidos empleados y sus componentes dispersivas y polares</i>	39
<i>Tabla 3.4 Ángulos de contacto (θ, grados) de las gotas yacentes sobre los NCC prístinos y modificados con los líquidos empleados</i>	39
<i>Tabla 3.5 Componentes polares y dispersivas de la energía superficial de los NCC prístinos y modificados</i>	40
<i>Tabla 3.6 Grado de oxidación e índices de los productos de oxidación de las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante</i>	47
<i>Tabla 3.7 Cristalinidad (X_c, %) y tamaño de cristales (Å) en las películas de PEBD con y sin pro-oxidante en función del tiempo de envejecimiento</i>	52
<i>Tabla 3.8 Grado de oxidación e índices de los productos de oxidación</i>	58
<i>Tabla 3.9 Cristalinidad (X_c, %) y tamaño de cristales (Å) en función del tiempo de exposición termo-oxidativa</i>	62
<i>Tabla 3.10 Grado de oxidación estimado en función de los índices de hidroperóxidos, carbonilos y alcoholes</i>	67
<i>Tabla 3.11 Cristalinidad (X_c, %) y tamaño de cristales (Å) de las películas de los materiales compuestos con el tiempo de exposición</i>	71
<i>Tabla 3.12 Cristalinidad (X_c, %) y tamaño de cristales de las películas de PEBD compostadas</i>	78
<i>Tabla 3.13 Cristalinidad (X_c, %) y tamaño de cristales (Å) durante el compostaje de los materiales compuestos</i>	84
<i>Tabla 3.14 Cristalinidad (X_c, %) y tamaño de cristales (Å) en función del tiempo de envejecimiento de las películas de PEBD y de los materiales compuestos en presencia de un pro-oxidante</i>	90

RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto de la incorporación de nanocristales de celulosa (NCC), prístinos o modificados con cloruro de estearoilo, y de un aditivo pro-oxidante comercial sobre la termo-oxidación y degradación mediante composteo de películas sopladas de polietileno de baja densidad (PEBD). Se determinaron las principales características fisicoquímicas de los NCC prístinos y modificados superficialmente mediante FT-IR, XPS, AFM, TGA y XRD. La termo-oxidación de las películas sopladas se llevó a cabo en una estufa de convección a 60 °C durante 75 días. Los cambios en las propiedades fisicoquímicas de las películas se determinaron mediante FT-IR, DSC, XRD y la evolución de sus propiedades mecánicas a tensión. El estudio de degradación mediante composteo de las películas termo-oxidadas se llevó a cabo durante 180 días. Los cambios en sus propiedades químicas se evaluaron mediante FT-IR, a través de la evolución de los índices de los ácidos carboxílicos y éster, los cambios estructurales por XRD y la erosión superficial fue monitoreada por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Los resultados muestran que las películas de PEBD/pro-oxidante y de los materiales compuestos conteniendo NCC presentaron una mayor oxidación y un mayor deterioro durante el compostaje comparadas con las películas de PEBD puro. La oxidación y la degradación durante el compostaje produjeron cambios estructurales en los materiales; así mismo, se encontró que los NCC actúan de manera similar al pro-oxidante durante el tratamiento termo-oxidativo observándose también un mayor deterioro en la matriz termoplástica durante el composteo de las muestras. De acuerdo con los resultados obtenidos los NCC parecen ser una alternativa atractiva y amigable al ambiente para remplazar total o parcialmente a los aditivos pro-oxidantes comúnmente utilizados, debido a que los NCC son libres de metales. Así mismo, se encontró que la modificación superficial de los NCC mejoró su dispersión en la matriz de PEBD y la ductilidad de los materiales compuestos, aunque disminuyó su degradabilidad durante el composteo.

Abstract

The effect of the incorporation of cellulose nanocrystals (NCC) (i.e. pristine or stearyl chloride modified) and a commercial pro-oxidant additive on the thermo-oxidation and composting degradation of low density polyethylene (LDPE) blown films was studied. The main physicochemical characteristics of the pristine and surface modified NCC were determined by FT-IR, XPS, AFM, TGA and XRD.

The thermo-oxidation of the blown films was carried out in a convection oven at 60 °C for 75 days. Changes in the physicochemical properties of the films were followed by FT-IR, DSC, XRD and the evolution of the tensile mechanical properties was determined. The composting degradation study of thermo-oxidized films was carried out for 180 days. Changes in the chemical properties of films were evaluated by FT-IR, through the evolution of the carboxylic acid and ester indexes, structural changes by XRD and surface erosion was monitored by Scanning Electron Microscopy (SEM).

The results show that films of the LDPE/pro-oxidant and composites materials presented higher oxidation and deterioration during the composting, than pure LDPE. Oxidation and composting degradation resulted in structural changes of the materials. It was also found that the NCC acts similarly to the pro-oxidant during the thermo-oxidative treatment, producing a higher deterioration in the thermoplastic matrix during the samples composting. According to the results, NCC seems to be an attractive and environmentally friendly alternative to replace totally or in part the commonly used pro-oxidant additives, since NCCs are metal free. Also, it was found that the surface modification of the NCC improved its dispersion in the LDPE matrix and the ductility of the composites, although its composting degradability decreases.

INTRODUCCIÓN

El 64 % del total de los productos plásticos que se fabrican corresponde a productos fabricados con polietileno (PE), aproximadamente entre el 30 y 40 % de estos productos se destinan en aplicaciones del sector de envases y embalaje. Estos materiales tienen tiempos de vida útil cortos (por ejemplo, una bolsa plástica tiene una vida útil de 25 min en promedio) y una tasa de acumulación en el ambiente de 25 millones de toneladas por año [1]. Por lo general, estos materiales son poco reutilizados y solamente se recicla entre el 5 y 10 % [2]. Por otra parte, la estructura y conformación química del PE lo hacen resistente al ataque de los microorganismos, teniendo una tasa de biodegradación muy lenta de 0.5-1 % durante periodos prolongados de exposición a la intemperie, de tal manera que pudieran permanecer por más de cien años en el ambiente. Estos dos factores han propiciado la acumulación de estos materiales en los tiraderos o rellenos sanitarios con el consecuente deterioro ambiental. Una estrategia atractiva para mitigar estos problemas ambientales y reducir la acumulación de estos plásticos es incrementar la biodegradabilidad del PEBD. Esfuerzos importantes se han realizado con este fin usando aditivos pro-oxidantes, incorporando polímeros naturales (como los polisacáridos) o el uso simultaneo de pro-oxidantes y polisacáridos como el almidón [3-8].

La biodegradación del PEBD ocurre por un efecto sinérgico de una degradación abiótica y una biótica [9-11]. En la degradación abiótica del PEBD iniciada térmicamente o por radiación UV ocurre una reacción en cadena generándose radicales hidroperóxidos que van propagando las reacciones de degradación, la termólisis de los hidroperóxidos conduce a la formación de grupos principalmente carbonilos y alcoholes que sufren de reacciones de degradación a través de mecanismos tipo Norrish I y II formando subproductos finales como ácidos monos y di-carboxílicos, cetonas, ceto-ácidos, éster y lactonas. Estos grupos carbonílicos, principalmente éster y ácidos carboxílicos son susceptibles al ataque microbiano [12]. Los pro-oxidantes de complejos organometálicos catalizan la degradación mediante la formación de radicales libres, que en presencia de oxígeno, provocan la oxidación de las cadenas poliméricas catalizando las reacciones durante la etapa de

propagación mientras que la presencia del metal de transición cataliza la descomposición de los hidroperóxidos [13]. Por otra parte, con la incorporación de un polisacárido en la matriz termoplástica, como el almidón, se promueve de una manera indirecta la biodegradación del PEBD debido a que durante la degradación de la fracción biodegradable (almidón) se generan poros, incrementando el área superficial y facilitando el transporte de oxígeno.

En este sentido, existen varios reportes en la literatura referente a lo anterior, por ejemplo, Erlandsson *et al.* [7] estudiaron el efecto del almidón y un aditivo pro-oxidante (*masterbatch* formulado con 7.7 % de almidón, estearato de manganeso y estireno butadieno) sobre la termo-oxidación y la oxidación UV de películas de PEBD; los materiales fueron termo-oxidados a 65 y 95 °C, encontrando que las películas de PEBD/almidón fueron las más estables durante la degradación térmica mientras que en el envejecimiento por UV los más estables fueron las películas de PEBD puro, las películas de PEBD/pro-oxidante fueron más susceptible a ambos tratamientos. En otros trabajos también se ha reportado que la presencia simultánea de almidón y un pro-oxidante promueve un mayor biodeterioro en las películas de PEBD, el pro-oxidante actúa durante la oxidación abiótica y la presencia de almidón favorece el biodeterioro alcanzando una mayor biodegradación comparados con el PEBD sin aditivos o con la incorporación únicamente de almidón en las películas previamente termo-oxidadas [12].

Por otra parte, se han reportado estudios de degradación de PEBD por microorganismos en distintos medios; por ejemplo, inoculando las películas de PEBD en cepas fúngicas, bacterianas, utilizando enzimas específicas o en condiciones más reales enterrando las muestras en suelo, en vertederos públicos y bajo condiciones de compostaje.

Sung *et al.* [4] estudiaron la biodegradación de películas de PEBD conteniendo almidón (5 % en peso) en presencia de un pro-oxidante; las películas fueron termo-oxidadas a 70 °C durante 90 días, posteriormente las muestras fueron incubadas con enzimas específicas de *Bacillus sp* α -amilas. Los autores concluyen que la presencia del pro-oxidante fue determinante en la degradación del PEBD; y que la desintegración de las películas fue atribuida al efecto sinérgico de la degradación oxidativa del polímero y la biodegradación del almidón. Por otra parte, Weiland *et al.* [14] estudiaron la termo-oxidación y

biodegradación de películas de PEBD en presencia de un pro-oxidante, en sus estudios compararon el efecto de la termo-oxidación que se produce en las películas de PEBD cuando fueron expuestas a temperaturas entre 40 y 70 °C y la termo-oxidación que se produce durante el compostaje; las películas termo-oxidadas fueron posteriormente biodegradadas en unidades de compostaje a gran escala o incubadas en geles de agar utilizando una mezcla de hongos y un tercer medio fue estudiado utilizando cepas bacterianas. La erosión superficial de las películas biodegradadas fue monitoreada por SEM y los cambios estructurales fueron seguidos por GPC, FT-IR y DSC.

Por otro lado, la celulosa que es otro polisacárido muy abundante en la naturaleza, el cual en principio puede promover la biodegradación del PEBD; sin embargo, hasta nuestro conocimiento muy pocos trabajos se han reportado usando celulosa con este fin [15, 16]. Aunado a ello, la celulosa a escala nanométrica presenta excelentes propiedades mecánicas (módulo de Young estimado de 100-140 GPa, resistencia a la tensión en 7500 MPa), propiedades de barrera, gran área superficial (150-250 m²/g), baja densidad y disponibilidad que la hacen atractiva para el desarrollo de materiales compuestos con aplicaciones de embalaje en el área de alimentos, conservando las propiedades estéticas de la matriz (transparencia). A pesar de las propiedades antes mencionadas, los nanocristales de celulosa (NCC) presentan algunas desventajas debido a su naturaleza hidrofílica, dificultando su compatibilización y dispersión en matrices no polares (como el polietileno), y su procesamiento a escala industrial; no obstante, su dispersión se ha mejorado con el uso de compatibilizantes [17] y el injerto de derivados de ácidos grasos de cadenas largas [18].

Por otra parte, muy pocas investigaciones se han enfocado en el estudio de nanocompuestos que contienen aditivos pro-oxidativos. Entre estos trabajos destaca la investigación realizada por Reddy *et al.* [19], donde estudiaron la degradación biótica y abiótica de nanocompuestos de polietileno oxo-degradable conteniendo Montmorillonita. Se encontró que los aditivos pro-oxidativos sólo intervienen en la degradación oxidativa mientras que la incorporación de la arcilla afecta indirectamente la biodegradación de los nanocompuestos, regulando el pH del sistema generando de esta manera un ambiente favorable para el crecimiento de los microorganismos.

En este trabajo se estudió el efecto de la incorporación de nanocristales de celulosa y un aditivo pro-oxidante comercial sobre la termo-oxidación y la degradabilidad en condiciones de compostaje de películas sopladas de polietileno de baja densidad. La importancia de este estudio radica en el hecho de que la aplicación del conocimiento generado permitirá coadyuvar en la disminución de la problemática ambiental asociada con la acumulación de los residuos plásticos de PEBD.

La tesis está dividida en tres capítulos. En el primer capítulo se presenta los trabajos que anteceden a la presente investigación y algunos conceptos teóricos; en el capítulo 2, se presenta los materiales y métodos, se describe la metodología utilizada para la funcionalización de los NCC y los tratamientos de degradación abiótica y biótica y sus respectivas caracterizaciones. En el capítulo tres, se presenta el análisis de los resultados obtenidos; por último, se presentan las conclusiones y las perspectivas generadas de este proyecto.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Degradación de los polímeros

El término degradación en el ámbito de los polímeros se utiliza para denotar los cambios en las propiedades físicas y químicas causadas por reacciones químicas generando la escisión de enlaces en la estructura de la macromolécula. En los polímeros lineales, estas reacciones químicas conducen a la reducción en el peso molecular, es decir, una disminución en la longitud de la cadena macromolecular, esta reducción ocasiona el detrimento de las propiedades del polímero y por ende en su funcionalidad.

Se pueden distinguir dos tipos generales de degradación: abiótica y biótica. La degradación abiótica es el deterioro causado por factores ambientales como temperatura, radiación U.V, humedad, lluvia, etc. La degradación biótica, denominada como biodegradación, es ocasionada por microorganismos que modifican y consumen el polímero ocasionando cambios en sus propiedades [20].

La degradación puede ser clasificada de acuerdo con los modos de iniciación, estos son: degradación térmica, mecánica, fotoquímica, radiación de alta energía, biológica (biodegradación) y química [21]. La degradación química refiere exclusivamente al proceso el cual es inducido bajo la influencia de químicos (ácidos, bases, solventes, gases reactivos) que entran en contacto con el polímero. La degradación iniciada mecánicamente de manera general refiere a los efectos macroscópicos ocasionados por influencia de fuerzas de cizalla. La degradación polimérica inducida por luz también referida como foto-degradación concierne a los cambios físicos o químicos causados por irradiación del polímero con luz UV o luz visible, la existencia de grupos cromofóricos en la macromolécula es un prerrequisito para iniciar las reacciones fotoquímicas mientras que en la radiación de alta energía (radiación por rayos X, rayos γ o radiación de partículas) no interviene la presencia de grupos cromofóricos.

Se hará hincapié en la degradación termo-oxidativa y biológica debido a que estos tratamientos fueron elegidos para el estudio de degradación de los materiales.

1.1.1 Termo-oxidación

La degradación térmica refiere al caso donde el polímero, expuesto a temperaturas elevadas, empieza a sufrir cambios químicos sin que otros compuestos intervengan; en presencia de oxígeno las reacciones se ven catalizadas y el proceso comúnmente se conoce como termo-oxidación.

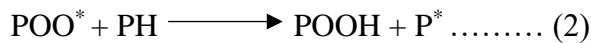
Reacciones termo-oxidativas

El oxígeno molecular está presente en su estado basal como un triplete $^3\text{O}_2$, donde el oxígeno tiene la habilidad de difundirse principalmente a través de las regiones amorfas de las poliolefinas, mientras que las regiones cristalinas no son tan accesibles porque están muy empaquetadas. En presencia de oxígeno muchos polímeros sufren de reacciones de escisiones de cadena rápida debajo de su punto de fusión, la presencia de ramificaciones, la presencia de carbonos terciarios entre otros son sitios lábiles a la oxidación. Por lo general, el mecanismo de reacción en cadena es apropiado para describir las reacciones de oxidación de los polímeros:

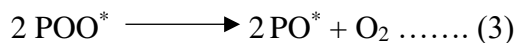
El oxígeno molecular tiene una naturaleza biradical, y reacciona fácilmente con otros compuestos orgánicos o radicales libres generando radicales peroxídicos:



Los radicales peroxídicos formados abstraen un hidrógeno de otra molécula del polímero (PH) para formar un macro hidroperóxido:



Alternativamente, dos radicales peroxi pueden reaccionar para producir oxi-radicales poliméricos:



El oxi-radical polimérico puede formarse por la descomposición de hidroperóxidos (POOH):



La terminación ocurre por combinación o desproporción de radicales.

1.1.2 Biodegradación aerobia

La biodegradación de materiales plásticos se define como el proceso de degradación llevada a cabo por acción enzimática de los microorganismos, los cuales utilizan como fuente de carbono al polímero para reducir CO₂ y H₂O bajo condiciones aerobias y CH₄ en condiciones anaerobias.

La biodegradación de materiales poliméricos consiste de varias etapas [22]: biodeterioración, despolimerización, asimilación y mineralización.

El biodeterioro, se lleva a cabo por acción combinada de comunidades microbianas presentes, organismos descomponedores y/o factores abióticos que fragmentan los materiales biodegradables en fracciones más pequeñas. Durante la despolimerización, los microorganismos secretan enzimas y radicales libres capaces de romper las moléculas poliméricas reduciendo progresivamente el peso molecular, este proceso genera oligómeros, dímeros y monómeros. En la etapa de asimilación, parte de las moléculas generadas durante la despolimerización son reconocidas por receptores de la célula microbial y son transportados a la membrana plásmica formando parte de las reacciones metabólicas de los microorganismos, produciendo energía, nueva biomasa y metabolitos.

Algunos metabolitos simples o complejos pueden ser excretados y permanecer en el entorno extracelular (por ejemplo: ácidos orgánicos, aldehídos, terpenos y otros). En la mineralización, las moléculas simples como CO₂, H₂O, N₂, CH₄ y diferentes sales de metabolitos intracelulares que son completamente oxidados y son liberados al ambiente.

La biodegradación puede llevarse a cabo en distintos medios ya sea en cultivos de agar, en suelo, composta, medios acuáticos, en medios enzimáticos, en vertederos entre otros.

1.1.3 Oxo-biodegradación

El término oxo-biodegradación se utiliza para describir la degradación de poliolefinas en dos estados: un primer estado que consiste en una degradación abiótica y un segundo estado en donde se lleva a cabo una degradación biótica [23].

Generalmente, se le incorpora aditivos pro-oxidativos a una matriz poliolefinica para promover la auto-oxidación bajo ciertas condiciones.

Cuando la matriz polimérica termoplástica es oxidada disminuye el peso molecular, y se introducen grupos oxigenados a lo largo de la cadena polimérica. Las cadenas de menor peso molecular generadas contienen grupos funcionales como ácidos carboxílicos, ésteres, aldehídos, alcoholes e hidroperóxidos; como resultado la hidrofobicidad de la matriz disminuye siendo susceptible a la biodegradación. La degradación oxidativa puede propiciarse incorporando aditivos pro-oxidativos que en presencia de luz o calor (fotooxidación o termo-oxidación) generan hidroperóxidos, los cuales catalizan el rompimiento de las cadenas poliméricas. En la etapa correspondiente a la biodegradación, los microorganismos secretan enzimas (enzimas extracelulares) que rompen las cadenas de bajo peso molecular (~5000 Da) generadas durante la etapa termo-oxidativa o foto-oxidativa. Estos subproductos pueden ser transportados a través de las membranas de los microorganismos y por acción enzimática intracelular son asimilados y transformados en biomasa, CO₂ y H₂O (mineralización) [12, 23].

Aditivos pro-oxidantes

Una de las estrategias más rentables para promover la biodegradabilidad de matrices termoplásticas como polietileno o polipropileno es la incorporación de aditivos pro-oxidativos. Entre los aditivos pro-oxidativos se encuentran las sales o complejos orgánicos de metales de transición, los metales de transición (Co, Fe, Mn, Ni, Zn, entre otros) que se añaden como trazas muy pequeñas y tienen la habilidad de inducir y/o catalizar la ruptura homolítica de hidroperóxidos generando radicales libres.

La principal función de los iones metálicos consiste en inducir la descomposición de hidroperóxidos catalizando las reacciones. Por otra parte, la fracción orgánica (ésteres de

ácidos grasos, amidas o ditiocarbamatos) tiene la función de enlazar el ión metálico además de ser susceptibles a la degradación oxidativa; algunos aditivos incorporan pigmentos o colorantes (por ejemplo, negro de humo) para reducir la transmisión de luz. Entre los aditivos pro-oxidativos que actualmente se comercializan están el pro-oxidativo TDPA de EPI que combina la acción de un carboxilato metálico (estearato de Co, Ce o Fe) y un ácido alifático; éste último contiene más de un grupo hidroxilo o más de un grupo carboxilo en la estructura del ácido, un ejemplo de esta estructura es el ácido cítrico. La tecnología Gain Mark® utiliza amidas de ácidos grasos y metales de transición o sales metálicas (cloruro de cobalto o nitrato de cobalto), también incorpora ácidos carboxílicos e hidróxido de sodio. Otros aditivos contienen organometales como el ferroceno incorporando grupos carbonilos. También existen aditivos libres de metales como los copolímeros cetónicos y alcoholes insaturados; sin embargo, son menos efectivos que aquellos que incorporan metales de transición.

Los mecanismos de iniciación pueden ser originados por radiación UV o degradación térmica, para ambos casos las reacciones que se generan son similares, las reacciones son catalizadas en presencia de oxígeno. Los mecanismos de degradación del polietileno conteniendo aditivos pro-oxidativos que se sugiere es un mecanismo de reacción en cadena por radicales libres. Este mecanismo consiste en tres etapas: iniciación, propagación y terminación. En la primera etapa se generan radicales libres debido a la presencia del aditivo activado mediante luz o calor formando radicales peroxil; en la fase de propagación los radicales formados durante la iniciación abstraen un hidrógeno del polímero con la formación de macro radicales de hidroperóxidos como intermediarios de la reacción y su subsecuente propagación; y por último, la etapa de terminación involucra reacciones de combinación o desproporción de los radicales peroxil con los radicales orgánicos (ver Figura 1.1).

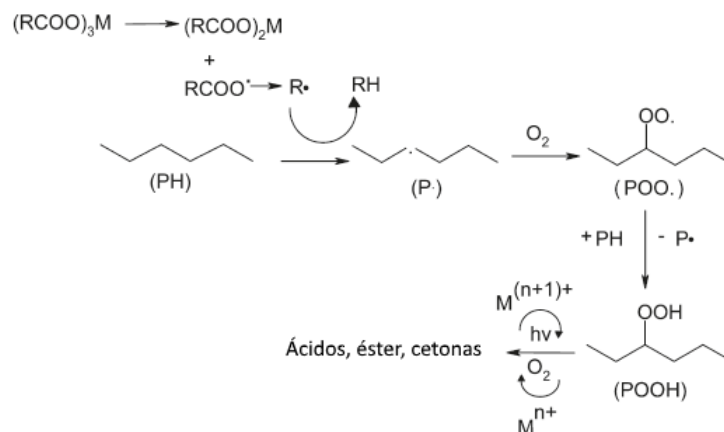


Figura 1.1 Esquema de las reacciones de degradación del PE en presencia de pro-oxidantes [13]

De acuerdo con varios estudios, la tasa de biodegradabilidad depende en gran medida de la fase de degradación oxidativa debido a que en esta fase se reduce el peso molecular del polímero y se incorporan grupos funcionales que pueden ser asimilados por los microorganismos.

Los estudios de termo-oxidación generalmente se realizan para imitar las condiciones termofílicas de un sistema de compostaje activo.

1.2 Materiales de interés

1.2.1. Polietileno

El polietileno es un polímero termoplástico cuya estructura química consiste en la unidad monomérica de etileno (-CH₂-), las variaciones en las ramificaciones presentes modifican la naturaleza y las propiedades del material. El polietileno puede clasificarse en varios tipos: polietileno de alta densidad (PEAD), polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno lineal de baja densidad (PELBD) y polietileno de muy baja densidad [24].

El PEBD contiene concentraciones substanciales de ramificaciones que impiden el proceso de cristalización, como resultado se obtiene polímeros con densidades relativamente bajas. Las ramificaciones consisten principalmente de grupos etil y butil junto con algunas ramificaciones de cadenas largas estas últimas están presentes de manera aleatoria a lo largo

de la cadena principal. Las resinas de polietileno de baja densidad tienen densidades típicas en el intervalo de 0.90-0.94 g/cm³.

El PEAD consiste principalmente de moléculas lineales con un nivel bajo de ramificaciones y defectos que le confieren un alto grado de cristalinidades teniendo densidades típicas entre 0.94-0.97 g/cm³.

Las resinas de PELBD consiste en moléculas lineales en su estructura principal al cual están unidos grupos alquil en intervalos aleatorios. Se obtiene por copolimerización del etileno con 1-alqueno. Las ramificaciones presentes impiden la cristalización hasta cierto grado por lo que estas resinas presentan densidades entre 0.90-0.94 g/cm³.

El polietileno de muy baja densidad en cierta forma es un polietileno lineal de baja densidad que presenta una alta concentración de ramificaciones de cadenas cortas otorgándoles densidades entre 0.86-90 g/cm³.

PEBD

Las numerosas ramificaciones de cadenas cortas en el PEBD reducen el grado de cristalinidad resultando en un material flexible con un bajo punto de fusión comparado con el PEAD; por otro lado, las ramificaciones de cadenas largas le confieren características de procesamiento deseable, alta resistencia en fundido acompañado de viscosidades relativamente bajas. Estas características son primordiales para el proceso de extrusión soplo cuyos productos constituyen su principal aplicación, aplicaciones de empaques y embalajes.

Termo-oxidación y biodegradación del PEBD

La degradación del polietileno se lleva a cabo por efecto sinérgico de factores ambientales UV, degradación térmica, microorganismos, aunque las tasas de degradación son lentas. Para promover la biodegradación del polietileno se ha propuesto el uso de polímeros naturales como rellenos o formando parte de la mezcla; por ejemplo, Manzur *et al.* [25] estudiaron el efecto del crecimiento de hongos en una mezcla de PEBD y bagazo de caña de azúcar sobre las propiedades estructurales. Las muestras fueron incubadas por 32 días encontrando que los microorganismos digieren primero el bagazo de caña y posteriormente la matriz fue

atacada por los microorganismos provocando cambios en las propiedades cristalinas y térmicas del material.

También, se ha propuesto incrementar la biodegradabilidad *in situ* con el uso de co-substratos para inducir reacciones co-metabólicas; en este sentido, Volke *et al.* [26] evaluaron el efecto de etanol en la biodegradación de películas de PEBD previamente termo-oxidadas (80 °C, 15 días), donde las películas fueron incubadas en presencia de hongos durante 31 meses encontrando que el etanol favorece la biodegradación alcanzando mineralizaciones de 0.5-0.6 %.

Por otro lado, el uso de pro-oxidantes parece ser una vía más efectiva; el pro-oxidante actúa durante el tratamiento abiótico incorporando grupos oxigenados que le imparten hidrofiliidad a la matriz termoplástica favoreciendo su biodegradación. Así mismo, Bonhomme *et al.* [27] estudiaron la biodegradación de películas de PEBD conteniendo un pro-oxidante comercial. Las muestras fueron termo-oxidadas (entre 20 y 80 °C) o fotodegradadas y posteriormente incubadas en cepas bacterianas; se observó el crecimiento microbial sobre la superficie de las películas degradadas y la erosión superficial debido a la actividad microbiana.

Koutny *et al.* [28] estudiaron la biodegradabilidad de películas de PEBD y PEAD (polietileno de alta densidad) conteniendo una mezcla de pro-oxidantes foto y termo oxidativos, y antioxidantes. Las muestras fueron sometidas a un envejecimiento acelerado mediante fotooxidación y termo-oxidación correspondiente a 3 años de degradación a la intemperie, posteriormente fueron incubadas en cepas microbianas durante 200 días. La actividad metabólica fue monitoreada cuantificando el ATP (adenosín trifosfato), además el biodeterioro se siguió por microscopia óptica y FT-IR. Se observó un rápido crecimiento bacteriano sobre la superficie debido a los productos formados durante el tratamiento abiótico y posteriormente se encontró una disminución en la actividad microbiana.

Mecanismo de biodegradación del PEBD

La tasa de biodegradación del polietileno se ve mejorada cuando recibe un tratamiento abiótico, la incorporación de pro-oxidantes son determinantes en la oxidación abiótica también realzan la biodegradabilidad como lo reflejan los resultados de estudios relacionados.

Una de las características durante la etapa de biodegradación consiste en el biodeterioro del sustrato. Este deterioro se produce cuando hay formación de biopelículas (*biofilms*), es decir el desarrollo microbiano forma comunidades que crecen embebidas en una matriz de exopolisacáridos y que se adhieren a una superficie inerte o a un tejido vivo [29]. Estas comunidades bacterianas se crean cuando las bacterias perciben una superficie afín o compatible, se adhieren a ella y a continuación elaboran señales químicas para coordinar, diferenciar y formar estructuras incluyendo la cubierta polisacárida protectora como mecanismo de defensa ante situaciones ambientales adversas [30]. La presencia de los *biofilms* puede identificarse con métodos espectroscópicos (Raman y FT-IR) [31, 32], y métodos microscópicos (microscopía por fluorescencia, microscopía electrónica de barrido y otros), con esta última técnica también se puede monitorear el biodeterioro superficial que ocasionan.

El mecanismo de biodegradación del PEBD propuesto es un mecanismo basado en la biodegradación de parafinas. Este mecanismo consiste de dos etapas principales: la oxidación β y el ciclo del ácido cítrico [33].

En la oxidación β (Figura 1.2), los ácidos carboxílicos generados durante el tratamiento abiótico reaccionan con la coenzima A, eliminando dos fragmentos de carbono de la molécula carboxílica, los dos fragmentos de carbono en forma de acetyl-SCoA forman parte del ciclo de ácido cítrico interviniendo en una serie de reacciones teniendo como productos finales CO_2 y H_2O .

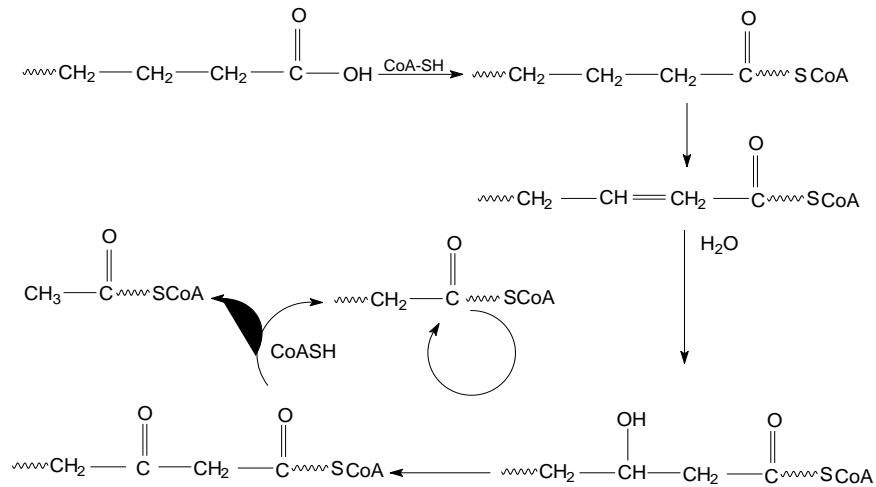


Figura 1.2 Mecanismo de oxidación β [9]

1.2.2 Nanocristales de celulosa (NCC)

Una fibra de celulosa está constituida por moléculas de β -D-glucopiranosas unidas mediante enlaces β -1-4 glicosídicos (Figura 1.3-a). Las cadenas de glucopiranosas se empaquetan formando microfibrillas, éstas a su vez se agregan de tal manera que forman fibras macroscópicas y la unión de estas fibras conforman a las fibras de celulosa. Las microfibrillas (Figura 1.3-b) contienen regiones cristalinas llamadas nanocristales de celulosa (NCC) y zonas amorfas. Los nanocristales (Figura 1.3-c) se pueden aislar retirando las zonas amorfas mediante tratamientos químico-mecánicos. Los nanocristales están estrechamente unidos entre sí lo que confiere buenas propiedades mecánicas [34].

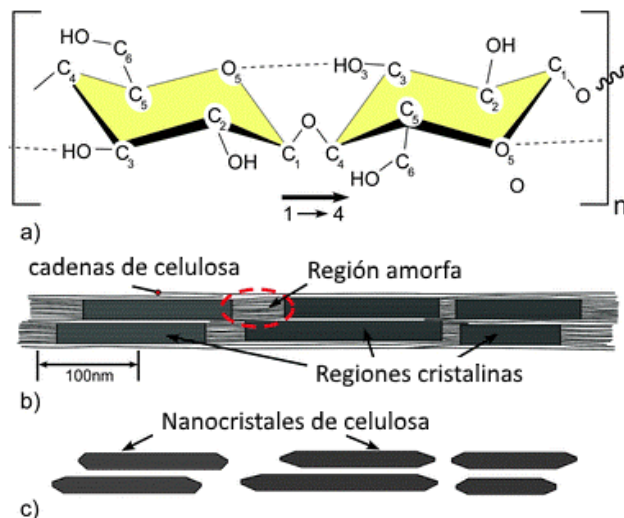


Figura 1.3 Estructura química de la celulosa y representación de los NCC [35]

Los métodos para aislar los nanocristales de la celulosa consisten en tratamientos físicos, biológicos (tratamiento enzimático), químicos y mecánicos, o bien una combinación de ellos [36].

Entre los tratamientos más utilizados se encuentra el uso de una combinación de tratamientos químicos y mecánicos. El tratamiento químico consiste en la hidrólisis de la celulosa utilizando por lo general ácido sulfúrico o ácido clorhídrico como agente oxidante. Mediante la hidrólisis con ácido sulfúrico se introducen aleatoriamente grupos sulfatos cargados negativamente en la superficie de los nanocristales, lo que genera una disminución en la estabilidad térmica de los NCC. Durante el procesamiento de estos materiales con técnicas que involucran calor se produce una degradación de estos materiales por la desulfatación de los grupos sulfatos presentes en los NCC [17, 37].

Funcionalización de los NCC

Los NCC son polímeros naturales cuya estructura química permiten su modificación debido a la presencia de sus grupos hidroxilos en la superficie. La naturaleza hidrofílica de este material permite la elaboración de compuestos poliméricos con matrices afines; por ejemplo, se ha incorporado una suspensión de NCC en matrices polares como PVA [38].

Cuando la matriz tiene un carácter no polar es necesario promover la compatibilidad entre estos polímeros mediante la modificación química o física para el desarrollo de nanocompositos. La modificación superficial de las fibras celulósicas se realiza con el fin de mejorar la miscibilidad entre el refuerzo (nanocelulosa) y la matriz no polar; reduciendo la energía superficial y la hidrofiliidad de los materiales celulósicos. Entre los métodos para modificar la superficie de los NCC está el recubrimiento por adsorción utilizando surfactantes o poli electrólitos, el acoplamiento de moléculas, agentes compatibilizantes o polímeros mediante distintas reacciones químicas (esterificación, eterificación, silanización y amidación) [39, 40].

Para la compatibilización entre los NCC y las matrices no polares se ha propuesto el uso de moléculas anfifílicas como los ácidos grasos de cadenas largas o los derivados de estos (cloruros de acilos). Estas moléculas tienen un extremo a fin a la parte hidrofílica a los polímeros polares y el otro extremo hidrofóbico a fin a los polímeros no polares. La funcionalización de los nanocristales de celulosa con cloruros de ácidos grasos mejora la dispersión y compatibilización a medida que aumenta la longitud de las cadenas con matrices no polares [18].

En este trabajo se pretende realizar una modificación parcial de los NCC utilizando derivados de ácidos grasos de cadenas largas, los ácidos grasos son una alternativa para producir materiales biodegradables además de que pueden ser utilizados con matrices poliméricas como el polietileno [41].

Las condiciones de las reacciones de modificación, como la elección del solvente y el tiempo de reacción son factores importantes que considerar para la modificación parcial de los NCC y mantener sus propiedades fisicoquímicas. Al respecto, Freire *et al.* [41] estudiaron el efecto de las condiciones de reacción en la funcionalización de fibras de celulosa con ácidos grasos de diferentes longitudes de cadenas sobre el grado de esterificación y las propiedades de las fibras como estabilidad térmica, energía superficial y morfología. Entre los factores evaluados están el tiempo de reacción (0.5-6 h), la longitud de las cadenas (C₆-C₂₂) y el tipo de solvente. El uso de dimetil-formamida como solvente y tiempos prolongados de reacción

incrementan el grado de sustitución comparado con el uso de tolueno; también se reportó que la celulosa modificada con ácidos grasos con longitudes de 18 átomos de carbono (C₁₈), 6 h de reacción y utilizando dimetil-formamida producen NCC térmicamente más estables (233 °C) y con valores de energía superficial suficientes para ser dispersadas.

Goussé *et al.* [42] reportaron la silanización de *whiskers* de celulosa utilizando una serie de alquildimetil-clorosilanos alcanzando grados de sustitución de 0.4 hasta 1. Esta modificación parcial de los nanocristales les otorgó dispersabilidad en solventes orgánicos de baja polaridad, y mantener la estructura de los nanocristales y birrefringencia; resultados similares fueron reportados por Yuan *et al.* [43] quienes realizaron la acilación de *whiskers* de celulosa con anhídrido succínico alquenil mediante reacciones de emulsión. Los nanocristales mantuvieron su morfología y ordenamiento cristalino, el grado de modificación de los nanocristales fue mínimo; sin embargo, influyó en el carácter hidrofóbico debido a que estos fueron dispersables en solventes de baja polaridad

Se ha reportado una serie de modificaciones de la superficie de NCC mediante reacciones de acetilación y propionilación obteniendo grados de sustitución de 0.031, 0.18 y 0.30 del injerto sobre la superficie de los NCC manteniendo la dispersabilidad en agua después de un tratamiento ultrasónico de las suspensiones [44]. Por otra parte, Lee *et al.* [45], han llevado a cabo la modificación de nanofibras de celulosa bacteriana utilizando ácidos orgánicos de cadenas de 2 hasta 12 átomos de carbono.

1.3 Obtención de materiales compuestos de PEBD/NCC

Debido al carácter hidrofílico de los materiales nanocelulósicos, éstos tienden a aglomerarse en estado sólido de tal manera que sólo pueden ser dispersados en suspensión y por ello la mayoría de las investigaciones orientadas a la obtención de materiales compuestos conteniendo nanofibras de celulosa utilizan la técnica de evaporación de solventes. Sin embargo, si se desea comercializar estos materiales es necesaria su producción a gran escala, y para ello se requiere del uso de técnicas de procesamiento industriales como extrusión o moldeo por inyección.

En este sentido, Soulestin *et al.* [46] investigaron el efecto de los parámetros de procesamiento de extrusión a alta cizalla con inyección de agua asistida (explosión de vapor) sobre la dispersión de los NCC; esta técnica permite aislar las nanofibras *in situ* y obtener materiales compuestos. El método consiste en inyectar una solución de celulosa microcristalina (a alta presión y temperaturas elevadas) directamente en el polímero fundido (PEBD) seguido de una repentina liberación de presión. Entre los parámetros investigados están el tiempo de residencia, la velocidad de cizalla, la incorporación de agua y la forma o estado sólido de la matriz (*pellet* y polvo). Los resultados destacan que la dispersión de los NCC se mejoró con la incorporación del agua y cuando la matriz es utilizada en forma de polvo.

Por otro lado, De Menezes *et al.* [18] obtuvieron materiales compuestos mediante extrusión de PEBD reforzado con NCC injertados con cloruros de ácidos orgánicos de cadenas de 6, 12 y 18 átomos de carbono, obteniendo una buena dispersión y mejorando la ductilidad de la matriz con el injerto de cadenas de 18 átomos de carbono.

Jandura *et al.* [47] reportaron una mejora en las propiedades mecánicas a tensión de materiales compuestos de PEBD y fibras de celulosa utilizando como agente compatibilizante fibras de celulosa esterificadas con compuestos orgánicos de cadenas largas y dicumil peróxido como iniciador de entrecruzamiento del PEBD; mientras que Pasquini *et al.* [48] estudiaron la modificación de fibras de celulosa con cloruros de ácidos orgánicos y su incorporación en una matriz de PEBD. La morfología de los materiales compuestos, las propiedades mecánicas, térmicas y absorción de humedad fueron algunos de los parámetros analizados encontrando una mejora en la adhesión interfacial con la matriz y se logró una alta dispersión de las fibras, aunque esto no se reflejó en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos cuando se compararon con los materiales compuestos incorporando fibras sin modificar.

Se ha reportado la modificación superficial de NCC con derivados de ácidos grasos y se ha obtenido una mejora en la compatibilidad con matrices de polietileno. En 2009, se reportó la obtención de películas mediante moldeo por compresión de nanocompositos de PEBD y NCC de fibras ramio modificadas superficialmente con derivados de ácidos grasos de

distintas longitudes de cadena. La incorporación y dispersión de los NCC en la matriz polimérica se llevó a cabo mediante extrusión de doble husillo. Las películas obtenidas mostraron una apariencia transparente y más homogénea a medida que incrementa la longitud de la cadena de cloruro de ácido graso injertado, debido a la compatibilidad mejorada entre los NCC y la matriz de polietileno. Las propiedades mecánicas como la resistencia ténsil disminuyen a medida que incrementa el porcentaje en el contenido del refuerzo (>5 % p/p) [18].

Lin y Dufresne [49] compararon la modificación por adsorción y modificación química de NCC con óxido de polietileno (PEO) y poli (etilenglicol) (PEG) extruidos con poliestireno (PS), estudiando cuatro sistemas: NCC prístinos, NCC-PEO, NCC-g-PEG y NCC-g-PEG-PEO. Los parámetros de procesamiento fueron 200 °C y 150 rpm durante 10 min. Las películas obtenidas con contenidos que van del 2 % hasta un 20 % de NCC presentan una apariencia oscura a medida que incrementa el contenido de NCC tanto modificados como los prístinos. Los NCC prístinos y los modificados físicamente son más oscuros comparados a las películas modificados químicamente.

1.4 Extrusión soplo de películas

El proceso de extrusión es una de las técnicas de procesamiento más importantes a nivel industrial en la transformación de plásticos. Además de la transformación de plásticos, se utiliza en el mezclado y formulado (compounding) para la obtención de materia prima por ejemplo pellets de un concentrado o de un compuesto. Los materiales utilizados en el proceso de extrusión son por lo general materiales termoplásticos para conformarlos en películas, láminas, botellas, etc.

Este método de procesamiento consiste en suministrar el plástico en forma de pellets o en polvo a una tolva de alimentación hasta el tornillo. El material es transportado a lo largo del barril o cilindro donde es calentado por los calefactores del barril mediante conducción y por cizallamiento debido a los alabes del tornillo o husillo. La profundidad del canal del tornillo se reduce a lo largo del tornillo de tal manera que compacta al material. Al final del extrusor, el fundido pasa a través de un dado para producir un extruido de la forma deseada (conformado) [50]. Los componentes básicos de una extrusora se muestran en la Figura 1.4.

El husillo consiste en tres zonas básicas: la zona de alimentación, en donde se lleva a cabo el precalentamiento del plástico y la conducción del material a la siguiente zona. El diseño de esta sección es importante debido a que la profundidad constante del tornillo puede suministrar material suficiente a la zona de dosificado. En la zona de compresión la profundidad del tornillo disminuye gradualmente de tal manera que se lleva a cabo la compactación del material y la fusión del material; por último, la zona de dosificado en donde la profundidad del tornillo de nuevo es constante y mucho menor que en la zona de alimentación, en esta zona el material fundido es homogenizado de tal manera que se suministra a una tasa constante, material con una temperatura y presión uniforme que pasa a través del dado de conformado.

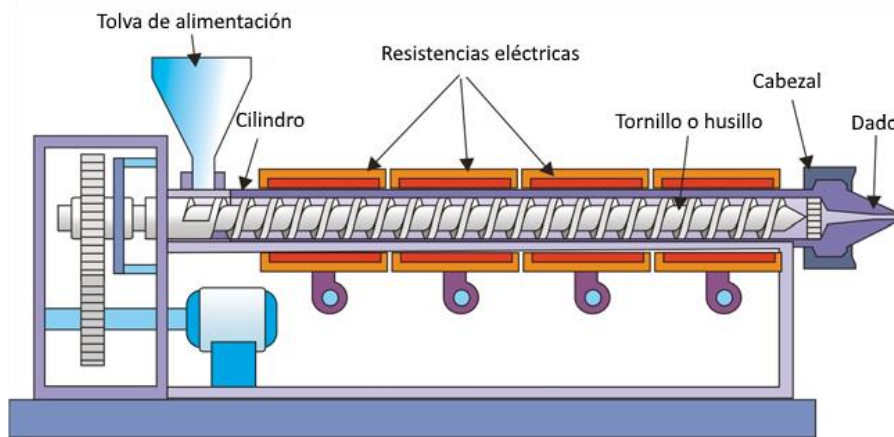


Figura 1.4 Representación esquemática de una extrusora monohusillo

Extrusión sopro

Entre las líneas de extrusión se encuentra el proceso de extrusión sopro para producir películas delgadas con espesores menores de 2 mm. Este sistema está conformado por una extrusora que está equipada con un dado anular, un sistema de aire y unos rodillos tal como se muestra en la Figura 1.5.

Este proceso se lleva a cabo cuando el plástico fundido del extrusor pasa a través de un dado anular y emerge como un tubo delgado, por el interior de la boquilla anular se inyecta aire que queda confinado en el interior del material, formando una burbuja, la cual se hace pasar a través de unos rodillos situados en la parte superior, de modo que se orientan biaxialmente. Inicialmente la burbuja consiste en plástico fundido pero el anillo de aire dispone de orificios que permiten la circulación del aire alrededor del tubo favoreciendo el enfriamiento. El cociente entre el diámetro de la burbuja y el diámetro de la boquilla se conoce como proporción de explosión y por lo general es de 2.0 a 2.5.

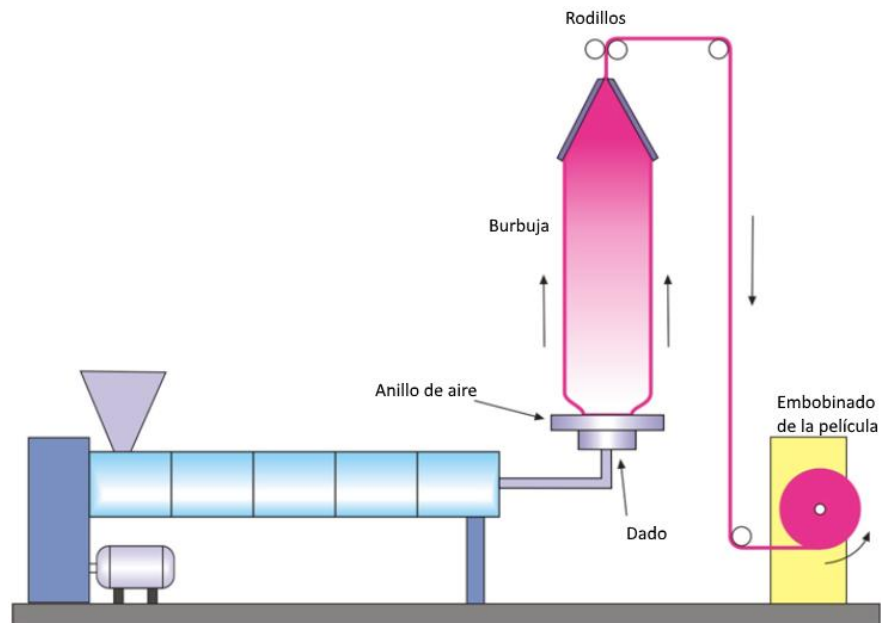


Figura 1.5 Representación esquemática del proceso de extrusión soplo para la obtención de películas delgadas

HIPÓTESIS

“La inclusión de nanocristales de celulosa permitirá mejorar la degradación mediante composteo de películas sopladas de PEBD previamente termo-oxidadas con o sin la presencia de agentes pro-oxidativos sintéticos”

OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar el efecto de la incorporación de nanocristales de celulosa prístinos o modificados con cloruro de estearoilo y un aditivo pro-oxidante comercial sobre la termo-oxidación y la degradación en condiciones de composteo de películas sopladas de polietileno de baja densidad (PEBD).

Objetivos específicos

- Funcionalización de los nanocristales de celulosa mediante reacciones de esterificación utilizando cloruro de estearoilo y su caracterización fisicoquímica.
- Obtención de películas de PEBD conteniendo nanocristales de celulosa y un aditivo pro-oxidativo comercial, usando el proceso de extrusión-soplo y caracterización de sus propiedades mecánicas a tensión.
- Realizar la termo-oxidación a temperatura constante y la degradación en condiciones de composteo de las películas sopladas de PEBD y su caracterización fisicoquímica mediante FT-IR, DSC, DRX y SEM.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Polietileno

Se utilizó polietileno de baja densidad PX 20020-X de PEMEX con densidad de 0.9195-0.92 g/cm³(ASTM D-1505), índice de fluidez de 1.8-2.3 g/10min (ASTM D-1238) [51].

Aditivo Oxo-degradable

Se utilizó un *masterbatch* de aditivo oxo-degradable comercial, Reverte™ BD92771 de Wells Plastics, proporcionado por Reptor S.A. DE C.V. Para determinar la presencia del metal de transición como promotor de la oxidación, el *masterbatch* fue calcinado y posteriormente caracterizado mediante Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), Energía dispersiva de rayos X (EDX) y Microscopía electrónica de barrido (SEM), donde los resultados se muestran en el anexo I. La formulación de este aditivo contiene polietileno de baja densidad, rellenos minerales y Fe como metal de transición, cuya concentración fue estimada en ~0.07 % en peso; el efecto de este último ha sido probado como promotor de la termo-oxidación en estudios de degradación del PEBD [5, 52].

NCC

Se utilizaron nanocristales de celulosa (NCC) comerciales obtenidos de la Universidad de Maine. Estos NCC son producidos mediante hidrólisis ácida de la pulpa de madera con una solución de H₂SO₄ (64 % p/p), con características dimensionales de 5 nm de diámetro y longitudes de 150-200 nm [53].

Reactivos

Se utilizó como agente de modificación cloruro de estearoilo (96 % de pureza) y dimetilaminopiridina como catalizador; ambos reactivos de Sigma Aldrich. Se utilizaron los siguientes solventes: Tolueno, alcohol etílico y acetona de Jalmek.

2.2 Metodología experimental

2.2.1 Modificación superficial de los NCC

La modificación superficial de los nanocristales de celulosa se llevó a cabo siguiendo la metodología reportada por Pasquini *et al.* [48]. Se dispersaron 6 g de NCC en tolueno utilizando un matraz de tres bocas, añadiendo una solución de amino piridina (0.645 g en 6 ml de alcohol etílico) como catalizador y 2 ml de cloruro de estearoilo (ρ : 0.897 g/ml) como agente de modificación. Las condiciones de la reacción fueron 110 °C durante 4 h bajo reflujo.

Después del tiempo de reacción, se prosiguió con el lavado de los nanocristales para retirar los reactivos sin reaccionar. Se realizaron cinco ciclos de centrifugación intercambiando el solvente: en el primer ciclo los nanocristales de celulosa modificados se lavaron con tolueno, en el segundo ciclo se lavaron con acetona, posteriormente con alcohol etílico, agua y nuevamente alcohol etílico. Las muestras lavadas se liofilizaron y se etiquetaron como NCC-g-C₁₈.

2.2.2 Obtención de los materiales compuestos

Para la obtención de las películas de los nanocompositos se siguió las siguientes etapas:

- 1) Obtención de un concentrado con el 12 % de NCC mediante mezclado en fundido en una cámara de mezclado.
- 2) Dispersión de los nanocristales en un extrusor doble husillo.
- 3) Obtención de las películas por extrusión soplo.

Preparación del concentrado de NCC y PEBD

Se obtuvo una mezcla concentrada de polietileno conteniendo el 12 % de NCC en una cámara de mezclado de tres zonas bajo las siguientes condiciones: 140 °C, 60 rpm y 5 minutos de tiempo de residencia en la cámara de mezclado.

Dispersión de NCC en PEBD

El concentrado de PEBD conteniendo el 12 % de NCC fue sumergido en nitrógeno líquido y triturado en una licuadora industrial, pasando por un tamiz de malla No. 4. Este concentrado se diluyó en polietileno de baja densidad hasta alcanzar el porcentaje deseado. Los nanocristales fueron dispersados en polietileno de baja densidad utilizando un extrusor doble husillo bajo el siguiente perfil de temperatura: 130, 140, 150 y 160 °C en el dado, con una velocidad de rotación de los husillos de 60 rpm.

Obtención de las películas por extrusión-soplo

Las películas cuyas formulaciones se presentan en la Tabla 2.1 fueron obtenidas utilizando un extrusor monohusillo Brabender® bajo un perfil de temperatura de 160, 170, 180 y 190 °C en el dado y 30 rpm. La presión externa fue de 0.1 psi, con una presión interna entre 3 y 5 psi, y una velocidad de jalado de los rodillos de 25-35 rpm, la temperatura de flujo másico fue de 200 °C.

Tabla 2.1 Formulaciones de las películas de PEBD y de los materiales compuestos (% p/p)

PEBD	pro-oxidante	NCC o NCC-g-C₁₈
100	0	0
98	2	0
97	0	3
95	2	3

2.2.3 Termo-oxidación de las películas obtenidas

La prueba de termo-oxidación se llevó a cabo colocando 100 g de cada una de las formulaciones en bandejas de aluminio, las cuales fueron colocadas en una estufa de convección forzada de aire (modelo MCR) durante 75 días a 60 °C.

Las muestras se caracterizaron antes y después del envejecimiento térmico. Se retiraron una serie de muestras en días específicos 0, 15, 30, 60 y 75, las cuales fueron colocadas a -10 °C durante 24 h para detener las reacciones de oxidación, después de ese tiempo las películas se colocaron en un desecador durante 24 h para acondicionarlos a temperatura ambiente y posteriormente se caracterizaron.

2.2.4 Degradación de las películas termo-oxidadas mediante composteo

Las películas envejecidas térmicamente fueron degradadas en un sistema de compostaje de acuerdo con la revisión bibliográfica.

Caracterización de la composta

Se utilizó composta madura como inóculo (donado por la planta de reciclaje de residuos sólidos del municipio de Mérida). La composta se tamizó con un tamiz de malla de 10 mm y posteriormente se caracterizó midiendo las siguientes propiedades: pH: 8.08 ± 0.02 (NMX-AA-25-1984), sólidos totales: 88.12 ± 0.12 %, sólidos volátiles: 40 ± 0.70 %, materia orgánica: 22.25 ± 0.38 %, nitrógeno: 1.87 ± 0.00043 %; éste último parámetro (Nitrógeno Kjeldahl) fue determinado en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Yucatán. Con base a los resultados obtenidos se estimó la relación C/N (11.9).

Procedimiento de composteo

La composta madura se mezcló con residuos sólidos orgánicos domésticos y hojas secas recolectadas en el centro de trabajo (CICY), la mezcla fue preparada manteniendo la siguiente proporción en volumen [54]: 25 % de composta madura, 50 % de residuos orgánicos y 25 % de hojas secas. Se utilizó una compostera modelo IM4000 con capacidad de 140 litros, la compostera consiste en dos compartimentos de los cuales solo uno de ellos fue utilizado, ocupando $\frac{3}{4}$ partes del volumen.

El proceso de composteo se inició el 6 de enero finalizando el 04 de Julio del presente año con una duración de 180 días, los muestreos se realizaron cada 30 días. El sistema fue humedecido y aireado diariamente durante el primer mes y posteriormente cada tercer día. Se monitoreó la temperatura del sistema en tres zonas (en los extremos y en el centro de la composta). Para la determinación del pH, se retiraba muestras (composta) en los extremos y en el centro después de airear la composta. Los muestreos se realizaban cada 30 días, por último, la humedad se monitoreo por inspección visual y aplicando la regla del puño. Los datos del perfil de temperatura y del pH es un promedio de las tres mediciones realizadas y se presentan en el anexo II.

Para comprobar la actividad microbiana se colocó celulosa microcristalina como control positivo, la cual fue retirada cada tres semanas de la composta, colocando material de repuesto debido a que era consumido casi en su totalidad, las imágenes se pueden ver en el anexo II.

Preparación de las muestras

Las películas envejecidas térmicamente se cortaron en dimensiones de 2 cm x 2 cm, colocando 5 películas en cada porta muestra, con una masa inicial promedio entre ~36 y 30 mg. Se colocaron 3 porta muestras por día de muestreo. Para asegurar el contacto entre las muestras y la composta se utilizaron porta-muestras tipo malla y las muestras fueron identificadas con una cinta de distinto color para cada formulación.

Los porta muestras conteniendo las muestras fueron esterilizadas con alcohol etílico antes de introducirlas al sistema de compostaje.

Los porta muestras se retiraron cada mes de la composta y las películas fueron retiradas y lavadas con una solución de hipoclorito de sodio comercial (50 % v/v), posteriormente se enjuagaron con agua destilada y por último se realizó un segundo enjuague con alcohol etílico. Las muestras fueron secadas en una estufa de convección de aire a 50 °C en condiciones de vacío y posteriormente se realizaron las caracterizaciones correspondientes.

2.3 Técnicas de Caracterización

2.3.1 Caracterización de los NCC

Se realizó la caracterización morfológica de los NCC mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Para corroborar el injerto de los nanocristales de celulosa estos se caracterizaron espectroscópicamente mediante FT-IR y XPS, también se estimó el ordenamiento de las cadenas poliméricas mediante DRX, así como su caracterización térmica mediante TGA.

2.3.1.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Los NCC prístinos fueron dispersados en agua desionizada (aprox. 0.001 % p/p) mientras que los NCC modificados fueron dispersados en acetona, utilizando una punta ultrasónica durante 5 min y 50 % de potencia del equipo. Se colocó una gota de cada suspensión sobre

un portaobjeto de vidrio con dimensiones de 1 cm x 1 cm. El portaobjeto con la muestra se colocó dentro de una caja petri y se dejó secar a temperatura ambiente. Una vez secadas las muestras se caracterizaron con un microscopio de fuerza atómica MultiMode 8 de Bruker bajo condiciones en modo *tapping*. Las imágenes presentadas se analizaron con un *software* NanoScope Analysis V1.40.

2.3.1.2 Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

La caracterización espectroscópica de los nanocristales se llevó a cabo en un espectrofotómetro ThermoScientific modelo Nicolet 8700 en modo Reflectancia Total Atenuada (ATR), utilizando un cristal de selenuro de zinc, 100 barridos, resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros se presentan en modo absorbancia vs. número de onda en el intervalo $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$. Los nanocristales se secaron a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h previo a la caracterización.

2.3.1.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Se llevó a cabo la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X para corroborar el injerto en los NCC, utilizando un espectrómetro de rayos X *K-Alpha* de *Thermo Scientific*. Los parámetros fueron los siguientes: haz de rayos X, línea $K\alpha$ del Aluminio ($h\nu=1486.6\text{ eV}$), haz monocromado a 12 kV y 40 W.

2.3.1.4 Ángulo de contacto

Se determinó el ángulo de contacto en modo estático para los NCC y nanocristales modificados (NCC-g-C₁₈), utilizando el método de la gota yacente (sésil). Las muestras analizadas fueron obtenidas en forma de películas por el método de evaporación de solvente. Se obtuvieron suspensiones de NCC (0.02 g/ml y 0.01 g/ml para los NCC modificados) que fueron sonicadas durante 10 min. Una alícuota de cada suspensión se depositó en portaobjetos de vidrio. Los portaobjetos fueron colocados previamente en una estufa de convección de aire forzada y fueron secadas a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h, posteriormente fueron conservados en un desecador.

Las mediciones de ángulo de contacto en modo estático se realizaron utilizando un goniómetro *ramé-hart* modelo 250-U1 utilizando los siguientes líquidos: agua destilada, di-yodometano y glicerina.

2.3.1.5 Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización estructural de los NCC en forma de polvo se llevó a cabo utilizando la técnica de difracción de rayos X, con un difractómetro Siemens-5000, los difractogramas se obtuvieron en un intervalo 2θ : 3-60 grados con tiempo de paso de 6 s, tamaño de paso de 0.02 grados y una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ (λ : 1.542). El índice de cristalinidad se determinó por el método de la relación en la intensidad de alturas de los picos del plano cristalográfico 002 (I_{002}) localizado en 2θ : 22.2° y la altura en la intensidad de la contribución amorfa (I_{AM}) localizado en 2θ : 17.8° [55].

$$I_c (\%) = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \times 100 \quad (\text{ec. 1})$$

2.3.1.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termo gravimétrico se llevó a cabo utilizando un equipo TGA-7 Perkin Elmer, bajo las siguientes condiciones de operación: atmósfera de nitrógeno, tasa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y un intervalo de temperatura de 25°C a 700°C .

2.3.2 Caracterización de las películas termo-oxidadas

Los cambios químicos en la estructura de las películas envejecidas se monitorearon por análisis espectroscópicos (FT-IR y XPS), los cambios producidos en las propiedades a nivel macroscópico fueron monitoreados con la determinación de las propiedades mecánicas a tensión y los cambios estructurales se determinaron mediante DRX y DSC.

2.3.2.1 FT-IR

Las películas envejecidas térmicamente se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier en modo ATR. Se realizó la deconvolución utilizando el software *peakfit*® V4.12 de los espectros de infrarrojo en las regiones atribuidas a los hidroperóxidos y alcoholes. Los índices de interés se determinaron utilizando el pico asignado a las vibraciones concertadas del enlace C-H (720 cm^{-1}) como referencia. Los hidroperóxidos (I_{OOH}) asociados y libres se estimaron del área bajo la curva centrada en 3410 cm^{-1} y 3550 cm^{-1} , respectivamente. El índice de alcoholes se estimó del área bajo la curva centrada en 3450 cm^{-1} y el índice de carbonilos ($I_{C=O}$) se determinó del área bajo la curva comprendida entre $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, esta última región fue deconvolucionada para la estimación de los índices de los ácidos carboxílicos (1715 cm^{-1}) y grupos éster (1740 cm^{-1}).

El grado de oxidación de las películas se determinó mediante la suma de los índices de los hidroperóxidos, carbonilos y alcoholes como una medida de la concentración de los productos de oxidación.

2.3.2.2 Caracterización mecánica

Las pruebas mecánicas de las películas obtenidas se llevaron a cabo en un equipo Shimadzu modelo AGS-X con una celda de carga de 1 kN y una velocidad de 50 mm/min. Las películas se cortaron con dimensiones de 50 mm de largo y 25 mm de ancho. La prueba a tensión de las películas se realizó en dirección de la máquina de soplado y los resultados que se presentan son el promedio de 5 mediciones realizadas de acuerdo con la norma ASTM D-882.

2.3.2.3 DRX

Se obtuvieron los difractogramas de las películas termo-oxidadas utilizando un difractómetro Bruker D-8 Advance con las siguientes condiciones: tiempo de paso de 0.5 s, tamaño de paso de 0.02 grados, utilizando una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ (λ : 1.542 Å) a 40 Kv y 30 mA. Se determinó el porcentaje de cristalinidad y el tamaño de la lamela cristalina de las muestras termo-oxidadas mediante la ecuación 2 y la ecuación 3 (ecuación de Scherrer), respectivamente [56].

$$X_c = \frac{A_{\text{cristalina}}}{A_{\text{cristalina}} + A_{\text{amorfa}}} \quad (\text{ec. 2})$$

$$L_{hkl} = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{ec. 3})$$

Donde k es la constante de Scherrer (k : 0.9) y β es el ancho a la altura media del pico cristalino, λ : 1.542 Å es la longitud de onda de la radiación de $\text{CuK}\alpha$ y θ es la señal en el plano cristalino hkl (110). La cristalinidad fue corregida utilizando una constante de calibración reportado por Hamouya *et al.* [57]:

$$X_c = \frac{A_{\text{cristalina}}}{A_{\text{cristalina}} + (0.884)A_{\text{amorfa}}} \times 100 \quad (\text{ec.4})$$

2.3.2.4 DSC

Las pruebas de DSC se llevaron a cabo utilizando un calorímetro Perkin Elmer DSC Diamond. Los experimentos fueron desarrollados con tasas constantes de calentamiento y enfriamiento (10 °C/min) bajo una atmósfera de nitrógeno. El grado de cristalinidad se determinó del pico de fusión del primer calentamiento. El contenido de cristalinidad se obtuvo dividiendo la entalpía de fusión de las muestras (ΔH_f experimental) y la entalpía de un polietileno 100 % cristalino (ΔH_f : 293.1 J/g) [58].

$$X_c = \frac{\Delta H_f \text{ experimental}}{\Delta H_f \text{ 100\% cristalino}} \times 100 \text{ (ec. 5)}$$

2.3.3 Caracterización de las muestras degradadas mediante composteo

2.3.3.1 Espectroscopia FT-IR

Los cambios en la estructura química debido al biodeterioro se monitorearon por FT-IR en modo ATR, los índices de ácidos carboxílicos y éster se determinaron en función de la relación de las áreas bajo la curva de las bandas de absorción en 1715 cm^{-1} , 1740 cm^{-1} y 720 cm^{-1} , respectivamente.

2.3.3.2. Difracción de rayos X

Los cambios en la estructura cristalina de las películas compostadas se realizaron mediante el análisis de difracción de rayos X utilizando un difractómetro Bruker D-8 Advance con las siguientes condiciones: tiempo de paso de 0.5 s, tamaño de paso de 0.02 grados, utilizando una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ (λ : 1.542 Å) generada a 40 Kv y 30 mA. El porcentaje de cristalinidad presente en las muestras se determinó de acuerdo con la ecuación 4.

2.3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La erosión superficial de las muestras sometidas a compostaje se monitoreó por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) utilizando un microscopio JSM-6360 LV, JEOL, las micrografías se obtuvieron con un voltaje entre 20 y 25 KV. Las muestras se prepararon cortando las películas previamente lavadas y depositándolas sobre la porta muestra, las muestras fueron recubiertas con una capa de oro y posteriormente fueron analizadas.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización de NCC prístinos y modificados

3.1.1 Morfología y topografía

En la Figura 3.1 se presentan las imágenes de AFM de los NCC prístinos; en la Figura 3.1-a se puede observar los agregados de los NCC y su morfología en general es en forma de fibras cilíndricas (Figura 3.1-b) que están entrelazados (Figura 3.1-c) debido a las fuertes interacciones que existen entre los NCC. Estas interacciones del tipo de puentes de hidrógeno son atribuidas a la presencia de los grupos hidroxilos en la estructura química de los NCC.

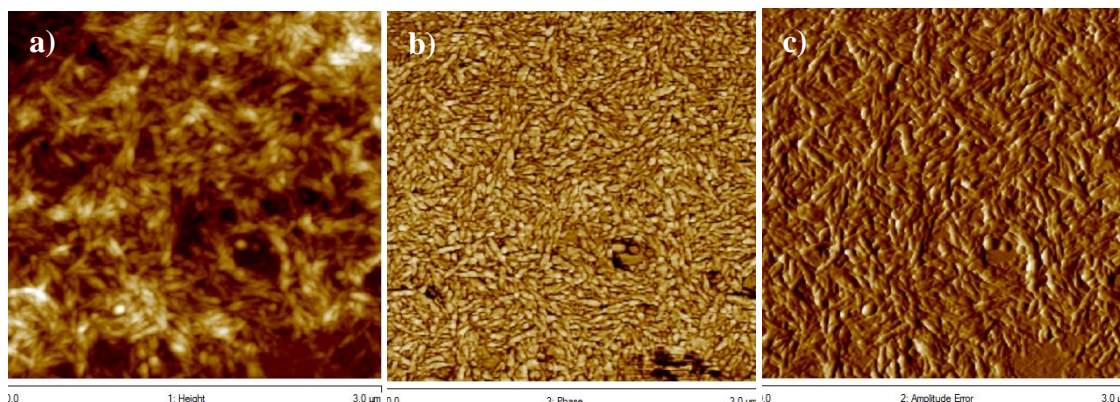


Figura 3.1 Imágenes de AFM de los NCC prístinos en el modo de a) altura, b) en fase y c) amplitud

En la Figura 3.2, se observa las micrografías de AFM de los nanocristales funcionalizados, las muestras fueron preparadas bajo las mismas condiciones de concentración que los NCC prístinos para su observación por AFM. Los NCC modificados presentan una mejor disgregación, donde se detectaron algunos agregados de fibras; sin embargo, existe una separación entre los agregados debido al injerto de las cadenas hidrocarbonadas, las cuales reducen las interacciones entre las fibras permitiendo su dispersión.

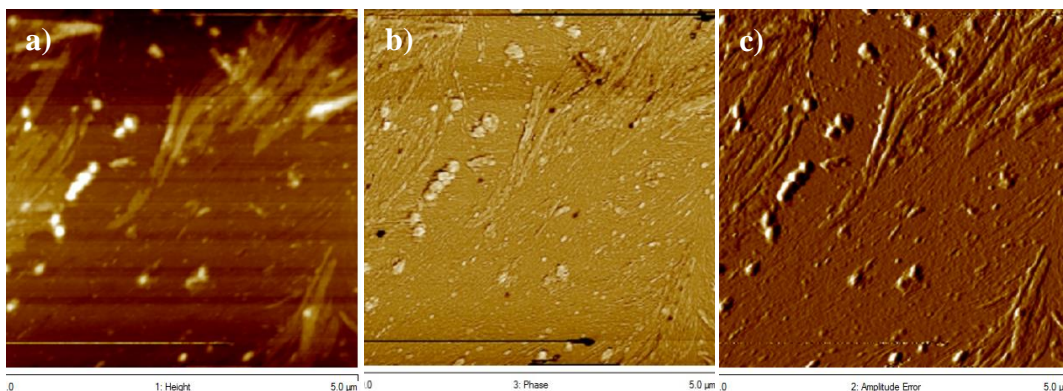


Figura 3.2 Imágenes de AFM de los NCC-g-C₁₈ en modo de a) altura, b) en fase y c) amplitud

3.1.2 Estructura química de los NCC prístinos y NCC-g-C₁₈

En la Figura 3.3 se presenta la comparación de espectros de infrarrojo de los nanocristales prístinos y modificados. En la Figura 3.3-a se muestran las absorciones características de los NCC prístinos y modificados, los cuales presentaron absorciones en las regiones 3000-3400 cm^{-1} debido a las vibraciones por estiramiento de enlaces O-H de los grupos hidroxilos y de moléculas de agua adsorbida en la estructura de la celulosa; los distintos modos vibracionales de los enlaces C-H de los metilenos se pueden observar en las regiones 2900-2800 cm^{-1} correspondiente al estiramiento simétrico y anti simétrico, en 1430 cm^{-1} y 1370 cm^{-1} corresponde a vibraciones por flexión, en 1355 cm^{-1} el modo de aleteo, y 1280 cm^{-1} atribuido a la torsión de los enlaces. También se encontraron señales en 893 cm^{-1} debido a vibraciones de los enlaces C-H de los grupos metilenos, la región 1200-900 cm^{-1} corresponde a la vibración antisimétrica C-O-C y vibraciones del enlace C-C del anillo de la glucopiranosas; en 1059 cm^{-1} las vibraciones de alcohol secundario C-OH [59-61].

También se detectó una banda de absorción ancha (1650 cm^{-1}) atribuida a la adsorción de moléculas de agua [61, 62] sobre la superficie de los NCC prístinos. Esta banda está presente en los NCC modificados en una forma más estrecha y aguda como resultado del injerto de las cadenas hidrocarbonadas del grupo acilo que producen un cambio en la polaridad de los NCC reduciendo la hidrofiliidad. Los NCC modificados presentaron una ligera absorción en 1734 cm^{-1} atribuida a los enlaces C=O del grupo funcional éster presente en la estructura

del grupo acilo injertado y la aparición de una banda en 1564 cm^{-1} atribuida a los grupos carboxilatos debido a la oxidación del anillo glucopiranos. En la Figura 3.3-b se presenta una ampliación de la región de absorbanza de los grupos metilenos donde se puede observar un ligero incremento en la intensidad de la vibración por estiramiento simétrico (2932 cm^{-1}) y anti simétrico (2895 cm^{-1}) de los enlaces C-H atribuido a los grupos metilenos presentes en el grupo acilo injertado.

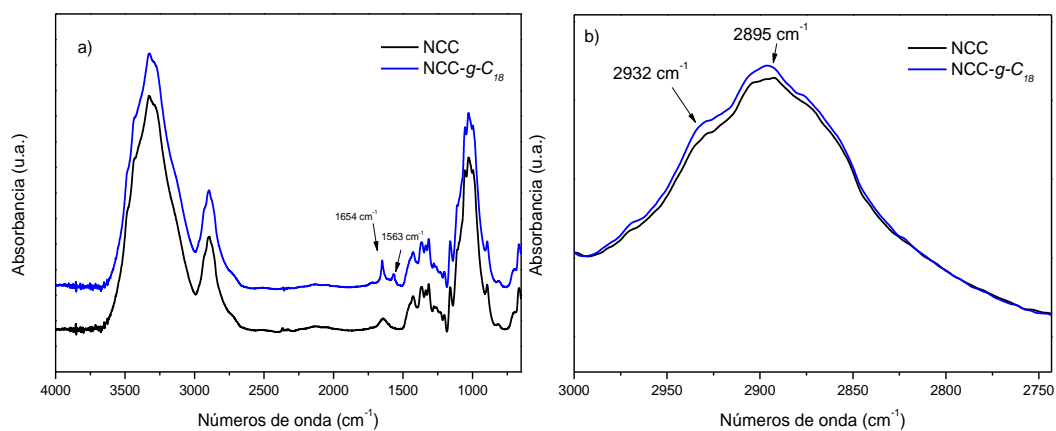


Figura 3.3 a) Espectros de FT-IR de los NCC prístinos y modificados y b) ampliación de la región $3000\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$

Los pequeños cambios detectados en la estructura química de los NCC sugieren un grado de sustitución reducido; para confirmar el injerto se realizó un análisis a través de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). En la Figura 3.4 se presentan los espectros de XPS de los NCC prístinos y funcionalizados en donde se observan las señales de los elementos presentes en las muestras. Los dos espectros presentan absorción en la región de energía de enlace en 285 y 532 eV que corresponde a la señal del carbono y oxígeno, respectivamente. Se detectó una señal débil correspondiendo a sodio para las muestras NCC prístinos debido a que los NCC son tratados con hidróxido de sodio para conservar su dispersión en medios acuosos posterior a la aislación. Esta señal no fue detectada para los NCC modificados debido a los procesos de lavado y centrifugado llevados a cabo para retirar reactivos después de la reacción de injerto.

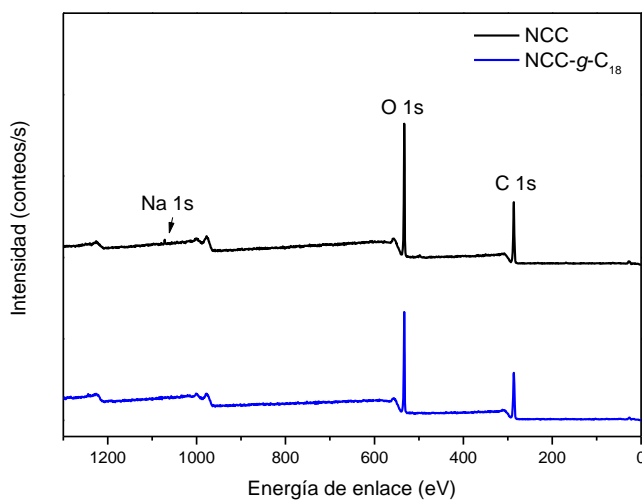


Figura 3.4 Espectros de fotoelectrones emitidos por rayos X de los NCC prístinos y modificados

En la Figura 3.5 se presenta la comparación de las gráficas para los espectros de alta resolución del C_{1s} observándose cambios en la intensidad del hombro en la región de energía de enlace 285 eV atribuido al enlace C-C. Este incremento en la intensidad es debido a los enlaces C-C de los grupos metilenos presentes en el grupo acilo injertado.

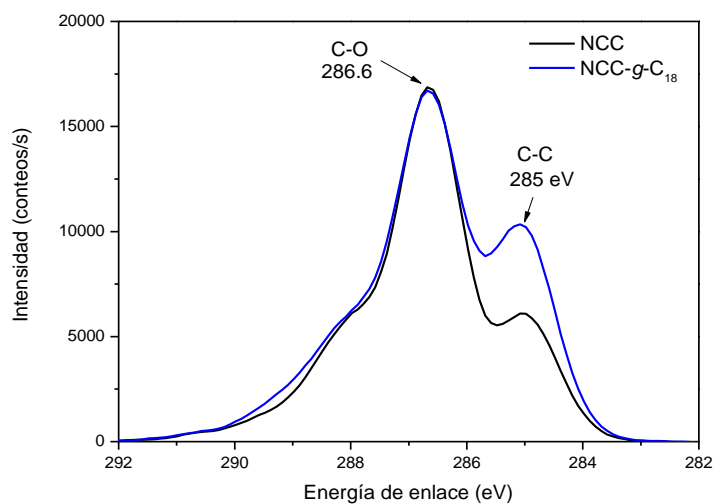


Figura 3.5 Comparación de los espectros XPS de alta resolución del C_{1s} de los NCC prístinos y modificados

Se realizó el análisis de deconvolución para el espectro de alta resolución del carbono C_{1s} utilizando el software *Peakfit*® v4.12. El análisis (Figura 3.6) generó cuatro picos correspondiendo a los enlaces de los átomos de carbono unidos a [63]:

- átomos de carbono o hidrógeno,
- un solo átomo de oxígeno,
- dos átomos de oxígeno o a un doble enlace,
- dos átomos de oxígeno enlazados con un enlace sencillo y un enlace doble

Estas señales por lo general se han reportado en las regiones de energía de enlace 284.5-285.5 eV para el enlace C-C o C-H, 286.6-287 eV para el enlace C-O de los grupos éter y alcoholes, 287.5-288.5 eV para el enlace O-C-O y C=O, y 288-289 eV para el enlace O-C=O del grupo éster o ácidos carboxílicos.

Comparando la deconvolución de los espectros correspondientes al espectro de alta resolución del C_{1s} para los nanocristales prístinos (Figura 3.6-a) y modificados (Figura 3.6-b), se puede observar un incremento en la señal de energía de enlace de la banda correspondiente al enlace C-C y/o C-H y una ligera disminución de la banda correspondiente al enlace C-O como resultados del injerto del agente modificante. Esta disminución de la banda asociada a los grupos éter o alcoholes es de esperarse debido a que el injerto debería anclarse sobre la superficie de los nanocristales reaccionando con los grupos hidroxilos del C_6 del anillo de la glucopiranososa que se ha reportado como los más reactivos en las reacciones de esterificación [64]; sin embargo, no se descarta su reacción con los grupos hidroxilos del C_2 y C_3 como se muestra en la Figura 3.7.

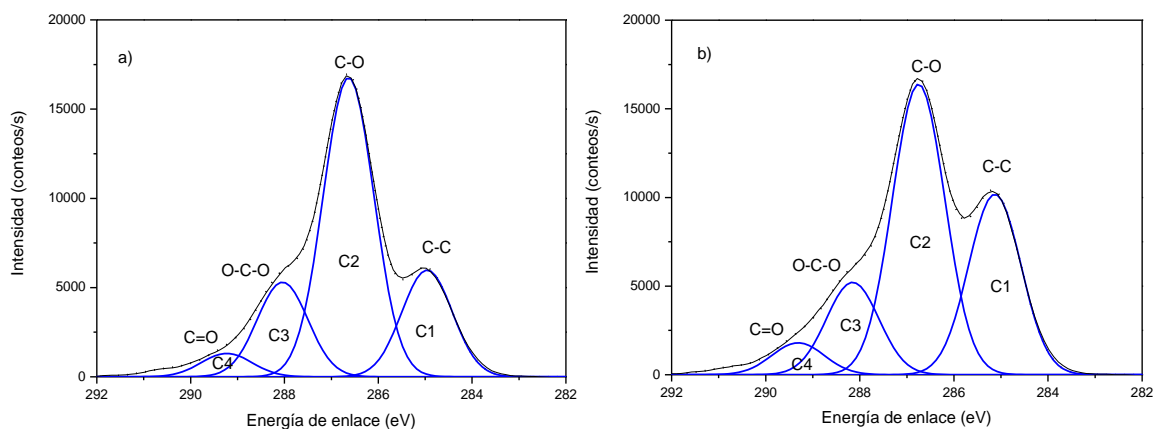


Figura 3.6 Deconvolución del espectro de alta resolución del C_{1s} de a) NCC prístinos y b) NCC-g- C_{18}

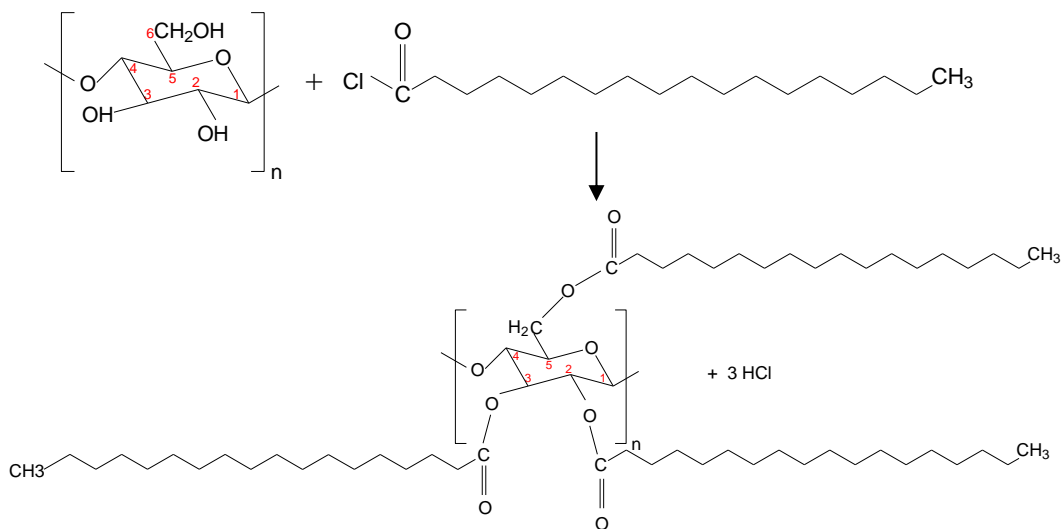


Figura 3.7 Esquema de la reacción de funcionalización

La Tabla 3.1 muestra el porcentaje de los elementos presentes y la relación oxígeno/carbono como medida del grado de modificación, los datos presentados son el promedio de dos mediciones realizadas. El incremento en el porcentaje del átomo de carbono y la disminución en el porcentaje del oxígeno confirman la modificación de los NCC, debido a que durante la reacción de injerto se lleva a cabo el reemplazo de un átomo de hidrógeno por un grupo acilo

O=C-R (donde R: 17 átomos de C) incrementando la señal C-C, como consecuencia hay una disminución de 14.5 % en el valor de la relación O/C.

Tabla 3.1 Porcentajes de los principales elementos presentes de los NCC prístinos y modificados

Muestra	C	O	O/C
NCC	61.66	37.85	0.613
NCC-g-C ₁₈	65.62	34.38	0.524

En la Tabla 3.2 muestran las áreas integradas bajo la curva de los picos generados por deconvolución del espectro de alta resolución del C_{1s}; se puede observar que existe un incremento en el área correspondiente a la señal C-C atribuido a presencia de las cadenas hidrocarbonadas del injerto sobre la superficie de los NCC y ligeros incrementos de las áreas en la señal atribuido a los enlaces del grupo funcional éster, con estos incrementos se confirmó la presencia de los grupos éster presentes en la estructura química del agente modificante injertado.

Tabla 3.2 Área bajo la curva de los picos generados por la deconvolución del espectro XPS de alta resolución C_{1s}

Señal de intensidad (eV)	285	286.6	288	289
Enlace asignado	C-C	C-O	O-C-O o C=O	C=O
NCC	8011.0	22550.0	7130.5	1720.0
NCC-g-C ₁₈	14104.0	22795.7	7228.7	2426.5

3.1.4 Energía superficial

Otra evidencia de la modificación superficial de los NCC es el cambio de la energía superficial. La energía superficial de los NCC fue determinada mediante la aproximación de Owens-Wendt con los valores de los ángulos de contacto de gotas yacentes de varios líquidos sobre la superficie de los NCC y los valores de la tensión superficial de líquidos empleados. En la Tabla 3.3 se reporta los valores de tensión superficial de los líquidos empleados en las pruebas de ángulo de contacto. Los resultados de las mediciones de ángulo de contacto se presentan en la Tabla 3.4; comparando los ángulos de contacto de los NCC prístinos y modificados cuando se emplea di-yodometano parece no tener diferencia estadística debido

al alto carácter dispersivo del di-yodometano y un carácter polar nulo (ver Tabla 3.3); el carácter dispersivo está relacionado con las fuerzas moleculares de London [65] y debido a que las fuerzas que predominan en los NCC son los puentes de hidrógeno las cuales generan el carácter polar en los NCC.

Las diferencias estadísticas se observan cuando se emplean glicerina y agua como líquidos de prueba debido a que estos tienen componentes dispersivas y polares. El ángulo de contacto disminuye en las muestras de NCC modificados cuando se emplea glicerina lo cual es de esperarse debido al injerto del grupo acilo hidrocarbonado (O=C-R, con R: C₁₇), se observa un comportamiento diferente cuando se utiliza agua cuya componente polar es mayor que su contraparte dispersiva.

Tabla 3.3 Tensión superficial de los líquidos empleados y sus componentes dispersivas y polares

Líquido	γ_L^d (mJ/m ²)	γ_L^p (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	γ_L (mJ/m ²)
Di-yodometano	50.8	0	0.01	0	50.8
Glicerina	37.0	26.4	3.92	57.4	63.4
Agua destilada	21.8	51.0	25.5	25.5	72.8

Tabla 3.4 Ángulos de contacto (θ , grados) de las gotas yacentes sobre los NCC prístinos y modificados con los líquidos empleados

Muestra	Di-yodometano	Glicerina	Agua destilada
NCC	34.31 ± 0.67	62.02 ± 0.45	30.36 ± 0.63
NCC-g-C ₁₈	32.30 ± 0.72	44.63 ± 1.49	50.51 ± 1.74

La determinación de la tensión superficial de los sólidos fue estimado utilizando la aproximación de Owens-Wendt (ecuación 6) [65]:

$$\frac{(1+\cos\theta)\gamma_L}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \sqrt{\gamma_S^p} \dots\dots\dots (ec. 6)$$

Donde, θ , es el ángulo de contacto, en grados; γ_L, γ_L^p y γ_L^d , es la tensión superficial del líquido y sus respectivas componentes polares y dispersivas (en mJ/m²) y γ_S^d y γ_S^p son las componentes dispersivas y polares de la energía superficial del sólido (en mJ/m²).

La tensión superficial (γ_s) para los NCC prístinos y modificados (Tabla 3.5) se determinó a partir del ajuste de regresión de los datos obtenidos. La modificación superficial de los nanocristales produjo un cambio en la componente dispersiva y polar de la energía superficial del sólido, incrementando 8 unidades de magnitud para la componente dispersiva y una disminución de 9 unidades en la magnitud de la componente polar. Estos cambios confirman el incremento del carácter hidrofóbico de los NCC cuando estos son modificados; las interacciones polares son atribuidas principalmente a los enlaces por puente de hidrógeno. Es de esperarse que estos disminuyan debido a las reacciones de injerto en donde se reemplaza al menos un hidrógeno del grupo hidroxil del C6 por el grupo acilo injertado (C=O-R, con R: C₁₇). Los resultados de tensión superficial obtenidos en los NCC prístinos son similares a lo reportado en la literatura para celulosa microcristalina [66, 67].

Tabla 3.5 Componentes polares y dispersivas de la energía superficial de los NCC prístinos y modificados

Muestra	γ_S^d (mJ/m ²)	γ_S^p (mJ/m ²)	γ_S (mJ/m ²)
NCC	31.08	25.1	56.18
NCC-g-C ₁₈	39.43	15.46	54.89

3.1.5 Cristalinidad

Se estudió el cambio de la cristalinidad de los NCC producido por la reacción de injerto. En la Figura 3.8 se muestran los patrones cristalográficos de los NCC prístinos y modificados superficialmente; se encontraron señales en $2\theta = 12^\circ, 14^\circ, 16^\circ, 20^\circ, 22.2^\circ$ y 34.4° . Las señales localizadas en $2\theta = 12.4^\circ$ y $2\theta = 20.15^\circ$ son características de la celulosa tipo II mientras que los picos ubicados en $2\theta = 14-17^\circ$ y $2\theta = 22.26^\circ$ están asociados a la estructura cristalina tipo I, donde estas conformaciones son debido a las interacciones intra e inter molecular de los

enlaces por puentes de hidrógeno que permiten el ordenamiento de las cadenas. La celulosa tipo I es la conformación de la celulosa nativa mientras que la celulosa tipo II puede atribuirse a la mercerización (tratamiento alcalino) y regeneración de la celulosa tipo I (solubilización y posterior recristalización) [55, 68], donde la conformación de la celulosa tipo II pudo generarse debido a las condiciones de reacción durante el aislamiento de los NCC. Los patrones cristalográficos característicos de las diferentes polimorfos de la celulosa son citadas por Jhonson *et al.* [69].

Los difractogramas de los nanocristales no muestran cambios en los patrones debido a la modificación; no hay presencia de nuevas señales y el índice de cristalinidad en las muestras permanecen invariables, presentando cristalinidades de 75 y 76 % los NCC prístinos y modificados, respectivamente. Lo anterior sugiere que no hubo daño a la estructura cristalina de los NCC debido a que la modificación fue llevada a cabo sobre la superficie de los NCC como lo confirman los resultados de ángulo de contacto con el cambio en la polaridad de los NCC.

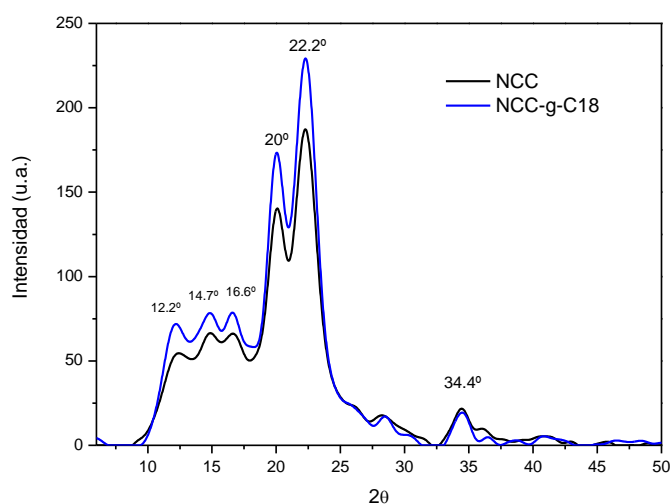


Figura 3.8 Diffractogramas de los NCC prístinos y modificados

3.1.6 Estabilidad térmica

Un parámetro importante de las nanopartículas destinadas a ser procesadas a temperaturas elevadas es la estabilidad térmica. En la Figura 3.9 se muestran las curvas de TGA y DTGA de los NCC prístinos y de los NCC modificados. Las gráficas DTGA corresponden a las

derivadas de los termogramas y representan los distintos estados de descomposición. La Figura 3.9-a describe el comportamiento termogravimétrico de los NCC prístinos presentando una temperatura de descomposición asociada a la pérdida de masa de moléculas de agua adsorbida (5-10 %) por debajo de los 100 °C, en 307 °C se lleva a cabo la mayor pérdida de masa (40 %) asociada a la despolimerización de las cadenas poliméricas de los NCC y en 364 °C se asocia a la descomposición de compuestos monoméricos formados en la etapa anterior; por último, a temperaturas superiores permanecen residuos carbonosos.

Las gráficas de la Figura 3.9-b corresponde a los nanocristales modificados, para estas muestras se observa una temperatura inicial de descomposición de las cadenas de celulosa parcialmente modificadas en aproximadamente 291.5 °C con una pérdida de masa de 30 %, Freire *et al.* [41] reportaron temperaturas de descomposición inicial de 273 °C y 287 °C para fibras de celulosa modificadas con ácidos grasos de cadenas de 18 átomos de carbono con diferentes grados de sustitución DS=0.3 y 0.9, respectivamente. En temperaturas entre 300° y 400 °C se registra una pérdida de masa de 25 % debido a la degradación de las cadenas de los NCC que no fueron modificadas.

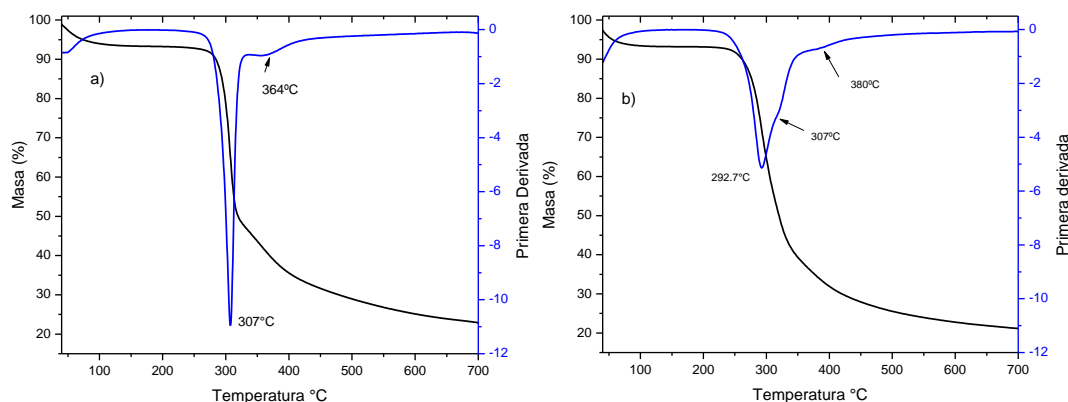


Figura 3.9 Curvas TGA y DTGA de los a) NCC y b) NCC-g-C₁₈

A manera de resumen de la caracterización de los NCC se puede comentar que se detectaron pequeños cambios en la estructura química de los NCC que confirman la presencia de las cadenas hidrocarbonadas y del grupo funcional éster presente en el grupo acilo injertado. Estos cambios detectados fueron los siguientes: un ligero incremento en las intensidades de los espectros de FT-IR atribuidas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H de los grupos metilenos y la aparición de una banda en 1560 cm^{-1} debido a la absorción de carboxilatos debido al injerto, la modificación de los NCC se confirmó con las pruebas de XPS con la disminución en la relación O/C de 14.5 % como resultado del incremento de las cadenas hidrocarbonadas debido al injerto del grupo acilo, y el incremento de las áreas bajo la curva de las señales de enlace C-C y C=O. La modificación de los NCC produjo una disminución de 38 % en la polaridad de los NCC detectado con las pruebas de ángulo de contacto generando que los NCC sean parcialmente hidrofóbicos. La modificación de la superficie de los NCC también produjo ligeros cambios en la estabilidad térmica de los NCC mientras que la estructura cristalina de los NCC no fue afectada con la modificación debido a que el injerto se produce sobre la superficie de los NCC.

3.2 Obtención de las películas de PEBD y materiales compuestos

Se obtuvieron películas de PEBD mediante extrusión soplo. La Figura 3.10 muestra el proceso de obtención, los parámetros de procesamiento son indicados en el capítulo 2, y el diámetro de la burbuja de PEBD fue mantenida en 16 cm variando la velocidad de los rodillos y controlando la presión interna. El espesor promedio de las películas de PEBD obtenidas fue variando con la incorporación de los NCC (modificados o prístinos) y del aditivo. El espesor en las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante fue de $10\text{ }\mu\text{m}$, con la incorporación de los NCC prístinos o modificados se obtuvieron películas de $20\text{ }\mu\text{m}$ de espesor, mientras que en presencia simultánea de los NCC (prístino o modificados) y el aditivo pro-oxidante el espesor fue de $30\text{ }\mu\text{m}$.



Figura 3.10 Extrusión soplo de las películas de PEBD

La apariencia física de las películas se puede observar en las imágenes de la Figura 3.11. La incorporación del aditivo pro-oxidante cambió ligeramente la apariencia física de las películas de PEBD siendo ligeramente opacas, mientras que la pérdida de la transparencia se observó cuando los nanocristales fueron añadidos. Con la incorporación de los NCC modificados las películas presentaron un color oscuro. A simple vista no se detectó la aglomeración de las partículas como ha sido reportado en otros trabajos de investigación [70, 71].



Figura 3.11 Películas de PEBD obtenidas por extrusión soplo

3.3 Termo-oxidación de las películas de PEBD y de los materiales compuestos

3.3.1 Efecto de la incorporación de un aditivo pro-oxidante organometálico

El proceso de termo-oxidación de las películas fue seguido mediante los cambios estructurales de del PEBD determinados a través de FT-IR. Los espectros de FT-IR de las muestras de PEBD y PEBD/pro-oxidante envejecidas a diferentes tiempos de exposición se presentan en la Figura 3.12, en donde se pueden observar cambios en las regiones atribuidas a la vibración por estiramiento de los enlaces O-H de los hidroperóxidos, alcoholes e hidroxilos ($3000-3700\text{ cm}^{-1}$), vibración por estiramiento de los enlaces C=O de los grupos carbonilos ($1600-1800\text{ cm}^{-1}$), vibraciones de los enlaces C-O debido a los compuestos de ácidos carboxílicos, alcoholes y éster ($1400-1000\text{ cm}^{-1}$) y en la región de insaturaciones ($1000-900\text{ cm}^{-1}$). Los cambios más significativos se presentaron en las regiones correspondientes a los hidroperóxidos y carbonilos.

Los espectros de FT-IR de las películas de PEBD en el día cero de envejecimiento muestran una ligera absorción en la región atribuida a los hidroperóxidos ($3000-3700\text{ cm}^{-1}$) y pequeñas absorciones en la región de los grupos carbonilos ($1600-1800\text{ cm}^{-1}$) como resultado de la oxidación después del procesamiento. La degradación termo-oxidativa del PEBD en fundido involucra la generación de compuestos de hidroperóxidos como intermediarios de las reacciones de degradación y la termólisis de los hidroperóxidos produce principalmente compuestos carbonilos y alcoholes [72-74].

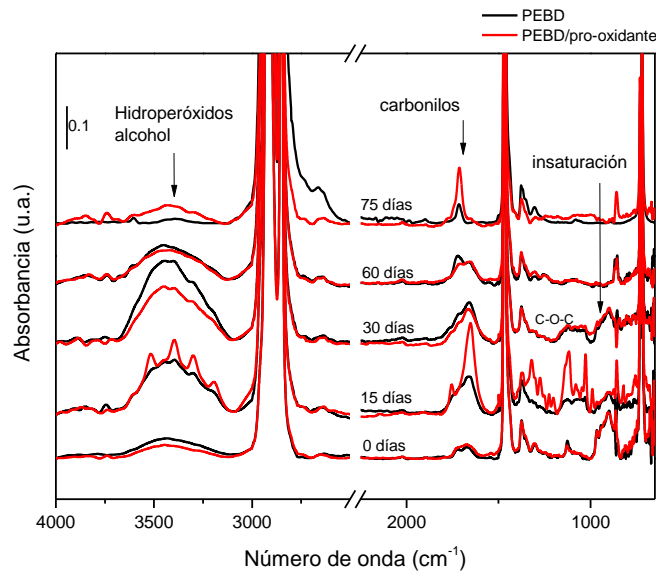


Figura 3.12 Espectros FT-IR de las películas de PEBD envejecidas vs. tiempo de exposición

La señal en el infrarrojo atribuida a los hidroperóxidos incrementa durante los primeros días de exposición térmica presentando su mayor intensidad a los 30 días y posteriormente se observa una clara disminución a tiempos prolongados de exposición. Un comportamiento similar ha sido observado en estudios de envejecimiento térmico de PEBD [75]. La descomposición de los hidroperóxidos genera diferentes especies carbonilos predominando la formación de compuestos cetónicos, ceto-ácidos, aldehídos, ácidos di-carboxílicos, éster y lactonas, como productos primarios, y ácidos carboxílicos como productos secundarios [76]. Se sugiere que la formación de los productos primarios ocurre durante los primeros 30 días de termo-oxidación, debido a que la banda atribuida a las vibraciones de los enlaces C=O de los grupos carbonílicos ($1600-1800\text{ cm}^{-1}$) es una banda ancha e intensa, mientras que en el espectro de FT-IR de las muestras al final del envejecimiento termo-oxidativo se puede observar una banda estrecha centrada en 1715 cm^{-1} sugiriendo la predominación de la formación de los ácidos carboxílicos.

Por otra parte, la similitud entre los espectros de FT-IR de las películas de PEBD con y sin pro-oxidante a tiempo cero de exposición, sugiere que el aditivo pro-oxidativo no es activado durante su procesamiento. Al ser sometidas las películas al proceso termo-oxidativo, comparadas con las películas de PEBD, las películas con el pro-oxidante presentan

diferencias significativas en las intensidades de las señales a 3520 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} , 3300 cm^{-1} y 3195 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de los enlaces O-H de los hidroperóxidos libres, hidroperóxidos asociados, alcoholes, y ácidos carboxílicos, respectivamente. También se pueden observar diferencias en las intensidades atribuidas a la vibración por estiramiento de los enlaces C=O (1650 cm^{-1}) y C-O de los grupos éster, ácidos carboxílicos, y alcoholes (1320 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} y 1032 cm^{-1}). A partir de los 30 días de envejecimiento se aprecia una disminución en las bandas atribuidas a los hidroperóxidos y carbonilos, predominando una mayor intensidad en la banda centrada en 1715 cm^{-1} en presencia del pro-oxidante.

En la Tabla 3.6 se presentan los resultados del grado de oxidación estimado de la suma de los índices de hidroperóxidos, carbonilos y alcoholes, para las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante envejecidas, en donde se puede ver que ambas muestran un grado similar de oxidación a tiempo cero mientras que al final de la termo-oxidación, la presencia del pro-oxidante promueve un mayor grado de oxidación (30 %) e incrementa la formación de grupos carbonilos, en una razón 3:1 en los productos de la oxidación, comparado con las películas de PEBD puro. Así mismo, la presencia del pro-oxidante induce una mayor formación de grupos carbonilos en los productos de la oxidación, en una razón 3:1, al final del envejecimiento.

Tabla 3.6 Grado de oxidación e índices de los productos de oxidación de las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante

Tiempo Días	PEBD				PEBD/pro-oxidante			
	I _{OOH}	I _{C=O}	I _{O-H}	Total	I _{OOH}	I _{C=O}	I _{O-H}	Total
0	0.25	0.23	0.14	0.62	0.20	0.30	0.11	0.61
15	2.11	2.51	1.90	6.52	2.50	4.35	2.37	9.22
30	3.16	2.09	1.84	7.09	2.70	2.06	1.64	6.40
60	1.50	1.70	0.61	3.81	1.70	1.24	1.07	4.00
75	0.44	0.50	0.48	1.42	0.60	1.60	0.50	2.70

Se monitoreó la evolución de los hidroperóxidos, de los cuales se puede distinguir dos tipos de hidroperóxidos; los hidroperóxidos asociados y los hidroperóxidos libres, los primeros están enlazados a compuestos carbonilos, alcoholes o bien a otros hidroperóxidos siendo

inestables a bajas temperaturas mientras que los hidroperóxidos libres son más estables termodinámicamente. En la Figura 3.13 se presenta la evolución en el índice de los hidroperóxidos en donde se puede observar que en los primeros 30 días de envejecimiento se caracteriza por la acumulación de estos grupos y posteriormente predomina una disminución.

La Figura 3.13-a muestra la evolución de los hidroperóxidos asociados en función del tiempo de exposición térmica de las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante. Las películas de PEBD alcanzan un máximo en los primeros 30 días de envejecimiento termo-oxidativo; posteriormente, se observa una disminución. En presencia del pro-oxidante el comportamiento fue distinto, se observa una mayor formación de estos grupos alcanzando su máxima concentración durante los primeros 15 días de exposición, después de este periodo se produce una disminución a los 30 días que permanece invariable hasta los 60 días en donde parece ser que las reacciones de formación y descomposición son competitivas, entre 60 y 75 días predominan nuevamente las reacciones de descomposición.

En la Figura 3.13-b se presenta la evolución de hidroperóxidos libres de las películas de PEBD con la exposición termo-oxidativa. En esta figura, se puede observar que hay una mayor generación de hidroperóxidos libres en presencia del pro-oxidante y su descomposición se lleva a cabo una vez alcanzado la concentración máxima.

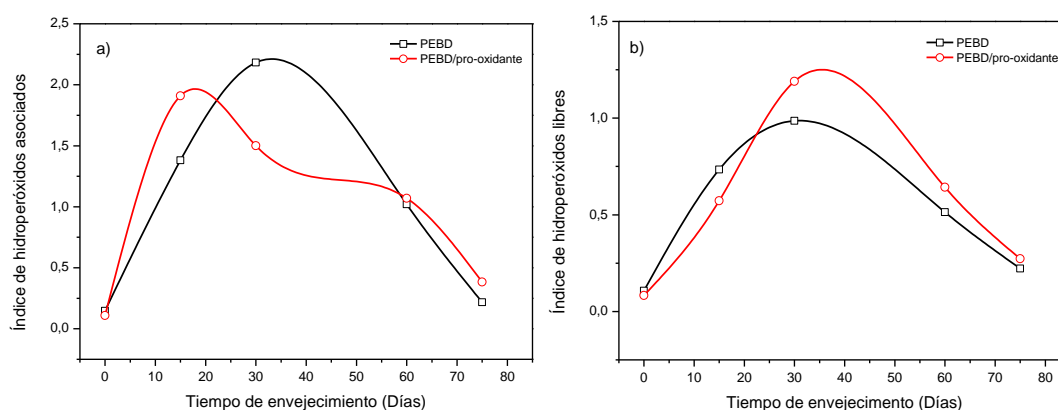


Figura 3.13 Evolución del índice de los hidroperóxidos a) asociados y b) libres de las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante en función del tiempo de envejecimiento termo-oxidativo

También se monitoreó la evolución de los índices de ácidos carboxílicos y éster, debido a que se ha reportado que estas especies son susceptibles a la biodegradación [77]. La Figura 3.14-a muestra la evolución en el índice de los ácidos carboxílicos con respecto al tiempo de oxidación. Las películas de PEBD envejecidas muestran un ligero incremento (4 %) en la concentración de ácidos carboxílicos, manteniéndose constante conforme al tiempo de exposición termo-oxidativa; mientras que en las películas de PEBD/pro-oxidante se puede observar un periodo de inducción de 30 días y un incremento de 50 % en la formación de ácidos carboxílicos al final del envejecimiento. Este incremento representa una producción 5 veces mayor comparado con las películas sin aditivo. Por otra parte, en la Figura 3.14-b se puede observar que el pro-oxidante no promueven la formación de los grupos éster como lo hace en los ácidos carboxílicos.

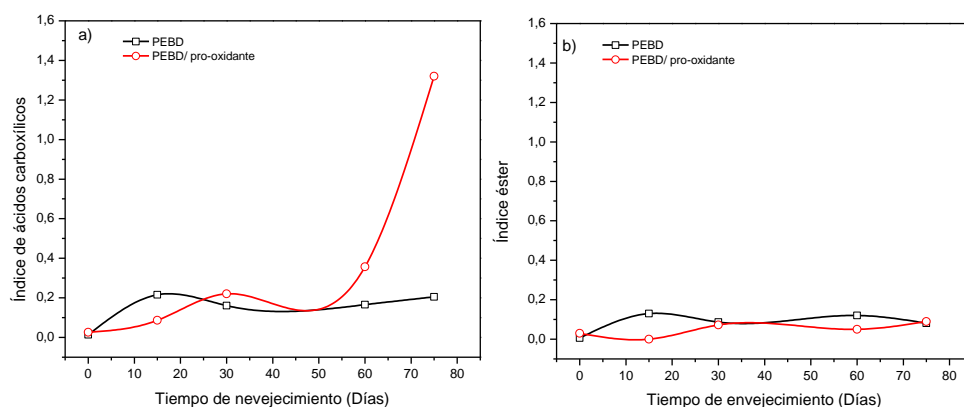


Figura 3.14 Evolución de los índices de a) ácidos carboxílicos y b) éster en las películas de PEBD durante el envejecimiento termo-oxidativo

Por otro lado, se analizaron los efectos de la termo-oxidación de las películas sobre las propiedades mecánicas a tensión, cristalinidad y propiedades térmicas, los resultados se presentan a continuación.

Propiedades mecánicas a tensión: Deformación a la ruptura y Resistencia máxima

El porcentaje de deformación a la ruptura y la resistencia máxima de las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante envejecidas se muestran en la Figura 3.15. Las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante presentan una deformación a la ruptura inicial de 180 %, con el

envejecimiento las películas presentaron un decaimiento gradual conforme al tiempo de exposición, con una disminución hasta el 44 % al final del envejecimiento termo-oxidativo. Suresh *et al.* [78] reportaron una disminución aproximadamente de 80 % en esta propiedad en películas de PEBD envejecidas a 70 °C durante 35 días, mientras que en presencia de 10 y 20 % de un pro-oxidante (*masterbatch* formulado con estereato de cobalto), se registró una mayor pérdida; estos resultados quizás pueda deberse a las condiciones más severas de temperatura y a los altos contenidos del pro-oxidante.

Por otra parte, la resistencia máxima de las películas de PEBD sin aditivo se vio reducida un 10 % con el tiempo de termo-oxidación. La presencia del pro-oxidante disminuyó la resistencia mecánica de la matriz termoplástica en un 11 %, la cual puede atribuirse a la diferencia en el peso molecular del PEBD en el *masterbatch*; durante el envejecimiento, la resistencia máxima de las películas de PEBD/pro-oxidante disminuyó 5 %. Suresh *et al.* [78] encontró una disminución en la resistencia mecánica de 12 %, 25 % y 44 % en películas de PEBD y, PEBD con 10 y 20 % de pro-oxidante, respectivamente.

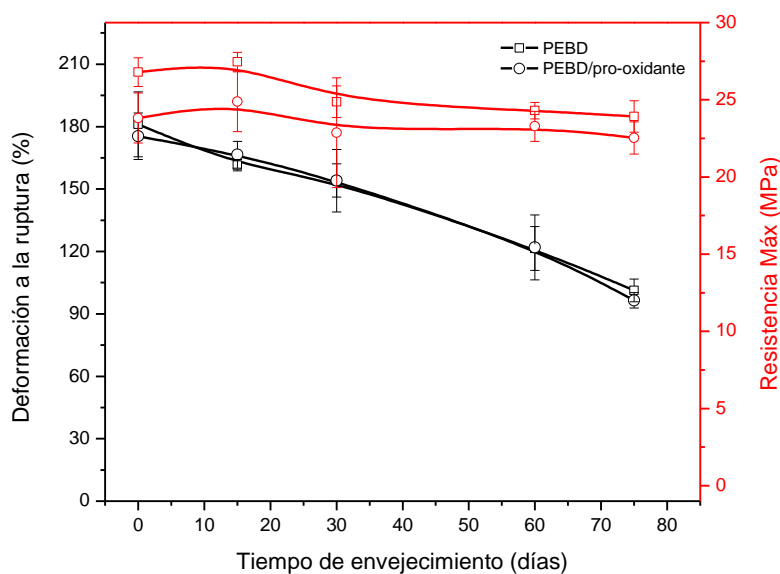


Figura 3.15 Propiedades mecánicas de las películas de PEBD durante la exposición termo-oxidativa

Cristalinidad y estructura cristalina

En la Tabla 3.7 se reporta el porcentaje de la cristalinidad, estimado mediante DRX y DSC, y el tamaño de cristales utilizando la ecuación de Scherrer, de las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante en función del tiempo de exposición termo-oxidativa.

El porcentaje de cristalinidad estimado con ambas técnicas incrementa con el tiempo de exposición para ambos materiales. La diferencia en la magnitud en los porcentajes determinados con ambas técnicas se debe a los distintos principios teóricos en los que se basa cada una de ellas, siendo la técnica de DRX más confiable que la de DSC en lo que a estimación del porcentaje de cristalinidad se refiere.

Las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante presentaron una cristalinidad inicial similar (41 % y 39 %, respectivamente) por lo que se puede concluir que la incorporación del pro-oxidante no cambia la cristalinidad de la matriz durante el procesamiento.

El porcentaje de cristalinidad en las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante envejecidas termo-oxidativamente varía con el tiempo de exposición, distinguiéndose tres etapas: una primera etapa que ocurre en los primeros 15 días de envejecimiento con un incremento del 12 % y 30 % respectivamente, la segunda etapa se da entre los 30 y 50 días de exposición y se caracteriza por una estabilidad en la cristalinidad, la última etapa se lleva a cabo entre los 60 y 75 días de exposición presentando un segundo incremento alcanzando magnitudes de 9 y 15 % respectivamente, donde este comportamiento ha sido observado en otros estudios [7, 79, 80].

En general, el incremento en la cristalinidad de las películas de PEBD puro y PEBD/pro-oxidante, puede atribuirse a dos efectos: al proceso de recocido y a la cristalización secundaria “química” [81]. El proceso de recocido predomina durante los primeros 15 días de exposición térmica, después de este primer incremento ocurre una etapa de estabilización en la cristalinidad debido a la oxidación de las cadenas poliméricas que se lleva a cabo preferencialmente en la fase amorfa y a la presencia de ramificaciones, ocasionando una densidad de enredo mayor, inhibiendo el efecto del recocido [81]. La cristalización secundaria predomina en estados avanzados de exposición termo-oxidativa (60-75 días).

Estos resultados muestran que el efecto de la incorporación del pro-oxidante es incrementar la cristalización del PEBD durante el envejecimiento térmico. Suresh *et al.* [78], en sus estudios de degradación térmica, reportaron un incremento en la cristalinidad de 3 %, 5 % y 17 % en películas de PEBD puro y con contenidos de 10 y 20 % de un master batch como pro-oxidante, respectivamente; las muestras fueron envejecidas a 70 °C durante 35 días.

A diferencia del comportamiento observado para el porcentaje de cristalinidad, en la variación de tamaño de cristales se aprecia dos etapas una de incremento y otra de disminución con el tiempo de exposición para ambas películas, en el caso del PEBD el incremento máximo fue del 11 % y una reducción de 17 % mientras que en el PEBD/pro-oxidante los valores fueron de 5 % y 12 % respectivamente. Hamouya *et al.* [57] reportaron un incremento de 15 % en el tamaño de los cristales en muestras de PEBD después de dos años de exposición a la intemperie.

Tabla 3.7 Cristalinidad (X_c , %) y tamaño de cristales (Å) en las películas de PEBD con y sin pro-oxidante en función del tiempo de envejecimiento

Tiempo de envejecimiento (Días)	PEBD			PEBD/pro-oxidante		
	X_c (DRX)	X_c (DSC)	Tamaño de cristales	X_c (DRX)	X_c (DSC)	Tamaño de cristales
0	41.11	27.7	2.83	38.83	27.7	3.13
15	46.29	26.1	3.12	50.86	37.0	3.22
30	43.76	37.0	3.05	49.51	28.8	2.88
60	45.61	36.0	3.15	48.51	36.8	3.04
75	48.87	41.3	2.36	56.20	41.7	2.74

Propiedades térmicas

En la Figura 3.16 se muestra los termogramas de DSC de las películas de PEBD envejecidas en función del tiempo de exposición. Los termogramas de las películas PEBD y PEBD/pro-oxidante antes del envejecimiento presentan un máximo en el pico de fusión a una

temperatura de 111 °C y una transición en 50 °C. Esta transición se ha atribuido a esfuerzos residuales inducidos por el “congelamiento” que sufren las cadenas poliméricas en la etapa de enfriamiento de las películas durante el procesamiento, los cuales se liberan durante el calentamiento de DSC [82].

Las películas que fueron expuestas a calentamiento termo-oxidativo no presentaron cambios en la temperatura de fusión, pero en los termogramas se puede ver la aparición de un segundo hombro, con un máximo alrededor de 80 °C, el cual tiende a desplazarse a temperaturas ligeramente más altas (85 °C) conforme transcurre la degradación. La formación de este hombro puede atribuirse a la cristalización secundaria ocasionada en el proceso recocido, al cambio en el tamaño de cristales, como se detectó por DRX, y a la diferencia en el peso molecular que se genera por la escisión de las cadenas poliméricas [79, 83].

Debido a los cambios en la cristalinidad, sus respectivas entalpías de fusión se pueden ver en la Tabla A-II del anexo.

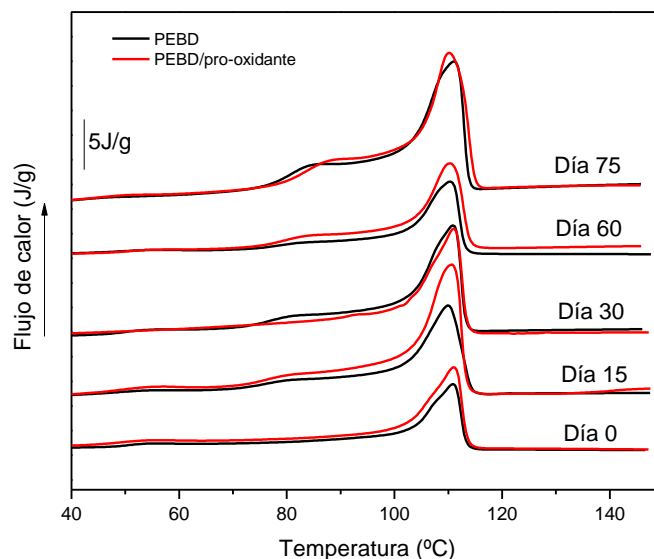


Figura 3.16 Termogramas de DSC de las muestras de PEBD y PEBD/pro-oxidante durante el envejecimiento termo-oxidativo

Los resultados obtenidos muestran que la incorporación del aditivo pro-oxidante no afecta las propiedades mecánicas de las películas, es decir no se observaron cambios a un nivel macro-estructural en la matriz termoplástica. Los cambios se produjeron a un nivel

microestructural, detectado en los cambios en las propiedades térmicas y en el tamaño de los cristales de la matriz termoplástica. El efecto del pro-oxidante durante el envejecimiento termo-oxidativo fue catalizar las reacciones de oxidación, donde este efecto también ha sido observado en estudios de envejecimiento térmico de PEBD en presencia de pro-oxidantes formulados con carboxilatos de metales de transición [78, 79]. Además de catalizar la oxidación, también se encontró una aceleración en la descomposición de los hidroperóxidos, principalmente de los hidroperóxidos asociados favoreciendo la formación de ácidos carboxílicos, teniendo una producción 5 veces mayor comparado con las películas de PEBD sin aditivo.

La aceleración de la oxidación puede deberse a la capacidad que tienen los complejos metálicos de romperse intra-molecularmente y generar radicales libres que van oxidando las cadenas poliméricas; además la presencia del metal de transición en el pro-oxidante promueve la descomposición de los hidroperóxidos [84].

La oxidación de las cadenas poliméricas y su posterior escisión produjo un decaimiento gradual en la deformación a la ruptura en un 44 %, sugiriendo una disminución en el tamaño molecular de las cadenas poliméricas de la matriz termoplástica.

Por otra parte, la variación en la cristalinidad de las películas de PEBD puro y PEBD/pro-oxidante, puede atribuirse a los efectos del recocido, la incorporación de los grupos polares debido a la oxidación y la escisión de las cadenas poliméricas oxidadas induciendo cambios en la estructura cristalina de las películas, lo que origina una cristalización secundaria como se detectó por DSC.

El comportamiento en la cristalinidad se caracterizó por tres etapas. En la primera etapa se detectó un incremento en la cristalinidad inducida principalmente por el efecto de recocido en donde se produce un reacomodo de las cadenas poliméricas “congeladas”. Aquí, las cadenas poliméricas que no completaron su proceso de cristalización en la etapa de enfriamiento durante el procesamiento de las películas, coalescen y producen lamelas secundarias entre los cristales primarios; un efecto adicional se produce debido a la interacción intermolecular de los grupos polares formados en las zonas amorfas debido a la

oxidación. La escisión inicial de las cadenas poliméricas oxidadas en la zona amorfa permite un reacomodo de las cadenas macromoleculares, lo que genera una estabilización en el orden cristalino; cuando la escisión de las cadenas es mayor, como sugiere el decaimiento en la deformación a la ruptura existe un aumento en la concentración de cadenas de menor longitud. Así estas cadenas tienen una mayor movilidad de tal manera que migran hacia la lamela cristalina primaria empaquetándose formando lamelas de menor tamaño que originan la cristalización secundaria “química”, además de este efecto, las cadenas de menor longitud pueden actuar como agentes de nucleación [84].

En el caso de las películas de PEBD/pro-oxidante el incremento en la cristalinidad fue mayor con respecto a las películas de PEBD puro. Debido a esto la cristalización secundaria atribuida al recocido contribuye en un 12 % en el incremento de la cristalinidad y un 18 % a la interacción intermolecular de los grupos polares. En este intervalo de tiempo ocurre una mayor oxidación de las cadenas poliméricas (formación de hidroperóxidos, carbonilos y alcoholes) como se detectó en los resultados de FT-IR mientras que a tiempos mayores el efecto de la cristalización química y nucleación de los compuestos de bajo peso molecular es 6 % mayor que en las películas de PEBD sugiriendo una mayor escisión.

Con los resultados de DSC se observó la presencia de fracciones de tamaños de cristales más pequeños y la formación de cristales imperfectos en las películas envejecidas. Esto sugiere que en los primeros 60 días de exposición térmica una fracción de las cadenas oxidadas migran a hacia las lamelas primarias formando parte de estas, que es paralelo al incremento en el tamaño de los cristales cristalina primaria como se estimó de los resultados de DRX. En los últimos 15 días predomina la cristalización secundaria debido a una mayor escisión de las cadenas poliméricas oxidadas (sugerido por la reducción en la elongación a la ruptura), donde estas cadenas de menor longitud se empaquetan o reordenan formando lamelas secundarias (tamaños de cristales más pequeños) [79, 81]. Además, estas cadenas de menor peso molecular pueden actuar como agentes de nucleación originando la formación de lamelas primarias imperfectas de tal manera que disminuye el tamaño de las lamelas.

3.3.2 Efecto de la incorporación de los NCC prístinos o modificados con cloruro de estearoilo

En la Figura 3.17 se pueden ver los espectros de FT-IR de las películas de PEBD y de los materiales compuestos en función del tiempo de envejecimiento. En esta Figura se puede notar que existe una gran similitud en los espectros de todas las películas estudiadas, y solamente se observa una mayor intensidad en la banda atribuida a los ácidos carboxílicos (1715 cm^{-1}) en las películas de PEBD/NCC con cero días de exposición (después del procesamiento). Después de 15 días de envejecimiento los espectros siguen siendo similares, con la observación de que las bandas atribuibles a los ácidos carboxílicos en los espectros de las películas PEBD/NCC y PEBD/NCC-g-C₁₈ son más intensas que las del PEBD, sugiriendo que la degradación es similar en los materiales con NCC. Después de los 30 días de exposición térmica en las muestras de PEBD/NCC se aprecia un incremento apreciable en las bandas en 1740 cm^{-1} y 1715 cm^{-1} características de los grupos éster y carboxílicos respectivamente. Estas bandas fueron menos intensas en las películas de PEBD y PEBD/NCC-g-C₁₈. A los 60 días de envejecimiento, las muestras de PEBD/NCC-g-C₁₈ muestran la aparición de una nueva banda en 1572 cm^{-1} atribuida a la formación de carboxilatos, posiblemente generados por la oxidación de las cadenas injertadas sobre los NCC. Al final del envejecimiento se puede observar una sola señal en la región de los carbonilos centrada en 1715 cm^{-1} para todas las muestras siendo más intensa en las muestras de PEBD/NCC.

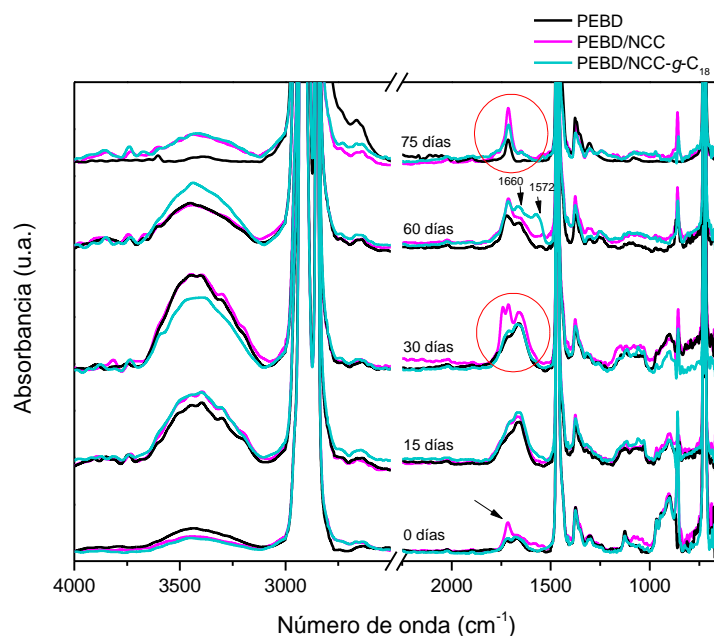


Figura 3.17 Espectros de FT-IR de las películas de PEBD y PEBD/NCC en función del tiempo de exposición termo-oxidativa

En la Tabla 3.8 se presentan el grado de oxidación y los índices de los productos de oxidación de los materiales compuestos en función del tiempo de exposición. Se puede observar que las películas de los materiales compuestos presentan un grado de oxidación inicial similar, siendo éste ligeramente mayor cuando se le compara con las películas de PEBD. Este comportamiento podría deberse a la oxidación de los NCC durante el procesamiento [85].

Las películas envejecidas presentaron un nivel máximo de oxidación a los 30 días de exposición térmica, no obstante, en presencia de los NCC modificados el grado de oxidación (8 %) fue menor inclusive que el de las películas de PEBD (10 %).

Al final del envejecimiento, las películas PEBD/NCC presentaron un mayor índice carbonilo en una proporción 1.5:1 y 3:1 comparado con la producción de las películas de PEBD/NCC-g-C₁₈ y las películas de PEBD, respectivamente. Cabe hacer notar que las muestras PEBD/NCC-g-C₁₈ presentan una mayor acumulación en el índice de alcoholes e hidroperóxidos.

Tabla 3.8 Grado de oxidación e índices de los productos de oxidación

Tiempo Días	PEBD/NCC				PEBD/NCC-g-C ₁₈			
	I _{OOH}	I _{C=O}	I _{O-H}	Total	I _{OOH}	I _{C=O}	I _{O-H}	Total
0	0.23	0.40	0.10	0.73	0.28	0.33	0.20	0.81
15	2.38	2.50	1.54	6.42	2.77	2.34	1.32	6.43
30	3.70	3.60	2.07	9.37	3.21	2.25	1.65	7.11
60	1.40	1.70	0.58	3.68	2.21	1.12	1.18	4.51
75	0.73	1.48	0.42	2.63	0.83	0.90	0.75	2.48

La Figura 3.18-a muestra la evolución del índice de los hidroperóxidos asociados en función del tiempo de envejecimiento termo-oxidativo de las películas de PEBD y de los materiales compuestos. En esta Figura se puede observar que la presencia de los NCC prístinos o modificados acelera la formación de los hidroperóxidos asociados, pero solo los NCC modificados desaceleran su descomposición.

En la Figura 3.18-b se presenta la evolución de los hidroperóxidos libres conforme al tiempo de envejecimiento termo-oxidativo, en donde se puede observar una mayor acumulación de estos compuestos en presencia de los NCC prístinos.

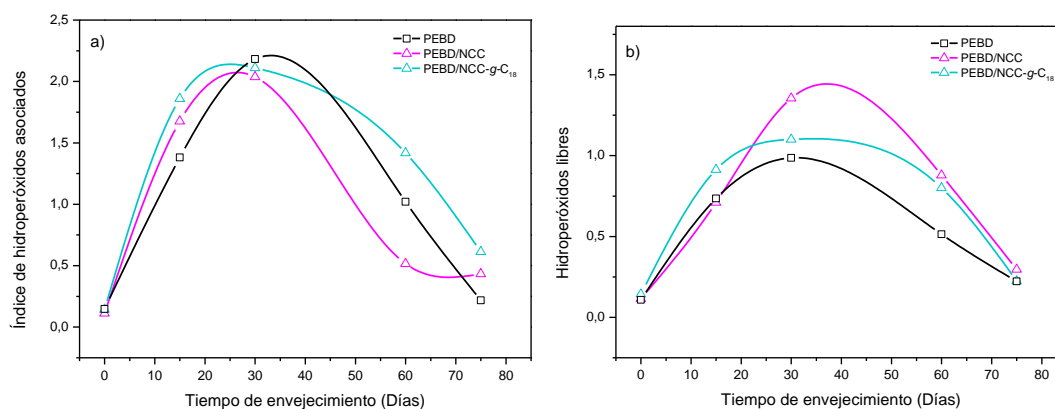


Figura 3.18 Evolución en el índice de hidroperóxidos: a) asociados y b) libres

La Figura 3.19-a muestra la evolución del índice de los ácidos carboxílicos. En esta Figura se puede apreciar que las películas de PEBD/NCC y PEBD/NCC-g-C₁₈ producen una mayor concentración de estas especies comparados con las muestras de PEBD. Durante el envejecimiento, la formulación PEBD/NCC muestra un incremento gradual en la producción

de estos grupos hasta los 30 días de exposición, posteriormente permanece constante y después de 60 días de exposición se puede notar un incremento en su formación. Las películas de PEBD/NCC-g-C₁₈ presentan una cinética diferente, con una tasa de crecimiento más baja alcanzándose concentraciones hasta un 50 % menores comparado con las películas PEBD/NCC.

Aunado a la formación de los ácidos carboxílicos se encontró que la presencia de los NCC prístinos o modificados inducen la formación de los grupos éster durante el envejecimiento (Figura 3.19-b). El nivel máximo en el índice éster se genera a los 30 días de exposición térmica y posteriormente presenta un decaimiento posiblemente debido a que participan en otras reacciones de degradación.

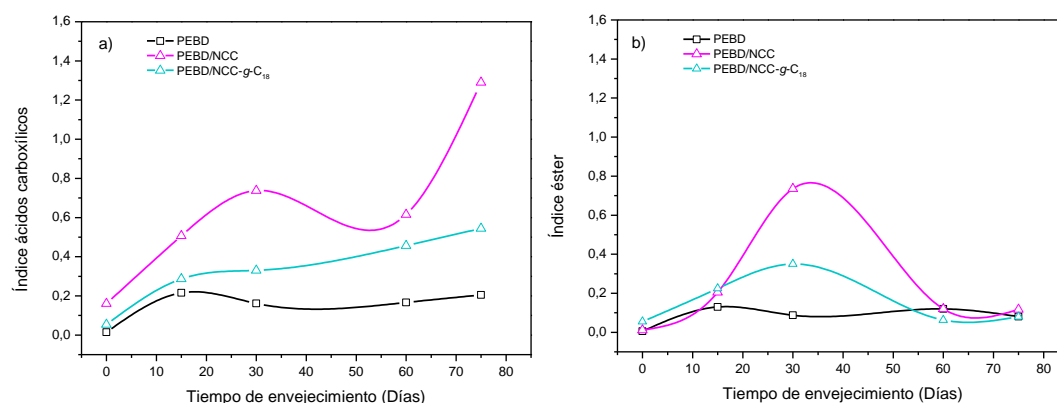


Figura 3.19 Índices de a) ácidos carboxílicos y b) éster durante el envejecimiento termo-oxidativo

Propiedades mecánicas

En la Figura 3.20-a se presenta la deformación a la ruptura de las películas de PEBD y de los materiales compuestos en función del tiempo de exposición termo-oxidativa. Las películas de PEBD, PEBD/NCC y PEBD/NCC-g-C₁₈ presentaron una deformación a la ruptura inicial de 180 ± 16 %, 100.42 ± 17 % y 143 ± 13 %, respectivamente, estos resultados sugieren que la presencia de los NCC genera sitios de concentraciones de esfuerzos por las fuertes interacciones polares entre las nanopartículas. Estos resultados son similares a los

encontrados por Menezes *et al.* [18] quienes reportaron una reducción en la elongación a la ruptura de aproximadamente 70 % en películas de PEBD/NCC con la incorporación de 3 % de NCC. Esta propiedad fue mejorada con el injerto de cloruros de acilo con longitudes de cadenas de 18 átomos de carbono posiblemente debido a la co-cristalización entre las cadenas enlazadas covalentemente sobre la superficie de los NCC y las cadenas poliméricas de la matriz de PEBD.

En el caso de las muestras envejecidas, la deformación a la ruptura de las películas de PEBD/NCC permanece invariable con un periodo de inducción de 30 días y posteriormente se detectó una disminución gradual con una pérdida de 52 % al final del envejecimiento termo-oxidativo. Por otro lado, las películas de PEBD/NCC-*g*-C₁₈ presentaron un comportamiento similar a las películas de PEBD, con un decaimiento gradual alcanzando una disminución de 48 % al final del envejecimiento termo-oxidativo. La reducción en la deformación a la ruptura es atribuida a la escisión de las cadenas oxidadas, lo que sugiere la reducción en el tamaño molecular de las cadenas poliméricas.

En la Figura 3.20-b se presenta la resistencia máxima de las películas envejecidas en función del tiempo de exposición, donde se puede observar una reducción inicial de 40 % en la resistencia mecánica de la matriz termoplástica debido a la presencia de los NCC prístinos por la generación de sitios concentradores de esfuerzo mencionados anteriormente. Se puede notar que el efecto del envejecimiento termo-oxidativo es una disminución gradual en la resistencia mecánica, del orden del 10 %, 17 % y 27 % para las películas de PEBD, PEBD/NCC y PEBD/NCC-*g*-C₁₈, respectivamente.

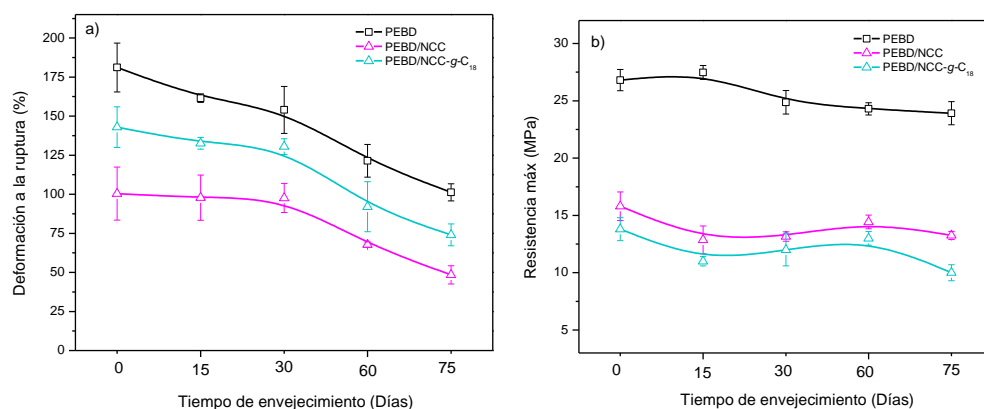


Figura 3.20 Propiedades mecánicas a tensión en función del tiempo de envejecimiento: a) deformación a la ruptura y b) resistencia máxima de las películas de PEBD

Cristalinidad y estructura cristalina

En la Tabla 3.9 se reporta el porcentaje de la cristalinidad, estimado mediante DRX y DSC, y el tamaño de cristales utilizando la ecuación de Scherrer, de las películas de PEBD/NCC y PEBD/NCC-g-C₁₈ en función del tiempo de exposición termo-oxidativa. Se puede observar que las películas de PEBD/NCC y PEBD/NCC-g-C₁₈ presentaron una cristalinidad inicial de 44 % y 40 %, respectivamente, indicando que la presencia de los NCC incrementa la cristalinidad de la matriz termoplástica posiblemente debido a que actúan como agentes de nucleación durante el procesamiento mientras que con la modificación se restringe este efecto debido al impedimento estérico de las cadenas hidrocarbonadas del grupo acilo injertado sobre la superficie de los NCC.

Por otra parte, durante el envejecimiento, los materiales experimentaron cambios en el porcentaje de cristalinidad presentando un comportamiento similar, caracterizado por tres etapas descritas en la sección de cristalinidad del apartado 3.3.1 con un primer incremento en la primera etapa de 23 % y 30 % para las películas de PEBD/NCC y PEBD/NCC-g-C₁₈ respectivamente y un segundo incremento de 5 % y 7 % respectivamente. Estos resultados muestran que la incorporación de los NCC incrementa la cristalización global del PEBD de un 19 % hasta un ~30 % durante el envejecimiento térmico debidos a los efectos de la termo-oxidación en sí, efecto de nucleación, los grupos oxigenados formados durante la oxidación

y a la escisión de las cadenas poliméricas. Por otra parte, la modificación superficial de los NCC tiende a reducir este efecto (cristalinidad global: 28 %) por el impedimento estérico de las cadenas hidrocarbonas injertadas sobre la superficie de los NCC.

Por otro lado, se estimó el tamaño de cristales mostrando un incremento con el envejecimiento para ambas muestras y una disminución al final del proceso termo-oxidativo. En el caso del PEBD/NCC, el incremento máximo fue del 6 % y una disminución de un 5 % al final del envejecimiento; mientras que en el PEBD/NCC-g-C₁₈ los valores fueron de 8 % y 9 % respectivamente.

Tabla 3.9 Cristalinidad (X_c, %) y tamaño de cristales (Å) en función del tiempo de exposición termo-oxidativa

Tiempo de envejecimiento (Días)	PEBD/NCC			PEBD/NCC-g-C ₁₈		
	X _c (DRX)	X _c (DSC)	Tamaño de cristales	X _c (DRX)	X _c (DSC)	Tamaño de cristales
0	44.20	23.60	3.02	40.23	27.00	3.12
15	45.60	55.40	3.09	52.42	35.45	2.98
30	46.93	25.50	3.03	47.34	34.50	3.38
60	54.53	37.6	3.21	49.45	39.00	3.11
75	57.40	39.4	2.87	51.64	40.50	2.84

Propiedades térmicas

En la Figura 3.21 se muestran los termogramas de DSC de las películas de PEBD y de los materiales compuestos envejecidos en función del tiempo de exposición. La incorporación de los NCC prístinos o modificados cambian las propiedades térmicas de las películas de PEBD; se puede observar que el pico de fusión en las películas de PEBD/NCC presenta un ligero desplazamiento, mostrando una curva más amplia con un máximo a 108°C, estos resultados sugieren cambios en el tamaño de las esferulitas y en la distribución de tamaños, además el calor de fusión disminuye 15 % (ver Tabla A-II, Anexo) debido a que los NCC impiden el ordenamiento de las cadenas poliméricas de la matriz de PEBD [86].

Por otro lado, las películas de PEBD/NCC- g -C₁₈ presentan un máximo en el pico de fusión a una temperatura de 111 °C similar a las películas de PEBD y el calor de fusión permaneció invariable (Tabla A-II, Anexo).

En el caso de los termogramas de las películas termo-oxidadas, el pico de fusión de los materiales permaneció invariable, aunque, se puede notar la presencia de un pico a 80 °C sugiriendo la fusión de cristales más pequeños como se pudo apreciar en el apartado 3.3.1, donde este hombro es más evidente en presencia de los NCC prístinos; además se detectó un incremento en el calor de fusión de estos materiales a los 15 días de exposición acorde al incremento en la cristalinidad. A los 30 días de exposición el hombro parece disminuir al mismo tiempo se registra una disminución en el calor de fusión debido a la disrupción del orden cristalino, donde nuevamente aparece la formación del segundo hombro en los últimos 15 días de exposición.

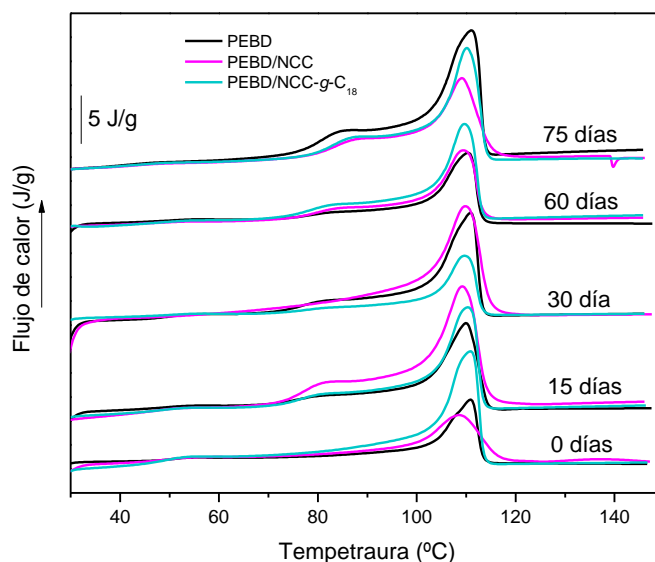


Figura 3.21 Termogramas de DSC de las películas de PEBD y materiales compuestos a distintos tiempos de envejecimiento térmico

De los resultados obtenidos se puede concluir que el efecto de la incorporación de los NCC en la matriz termoplástica de PEBD produjo cambios en las propiedades mecánicas, térmicas

y en la estructura cristalina. Se observó una disminución de 44 % en la deformación a la ruptura y una pérdida de 40 % en la resistencia mecánica de la matriz termoplástica; sin embargo, la disminución en la polaridad de los NCC con el injerto (detectado en los estudios de ángulo de contacto) redujo las interacciones entre las nanopartículas, lo que mejora su dispersión y promueve el enredamiento entre las cadenas poliméricas de la matriz, teniendo un incremento de un 30 % en la deformación a la ruptura de las películas comparada con las que contienen NCC prístinos; no obstante, la resistencia mecánica no se vio mejorada con la modificación debido a que las interacciones promovidas entre los NCC modificados y la matriz termoplástica no fueron del tipo químico.

Con el envejecimiento, las películas de PEBD/NCC y PEBD/NCC-g-C₁₈ presentaron una oxidación mayor que las películas de PEBD durante su obtención debido a la oxidación de los NCC. Esto es posible debido a que en la estructura química de la celulosa (Figura 1.3), en cada unidad de glucopiranososa están presentes 5 átomos de carbonos lábiles para la oxidación [87]. Para corroborar la oxidación de los NCC, estos se calentaron en una estufa de convección a una temperatura de 150 °C durante 2 h simulando las altas temperaturas de procesamiento, lo que provocó que las muestras presentaran un cambio en la coloración y cambios en su estructura química como se muestran en los resultados de FT-IR (ver Figura A-IX, anexo IV), con una disminución en la intensidad de absorción en la región del enlace O-H, lo cual es de esperarse, ya que estos grupos intervienen en las reacciones de degradación. Además, se observó un incremento en las intensidades de las bandas atribuidas al enlace C-O debido a la oxidación.

Debido a que los peróxidos formados durante la oxidación de la celulosa son más inestables que aquellos que se forman en los polímeros de hidrocarburos, estos radicales peroxídicos pudieron haber contribuido para que la matriz termoplástica presentara una mayor oxidación. Esto es debido a que su descomposición involucra reacciones monomoleculares y bimoleculares, como en el caso de los polímeros de hidrocarburos y a otras vías de descomposición atribuidas a las reacciones inducidas por los grupos hidroxilos vecinos y la presencia de compuestos carbonílicos [88].

Aunque la oxidación de la celulosa se lleva a cabo preferencialmente en los grupos terminales reductores (C1), su tasa de reacción es lenta en presencia de oxígeno [89]. Esto explica que la concentración máxima de los hidroperóxidos se genere a los 30 días de envejecimiento como ocurre en las películas de PEBD sin aditivo pro-oxidativo. La oxidación durante el envejecimiento se vio restringida con la modificación de los NCC debido a que se sustituye los grupos OH por los grupos acilo, siendo los grupos OH sitios lábiles a la oxidación.

La descomposición de los hidroperóxidos parece ser acelerada por la oxidación de los NCC, lo que genera un mayor índice de ácidos carboxílicos con una producción 5 veces mayor comparado con las películas de PEBD; además, durante las reacciones de degradación de los materiales compuestos, los carbonilos experimentan un mecanismo de degradación tipo Norrish I, en donde el radical carbonil formado reacciona con un radical alcoxy induciendo la formación de los grupos éster [9]. Por otra parte, se observó que la modificación de los NCC restringió la aceleración de la descomposición de los hidroperóxidos y la formación de grupos éster con la modificación posiblemente debido a que las películas de PEBD/NCC-g-C₁₈ tuvieron una menor presencia de grupos alcoholes y una menor descomposición de estos grupos.

El efecto de la presencia de los NCC prístinos o modificados sobre la termo-oxidación fueron evaluados en las propiedades mecánicas, térmicas y en la cristalinidad. Al respecto, se encontró una disminución de 50 % en la deformación a la ruptura tanto para las películas de PEBD/NCC como para las películas PEBD/NCC-g-C₁₈ mientras que las películas de PEBD presentaron una reducción de 44 %. La resistencia mecánica de las películas de PEBD, PEBD/NCC y PEBD/NCC-g-C₁₈ matriz termoplástica disminuyeron con el envejecimiento 10 %, 17 % y 27 % respectivamente.

La variación en la cristalinidad que experimentaron las muestras durante el envejecimiento es atribuida a los efectos del recocido y a la cristalización secundaria como se observó en el apartado 3.3.1, aunque se observó un incremento neto en la cristalinidad con respecto a las películas de PEBD, donde la contribución de los efectos de recocido y cristalización secundaria química parecen estar enmascarados por el efecto de nucleación de las nanopartículas. Este efecto se vio reducido con la modificación superficial de los NCC.

3.3.3 Efecto de la incorporación de NCC prístinos o modificados y un aditivo pro-oxidativo

Los cambios en la estructura química de los materiales envejecidos se pueden ver en los espectros de FT-IR en la Figura 3.22, en donde se puede observar cambios significativos en la región de los hidroperóxidos y carbonilos con el tiempo de exposición, donde este comportamiento es similar a lo encontrado en los apartados anteriores. Todos los materiales presentaron una intensidad similar en la región de los hidroperóxidos con el tiempo de exposición; sin embargo, las diferencias entre las muestras se pueden notar en la región correspondiente a los carbonilos con una formación gradual de los ácidos carboxílicos (1715 cm^{-1}) presentando una intensidad ligeramente mayor para las películas de PEBD/NCC/pro-oxidante.

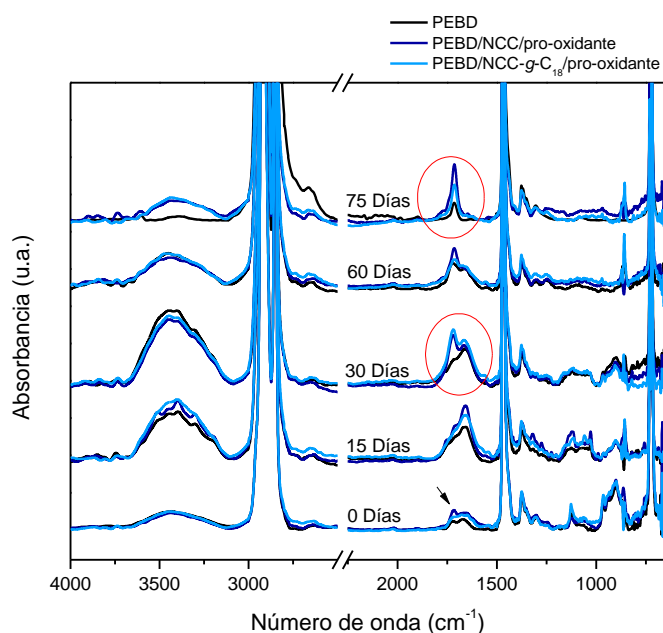


Figura 3.22 Espectros de FT-IR de los materiales compuestos en presencia del aditivo pro-oxidante

El grado de oxidación de los materiales compuestos se presenta en la Tabla 3.10, en donde se puede observar que el grado de oxidación en los materiales compuestos tiene un valor similar alcanzando su máxima concentración a los 30 días de envejecimiento. Es notorio que la modificación de los NCC restringió la descomposición debido que se observa la

acumulación de los hidroperóxidos y alcoholes al final del envejecimiento, generando un menor índice de carbonilos.

Tabla 3.10 Grado de oxidación estimado en función de los índices de hidroperóxidos, carbonilos y alcoholes

Tiempo Días	PEBD/NCC/pro-oxidante				PEBD/NCC-g-C ₁₈ /pro-oxidante			
	I _{OOH}	I _{C=O}	I _{O-H}	Total	I _{OOH}	I _{C=O}	I _{O-H}	Total
0	0.25	0.42	0.22	0.90	0.35	0.37	0.30	1.02
15	2.18	3.00	2.4	7.58	2.68	2.67	2.05	7.40
30	2.70	3.40	2.95	9.00	3.17	3.30	2.63	9.10
60	1.30	1.55	0.78	3.63	2.00	1.50	1.07	4.57
75	0.70	1.70	0.37	2.77	1.31	0.97	0.77	3.05

Las Figuras 3.23-a y 3.23-b muestran la evolución de los índices de los hidroperóxidos asociados e hidroperóxidos libres, respectivamente. En presencia de los NCC modificados se puede observar una catálisis en la formación de los hidroperóxidos asociados generándose una mayor acumulación mientras que en presencia de los NCC prístinos se nota una menor concentración sugiriendo que predomina la descomposición de estos productos de oxidación. De igual manera, se puede ver que hay una mayor concentración de los hidroperóxidos libres en presencia de los NCC modificados restringiendo su descomposición.

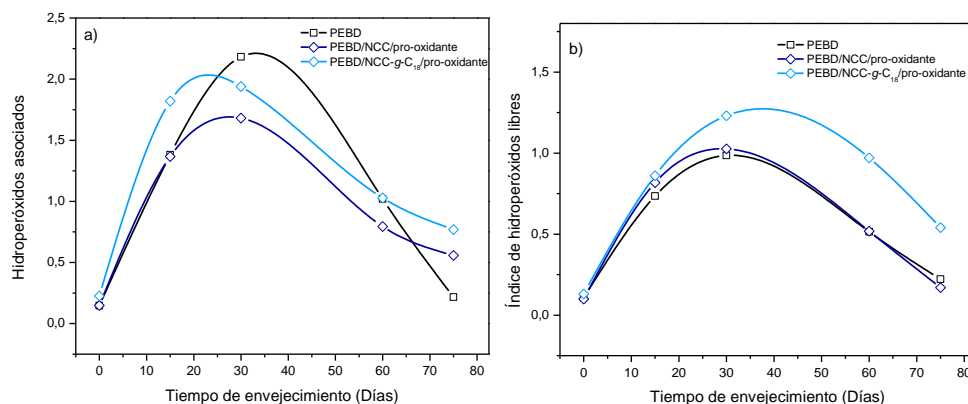


Figura 3.23 Índices de hidroperóxidos: a) asociados y b) libres en función del tiempo de envejecimiento de las películas de PEBD y materiales compuestos

En la Figura 3.24-a se muestra la evolución en el índice de los ácidos carboxílicos como medida de la concentración de estos subproductos. Las películas de los materiales compuestos envejecidos muestran un incremento gradual en el índice de ácidos carboxílicos contrario al comportamiento observado para las películas de PEBD. En los primeros 30 días de envejecimiento la producción de ácidos carboxílicos es mayor en presencia de los NCC modificados; sin embargo, al final del envejecimiento hay una catálisis en la formación de los ácidos carboxílicos en presencia de los NCC prístinos siendo el doble de la concentración comparado con las películas de PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante.

En la Figura 3.24-b se presenta la evolución en el índice de los grupos éster. Como se observó en el apartado 3.3.2 la presencia de los NCC induce la formación de los grupos éster, aunque es menor su producción con respecto a la formación de ácidos carboxílicos; con la incorporación del pro-oxidante se observó una reducción en la formación de estos grupos posiblemente debido a que se favorecen otro tipo de reacciones además no se encontraron diferencias significativas cuando los NCC fueron modificados.

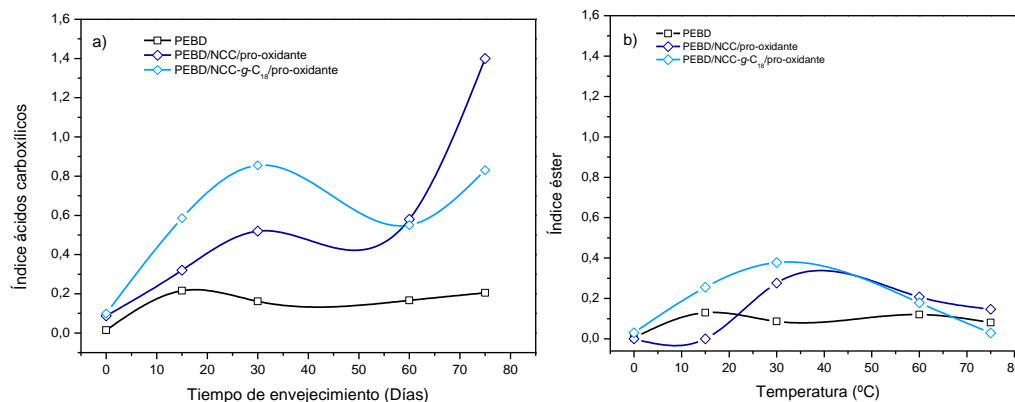


Figura 3.24 Evolución de los índices de a) ácidos carboxílicos y b) éster durante el envejecimiento termo-oxidativo

Propiedades mecánicas de los materiales compuestos: Deformación a la ruptura y Resistencia máxima

En la Figura 3.25-a se presenta la deformación a la ruptura de las películas de PEBD y de los materiales compuestos en función del tiempo de exposición. Las películas de PEBD,

PEBD/NCC/pro-oxidante, PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante presentaron una deformación a la ruptura inicial 180±16 %, 80±10 % y 133±8 %, respectivamente. Después del envejecimiento, las películas de PEBD/NCC/pro-oxidante y PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante presentaron una disminución del 50 % en la deformación a la ruptura, aunque el comportamiento durante el envejecimiento fue distinto; las películas que incorporan los NCC prístinos presentaron un periodo de inducción de 30 días mientras que con el injerto el periodo de inducción fue reducido 15 días.

En la Figura 3.25-b se muestra el comportamiento de la resistencia mecánica de las películas termo-oxidadas en función del tiempo de exposición. Las películas PEBD/NCC/pro-oxidante y PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante presentaron una reducción de 65 % en la resistencia mecánica.

Por otro lado, las películas PEBD/NCC/pro-oxidante y PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante envejecidas presentan un incremento en la resistencia con el tiempo de exposición alcanzando un máximo a los 60 días y posteriormente un decaimiento al final del tratamiento.

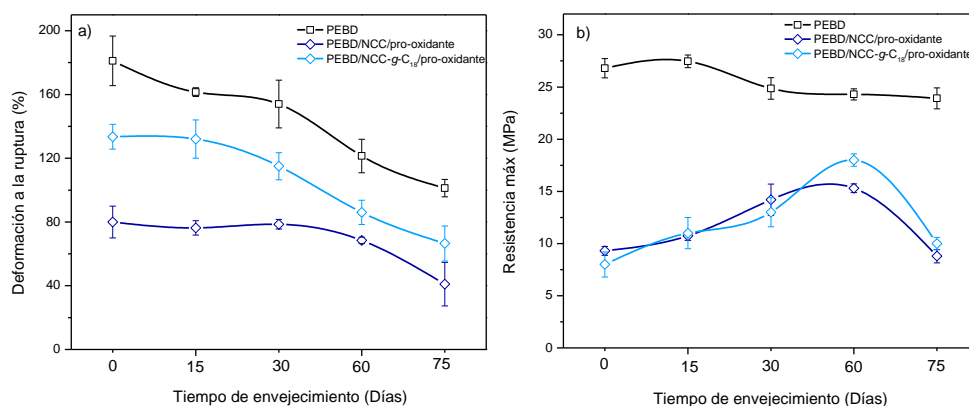


Figura 3.25 Propiedades mecánicas de las películas de PEBD y materiales compuestos envejecidos: a) Deformación a la ruptura y b) resistencia máxima

Cristalinidad y estructura cristalina

El porcentaje de la cristalinidad de las películas de PEBD/NCC/pro-oxidante y PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante en función del tiempo de exposición termo-oxidativa se presenta en la

Tabla 3.11, en donde se puede ver que los materiales presentan valores similares en su cristalinidad inicial.

Las películas envejecidas experimentan variaciones en la cristalinidad durante el tiempo de exposición con un comportamiento similar descrito en la sección 3.3.1, caracterizado por presentar tres etapas. Durante la primera etapa, los materiales PEBD/NCC/pro-oxidante y PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante presentan un incremento en la cristalinidad de 18.5 y 13.5 % respectivamente. En la segunda etapa, el proceso de recocido deja de predominar y empieza a generarse el rompimiento de cadenas ocasionando un reacomodo en las macromoléculas. En la tercera etapa, cuando el rompimiento de cadenas es mayor (tiempos de exposición entre 60-75 días) se genera un segundo incremento de 13.5 y 11 % respectivamente. Estos resultados son ligeramente mayores con respecto al incremento presentado por el PEBD (primer incremento: 12 % y segundo incremento: 9 %) y sugieren que existe un efecto antagonista entre los NCC y el pro-oxidante y los NCC-g-C₁₈ y el pro-oxidante debido a que la incorporación individual de cada uno de ellos dio lugar a un incremento mayor (NCC: 23 % y 5 %, pro-oxidante: 30 y 15 % y, NCC-g-C₁₈: 30 y 7 % respectivamente) en la cristalización del PEBD con el envejecimiento térmico, este efecto es menos pronunciado para el caso de los NCC modificados.

Las películas PEBD/NCC/pro-oxidante envejecidas presentaron cambios en el tamaño de cristales con el tiempo de exposición térmica, con una disminución gradual con una magnitud de 17 % al final del envejecimiento. Por otro lado, los materiales de PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante muestran dos etapas, una de incremento y otra de disminución, con un incremento máximo fue de 4 % y una reducción de 2 %. La disminución encontrada puede deberse a la volatilización de algunos compuestos polares de tal manera que hay un rearrreglo molecular que inducen cambios en el espesor de la lamela cristalina.

Tabla 3.11 Cristalinidad (X_c , %) y tamaño de cristales (\AA) de las películas de los materiales compuestos con el tiempo de exposición

Tiempo de envejecimiento (Días)	PEBD/NCC/pro-oxidante			PEBD/NCC-g-C ₁₈ /pro-oxidante		
	X _c (DRX)	X _c (DSC)	Tamaño de cristales	X _c (DRX)	X _c (DSC)	Tamaño de cristales
0	46.00	28.26	3.35	45.13	27.70	3.08
15	54.50	38.00	3.09	49.24	32.44	3.10
30	46.00	37.00	3.16	51.24	35.60	3.21
60	44.82	40.00	3.13	53.63	40.00	3.21
75	53.50	41.56	2.78	56.87	41.20	3.02

Propiedades térmicas

En la Figura 3.26 se presentan los termogramas de DSC de las películas de PEBD y de los materiales compuestos en función del tiempo de exposición termo-oxidativa. En el día cero, los materiales PEBD/NCC/pro-oxidante y PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante presentan un máximo en el pico de fusión a 109 °C y 111 °C respectivamente. Este último es como en las películas de PEBD, así mismo no se detectó una variación en el calor de fusión con la incorporación de las nanopartículas y el pro-oxidante.

Las muestras envejecidas se caracterizaron por la aparición de un segundo pico en 80 °C siendo más evidente en las muestras PEBD/NCC/pro-oxidante después de 15 y 60 días de exposición térmica, se puede notar que al final del tratamiento termo-oxidativo los termogramas de los materiales compuestos son similares.

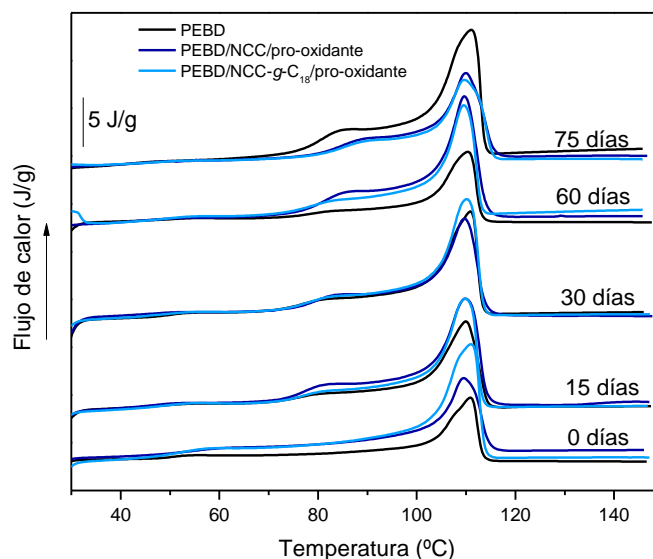


Figura 3.26 Termogramas de DSC de las películas de PEBD y materiales compuestos envejecidos

De acuerdo con los resultados obtenidos se encontró que la incorporación simultánea de las nanopartículas y el pro-oxidante disminuyen la deformación a la ruptura y la resistencia mecánica de la matriz termoplástica en un 55 % y 65 % respectivamente. La caída en las propiedades mecánicas se atribuye a los efectos principalmente de los NCC como se describió en el apartado 3.3.2. Adicionalmente a esto su incompatibilidad con el pro-oxidante contribuyeron en una reducción mayor en la deformación a la ruptura y en la resistencia mecánica de la matriz polimérica. Por otro lado, con la modificación de los NCC se mejoró 30 % la deformación a la ruptura de las películas.

Durante el envejecimiento termo-oxidativo de las películas, se encontró que las películas presentaron valores similares de oxidación; sin embargo, la modificación restringió la descomposición de los productos de oxidación. Las películas de PEBD/NCC/pro-oxidante tuvieron una producción de ácidos carboxílicos 6 veces mayor que las películas de PEBD mientras que la modificación restringió la formación de estos compuestos en un 50 % comparados con las películas de PEBD/NCC/pro-oxidante. Los materiales de PEBD/NCC/pro-oxidante y PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante envejecidos presentaron una pérdida en la deformación a la ruptura de 6 % con respecto a las películas de PEBD envejecidas, los efectos de la oxidación se observaron a nivel microestructural con el

incremento en la cristalinidad y la reducción en el tamaño de cristales de la matriz polimérica debido a la oxidación y a la escisión de las cadenas poliméricas.

A manera de resumen se puede mencionar que se monitoreó la termo-oxidación de PEBD en presencia de NCC y/o un aditivo pro-oxidante, las propiedades mecánicas de la matriz no se vio afectada por la presencia del pro-oxidante, pero si con la incorporación de los NCC debido a la incompatibilidad entre la matriz y las nanopartículas, disminuyendo 44 % la deformación a la ruptura y 40 % la resistencia mecánica de la matriz. En presencia simultánea de los NCC y el pro-oxidante la reducción en las propiedades mecánicas fue aún mayor debido a la inmiscibilidad entre los NCC y el pro-oxidante, con la modificación superficial de los NCC se recuperó solo el carácter dúctil de la matriz polimérica como sugieren los resultados de deformación a la ruptura.

Durante el envejecimiento el pro-oxidante catalizó la formación de hidroperóxidos y promovió la formación de ácidos carboxílicos como subproducto final, la presencia de los NCC tuvo un efecto similar al pro-oxidante con el envejecimiento termo-oxidativo. Este efecto fue promovido por la oxidación de los NCC durante el procesamiento de las películas, alcanzando un grado similar de oxidación al final del envejecimiento térmico. Los materiales PEBD/NCC/pro-oxidante envejecidos presentaron una oxidación ligeramente mayor al final de la exposición térmica, el efecto de cada componente se vio interferido por la presencia simultánea de ambos. Con la modificación superficial de los NCC, se redujo la oxidación y la producción de ácidos carboxílicos, las cadenas hidrocarbonadas sobre la superficie de los NCC inhiben la descomposición de los hidroperóxidos.

Con la oxidación, se detectó una caída en la deformación a la ruptura después de 75 días de envejecimiento térmico. Esta disminución fue similar con o sin pro-oxidante mientras que en presencia de los NCC y NCC/pro-oxidante se encontró una disminución de 5 %. Esta reducción se mantuvo con la modificación, además de las propiedades mecánicas se observaron variaciones en la cristalinidad y en el tamaño de cristales además la formación de una fracción de tamaños de cristales más pequeños.

La variación en la cristalinidad de las películas envejecidas puede atribuirse a los efectos del recocido que experimentan durante todo el tiempo del envejecimiento, la incorporación de los grupos polares debido a la oxidación y la escisión de las cadenas poliméricas oxidadas induciendo cambios en la estructura cristalina de las películas, originando una cristalización secundaria como se detectó por DSC.

El comportamiento en la cristalinidad se caracterizó por tres etapas. En la primera etapa, se detectó un incremento en la cristalinidad inducida principalmente al efecto de recocido en donde se produce un reacomodo de las cadenas poliméricas “congeladas” es decir, las cadenas poliméricas que no completaron su proceso de cristalización (cristales imperfectos) en la etapa de enfriamiento durante el procesamiento de las películas, durante el recocido se lleva a cabo la coalescencia entre los cristales imperfectos produciendo lamelas secundarias, un efecto adicional se produce debido a la interacción intermolecular de los grupos polares formados en las zonas amorfas debido a la oxidación. En la segunda etapa, la escisión inicial de las cadenas poliméricas oxidadas en la zona amorfa permite un reacomodo de las cadenas macromoleculares generando una estabilización en el orden cristalino. En la tercera etapa, la escisión de las cadenas es mayor, por lo tanto, la concentración de cadenas cortas también es mayor estas cadenas producen una cristalización secundaria ocasionando de nuevo un incremento en la cristalinidad.

En el caso de las películas de PEBD/pro-oxidante, PEBD/NCC el incremento en la cristalinidad fue mayor, en una proporción 2:1 con respecto a las películas de PEBD puro. Debido a esto la cristalización secundaria detectada en los primeros 15-30 días de exposición se puede atribuir además del efecto del recocido a una mayor interacción intermolecular de los grupos polares. En este intervalo de tiempo ocurre una mayor oxidación de las cadenas poliméricas (hidroperóxidos, carbonilos y alcoholes) como se detectó en los resultados de FT-IR, mientras que en tiempos prolongados esta se atribuye además del recocido a la escisión de las cadenas oxidadas como sugiere el decaimiento en la deformación a la ruptura, donde las cadenas de menor tamaño se empaquetan formando lamelas secundarias (cristalización secundaria) y actúan como agentes de nucleación [84].

En presencia de los NCC prístinos el efecto de la oxidación en la cristalinidad se vio enmascarada por el efecto de nucleación de las nanopartículas, el cual fue reducido ligeramente con la modificación superficial de los NCC. En presencia simultánea de los NCC y el pro-oxidante se observó un efecto antagónico.

3.4 Degradación mediante composteo de las películas termo-oxidadas

Las películas envejecidas fueron degradadas mediante composteo durante seis meses y los cambios en la estructura química del material fueron monitoreados por FT-IR y DRX mientras que el biodeterioro de las películas fue analizado por SEM.

Los cambios a nivel macroscópicos se pueden ver en las fotografías del anexo V en donde se puede notar que todas las películas con excepción del PEBD se muestran con fisuras, debido a la manipulación de las mismas de tal manera que algunas se fragmentaron.

3.4.1 Efecto de la incorporación de un pro-oxidante organometálico

En la Figura 3.27 se presentan los espectros de FT-IR de las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante en función del tiempo de composteo. Los espectros etiquetados como día cero corresponden a las muestras previamente termo-oxidadas durante 75 días. Los cambios más significativos debido a la degradación durante el composteo de las muestras se presentaron en la región de los hidroxilos y carbonilos.

En general se pueden observar que los espectros de ambos materiales compostados durante 30 días presentan un incremento en la banda característica de la región carbonílica ($1600-1800\text{ cm}^{-1}$). Con el tiempo de composteo se puede notar que los espectros de la muestra PEBD/pro-oxidante compostadas durante 60 y 90 días presentan una similitud con un incremento en la intensidad de la banda en la región entre $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la absorción de enlaces O-H. Esto es atribuido a material proteico además aparecen nuevas bandas de absorción centradas en 1577 cm^{-1} y 1544 cm^{-1} correspondientes a grupos aminos y amidas de biomasa y metabolitos generados durante el composteo; también se detectaron bandas de absorción en la región $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a polisacáridos [31], la aparición de estas bandas en las muestras de PEBD se puede notar a los 90 días de composteo con una menor intensidad. La presencia de estas bandas también fueron reportadas en la

biodegradación de películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante previamente termo-oxidadas en presencia de cepas fúngicas [27] y bacterianas [28].

En el espectro de las muestras de PEBD/pro-oxidante incubadas a 120 días se puede notar la desaparición de la banda atribuida a material proteico y un incremento evidente en la banda correspondiente a los grupos éster (1740 cm^{-1}) y la disminución en la intensidad de la banda correspondiente a ácidos carboxílicos (1715 cm^{-1}). Después de 180 días de composteo nuevamente hay una ligera absorción correspondiente a material proteínico, un incremento en la intensidad de la banda correspondiente a ácidos carboxílicos y se puede notar una disminución de la banda en 1740 cm^{-1} . Los cambios en las intensidades en los espectros de PEBD con el tiempo de composteo fueron menores comparadas con las películas de PEBD/pro-oxidante.

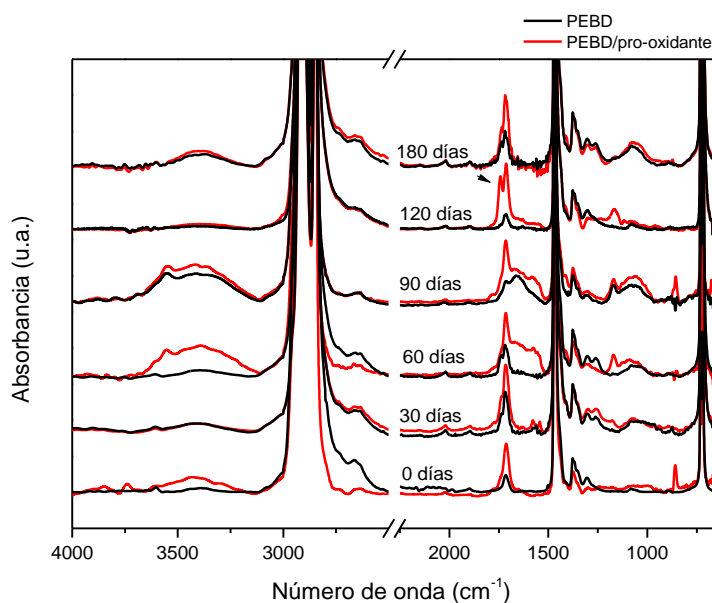


Figura 3.27 Espectros FT-IR de las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante compostadas

La evolución del índice de los ácidos carboxílicos con el tiempo de composteo se puede ver en la Figura 3.28-a, en donde se puede notar que las películas de PEBD/pro-oxidante presentan una disminución de 50 % en la concentración inicial entre los primeros 30 días, manteniéndose constante hasta los 90 días de composteo. Esto se debe a que posiblemente

hay una mayor cantidad de materia orgánica disponible (en la composta) a los microorganismos mientras que las películas no son tan accesibles, la mayor pérdida (90 %) se registra a los 120 días permaneciendo constante en tiempos prolongados de incubación. Esto puede deberse a que el material orgánico disponible en la composta ha escaseado y la única fuente orgánica disponible son las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante. En el caso de las muestras de PEBD el índice se mantiene constante hasta los 60 días de composteo y posteriormente se puede ver una disminución de 26 % a los 90 días y 90 % después de 120 días manteniéndose constante a mayor tiempo de composteo.

En el caso de la evolución del índice éster mostrado en la Figura 3.28-b, las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante presentan un periodo de inducción de 120 y 30 días respectivamente posteriormente, se puede apreciar un incremento de 4 % y 133 % respectivamente.

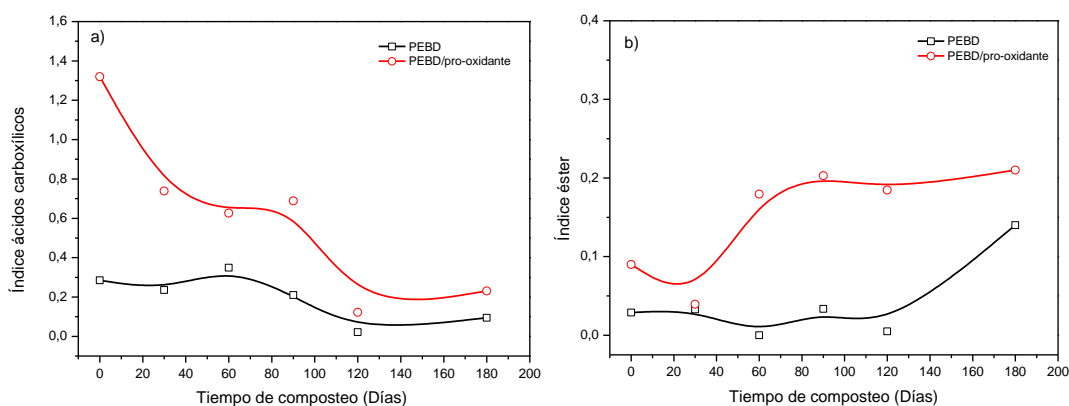


Figura 3.28 Índices de a) ácidos carboxílicos y b) éster en función del tiempo de composteo de las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante

Cristalinidad

El porcentaje de cristalinidad y el tamaño de los cristales estimado de la ecuación de Scherrer de las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante en función del tiempo de composteo se presenta en la Tabla 3.12. En esta tabla se puede ver que las películas de PEBD presentan un incremento gradual en la cristalinidad y en el tamaño de cristales alcanzando incrementos de 15 % y 32 % respectivamente, al final del composteo. Por otro lado, las películas de

PEBD/pro-oxidante muestran un comportamiento diferente, ya que se puede ver un incremento en la cristalinidad a los 120 días y una disminución al final del composteo; paralelo a estos cambios, se observó un comportamiento similar en los tamaños de los cristales. El incremento en la cristalinidad detectado fue de 5 % y una disminución de 8.5 % mientras que en el espesor de la lamela cristalina el incremento fue de 23 % y la disminución de 4 %.

Por otro lado, Volke *et al.* [26] reportaron una disminución en la cristalinidad y un incremento en el tamaño de cristales en tiempos prolongados de incubación (31 meses). Esta disminución fue de 5 y 3 % para PEBD termo-oxidado (80 °C, 15 días) después de la incubación con *Aspergillus niger* y *Penicillium pinophilum* respectivamente, mientras que Weiland *et al.* reportaron un incremento de 14 y 10 % en la cristalinidad de películas de PEBD/pro-oxidante (acetato de cobalto, 0.05 % en peso) incubadas en cepas fúngicas durante 5 semanas y 130 días en unidades de compostaje respectivamente, donde las muestras fueron previamente termo-oxidadas (70 °C). Como se puede ver, el tiempo de biodegradación es un factor que determina los cambios estructurales encontrados en las muestras.

Tabla 3.12 Cristalinidad (Xc, %) y tamaño de cristales de las películas de PEBD compostadas

Tiempo de incubación (Días)	PEBD		PEBD/pro-oxidante	
	Xc	Tamaño de cristales	Xc	Tamaño de cristales
0	48.87	2.36	56.20	2.74
60	52.07	3.14	56.79	2.79
120	55.45	2.95	58.89	3.37
180	56.21	3.11	53.89	3.24

Erosión superficial de los materiales compostados

En la Figura 3.29 se muestra la comparación de las micrografías de SEM de las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante antes y después de 30, 90, 120 y 180 días de composteo. En esta figura se puede ver que las muestras de PEBD muestran una ligera erosión entre los primeros 30 y 90 días de composteo, un mayor deterioro y la presencia de cavidades sobre la superficie con el tiempo de composteo. En presencia del pro-oxidante, se pueden notar

incrustaciones en la superficie de la matriz que van formando cavidades. Estas incrustaciones parecen ser material depositado por acción microbiológica en las zonas previamente oxidadas, donde a mayor tiempo de composteo (120 y 180 días) se observa la presencia de colonias microbiana sobre la superficie de la matriz, como resultado de una mayor afinidad entre el sustrato y los microorganismos, lo que genera una mayor erosión en la superficie (ver anexo VI).

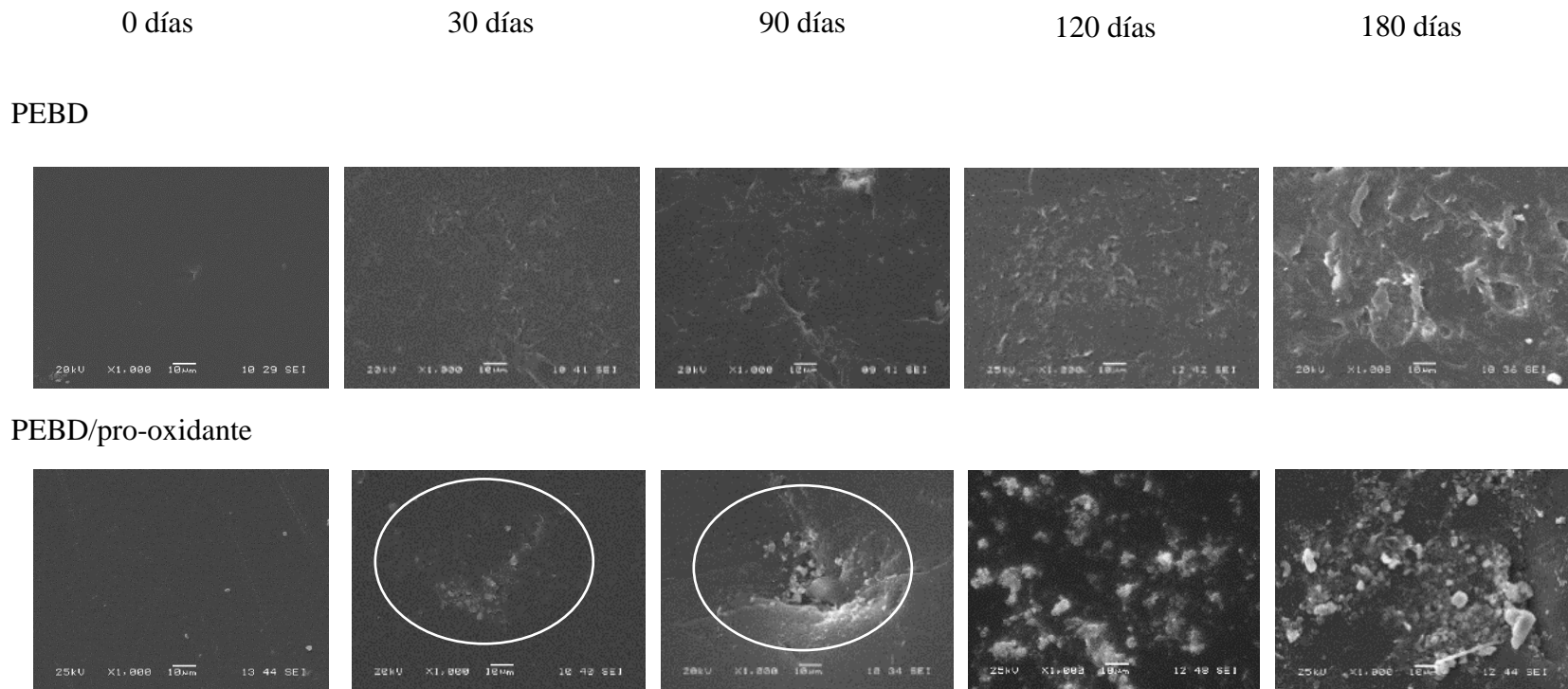


Figura 3.29 Micrográficas de las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante a distintos tiempos de composteo

De los resultados obtenidos de FT-IR se observó que las películas de PEBD y PEBD/pro-oxidante presentaron una oxidación durante el composteo, similar al reportado para este tipo de muestras. Las zonas ricas en ácidos carboxílicos generadas durante la termo-oxidación son el primer medio de contacto para los microorganismos, los cuales durante el tiempo de composteo mostraron un incremento microbial en las muestras de PEBD/pro-oxidante, como se detectó en los análisis de SEM. El decaimiento de 50 % en el índice de ácidos carboxílicos formados durante la oxidación abiótica sugiere el consumo de estos grupos acorde al mecanismo propuesto para la biodegradación del PEBD [9]; sumado a esto, el incremento en el índice éster con el tiempo de composteo sugiere la oxidación (oxidación β) por acción enzimática de compuestos de bajo peso molecular [77]. El incremento en la cristalinidad y el espesor de la lamela cristalina en las muestras tanto de PEBD y PEBD/pro-oxidante se debe a que las zonas oxidadas en la región amorfa son las más accesibles al ataque microbiano [26]. Por otro lado, a mayor tiempo de composteo se observó en las muestras PEBD/pro-oxidante una disminución en la cristalinidad y en el tamaño de cristales, lo que sugiere que las zonas oxidadas en la región cristalina también son atacadas por los microorganismos. Se puede concluir que las películas de PEBD/pro-oxidante son más susceptibles al ataque microbiano atribuido a una mayor oxidación durante el tratamiento termo-oxidativo, con cambios estructurales debido a la degradación en el medio biótico.

3.4.2 Efecto de la incorporación de NCC prístinos o modificados con cloruro de estearoilo

La Figura 3.30 muestra los espectros de FT-IR de las muestras de PEBD y de los materiales compuestos, en distintos tiempos de composteo. En la Figura se puede notar un comportamiento similar en las regiones discutidas en la Figura 3.26 del apartado 3.4.1. Después de 30 días de composteo los materiales compuestos, presentaron un incremento en la intensidad de la banda correspondiente a los grupos carbonilos ($1600-1800\text{ cm}^{-1}$) y una disminución en la banda correspondiente a los grupos hidroperóxidos ($3000-3700\text{ cm}^{-1}$). A los 60 días se puede ver que los espectros de las películas de los materiales compuestos son similares, mientras que a los 90 días se puede notar que, aunque los espectros de las películas de PEBD/NCC y PEBD/NCC-g-C18 son similares, la intensidad en las bandas presentes en la región de $1500-1800\text{ cm}^{-1}$ son mayores en presencia de lo NCC prístinos. Después de 120

días de composteo se nota la desaparición de las bandas correspondientes a material proteínico ($3000-3600\text{ cm}^{-1}$) y polisacáridos ($1000-1200\text{ cm}^{-1}$); a los 180 días de composteo nuevamente se aprecia un incremento en la región carbonílica y una ligera absorción en la región $3000-3600\text{ cm}^{-1}$. En todos los cambios producidos, las intensidades en la región carbonílica son mayores en presencia de los NCC prístinos. Las variaciones en las regiones citadas también fueron observadas en muestras de PEBD/almidón después de enterrar las películas en un vertedero público por 300 días, las muestras fueron previamente termo-oxidadas a diferentes temperaturas ($80, 90$ y $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante 60 días [90].

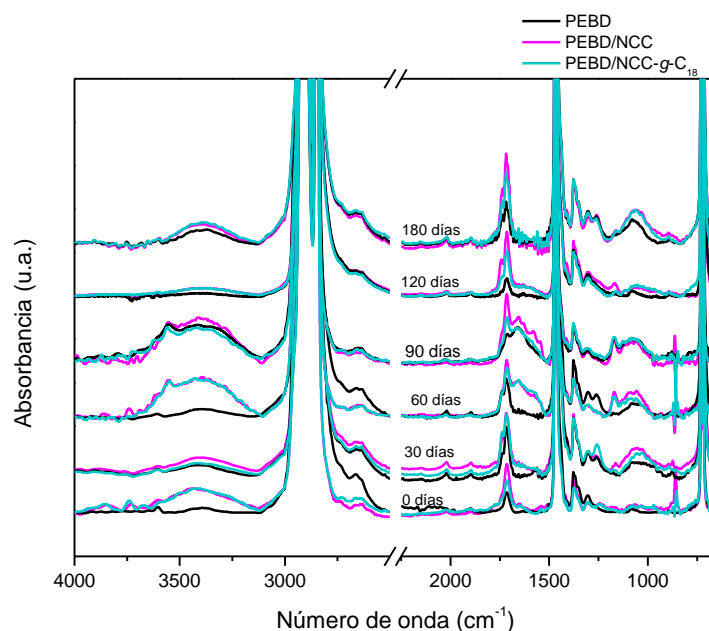


Figura 3.30 Espectros FT-IR de las películas de PEBD y de los materiales compuestos a distintos tiempos de composteo

La banda carbonílica se monitorea en función de los índices de los ácidos carboxílicos y éster como medida de la concentración de estos grupos, con resultados presentados en la Figura 3.31. En la Figura 3.31-a se pueden ver los cambios en el índice de los grupos carboxílicos con el tiempo de composteo, en donde se puede notar que las películas de PEBD/NCC presentaron un decaimiento del 50 % en los primeros 30 días manteniéndose constante hasta los 90 días de composteo, posteriormente se observa un decaimiento de 90 % después de 120 días de incubación y un incremento de 354 % después de 180 días. Las películas de

PEBD/NCC-g-C₁₈ muestran un comportamiento similar a las películas de PEBD, presentando un periodo de inducción de 90 días y después se puede notar un decaimiento de 67 % a mayor tiempo de composteo.

La evolución en el índice éster se presenta en la Figura 3.31-b. Aquí las películas de PEBD/NCC presentan un incremento gradual en el índice éster, alcanzando un incremento del 100 % después de 90 días de composteo, posteriormente, se puede notar un decaimiento (120 días) y nuevamente un incremento de 74 % al final del composteo. En el caso de las películas de PEBD/NCC-g-C₁₈ se puede notar un período de inducción de 90 días y una disminución de 6 % (120 días) y al final del composteo se detectó un incremento de 290 % en el índice éster.

Rouba *et al.* [90] reportaron un incremento gradual en los índices de ácidos carboxílicos y éster en películas de PEBD/almidón, después de 180 días de incubación en un vertedero público, posteriormente estos índices presentaron un decaimiento a mayor tiempo de incubación.

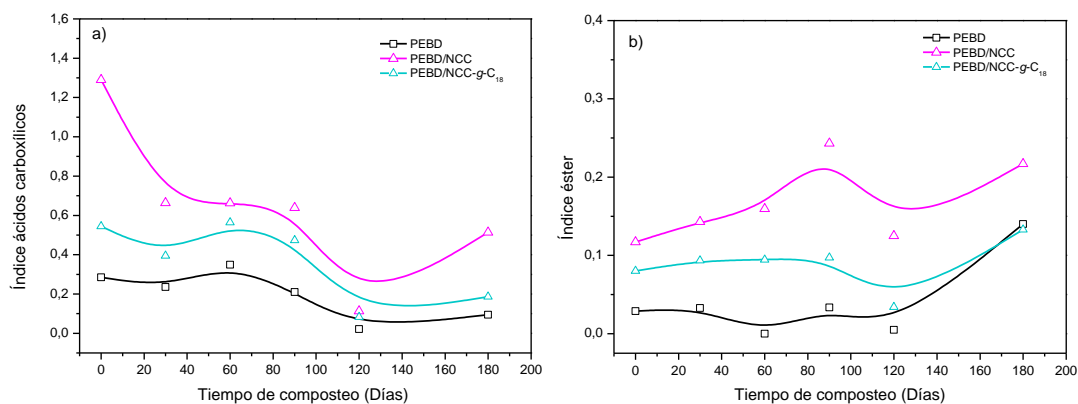


Figura 3.31 Índices a) ácidos carboxílicos y b) éster de los materiales compuestos a distintos tiempos de composteo

Cristalinidad

Los materiales compuestos presentaron variaciones en la cristalinidad y en el tamaño de cristales durante el composteo, los resultados se pueden ver en la Tabla 3.13. Las películas de PEBD/NCC muestran un incremento de 2 % en la cristalinidad después de 60 días y una

disminución de 5 % a mayor tiempo de composteo mientras que en el tamaño de cristales se observó un incremento promedio de 15 % con el tiempo de composteo. Por otra parte, las muestras PEBD/NCC-g-C₁₈ presentan un incremento gradual en el porcentaje de cristalinidad paralelamente se produce un incremento en el tamaño de cristales, ambos incrementos del 15 %, al final del composteo.

Tabla 3.13 Cristalinidad (Xc, %) y tamaño de cristales (Å) durante el compostaje de los materiales compuestos

Tiempo de composteo Días	PEBD		PEBD/NCC		PEBD/NCC-g-C ₁₈	
	Xc	Tamaño de cristales	Xc	Tamaño de cristales	Xc	Tamaño de cristales
0	48.87	2.36	57.40	2.87	51.64	2.84
60	52.07	3.14	58.68	3.37	53.52	3.11
120	55.46	2.95	55.39	3.24	54.42	3.26
180	56.21	3.11	55.97	3.32	55.00	3.26

Erosión superficial

En las micrografías de la Figura 3.32 se presentan las muestras de PEBD/NCC y PEBD/NCC-g-C₁₈ a distintos tiempos de composteo en donde se puede observar que las películas de PEBD/NCC antes del composteo presenta algunas protuberancias atribuidas a los cúmulos de los NCC, estos agregados también fueron observados en las películas de PEBD/NCC-g-C₁₈ con menor presencia posiblemente debido a una mejor distribución en la matriz termoplástica.

En la imagen de las películas de PEBD/NCC después de 30 días de incubación, se puede ver la presencia de colonias microbianas posiblemente el área corresponda a una zona con grupos carboxílicos. Con el tiempo de composteo se puede notar que los cúmulos de NCC y sus alrededores son sitios atractivos, ya que se encontró una mayor erosión en estas zonas durante los 90 y 120 días de composteo. Después de 180 días de composteo se puede ver que parte de la superficie en la matriz ha sido removida pudiendo apreciarse la presencia de esferulitas de PEBD (indicado con flechas), mientras que en los alrededores de éstas se detectó, a una mayor amplificación, la presencia de algunos agregados de NCC (ver anexo VI).

Por otra parte, en las películas de PEBD/NCC-g-C₁₈ compostadas durante 30 días se observó algunos depósitos sobre la superficie, teniendo la apariencia de una película. En el primer paso de la biodegradación, los microorganismos interactúan con el sustrato a través de la secreción de una película compuesta principalmente de lípidos, proteínas, polisacáridos complejos y sustancias húmicas que les permite adherirse al sustrato [91]. Con el tiempo de composteo se puede notar la presencia de colonias microbianas (90, 120 y 180 días) y la erosión en la superficie se pueden ver a una mayor ampliación (ver Anexo VI). Las películas fueron más frágiles con el tiempo de incubación como se puede ver en las micrografías correspondientes a los 120 y 180 días de composteo, con algunas fisuras debido a la manipulación de las muestras.

0 días

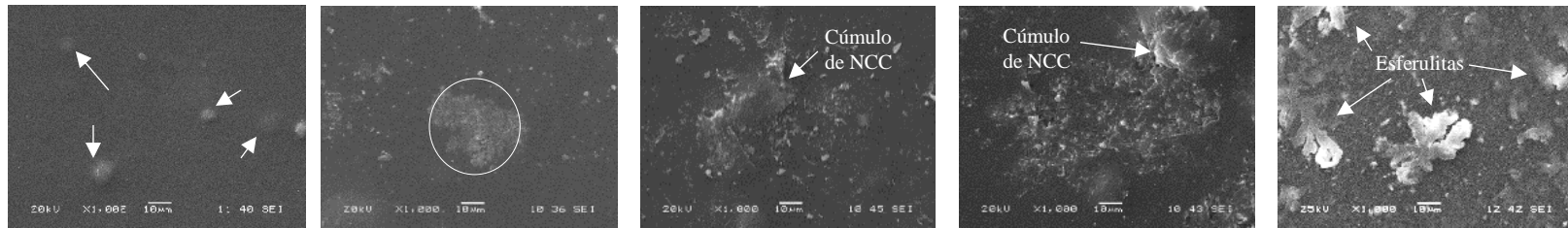
30 días

90 días

120 días

180 días

PEBD/NCC



PEBD/NCC-g-C₁₈



Figura 3.32 Micrografías de los materiales compuestos de PEBD/NCC y PEBD/NCC-g-C₁₈ a distintos tiempos de composteo

Los resultados del estudio del biodeterioro de las películas de PEBD/NCC y PEBD/NCC-g-C₁₈ previamente termo-oxidadas indican que la oxidación durante el tratamiento abiótico fue el factor clave para el biodeterioro de las muestras. Así, se encontró que los índices ácidos carboxílicos y éster disminuyeron 90 %, e incrementaron al final del composteo de las muestras, lo que sugiere que los grupos formados de la oxidación abiótica son consumidos. Además, la oxidación durante el composteo sugiere una oxidación enzimática formándose compuestos de menor peso molecular. Estos resultados son soportados con los estudios de SEM encontrando evidencia en las películas de PEBD/NCC en donde parte de la superficie de la matriz fue removida, lo cual sugiere que se lleva a cabo la oxidación de la matriz por acción enzimática formándose compuestos de menor peso molecular que posiblemente fueron asimilados por los microorganismos o bien removidos con el lavado de las muestras. Durante el composteo se detectaron cambios en la estructura cristalina, las muestras PEBD/NCC-g-C₁₈ presentaron un incremento progresivo en la cristalinidad mientras que las películas de PEBD/NCC mostraron un incremento después de 60 días de composteo y posteriormente una ligera reducción. Estos resultados sugieren que las zonas amorfas son atacadas en ambos materiales; sin embargo, para las muestras PEBD/NCC se puede sugerir que las zonas cristalinas también son susceptibles a la acción microbiana en tiempos avanzados de composteo. El incremento en la cristalinidad también puede atribuirse a la oxidación enzimática debido a que durante este proceso se lleva a cabo la formación de ácidos carboxílicos y éster, y la escisión de las cadenas poliméricas, donde los compuestos de bajo peso molecular formados y las interacciones intermoleculares de los compuestos polares pudieran generar el incremento en la cristalinidad.

Se puede concluir que las muestras de PEBD/NCC son más bio-deterioradas que las películas de PEBD/NCC-g-C₁₈. Esto se atribuye a que las películas de PEBD/NCC fueron más oxidadas durante la termo-oxidación, además la modificación disminuye la hidrofiliidad de las nanopartículas, como se demostró en los resultados de ángulos de contacto, debido a que se sustituye parcialmente grupos OH por la cadena hidrocarbonada del grupo acilo. Esto inhibe la interacción microorganismos-sustrato.

3.4.3 Efecto de la incorporación de NCC prístinos o modificados y un aditivo pro-oxidante

La Figura 3.33 muestra los espectros de FT-IR de las películas de PEBD y de los materiales compuestos antes y después del composteo. En esta figura se puede notar cambios en las regiones citadas en las secciones anteriores. Los espectros de los tres materiales son similares; sin embargo, se puede notar diferencias en la intensidad de absorción. Los compuestos de PEBD/NCC/pro-oxidante y PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante presentan una mayor intensidad con respecto a las películas de PEBD, y la diferencia entre ambos materiales compuestos se puede ver en la región carbonílica (1600-1800 cm⁻¹) con el tiempo de composteo.

Para cuantificar los cambios en la región carbonílica se estimó los índices de los ácidos carboxílicos y éster, su evolución con el tiempo de composteo se presenta en la Figura 3.34. Se puede ver que las películas de PEBD/NCC/pro-oxidante presentaron una disminución del 50 % en el índice de ácidos carboxílicos durante los primeros 30 días de composteo (Figura 3.34-a) manteniéndose constante durante los 90 días de incubación, posteriormente se alcanza una disminución del 90 % a los 120 días de composteo y un incremento de 158 % al final del composteo. Por otro parte, las películas de PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante presentaron una disminución de 45 % a los 30 días de incubación manteniéndose constante hasta los 90 días de composteo y posteriormente una reducción del 85 % a los 120 días y a mayor tiempo de composteo se puede notar un incremento de 250 %.

La evolución del índice éster (Figura 3.34-b) indica que las películas de PEBD/NCC/pro-oxidante presentaron una disminución de este índice después de 30 días de composteo y un incremento gradual que permanece constante hasta los 90 días de incubación alcanzando un incremento de 145 %. Posteriormente, se puede apreciar una disminución de 66 % a los 120 días y nuevamente un incremento (75 %). Por otra parte, las películas de PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante PEBD mostraron un incremento a los 60 días de exposición y posteriormente un incremento gradual a mayor tiempo de exposición alcanzando 800 % de incremento con respecto a su valor original.

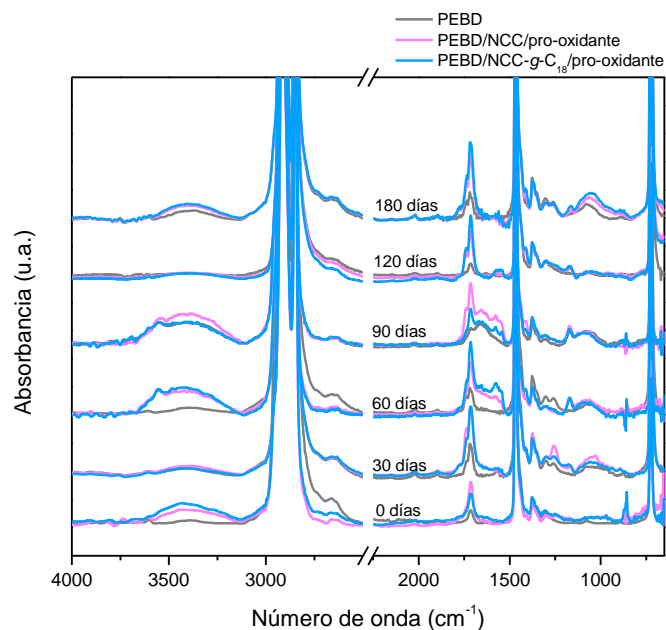


Figura 3.33 Espectros FT-IR de las películas de PEBD y de los materiales compuestos en presencia de un pro-oxidante a distintos tiempos de composteo

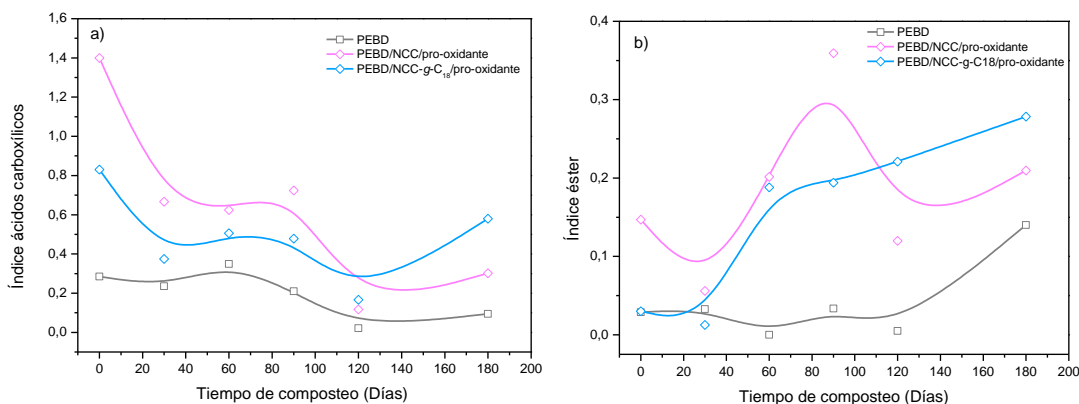


Figura 3.34 Índices: a) ácidos carboxílicos y b) éster de los materiales compuestos en presencia de un pro-oxidante

Cristalinidad

Las películas de PEBD/NCC/pro-oxidante y PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante presentaron una variación en la cristalinidad durante el composteo (Tabla 3.14). Las muestras PEBD/NCC/pro-oxidante presentan un incremento de 23 % en la cristalinidad durante los

primeros 60 días de composteo y en tiempos prolongados se puede notar una ligera disminución del 5 % mientras que el tamaño de cristales incremento 2 % al final del composteo. Las muestras PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante presentan un incremento de 9 % después de 120 días de incubación y una disminución de 4 % al final del composteo mientras que el espesor de la lamela cristalina incrementó 15 % después del composteo. Al respecto, se ha reportado un incremento en la cristalinidad (7 %) en películas de PEBD formulado con un *masterbatch* de almidón-pro-oxidante después de ser inoculadas con *Artobacter parafineus* durante 3.5 años; las muestras fueron previamente termo-oxidadas a 100 °C durante 6 días, este incremento sólo fue detectado en contenidos altos del *masterbatch* (20 %), además se observó en un estudio posterior una disminución en la cristalinidad de las mismas formulaciones en tiempos menores de incubación (10 meses) [92].

Tabla 3.14 Cristalinidad (Xc, %) y tamaño de cristales (Å) en función del tiempo de envejecimiento de las películas de PEBD y de los materiales compuestos en presencia de un pro-oxidante

Tiempo de composteo Días	PEBD		PEBD/NCC/pro-oxidante		PEBD/NCC-g-C ₁₈ /pro-oxidante	
	Xc	Tamaño de cristales	Xc	Tamaño de cristales	Xc	Tamaño de cristales
0	48.87	2.36	53.53	2.78	56.87	3.02
60	52.07	3.14	65.74	3.03	57.12	3.24
120	55.46	2.95	61.60	3.12	62.18	3.24
180	56.21	3.11	62.31	3.38	59.60	3.47

Erosión superficial

En la Figura 3.35 se presentan las micrografías de las muestras después de distintos tiempos de composteo. Las películas PEBD/NCC/pro-oxidante presentan pequeñas formaciones de colonias microbianas durante los primeros 30 días de compostaje. Cuando el material depositado es removido de la superficie se puede ver la erosión superficial ocasionada por la actividad microbiana (90 días). A mayor tiempo de incubación se puede notar fisuras en las películas e incrustaciones de material orgánico en las fisuras de la superficie (120 días) y un crecimiento microbiano que cubre la superficie de la muestra (180 días) sugiriendo un mayor

deterioro. Un comportamiento similar se puede observar para las películas de PEBD/NCC-*g*-C₁₈/pro-oxidante.

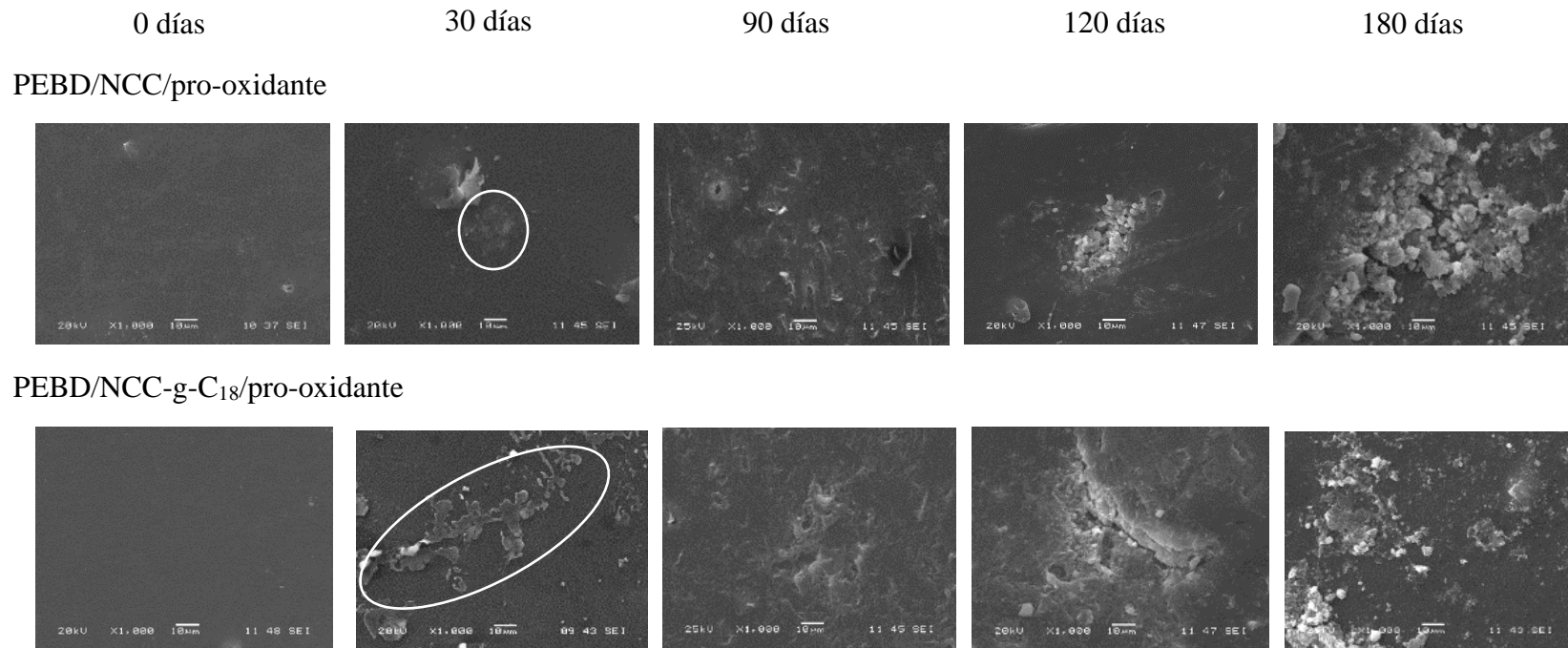


Figura 3.35 Micrografías de las películas de los materiales compuestos en presencia de un pro-oxidante antes y después del composteo

La degradación durante el compostaje de los materiales compuestos basados de PEBD y NCC (prístinos o modificados) en presencia de un pro-oxidante envejecidos previamente, fue seguida a través de la evolución de índices de ácidos carboxílicos y éster. Los cambios presentados en los índices carboxílicos en las películas de PEBD/NCC/pro-oxidante y PEBD/NCC-*g*-C₁₈/pro-oxidante sugieren que los grupos carboxílicos formados después del envejecimiento térmico son consumidos en los primeros 30 a 120 días de composteo. Ambas muestras fueron susceptibles a la oxidación microbiana a mayor tiempo de composteo (>120 días) esto es soportado con los resultados de SEM encontrando una mayor presencia de colonias microbianas produciendo una mayor erosión en la superficie de las películas. Además, la disminución encontrada en los índices éster después de 120 días de composteo en las muestras PEBD/NCC/pro-oxidante sugieren el consumo de estos grupos, mientras que en las películas conteniendo los NCC modificados, aunque hay una generación de estos grupos posiblemente no hay una escisión de las cadenas poliméricas de tal manera que aún no alcanzan un tamaño molecular reducido que permita la permeación a través de la membrana plásmica de los microorganismos. Los cambios detectados en la cristalinidad sugieren un deterioro en las zonas amorfas como cristalinas generando cambios en el espesor de la lamela cristalina.

4. DISCUSIÓN GENERAL

Durante el envejecimiento termo-oxidativo de las películas se encontró que los materiales de PEBD/NCC, PEBD/pro-oxidante y PEBD/NCC/pro-oxidante alcanzaron grados similares de oxidación. Estos resultados indican que los NCC tienen un efecto similar al pro-oxidante durante el envejecimiento termo-oxidativo, inducido por la oxidación de los NCC durante el procesamiento. Además, los resultados sugieren que en presencia simultánea de los NCC y el pro-oxidante se produce un efecto antagónico, este efecto puede atribuirse a la incompatibilidad química entre estos componentes. Con la modificación de los NCC, la oxidación se restringió; sin embargo, en presencia del pro-oxidante se pudo promover la oxidación, aunque los niveles alcanzados en la producción de ácidos carboxílicos fueron menores que su respectiva formulación (PEBD/NCC/pro-oxidante).

La oxidación redujo las propiedades mecánicas sugiriendo la escisión de las cadenas poliméricas y generando cambios estructurales, como se observó con el incremento en la cristalinidad, la disminución en el espesor de la lamela cristalina y cambios en la distribución de los tamaños de cristales debido a los compuestos de bajo peso molecular y los grupos polares formados.

Las películas de PEBD/pro-oxidante, PEBD/NCC y PEBD/NCC/pro-oxidante termo-oxidadas presentaron valores similares en los índices de ácidos carboxílicos, los cuales disminuyeron durante el composteo. Además, se observó la generación de grupos éster en el medio biótico. La disminución en el índice de ácidos carboxílicos se ha atribuido a que estas especies son consumidas por los microorganismos, los ácidos carboxílicos experimentan una oxidación β en donde por reacción con la coenzima A se remueven dos átomos de carbono de la molécula del ácido carboxílico. Este es un proceso cíclico y los subproductos generados (cadenas más pequeñas) entran al ciclo del ácido cítrico que pasan por una serie de reacciones bioquímicas para ser convertidos a CO_2 y agua [9]. Por otra parte, los grupos éster son producidos durante la oxidación β de alcanos de menor peso molecular [33].

De los resultados obtenidos se encontró que el pro-oxidante sólo interviene en el tratamiento termo-oxidativo. Las películas conteniendo NCC presentaron nuevamente un incremento en el índice de ácidos carboxílicos a mayor tiempo de composteo y una disminución de los grupos éster ya que estos grupos también son susceptibles al ataque microbiano [12, 77]. Estos resultados sugieren una oxidación enzimática en el medio biótico, los cuales son soportados con lo encontrado en las micrografías de SEM, en donde se observó que las películas de PEBD/NCC mostraron evidencia de un mayor deterioro de la matriz plástica lo cual puede explicarse a que una vez consumidos los grupos carboxílicos generados durante el tratamiento abiótico los grupos OH en la superficie de los NCC imparte una mayor hidrofiliidad en la matriz. Este efecto permite una mayor afinidad entre sustrato-microorganismos generando una mayor adherencia y por lo tanto el crecimiento de colonias microbianas que siguen oxidando la matriz polimérica. La adherencia de los microorganismos sobre la superficie de los plásticos seguido de la colonización es el mayor mecanismo involucrado en la degradación microbiana de los plásticos [93]. Además, se

encontró evidencia de los cambios estructurales en los materiales con los estudios de DRX, debido a la acción microbiana, encontrando variaciones en la cristalinidad. El incremento en la cristalinidad está asociado al consumo de las cadenas oxidadas en las regiones amorfas y la disminución se atribuye al ataque de los microorganismos de las cadenas oxidadas en las regiones cristalinas [56, 92].

Por otra parte, las películas de PEBD/NCC/pro-oxidante tuvieron un grado similar de oxidación comparado con las películas de PEBD/NCC, durante el tratamiento abiótico, no se encontró evidencia en los resultados SEM de que las películas hayan presentado un mayor bio-deterioro, aunque sí se pudo notar el crecimiento de colonias microbianas y la erosión superficial con el tiempo de composteo.

Con la modificación de los NCC se retardó el bio-deterioro atribuido al carácter no polar que le imparten las largas cadenas hidrocarbonadas injertadas sobre la superficie de los NCC, excepto en presencia simultánea del pro-oxidante posiblemente porque las películas de PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante fueron más oxidadas durante el tratamiento abiótico que las películas de PEBD/NCC-g-C₁₈.

5. CONCLUSIONES

Se estudió el efecto de la incorporación de NCC y un aditivo pro-oxidante sobre la termo-oxidación y la degradación mediante composteo de películas de PEBD obtenidas por extrusión soplo.

Se llevó a cabo la modificación superficial de los NCC, sin cambios significativos en las propiedades fisicoquímicas como lo indican los resultados de FT-IR y DRX debido posiblemente a un grado mínimo de injerto; sin embargo, la modificación realizada fue suficiente para dispersar parcialmente los NCC en la matriz polimérica, mejorando la elongación a la ruptura de los materiales compuestos PEBD/NCC-g-C₁₈ y PEBD/ NCC-g-C₁₈/pro-oxidante comparado con sus respectivas formulaciones incorporando NCC prístinos.

Se encontró que el efecto de la modificación de los NCC, durante el tratamiento termo-oxidativo, fue inhibir la oxidación de la matriz polimérica, mientras que la presencia de los NCC prístinos tuvieron un efecto similar al aditivo pro-oxidante, es decir generaron niveles similares de oxidación. El efecto de la incorporación de los NCC fue catalizar la descomposición de los hidroperóxidos y promover la formación de ácidos carboxílicos como subproductos de la oxidación. Se encontró que en presencia de ambos aditivos la oxidación de la matriz polimérica fue ligeramente mayor.

En estados avanzados de la degradación termo-oxidativa se observó una reducción en la deformación a la ruptura, la disminución en el tamaño de cristales y el incremento en la cristalinidad de las películas lo cual sugiere la escisión de las cadenas poliméricas.

Por otra parte, se encontró que los materiales con los niveles más altos de ácidos carboxílicos, generados durante la termo-oxidación, tuvieron un mayor deterioro durante la degradación en compostaje. El efecto de la presencia del pro-oxidante solo interviene en la termo-oxidación, los grupos formados durante el envejecimiento térmico parecen promover la interacción sustrato-microorganismos mientras que la presencia de los NCC, además de promover la interacción sustrato-microorganismos, favorece la oxidación en el medio biótico como sugieren los resultados de FT-IR y SEM. Las muestras PEBD/NCC fueron los materiales más bio-deteriorados seguido de la formulación PEBD/NCC/pro-oxidante, PEBD/pro-oxidante, y por último los materiales con los NCC modificados.

Los resultados obtenidos sugieren que los NCC son una alternativa atractiva para reemplazar el uso de aditivos pro-oxidantes comúnmente utilizados y son amigables al ambiente debido a que son libres de metales.

Perspectivas

- Realizar el estudio termo-oxidativo en condiciones más severas de temperatura para promover una mayor oxidación de los materiales y reducir los tiempos de estudio.
- Complementar los estudios de biodegradación para cuantificar la biodegradación última mediante el monitoreo de la mineralización de las muestras.
- Llevar a cabo los estudios de ecotoxicidad para determinar si la presencia de los aditivos utilizados afecta o no la calidad de la composta generada.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. Nowak; J. Pajak; M. Drozd-Bratkowicz and G. Rymarz, Microorganisms participating in the biodegradation of modified polyethylene films in different soils under laboratory conditions, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 65, 757–767, 2011.
- [2] A. Sivan, New perspectives in plastic biodegradation, *Curr. Opin. Biotechnol.* 22, 422–426, 2011.
- [3] A. J. Sipinen and D. Rutherford, A study of the oxidative degradation of polyolefins, *J. Env. Polym. Degrad.* 1, 193–202, 1993.
- [4] W. Sung and Z. L. Nikolov, Accelerated Degradation Studies of Starch-Filled Polyethylene Films, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 2332–2339, 1992.
- [5] Z. N. K. Johnson and A. Pometto III, Degradation of degradable Starch polyethylene plastics in a compost environment, *Appl and Env. Microbiol.* 59, 1155–1161, 1993.
- [6] T. Muthukumar; A. Aravinthan and D. Mukesh, Effect of environment on the degradation of starch and pro-oxidant blended polyolefins, *Polym. Degrad. Stab.* 95, 1998-1993, 2010.
- [7] B. Erlandsson; S. Karlsson and A. C. Albertsson, The mode of action of corn starch and a pro-oxidant system in LDPE: influence of thermo-oxidation and UV-irradiation on the molecular weight changes, *Polym. Degrad. Stab.* 55, 237–245, 1997.
- [8] N. Sharma; L. P. Chang; Y. L. Chu; H. Ismail; U. S. Ishiaku and Z. A. Mohd Ishak, Study on the effect of pro-oxidant on the thermo-oxidative degradation behaviour of sago starch filled polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 71, 381–393, 2001.
- [9] A. C. Albertsson, S. Ove Andersson, and S. Karlsson, The Mechanism of Biodegradation of Polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 18, 73–87, 1987.
- [10] D. Hadad; S. Geresh and A. Sivan, Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis*, *J. Appl. Microbiol.* 98, 1093–1100, 2005.
- [11] A. C. Albertsson, Degradable polymers, *J. Macrom. Sci.* 30, 9–10, 1993.
- [12] M. Hakkarainen; A. C. Albertsson and Hristine, Environmental Degradation of Polyethylene, *Adv. Polym. Sci.* 169, 177–199, 2004.
- [13] P. K. Roy; M. Hakkarainen; I. K. Varma and A. C. Albertsson, Degradable polyethylene: Fantasy or reality, *Environ. Sci. Technol.* 45, 4217–4227, 2011.
- [14] M. Weiland; A. Daro and C. David, Biodegradation of thermally oxidized polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 48, 275–289, 1995.
- [15] H. Kaczmarek and D. Ołdak, The effect of UV-irradiation on composting of polyethylene modified by cellulose, *Polym. Degrad. Stab.* 91, 2282-2291, 2006.
- [16] D. Ołdak; H. Kaczmarek; T. Buffeteau and C. Sourisseau, Photo- and bio-degradation

- processes in polyethylene, cellulose and their blends studied by ATR-FTIR and raman spectroscopies, *J. Mater. Sci.* 40, 4189–4198, 2005.
- [17] K. Ben Azouz; E. C. Ramires; W. Van Den Fonteyne; N. El Kissi and A. Dufresne, Simple method for the melt extrusion of a cellulose nanocrystal reinforced hydrophobic polymer, *ACS Macro Lett.* 1, 236–240, 2012.
- [18] A. Junior de Menezes; G. Siqueira; A. A. S. Curvelo and A. Dufresne, Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites, *Polymer* 50, 4552–4563, 2009.
- [19] M. M. Reddy; R. K. Gupta; R. K. Gupta; S. N. Bhattacharya and R. Parthasarathy, Abiotic oxidation studies of oxo-biodegradable polyethylene, *J. Polym. Environ.* 16, 27–34, 2008.
- [20] J. M. Restrepo-Flórez; A. Bassi and M. R. Thompson, Microbial degradation and deterioration of polyethylene - A review, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 88, 83–90, 2014.
- [21] G. Scott, *Polymers and the environment*, Royal Society of Chemistry, Cambridge 1999; 1-132.
- [22] N. Lucas; C. Bienaime; C. Belloy; M. Queneudec; F. Silvestre and J. E. Nava-Saucedo, Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review, *Chemosphere*, 73, 429-442, 2008.
- [23] A. Ammala; S. Bateman; K. Dean; E. Petinakis; P. Sangwan; S. Wong; Q. Yuan; L. Yu; C. Patrick and K.H. Leong, An overview of degradable and biodegradable polyolefins, *Progress in polym. Sci.* 36, 1015-1049, 2011.
- [24] A. J. Peacock, Properties of Polyethylene, in *Handbook of Polyethylene: Structure, Properties and Applications*, New York, Basel: Marcel Decker Inc, 2000; 123-240.
- [25] A. Manzur; F. Cuamatzi and E. Favela, Effect of the growth of *Phanerochaete chrysosporium* in a blend of low density polyethylene and sugar cane bagasse, *J. Appl. Polym. Sci.* 66, 105–111, 1997.
- [26] T. Volke-Sepúlveda; G. Saucedo-Castaeda; M. Gutiérrez-Rojas; A. Manzur and E. Favela-Torres, Thermally treated low density polyethylene biodegradation by *Penicillium pinophilum* and *Aspergillus niger*, *J. Appl. Polym. Sci.* 83, 305-314, 2002.
- [27] S. Bonhomme; A. Cuer; A. M. Delort; J. Lemaire; M. Sancelme and G. Scott, Environmental biodegradation of polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 81, 441-452, 2003.
- [28] M. Koutny; M. Sancelme; C. Dabin; N. Pichon; A. M. Delort and J. Lemaire, Acquired biodegradability of polyethylenes containing pro-oxidant additives, *Polym. Degrad. Stab.* 91, 1495-1503, 2006.
- [29] J. Nazar, Biofilms bacterianos, *Rev. Otorrinolaringol. Cir. Cabeza Cuello*, 67, 61–72,

2009.

- [30] L. M. Meneses ML, Biofilms Bacterianos, *Analecta Vet.* 31, 44–49, 2011.
- [31] J. Schmitt and H.-C. Flemming, FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis, *Int. Biodeterior. Biodegradation* 41, 1–11, 1998.
- [32] P. Rösch; M. Schmitt; W. Kiefer and J. Popp, The identification of microorganisms by micro-Raman spectroscopy, *J. Mol. Struct.* 661–662, 363–369, 2003.
- [33] A. Albertsson, S. O. Andersson, and S. Karlsson, The Mechanism of Biodegradation of Polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 18, 73–87, 1987.
- [34] E. Lam; K. B. Male; J. H. Chong; A. C. W. Leung, and J. H. T. Luong, Applications of functionalized and nanoparticle-modified nanocrystalline cellulose, *Trends Biotechnol.* 30, 283–290, 2012.
- [35] R. J. Moon; A. Martini; J. Nairn; J. Simonsen and J. Youngblood, Cellulose nanomaterials review structure properties and nanocomposites, *Chem. Soc. Rev.* 40, 3941-3994, 2011.
- [36] A. N. Frone; D. M. Panaitescu and D. Donescu, Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano-fibers, *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.* 73, 133-152, 2011.
- [37] M. A. Hubbe; O. J. Rojas; L. A. Lucia and M. Sain, Cellulosic Nanocomposites: a Review, *BioResources*, 3, 929–980, 2008.
- [38] B. Wang, Dispersion of Cellulose Nanofibers in Biopolymer Based Dispersion of Cellulose Nanofibers in Biopolymer Based Nanocomposites, PhD Thesis, Faculty of Forestry, University of Toronto, 2008.
- [39] A. Dufresne, Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals, *Molecules*, 15, 4111–4128, 2010.
- [40] Y. Habibi, Key advances in the chemical modification of nanocelluloses, *Chem. Soc. Rev.* 43, 1519–1542, 2014.
- [41] C. S. R. Freire; A. J. D. Silvestre; C. P. Neto; M. N. Belgacem and A. Gandini, Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: Effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 100, 1093–1102, 2006.
- [42] C. Goussé; H. Chanzy; G. Excoffier; L. Soubeyrand and E. Fleury, Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents, *Polymer* 43, 2645–2651, 2002.
- [43] H. Yuan; Y. Nishiyama; M. Wada and S. Kuga, Surface acylation of cellulose whiskers by drying aqueous emulsion, *Biomacromolecules* 7, 696–700, 2006.
- [44] B. Wang and M. Sain, The effect of chemically coated nanofiber reinforcement on

- biopolymer based nanocomposites, *BioResources*, 2, 371–388, 2007.
- [45] K. Y. Lee; F. Quero; J. J. Blaker; C. A. S. Hill; S. J. Eichhorn and A. Bismarck, Surface only modification of bacterial cellulose nanofibres with organic acids, *Cellulose*, 18, 595–605, 2011.
- [46] J. Soulestin, Polyolefins-Biofibre composites: a new way for an industrial production, *Engineering*, 47, 467–476, 2007.
- [47] P. Jandura; B. V. Kokta and B. Riedl, Cellulose Fibers/Polyethylene Hybrid Composites: Effect of Long Chain Organic Acid Cellulose Esters and Organic Peroxide on Rheology and Tensile Properties, *J. Reinf. Plast. Compos.* 20, 697–717, 2001.
- [48] D. Pasquini; E. de M. Teixeira; A. A. da S. Curvelo; M. N. Belgacem and A. Dufresne, Surface esterification of cellulose fibres: Processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites, *Compos. Sci. Technol.* 68, 193–201, 2008.
- [49] N. Lin and A. Dufresne, Physical and/or chemical compatibilization of extruded cellulose nanocrystal reinforced polystyrene nanocomposites, *Macromolecules*, 46, 5570–5583, 2013.
- [50] O. Y. M. King S. U. Othman, Chapter 4: Processing of Plastics, *Polym. Process.*, pp. 245–342, 2001.
- [51] Polietileno de baja densidad, PX 20020-X, especificación del producto, <http://www.solquim.com>.
- [52] L. Burman and A. C. Albertsson, Chromatographic fingerprinting - A tool for classification and for predicting the degradation state of degradable polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 89, 50–63, 2005.
- [53] Cellulose Nanocrystals Product Specification, <http://www.umaine.edu/pdc/files2016/03/Specs-NCCpdf>.
- [54] M. F. Rabell; A. Vázquez; R. M. Espinosa; M. Beltrán; M. Osada and J. González , Estudio de la factibilidad de biodegradación de plásticos mediante composteo, Memorias 4° Simposium Iberoamericano de Ingenieria de reiduos, 4° Encuentro Nacional de Expertos en Residuos sólidos, 519–523, ISBN 978-607-607-015-4, 2011.
- [55] S. Park; J. O. Baker; M. E. Himmel; P. A. Parilla and D. K. Johnson, Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance, *Biotechnology for Biofuels*, 3, 1–10, 2010.
- [56] A. C. Albertsson; C. Barenstedt; S. Karlsson and T. Lindberg, Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene, *Polymer*, 36, 3075–3083, 1995.
- [57] M. Hamouya, A. Mahir, M. Chafik, and E. L. Idrissi, Natural Ageing of Stabilized and

Unstabilized LDPE Films Used As Greenhouses Covering Materials: ATR- FTIR and SEM Analysis, *International Journal of Research in Engenering and Technology*, 3, 12–19, 2014.

- [58] B. Erlandsson; S. Karlsson and A. Albertsson, The mode of action of corn starch and a pro- oxidant system in LDPE : Influence of thermo- oxidation and UV-irradiation on the molecular weight changes, *Polym. Dedrad. Stab.* 55, 237-243, 1997.
- [59] G. and Wyeth, Identification of cellulosic fibres by FTIR Spectroscopy Differentiation of flax and hemp by polarized ATR FTIR, *Studies in Conservation* 51, 205–211, 2006.
- [60] P. Lu and Y. Lo Hsieh, Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network, *Carbohydr. Polym.* 82, 329–336, 2010.
- [61] J. I. Morán; V. A. Alvarez; V. P. Cyras, and A. Vázquez, Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers, *Cellulose*, 15, 149-159, 2008.
- [62] A. Alemdar and M. Sain, Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls, *Bioresour. Technol.* 99, 1664–1671, 2008.
- [63] P. Stenstad; M. Andresen; B. S. Tanem and P. Stenius, Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose, *Cellulose*, 15, 35–45, 2008.
- [64] S. Kalia; B. Kaith and I. Kaur and, *Cellulose fibers: Bio and nano-polymer composites*, Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 2011,1-737.
- [65] F. Hejda, P. Solar, and J. Kousal, Surface Free Energy Determination by Contact Angle Measurements – A Comparison of Various Approaches, *WDS'10 Proceedings of contributed papers*, 3, 25–30, 2010.
- [66] D. Pasquini; M. Belgacem; A. Gandini and A. Curvelo, Surface esterification of cellulose fibers : Characterization by DRIFT and contact angle measurements, *Journal of colloid and interface Sci.* 295, 79-83, 2006.
- [67] F. Dourado; F. Gama; E. Chibowski and M. Mota, Characterization of Cellulose Surface Energy, *J. Adhesion Sci. Technol.* 12, 1081-1090, 1998.
- [68] Y. Habibi; L.A. Lucia and O. J. Rojas, Cellulose Nanocrystals: Chemistry Self-assembly, and applications, *Chem Rev.* 110, 3479-3500, 2010.
- [69] E. N. J. Ford; S. K. Mendon; S. F. Thames and J. Rawlins, Ph, X-ray Diffraction of Cotton Treated with Neutralized Vegetable Oil-based Macromolecular Crosslinkers, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 5, 10–20, 2010.
- [70] J. Sapkota; J. C. Natterodt; A. Shirole; E. J. Foster and C. Weder, Fabrication and Properties of Polyethylene/Cellulose Nanocrystal Composites, *Macromol. Mater. Eng.* 302, 1–6, 2017.
- [71] M. Jonoobi; J. Harun; A. P. Mathew; M. Z. B. Hussein and K. Oksman, Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics, *Cellulose*, 17, 299–

307, 2010.

- [72] F. Gugumus, Re-examination of the role of hydroperoxides in polyethylene and polypropylene: chemical and physical aspects of hydroperoxides in polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 49, 29-50, 1995.
- [73] F. Gugumus, Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers 3. Various reactions in polyethylene and polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.* 77, 147-155, 2002.
- [74] F. Gugumus, Thermolysis of polyethylene hydroperoxides in the melt 5. Mechanisms and formal kinetics of product formation, *Polym. Degrad. Stab.* 76, 381–391, 2002.
- [75] M. Da Cruz, L. Van Schoors, K. Benzarti, X. Colin, and X. Colin, Thermo-oxidative degradation of additive free polyethylene. Part I. Analysis of chemical modifications at molecular and macromolecular scales, *J. Appl. Polym. Sci.* 133, 43287-43303, 2016.
- [76] S. Karlsson; M. Hakkarainen and A. C. Albertsson, Dicarboxylic Acids and Ketoacids Formed in Degradable Polyethylenes by Zip Depolymerization through a Cyclic Transition State, *Macromolecules*, 30, 7721–7728, 1997.
- [77] A. C. Albertsson and S. Karlsson, The Influence of Biotic and Abiotic Environments on The Degradation of Polyethylene, *Prog. Polym. Sci.* 15, 177–192, 1990.
- [78] B. Suresh; S. Maruthamuthu; A. Khare; N. Palanisamy; V. Muralidharan; R. Ragnathan; M. Kannan and K. Navaneetha, Influence of Thermal Oxidation on Surface and Thermo-mechanical Properties of Polyethylene, *J. Polym. Res.* 18, 2175–2184, 2011.
- [79] F. Khabbaz; A. C. Albertsson and S. Karlsson, Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene Films exposed to thermo-oxidation, *Polym. Degrad. Stab.* 63, 127-138, 1999.
- [80] F. Khabbaz and A. C. Albertsson, Rapid test methods for analyzing degradable polyolefins with a pro-oxidant system, *J. Appl. Polym. Sci.* 79, 2309–2316, 2001.
- [81] J. Tireau, Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans, PhD Thesis, Institut des Sciences et Technologies, Francia, 2011.
- [82] B. M. Imane; A. Asma; C. S. Fouad and S. Mohamed, Weathering Effects on the Microstructure Morphology of Low Density Polyethylene, *Procedia - Soc. Behav. Sci.* 195, 2228–2235, 2015.
- [83] J. V. Gulmine; P. R. Janissek; H. M. Heise and L. Akcelrud, Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering, *Polym. Degrad. Stab.* 79, 385–397, 2003.
- [84] P. K. Roy; P. Surekha; R. Raman and C. Rajagopal, Investigating the Role of Metal

- Oxidation State on the Degradation Behaviour of LDPE, *Polym. Degrad. Stab.* 94, 1033–1039, 2009.
- [85] S. Sapieha; J. F. Pupo and H. P. Schreiber, Thermal Degradation of cellulose containing composites during processing, *J. Appl. Polym. Sci.* 37, 233–240, 1989.
- [86] H. Kaczmarek and D. Ołdak, The effect of UV-irradiation on composting of polyethylene modified by cellulose, *Polym. Degrad. Stab.* 91, 2282–2291, 2006.
- [87] J. Rychlý, M. Strlič, L. Matisová-Rychlá, and J. Kolar, Chemiluminescence from paper I. Kinetic analysis of thermal oxidation of cellulose, *Polym. Degrad. Stab.* 78, 357–367, 2002.
- [88] M. Strlič, J. Kolar, B. Pihlar, J. Rychlý, and L. Matisová-Rychlá, Chemiluminescence during thermal and thermo-oxidative degradation of cellulose, *Eur. Polym. J.* 36, 2351–2358, 2000.
- [89] J. Kolar, Mechanism of Autoxidative Degradation of Cellulose, *Restaurator*, 18, 163–176, 1997.
- [90] N. Rouba; T. Sadoun; N. Boutagrabad; D. Kerrouche; S. Zadi and N. Mimi, Thermo-Oxidation and Biodegradation Study of Low-Density Polyethylene /Starch Films by IR Spectroscopy, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 34, 69-78, 2015.
- [91] M. P. Das and S. Kumar, Influence of cell surface hydrophobicity in colonization Formation and biofilm formation on LDPE Biodegradation, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Science* 5, 690–694, 2013.
- [92] A. C. Albertsson; B. Erlandsson; M. Hakkarainen and S. Karlsson, Molecular Weight Changes and Polymeric Matrix Changes Correlated with the Formation of Degradation Products in Biodegraded Polyethylene, *J. Environ. Polym. Degrad.* 6, 187-195, 1998.
- [93] Y. Tokiwa; B. P. Calabia; C. U. Ugwu and S. Aiba, Biodegradability of plastics, *Int. J. Mol. Sci.* 10, 3722–3742, 2009.

ANEXO I

Caracterización del pro-oxidante *masterbatch* PEBD-Fe

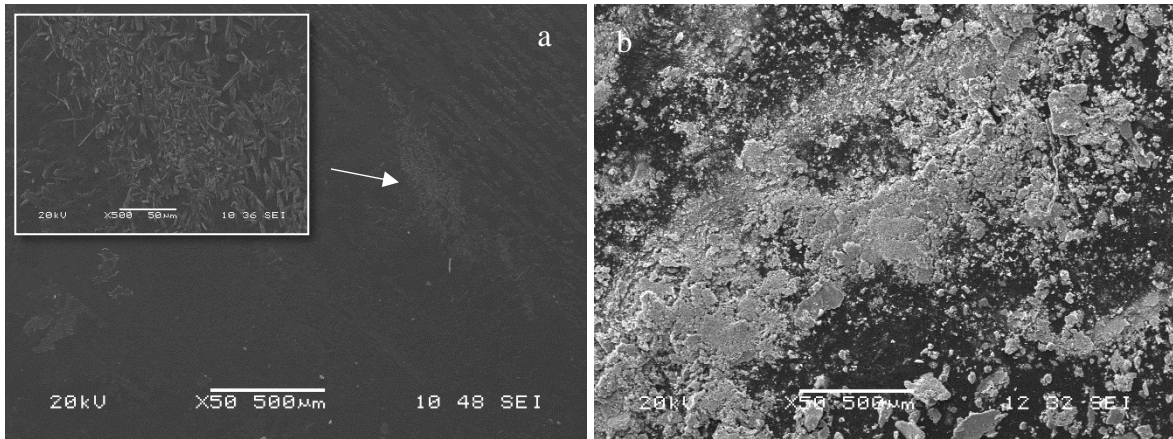


Figura A-I Micrografías del *masterbatch* a) antes y b) después de la calcinación (550°C)

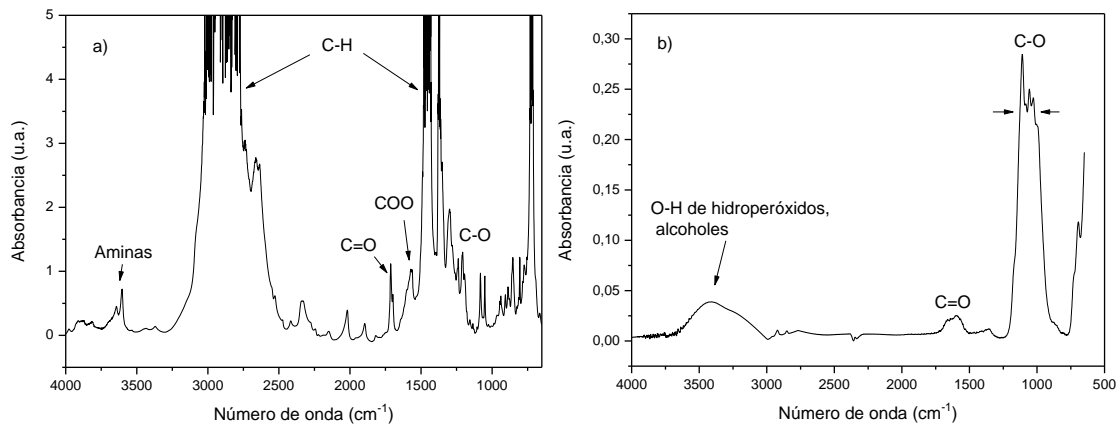


Figura A-II Espectro de FTIR del *masterbatch* a) antes y b) después de la calcinación (550 °C, 2.5 h)

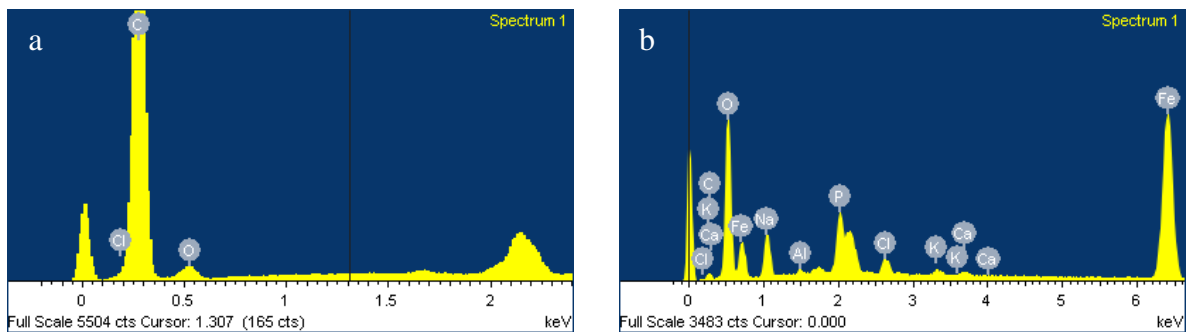


Figura A-III Espectros EDX del pro-oxidante a) antes y b) después de la calcinación

Tabla A-I Porcentaje en peso de elementos presentes determinado por EDX del masterbatch antes y después de la calcinación

Elemento	C	O	Cl	Fe	Na	P	Otros
Masterbatch	89±1.0	9.5±0.2	1.47±0.8	-	-	-	-
Masterbatch calcinado	7.8±1.24	30.3±0.91	1.23±0.20	48.25±2.52	7.38±0.66	3.53±0.48	≤0.5

$$\% \text{ de Fe} = \frac{(0.48) \text{ masa de la muestra después de la calcinación}}{\text{masa de la muestra antes de la calcinación}} * 100$$

$$\% \text{ de Fe} = \frac{0.48(5.2E-3)g}{3.515g} * 100 = 0.07\%$$

ANEXO II
Composteo

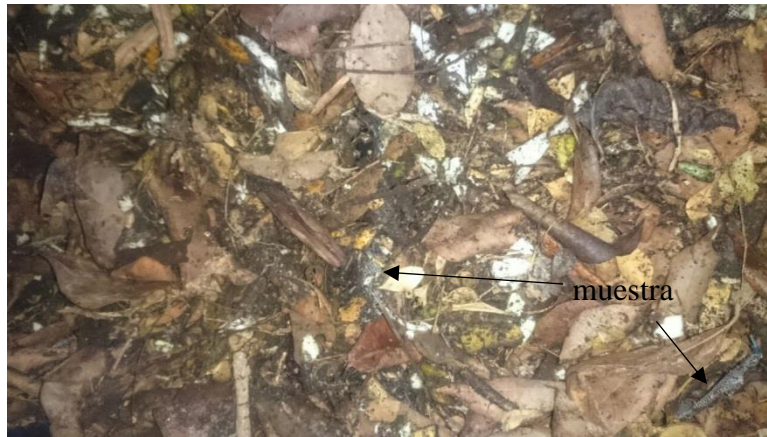
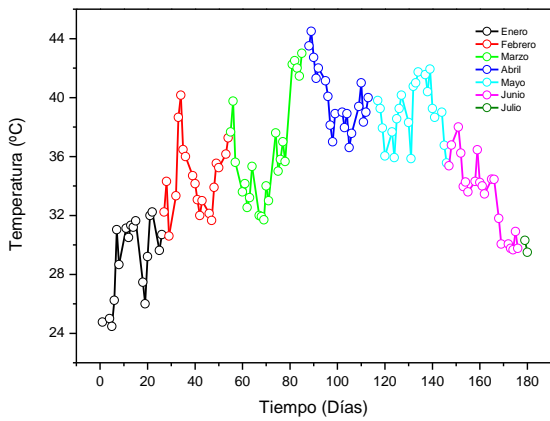


Figura A-IV Fotografía del material orgánico antes del composteo



Figura A-V Material orgánico después del proceso de 120 días en composteo



Mes	pH
Enero	8.08
Febrero	9.3
Marzo	9.7
Abril	9.2
Mayo	8.74
Junio	8.5

Figura A-VI Perfil de temperatura y pH del proceso de compostaje

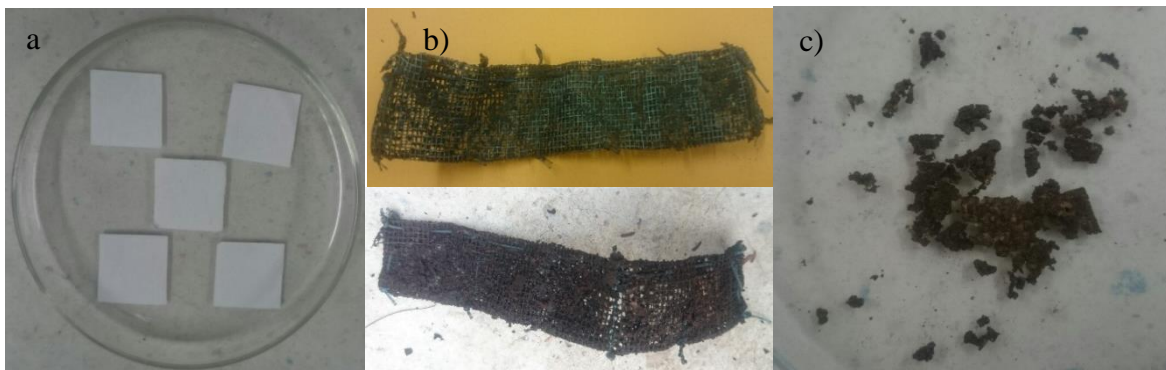


Figura A-VII Celulosa como control positivo en la actividad microbiana a) antes del composteo, b) lotes de celulosa retiradas después de las primeras 3 semanas de composteo y c) celulosa recuperada del portamuestra

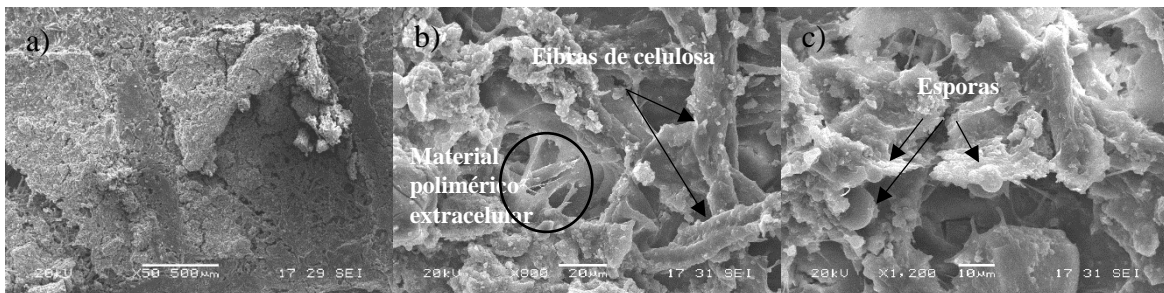


Figura A-VIII Micrografías de celulosa después de 3 semanas en el medio biótico, a distintas magnificaciones: a)50X, b)800X y c)1200X

ANEXO III

Tabla A-II Entalpías y temperaturas de fusión del primer barrido de DSC de las películas de PEBD y de los materiales compuestos

Tiempo de envejecimiento (Días)	Muestra	Calentamiento (1)	
		Pico(°C)	$\Delta H(J/g)$
0	PEBD	110.92	81.4083
	PEBD/pro-oxidante	110.90	81.1965
	PEBD/NCC	108.64	69.1639
	PEBD/NCC/pro-oxidante	109.62	82.8565
	PEBD/NCC-g-C ₁₈	110.96	79.3594
	PEBD/ NCC-g-C ₁₈ /pro-oxidante	111.17	81.2332
15	PEBD	109.88	76.5515
	PEBD/pro-oxidante	110.76	108.2522
	PEBD/NCC	109.27	162.4107
	PEBD/NCC/pro-oxidante	109.90	111.1994
	PEBD/NCC-g-C ₁₈	110.28	103.9290
	PEBD/ NCC-g-C ₁₈ /pro-oxidante	109.84	95.0916
30	PEBD	110.85	108.2394
	PEBD/pro-oxidante	111.10	84.4596
	PEBD/NCC	109.98	74.8304
	PEBD/NCC/pro-oxidante	109.87	108.9610
	PEBD/NCC-g-C ₁₈	109.61	101.1283
	PEBD/ NCC-g-C ₁₈ /pro-oxidante	110.02	104.3143
60	PEBD	110.44	105.2480
	PEBD/pro-oxidante	110.15	107.8612
	PEBD/NCC	109.43	110.2513
	PEBD/NCC/pro-oxidante	109.75	117.0777
	PEBD/NCC-g-C ₁₈	109.58	114.0142
	PEBD/ NCC-g-C ₁₈ /pro-oxidante	109.57	117.8488
75	PEBD	111.08	121.1068
	PEBD/pro-oxidante	110.24	122.2067
	PEBD/NCC	109.17	115.5569
	PEBD/NCC/pro-oxidante	109.87	121.8345
	PEBD/NCC-g-C ₁₈	110.06	118.6688
	PEBD/ NCC-g-C ₁₈ /pro-oxidante	109.74	120.7631

ANEXO IV

Termo-oxidación inducida de los NCC

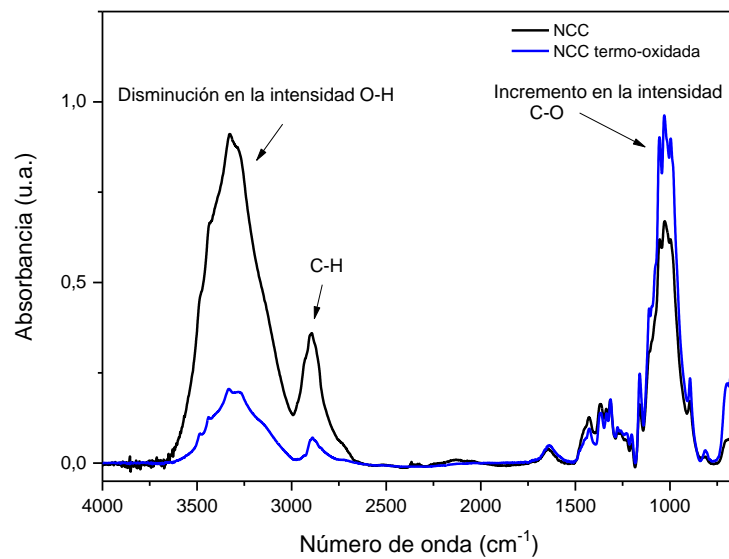


Figura A-IX Espectros FT-IR de los NCC antes y después de la termo-oxidación a 150 °C durante 2 h

ANEXO V

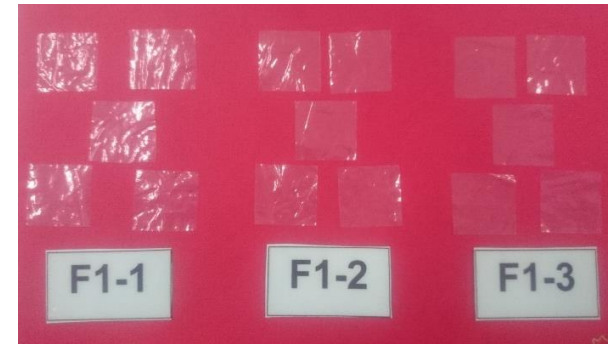
Fotografías de las películas antes y después del composteo

Antes del composteo

Después de 180 días de composteo

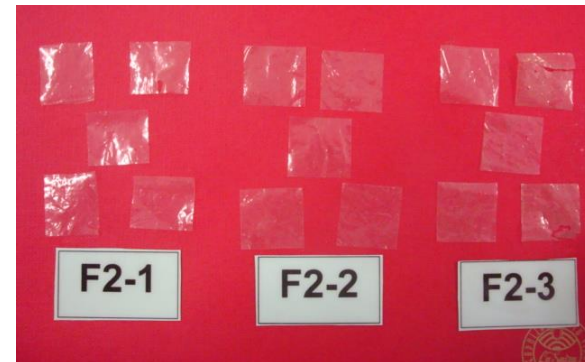
PEBD

Masa inicial promedio= 36.4 ± 1.41 mg
Masa final promedio= 35.86 ± 1.026 mg



PEBD/pro-oxidante

Masa inicial promedio= 36.76 ± 2.87 mg
Masa final promedio= 35.80 ± 3.14 mg



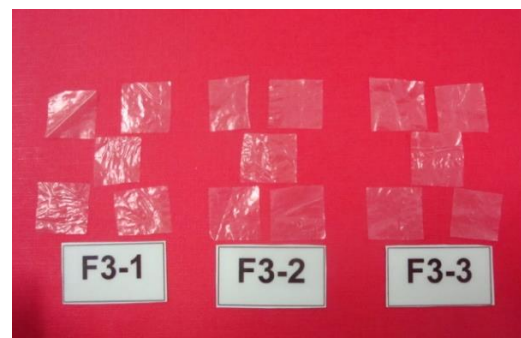
PEBD/NCC

Masa inicial promedio= 34.66 ± 4.5 mg
Masa final promedio= 32.46 ± 4.6 mg

Antes del composteo



Después de 180 días de composteo



PEBD/NCC-g-C₁₈

Masa inicial promedio= 34.75 ± 0.35 mg
Masa final promedio= 30.45 ± 0.5 mg



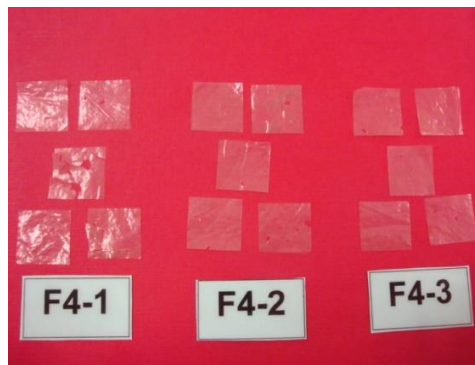
PEBD/NCC/pro-oxidante

Masa inicial promedio= 34.5 ± 0.55 mg
Masa final promedio= 33.63 ± 0.70 mg

Antes del composteo

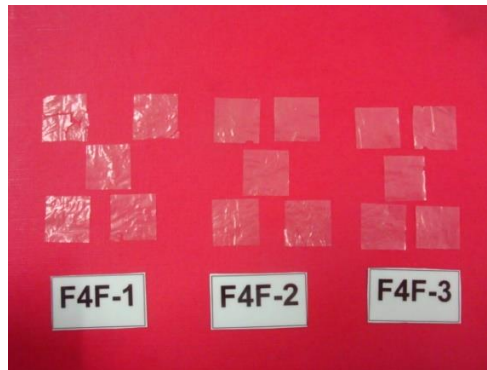


Después de 180 días de composteo



PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante

Masa inicial promedio= 30.16 ± 1.85 mg
Masa final promedio= 28.96 ± 1.97 mg



ANEXO VI

Erosión superficial de las películas de PEBD, PEBD/pro-oxidante y materiales compuestos

0 días

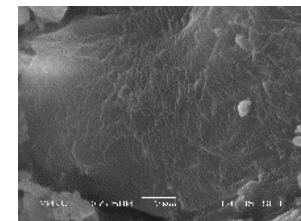
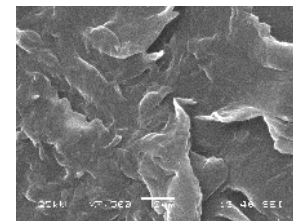
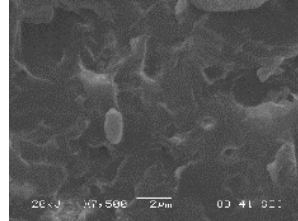
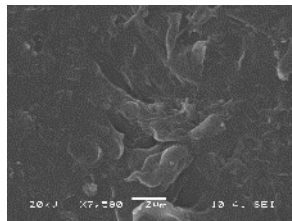
30 días

90 días

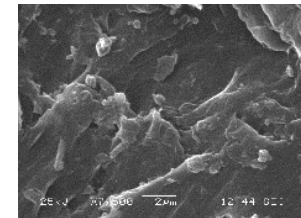
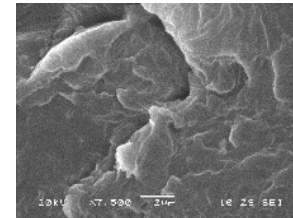
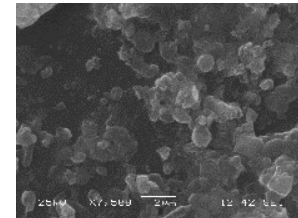
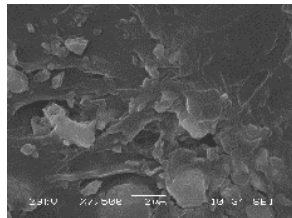
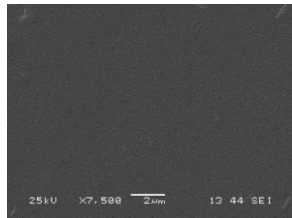
120 días

180 días

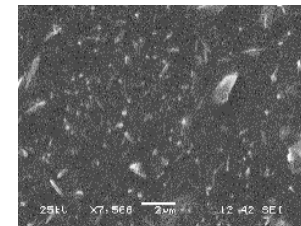
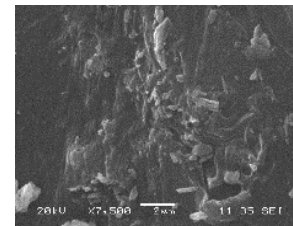
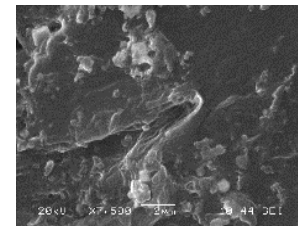
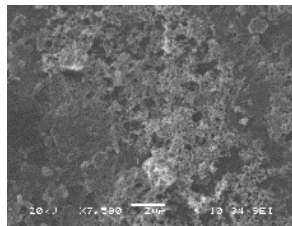
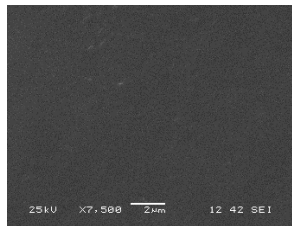
PEBD



PEBD/pro-oxidante



PEBD/NCC



0 días

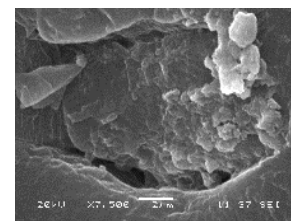
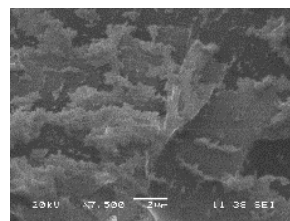
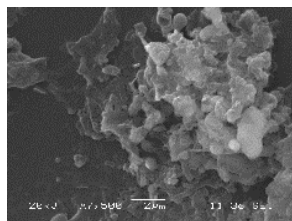
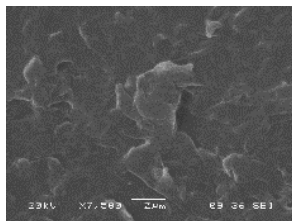
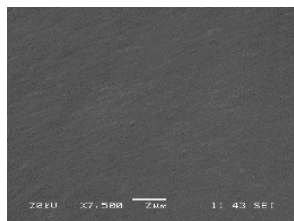
30 días

90 días

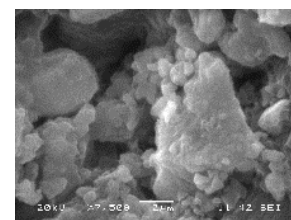
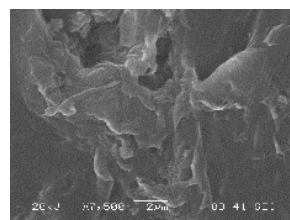
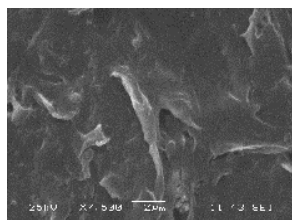
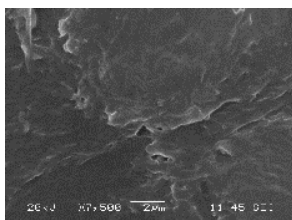
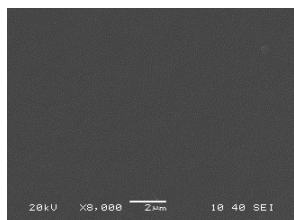
120 días

180 días

PEBD/NCC-g-C₁₈



PEBD/NCC/pro-oxidante



PEBD/NCC-g-C₁₈/pro-oxidante

