



145  
2005  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DEGRADACION DE POLIETILENO DE BAJA  
DENSIDAD FORMULADO CON FECULA DE  
MAIZ

EXAMEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A N:

LINA ELISA VALLE VAZQUEZ  
JOAQUIN MARIANO ISLAS DONDE

México, D.F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**A mis Queridos Padres**

Cuyos nombres deberían estar escritos en letras de oro

Guillermo Islas Leal

Margarita Dondé de Islas

**A mis Hermanos:**  
por su cariño y apoyo

La China  
Memo  
Javier  
Paco  
y  
Rubén

**A mi Querida Esposa**

Ma. Teresa de Jesus Paredes de Islas

**A mis hijos**

Teresita y Joaquín

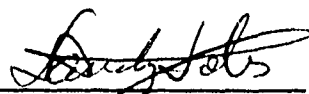
Por su amistad a quien me la ha demostrado.  
Por su profesionalismo en la dirección de este trabajo.  
**Ing. Antonio Sánchez Solís**

**Jurado Asignado:**

Presidente	Prof. Fernando Luis Malanco Covarrubias
Vocal	Prof. Antonio Sánchez Solís
Secretario	Prof. Joaquín Palacios Alquisira
1er. suplente	Prof. Amando José Padilla Ramírez
2do. suplente	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado

**Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto de Investigaciones en  
Materiales de la UNAM**

**Asesor:**



Ing. Antonio Sánchez Solís

**Sustentantes:**



Joaquín Mariano Islas Dondé



Lina Elisa Valle Vázquez

*Piedra musgosa, cabezal pequeño  
en que apoyé la sien, en que dormida  
la carne frágil, ascendió la vida...  
Gracias te doy porque me diste un sueño*

*Seguí en mi afán el vespéral concierto;  
el hilo luminoso de una estrella  
me dio su escala, y ascendí por ella  
velado el ojo, y el corazón despierto.*

*Piedra musgosa, cabezal pequeño  
en que apoyé la sien, tu recibiste  
mi afán sin rumbo y mi cansancio triste...  
Gracias te doy porque me diste un sueño.*

*Enrique González Martínez*



---

## ÍNDICE

<b>1. Introducción</b>	<b>4</b>
<b>2. Generalidades</b>	<b>17</b>
Procesos de polimerización	20
Degradación	21
Degradación química	22
Degradación mecánica	22
Degradación biológica	23
Fotodegradación	23
Fotooxidación	24
Degradación de polietileno	26
Almidón	30
<b>3. Trabajo Experimental</b>	<b>34</b>
Materiales	34
Equipo	35
Procedimiento Experimental	36
<b>4. Discusión de Resultados</b>	<b>39</b>
<b>5. Conclusiones y Sugerencias</b>	<b>68</b>
<b>6. Bibliografía</b>	<b>71</b>
<b>7. Anexo</b>	<b>75</b>

---

---

---

**INTRODUCCIÓN**

Actualmente, la protección al ambiente es tema cotidiano y de relevancia; todas las actividades humanas han resultado tener interacción con éste. El rápido avance tecnológico de las últimas décadas, el afán de producir benefactres, el poder y el dinero han acentuado el problema de la contaminación. Además, el ser humano no ha sido capaz ni con toda su sabiduría de remediar este problema, que puede provocar cambios irreversibles en el medio ambiente.

Baste citar que en México la producción de basura en 1982 fue de 48,000 toneladas diarias, en 1990 se produjeron aproximadamente 62,000 toneladas diarias y se calcula que para el año 2000 serán 100,000 toneladas al día (Fig. 1.1 y 1.2). El Distrito Federal produce el 30% del total de la basura del país.

---

---

**INTRODUCCIÓN**

Actualmente, la protección al ambiente es tema cotidiano y de relevancia; todas las actividades humanas han resultado tener interacción con éste. El rápido avance tecnológico de las últimas décadas, el afán de producir benefactres, el poder y el dinero han acentuado el problema de la contaminación. Además, el ser humano no ha sido capaz ni con toda su sabiduría de remediar este problema, que puede provocar cambios irreversibles en el medio ambiente.

Baste citar que en México la producción de basura en 1982 fue de 48,000 toneladas diarias, en 1990 se produjeron aproximadamente 62,000 toneladas diarias y se calcula que para el año 2000 serán 100,000 toneladas al día (Fig. 1.1 y 1.2). El Distrito Federal produce el 30% del total de la basura del país.

En 1990, el total de basura producida a nivel mundial fue de 775 millones de toneladas anuales, representando los plásticos el 6% y ocupando grandes volúmenes<sup>[1]</sup>.

En México, como en todo el mundo, la principal fuente de desechos plásticos es el sector doméstico, con aportaciones del 70%; en segundo lugar tenemos a las industrias con 20% y en último lugar a los comercios e instituciones con un 10% <sup>[1]</sup>.

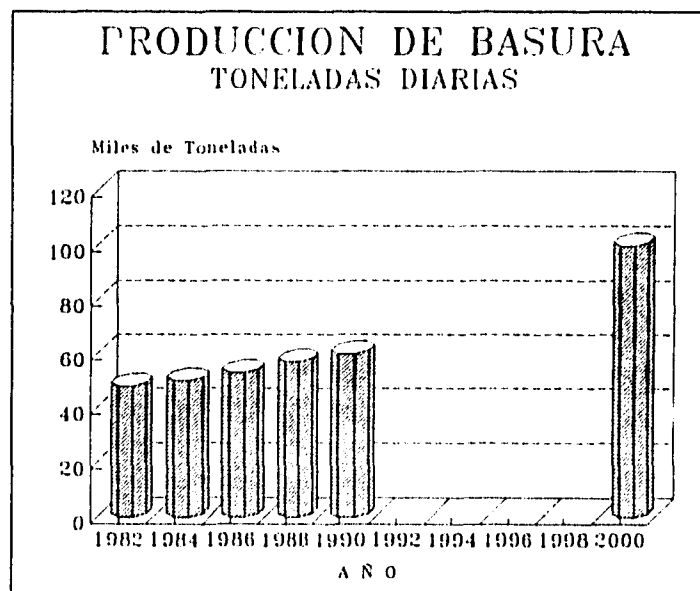


Figura 1.1 Producción de basura diaria en México.

Los desperdicios plásticos están constituidos básicamente por polietileno de baja densidad (PEBD), cloruro de polivinilo (PVC), polietileno de alta densidad (PEAD), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polietilentereftalato (PET), etc.

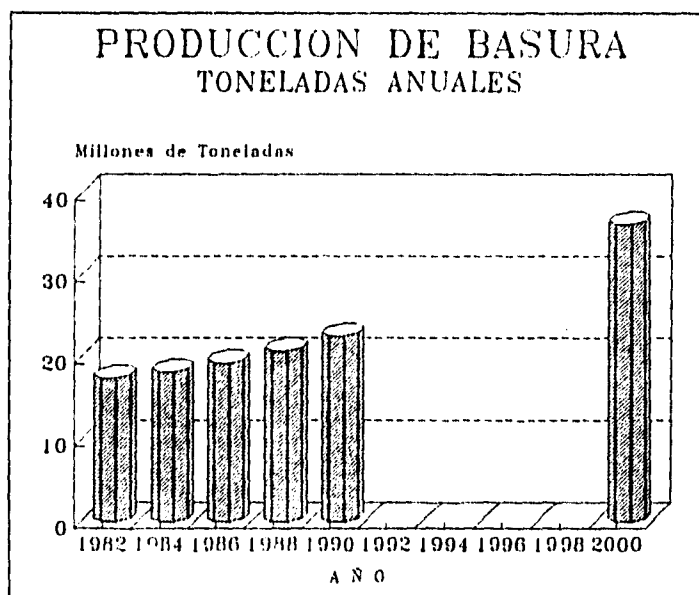


Figura 1-2. Producción de basura anual a nivel mundial.

En la figura 1.3, se presenta la distribución en consumo de los plásticos, las cantidades que se usan para productos desechables, qué cantidad de estos se recicla y qué cantidad se usa para productos plásticos con tiempo de vida prolongado.

Por otro lado, el problema de la contaminación del suelo es cada vez más grave debido a la creciente producción mundial de desechos sólidos. Atendiendo a esto, se han buscado varias técnicas de aplicación para la distribución final de estos residuos sólidos, como lo son: el relleno sanitario mecánico, relleno cubierto rústico, compactación, incineración, composteo, reciclaje y la pepena. Esta última no se considera como técnica de disposición final de la basura, pero sí como un método de clasificación de la misma.

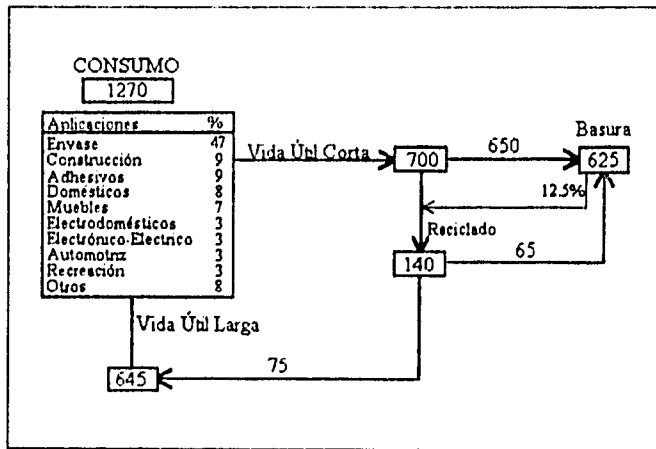


Figura 1.3. Diagrama del ciclo de los plásticos en general.

Es también preocupante la velocidad de crecimiento de los desechos plásticos, los cuales desafortunadamente no son reintegrados a la Naturaleza debido a su estructura química y tamaño molecular.

Considerando un consumo aproximado de 1270 toneladas de plástico (figura 1.3), 700 toneladas son destinadas a productos con tiempo de vida útil corta (desechables), el resto se destina a productos con tiempo de vida útil larga. Una pequeña parte del material desechable es destinado a reciclado pero la mayor parte va directamente a la basura, de donde algunas veces una fracción se recolecta y se envía a reciclar. Del total de material reciclado el 46% aproximadamente regresa a la basera y el 54% restante se utiliza para productos con vida útil larga.

El uso, desarrollo y consumo de los materiales plásticos es debido principalmente a la gran disponibilidad de materias primas, a los bajos costos de obtención y procesamiento, a su gran funcionalidad y a la posibilidad

real de sustituir en muchas aplicaciones a los materiales tradicionales.

Como la degradación de los plásticos convencionales no se da de la noche a la mañana, porque ninguno se degrada rápidamente, —siendo la degradación un proceso complejo y lento, donde el material debe estar expuesto a la luz, el calor, al aire, al agua y a las bacterias—, desde hace unos cuantos años algunas empresas se han dedicado a la tarea de desarrollar materiales que tengan la propiedad de degradarse en períodos de tiempo menores a los que presentan los plásticos ordinarios "no degradables". A estos nuevos plásticos — llamados plásticos degradables —, dependiendo del tipo de descomposición que sufren se les nombra como biodegradables, fotodegradables, etc. Aunque existan más métodos para la degradación de los plásticos, la biodegradación y la fotodegradación son hasta ahora los más desarrollados, quizá por ser las técnicas más convenientes para conseguir una desintegración más rápida y eficiente.

Por ejemplo, la División Capsugel de la empresa Warner-Lambert, que fabrica cápsulas de gelatina para la industria farmacéutica, trabajó en 1981 en un programa de investigación de un nuevo tipo de cápsulas. Durante el curso de esta investigación descubrieron que podían fundir el almidón sin descomponerlo, con lo que creaban un material completamente nuevo.<sup>[2]</sup>

En 1982 Otey, científico estadounidense, patentó un método para enlazar un copolímero de polietileno con almidón <sup>[3]</sup>. Pero al parecer es más sencillo y más usado incorporar el almidón al plástico por simple mezcla física.<sup>[4]</sup>

El almidón se usa en la formación de plásticos biodegradables, ya que éste es un polímero natural, siendo el principal hidrato de carbono en plantas como el maíz, la papa, el arroz y el trigo <sup>[2]</sup>. Por esto, es fácilmente atacable por bacterias y hongos.

Como en todo buen principio, se han tenido problemas en el procesamiento de los materiales plásticos con almidón. El almidón es un material higroscópico, y por lo tanto es necesario conservarlo seco antes de procesarlo, a la vez que se quema alrededor de los 230°C, por lo que, para obtener buenos resultados en el producto hay que tener un control preciso de la temperatura en el equipo de proceso [4].

Gradualmente estos problemas de procesamiento se han ido superando. En la actualidad ya existen en el mercado polímeros degradables a base de almidón. Tal es el caso de la compañía italiana Novamont, la cual ya obtuvo en etapa experimental el Mater-Bi; material formulado específicamente para la producción de películas, y cuyo tiempo de degradación ha disminuido a 60 días.

El tiempo de degradación en estos materiales es importante, ya que, cuando se inició la producción y uso de éstos, se exigía que se degradaran en un 90% a lo largo de un período aproximado de dos meses, para poderlos así considerar como materiales degradables o biodegradables. Esta petición fue hecha por la legislación italiana, primera en Europa en ocuparse de los materiales degradables. A cambio de que el material cumpliera con esta velocidad de degradación, propuso no cobrar impuestos por su producción [3,5].

El tiempo de degradación de los plásticos o polímeros degradables debe ser corto y el precio no tiene que ser muy elevado para poder competir con los polímeros convencionales. El Mater-Bi comenzó en 1992 con un precio de US\$2.15/kilogramo. La manufactura de este mismo material se ha logrado hacer en maquinaria común y corriente, a la cual se le han hecho modificaciones mínimas.

Otro ejemplo es el Novon, material que está constituido principalmente por almidón tratado, de tal forma que se vuelva transformable, como un



material termoplástico. Tiene un precio que está entre US\$1.5/libra y US\$2/libra, es producido por la Compañía Warner-Lamber en los Estados Unidos. Este material se usa principalmente en la producción de "chips" para embalaje de mercancías frágiles.

Otro polímero que está en etapa experimental es el Biopac, constituido casi al 100% por almidón, es producido mediante moldeo por presión, mezclando el polvo de Biopac con agua. Usado para la producción de bandejas de ampollitas, es producido por la firma Austriaca, Franz Haaz.

Pero no todos los plásticos degradables están hechos a base de almidón. Existen compuestos a base de acetato de celulosa, como la Bioceta, producido por la sociedad Tubize Plastics en Bélgica. Una de las condiciones importantes para la transformación de este producto, es la temperatura, que debe estar entre 160°C - 210°C. Su degradación es aproximadamente del 50% en seis meses y enterrado presenta una desintegración total en un año.

El grupo ICI ha desarrollado tecnología para la producción de un polímero de origen natural, originado por una bacteria. Es un poliéster que tiene como sustancia principal al polihidroxibutirato (PHB). El Biopol, así llamado ya salió a la venta con un costo muy elevado, por lo que solo es aplicable a productos de un alto valor agregado.

La Union Carbide, ha sacado a la venta un polímero biodegradable que tampoco incluye la adición de almidón, es un poliéster alifático, la policaprolactona (PCL), usado para producir macetas para transplante. Este tipo de polímeros es compatible con los polímeros termoplásticos de uso común, confiriéndoles a estos propiedades de degradabilidad hasta en períodos de seis meses. La compañía Dupont ha creado la sociedad Ecochem, con el propósito de producir este poliéster a gran escala.

También se conoce la existencia de resinas de alcohol vinílico (PVOH). Estas se producen en Europa por Hoechst y tienen la ventaja de que son degradadas rápidamente por microorganismos que se encuentran en el agua, gracias a la gran solubilidad que tiene la resina en agua. Pero presentan grandes dificultades de transformación. Su costo es cercano a US\$ 2.50/kilogramo.

Todos los polímeros que se han presentado anteriormente a manera de ejemplo, son polímeros biodegradables, pero, si solo se les deja el trabajo de degradación a las bacterias u hongos, el tiempo aunque corto, no es el deseable. Por tanto, para disminuir ese tiempo de degradación hay que facilitarles un poco el trabajo.

Cuando se produce un artículo polimérico, o mejor dicho, cuando se acaba de hacer un producto polimérico, el primer contacto que tiene es con la atmósfera, involucrando una interacción directa con la luz y el oxígeno. Cuando la luz que incide sobre el polímero es de cierta longitud de onda, puede iniciarse un proceso fotooxidativo, dando como resultado la formación de pequeños fragmentos con propiedades físicas y químicas diferentes a las del polímero original. Estos fragmentos pueden ser atacados con mayor facilidad por microorganismos y así ser degradados en un tiempo menor. Estos hechos nos los proporciona la fotodegradación, la cual se apoya en la luz ultravioleta del Sol, rompiendo ésta la estructura química del plástico.

Para lograrlo, se utilizan generalmente aditivos altamente oxidantes, denominados fotoactivos, tales como, las sales de cobre, copolímeros de monóxido de carbono y copolímeros de carboxil cetona. Algunos de estos son producidos por las compañías ECOPLASTIC, SHULMAN, PLASTIGON, y EMPACET.

## VISIÓN DEL MERCADO

Los polímeros que ocupan el primer lugar en cuanto a consumo mundial y nacional son el cloruro de polivinilo (PVC) y el polietileno de baja densidad (PEBD), dado que la variedad de sus aplicaciones es muy vasta.

En México, la capacidad instalada para polietileno de baja densidad corresponde solamente a Petróleos Mexicanos, por ser el único productor. La siguiente tabla presenta el escenario actual del mercado para este polímero.

TABLA 1. Escenario del mercado de Polietileno de Baja Densidad, (cifras en toneladas)<sup>[6]</sup>.

AÑO	PRODUCCIÓN	IMPORTACIÓN	EXPORTACIÓN	CONSUMO APARENTE	VARIACIÓN %	CAPACIDAD INSTALADA
1987	259,836	20,550	15,282	262,104	(19.7)	309,000
1988	317,101	21,302	0	338,403	29.1	309,000
1989	340,101	39,380	46	379,435	12.1	309,000
1990	347,804	24,805	27,076	345,532	(8.9)	309,000
1991	337,211	33,592	18,828	351,975	1.9	309,000
1992	354,817	68,830	7,168	416,479	18.3	309,000
1993	308,000	126,639	8,432	426,207	2.3	309,000

En el año de 1985 se liberó el permiso para la importación de polietileno de baja densidad, por lo anterior, y por su gran demanda, han surgido varias empresas importadoras como: Union Carbide Mexicana, S.A., Grupo Plástico Nova S.A., Dow Química Mexicana S. A., Pellets Distribuidora Técnica de Plásticos, S.A., etc.

Algunas de las aplicaciones que se le da al polietileno de baja densidad es en la fabricación de bolsas domésticas e industriales, sacos industriales, botellas para shampoo, leche, alcohol, recipientes para disolventes y productos químicos, forros de libros, tapas de tuberías, recubrimientos de alambre y cable, tanques de almacenamiento, juguetes, empaque para alimentos congelados, película para carne, bolsas de hielo, pañales desechables, etc.

En la figura 1.4 se muestran los porcentajes de los diferentes artículos producidos con este polímero.

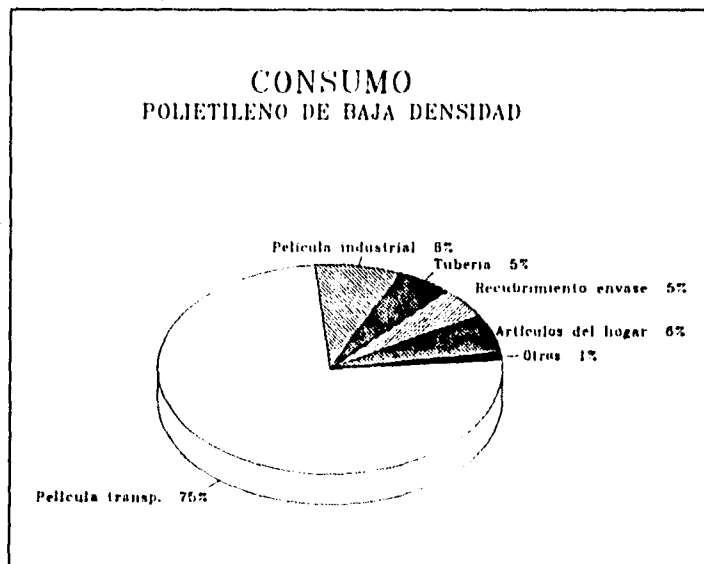


Figura 1.4. Participación de consumo del Polietileno de Baja Densidad<sup>[7]</sup>.

Respecto a los plásticos degradables, algunos han colocado a éstos como una alternativa a la recuperación y al reciclaje, surgiendo con esto la errónea creencia de que así se acabará el problema de depósito de los materiales desechables. Pero ni los materiales foto- o biodegradables, son el remedio para la crisis de los desechos sólidos, sólo son métodos auxiliares.

Por su parte, los detractores de la fotodegradación argumentan que este mecanismo resulta una tarea inadecuada, pues no fomenta el uso racional de los hidrocarburos, sino que contribuye a su desperdicio en momentos en los que es necesario diseñar estrategias tendientes a aprovecharlos al máximo, por ejemplo reciclarlos, considerando que las reservas actuales de petróleo tanto para México y el mundo durarán aproximadamente 50 años<sup>[8]</sup>.

Si bien esto puede ser cierto, no es una verdad absoluta, pues cuando se analizan las reservas mundiales desde 1966 a la fecha se aprecia que en los últimos 30 años las reservas se han incrementado de tal forma que su tiempo de duración pasó de 30 años (1966) a 45 años (1992) <sup>[8]</sup>. Este fenómeno es producto de la intensa búsqueda por parte de las compañías petroleras y a los sorprendentes avances tecnológicos actuales, sin dejar de hablar de los poderosos intereses económicos existentes, por tanto, es de esperarse que en los próximos años surja petróleo de donde no lo había y el mundo siga dependiendo de este energético ya bien entrado el siglo XXI. El abastecimiento de petróleo no es problema ni a corto ni a mediano plazo, incluso en una economía tan petrolizada como la mexicana. Además, en 50 años y con las actuales presiones de los ambientalistas las tecnologías energéticas renovables y limpias terminarán por desarrollarse, existiendo con ello un margen de ahorro de combustibles fósiles.

Es muy importante no perder de vista la protección al medio ambiente que es uno de los propósitos de esta tesis. Para terminar con la defensa al campo de la fotodegradación se cita el siguiente fragmento: ". . . acabaremos con el medio natural y sus bellezas antes de que se nos terminen los energéticos no renovables"<sup>[9]</sup>.

Por otra parte, se tiene la preocupación de ¿qué pasaría si estos materiales llegaran a ser mezclados en los productos destinados a usos

prolongados, por dolo o equivocación?. Para evitar que en el reciclaje se mezclen diferentes plásticos, se ha desarrollado un código para marcar los reciclables. El sistema está basado en una simbología simple que permite a los clasificadores durante el proceso de recolección y reciclaje, identificar y separar los diferentes productos. Se compone de tres flechas que forman un triángulo con un número en el centro y letras en la base (figura 1.5). El triángulo de flechas es el símbolo universal de reciclaje. A continuación se presenta una lista de los polímeros que integran este sistema.

1. PET (*polietilen tereftalato*).
2. PEAD (*polietileno de alta densidad*).
3. PVC (*cloruro de polivinilo*).
4. PEBD (*polietileno de baja densidad*).
5. PP (*polipropileno*).
6. PS (*poliestireno*).
7. Otros.

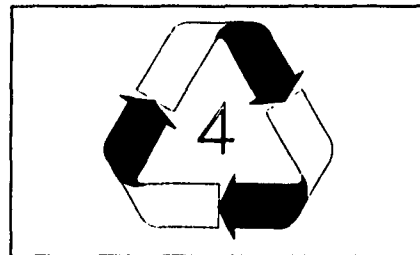


Figura 1.5. Símbolo universal de reciclaje.

Cabe destacar que los materiales degradables pueden ganar un espacio importante, sustituyendo en muchas aplicaciones a los materiales plásticos que no se prestan económicamente para el reciclaje y que involucran volúmenes importantes, como: bandejitas para empaque de productos alimenticios con corta duración, vajillas desechables, envases para comida rápida y postres, absorbentes higiénicos, pañales, embalajes compuestos por papel y plástico, etc.

En general, los polímeros como el polietileno y el polipropileno son difíciles de biodegradar, ya que estos polímeros son muy resistentes al ataque microbiano así como a ciertos medios químicos, sin embargo, son vulnerables a la fotodegradación. De ahí el interés de la presente tesis de realizar un estudio experimental sobre el desarrollo y formulación de una película de polietileno de baja densidad (PEBD), teniendo como carga orgánica la fécula de maíz, para obtener un producto capaz de degradarse por medios naturales, tal como, la luz ultravioleta de los rayos del sol, en un lapso razonable de tiempo.

---

---

**GENERALIDADES**

Un polímero es un compuesto orgánico, natural o sintético, de estructura muy grande y un peso molecular alto, constituido por la repetición de pequeñas unidades químicas simples, esta unidad repetitiva del polímero es usualmente equivalente o casi equivalente al monómero, nombre que recibe el material de partida para formar el polímero. En algunos casos la repetición del monómero es lineal, de forma semejante a como una cadena la forman sus eslabones. En otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales.

La longitud de la cadena del polímero viene especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena. A esto se le llama grado de polimerización (DP). El peso molecular del polímero es el producto del peso molecular del monómero por el grado de polimerización.



Las únicas fuerzas existentes entre las cadenas poliméricas son fuerzas de enlace secundarias de atracción, débiles en relación con las fuerzas de enlace primarias. Pero el alto peso molecular de los polímeros permite que estas fuerzas de enlace secundario crezcan lo suficiente como para permitir la resistencia, estabilidad dimensional y otras propiedades mecánicas deseables.

En estado de fusión, las cadenas de polímeros se mueven libremente, aunque a veces, con enorme viscosidad. Resbalan una sobre otra si se aplica una fuerza. Este es el principio utilizado en la fabricación de la mayoría de los artículos poliméricos.

Se dice que los polímeros por el tipo de conducta ante el calor se clasifican en termoplásticos y termofijos .

En la práctica comercial pueden tener lugar reacciones de reticulación durante la fabricación de artículos (resinas termoestables). La estructura reticular que se extiende a través del artículo final es estable al calor y no puede hacerse fluir o fundir sin que se degrade o carbonice. Este tipo de polímeros son llamados termofijos. Por el contrario, la mayoría de los polímeros lineales pueden ablandarse y hacer que tomen nuevas formas por la aplicación de calor y presión. A estos se les llama polímeros termoplásticos.

Otra clasificación que se hace en la industria de los polímeros, es de acuerdo al consumo de los mismos teniéndose cuatro categorías:

En el primer plano se encuentran los "comodities", que son polímeros con alto volumen de consumo, con un proceso de fácil integración, requieren un mínimo de asistencia técnica, los equipos que se usan para su procesamiento son relativamente simples, tienen márgenes de ganancia bajos y un precio de acuerdo al costo. Ejemplos de estos tipos de polímeros son

el polietileno, polipropileno, poliestireno, policloruro de vinilo, etc.

La siguiente categoría la componen los polímeros con volumen de consumo medio, que requieren poca tecnología en su proceso de producción y transformación, que necesitan el desarrollo de creatividad y diseño en sus productos, los cuales tienen un mercado definido y el precio va de acuerdo a la funcionalidad del producto. A este tipo de polímeros se les ha dado el nombre de "versátiles", algunos ejemplos son el poliuretano, resinas poliéster insaturadas, polimetilmetacrilato, resinas epóxicas, resinas fenólicas y uréicas, etc.

La tercera categoría está constituida por los polímeros "técnicos", los cuales tienen un bajo volumen de consumo, requieren un proceso y un equipo especializados, generalmente se consumen en el mercado automotriz y eléctrico-electrónico, se venden junto con la asistencia técnica y tienen altas ganancias económicas. Estos polímeros son el ABS, PET, PBT, las poliamidas, los policarbonatos, acetales, etc.

En la última categoría se encuentran los polímeros "especiales", que se caracterizan porque son de una utilidad casi única y específica, su proceso y equipo son muy especializados, su venta requiere asistencia técnica y son muy caros. Algunos ejemplos de este tipo de polímeros son: polímeros de cristal líquido (LCP), sulfato de polifenileno (PPS), poliéster éter cetona (PEEK), poliéster sulfona (PES), poliamida (PI), poliéster imida (PEI), poliaril imida (PAI).<sup>[10]</sup>

## PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

Los procesos de polimerización fueron divididos por Flory y Carothers en dos grupos conocidos como polimerización de condensación y polimerización de adición.

La polimerización de condensación o de reacción por etapas, es análoga a la condensación de los compuestos de bajo peso molecular. En la formación del polímero la condensación tiene lugar entre dos moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional mayor, con la posible eliminación de una molécula pequeña como el agua. La reacción continúa hasta que casi la totalidad de uno de los reactivos ha sido utilizada; se establece un equilibrio que puede desplazarse a voluntad a altas temperaturas controlando las cantidades de los reactivos y los productos.

La polimerización de adición o de reacción en cadena, implica reacciones en cadena en las que el portador de la cadena puede ser un ion o una sustancia con un electrón desapareado llamado radical libre. Un radical libre se forma usualmente por la descomposición de un material relativamente inestable llamado iniciador. El radical libre es capaz de reaccionar para abrir el doble enlace de un monómero de vinilo y adicionarse a él, quedando un electrón desapareado. En un tiempo muy breve se unen sucesivamente más monómeros a la cadena, y finalmente, dos radicales libres reaccionan entre sí aniquilando recíprocamente su actividad de crecimiento y formando una o más moléculas de polímero <sup>[11]</sup>.

## DEGRADACIÓN

Con respecto a materiales compuestos de macromoléculas sintéticas o naturales (polímeros), el término degradación es utilizado para denotar cambios en las propiedades físicas o mecánicas, causadas por reacciones químicas que involucran un corte o ruptura de ligaduras en la molécula. En los polímeros lineales, esta reacción química conduce a una reducción en el peso molecular, esto es, una disminución en la longitud de la cadena.

Cuando consideramos biopolímeros, la definición se extiende para incluir cambios en las propiedades físicas, causado no solo por procesos químicos sino también por reacciones físicas, incluyendo la destrucción de grandes estructuras.

En ambos casos el término degradación envuelve el deterioro en la funcionalidad de materiales poliméricos.

En los aspectos químicos la degradación no solo afecta a los enlaces de la cadena principal, sino también ocurren reacciones simultáneas en las ramificaciones de la misma. Las reacciones que destruyen las ramificaciones afectan en una cantidad menor las propiedades físicas del polímero, que cuando éstas afectan la cadena principal, haciendo una excepción en el caso del "entrecruzamiento" (crosslinking)<sup>[10]</sup>.

El "entrecruzamiento" es la formación de enlaces entre moléculas individuales, lo que conduce a un incremento en el tamaño de las moléculas, formando super estructuras con propiedades físicas características.

Podría parecer que si la degradación es la ruptura de enlaces en la cadena principal o en las ramificaciones, no tendría caso hacer una clasificación de ésta, y seguiría la pregunta ¿para qué y cómo se hace esta

clasificación?. Se hace por razones prácticas y con respecto al tipo de iniciación que tiene la degradación. De acuerdo a esto la degradación puede ser química, térmica, mecánica, biológica, fotoquímica o por radiación química.

### ***Degradación química***

La degradación química se refiere a la que involucra la influencia de un agente químico como un ácido, una base, disolventes orgánicos, gases reactivos, etc. en contacto directo con el polímero. La conversión del polímero puede ser observada en algunos casos a altas temperaturas, por ser la energía de activación muy alta para este proceso.

Es muy difícil distinguir entre la degradación térmica y la degradación termoquímica. La primera se considera cuando el polímero puro empieza a tener cambios químicos causados por altas temperaturas. Mientras que la segunda se presenta cuando además de alta temperatura se tienen presentes compuestos químicos. En la mayoría de los casos los compuestos poliméricos no son puros, tienen elementos ajenos como aditivos, que son adicionados para darle ciertas características al polímero; a estos compuestos químicos son a los que hace referencia la degradación termoquímica, y son estos mismos, los que provocan que la temperatura de degradación sea más elevada que la necesaria para degradar un polímero puro.

### ***Degradación mecánica***

La degradación mecánica se refiere a las afecciones macroscópicas producidas por fuerzas externas trituradoras del polímero. Además del importante papel que juega el fracturar el polímero en las aplicaciones del plástico, hay que señalar que este proceso de esfuerzo (stress) inducido en estos materiales es frecuentemente acompañado por rupturas en ligaduras de la cadena principal. Este efecto puede ser utilizado para la iniciación mecanoquímica de reacciones de polimerización con el objeto de sintetizar copolímeros graft <sup>[10]</sup>.

### *Degradación biológica*

La biodegradación o degradación biológica, está estrechamente relacionada con la degradación química, solo que la primera involucra un ataque microbiano en vez de un ataque por agentes químicos. Los microorganismos producen una gran variedad de enzimas las cuales son capaces de reaccionar con polímeros naturales y algunos sintéticos. El ataque de las enzimas al polímero es un proceso el cual es inducido por los microorganismos en el grado de obtención de alimentos, ya que el polímero le sirve como una fuente de carbón. Este ataque ocurre en un ancho rango de temperaturas, siendo las temperaturas óptimas inferiores a 60° ó 70°C [10].

### *Fotodegradación*

La degradación polimérica inducida por luz o fotoquímica, involucra cambios físicos y químicos causados por irradiación al polímero con luz ultravioleta o luz visible. La efectividad depende de la cantidad de luz absorbida por el sustrato (polímero). Así, la existencia de grupos cromóforos (absorbedores de luz) en la macromolécula (o en los aditivos) es un requisito para la iniciación de la reacción fotoquímica. Es importante que los grupos cromóforos absorban luz en el rango del ultravioleta, esto es, a longitud de onda abajo de 400 nm. La importancia de la fotodegradación de los polímeros se relaciona con la porción de luz ultravioleta que puedan tomar del espectro solar. El resultado de este proceso químico puede conducir a un severo deterioro en las propiedades de estos materiales.

La alta energía en una radiación electromagnética, como la producida por los rayos gamma y los rayos "X" , o por partículas de radiación como rayos alfa, neutrones, electrones, productos de fisión nuclear, no son específicos con respecto al sustrato que los va a absorber, es decir, no se requiere la existencia de grupos cromóforos como en la fotodegradación, así que todas las partes de la molécula son capaces de interactuar con esta radiación. La existencia y carácter de los cambios físicos y químicos depende

tanto de la composición química y el tiempo de radiación en el material, como de la naturaleza de la radiación.

Antes de que se pensara en la fotodegradación como una manera de acelerar la destrucción o desintegración de los plásticos, su estudio se había enfocado a evitarla con el objeto de asegurar un mayor tiempo de vida útil. Sin embargo, en la actualidad debido a la tendencia que existe de proteger el medio ambiente, la primera opción ha adquirido mayor importancia.

Muchos de los polímeros comerciales sufren reacciones químicas al ser irradiados con luz ultravioleta (UV), porque poseen grupos cromóforos como constituyentes regulares en las cadenas o como impurezas; los grupos cromóforos absorben dicho tipo de radiación. Este factor es importante, ya que el espectro de luz solar que penetra en la atmósfera terrestre contiene una porción de UV. Por esto, las fotoreacciones son inducidas cuando el polímero se encuentra expuesto al medio ambiente.

La absorción de luz en una molécula consiste en la interacción específica de un cierto grupo cromóforo con un fotón que le cede energía. El resto de la molécula no se ve afectada durante la absorción. Los conocimientos acerca de la absorción por grupos cromóforos son una herramienta en la química de los polímeros sintéticos para obtener la selectividad fotoquímica. En otras palabras, si sabemos que una cadena polimérica será rota en cierta posición por radiación, podríamos reproducir esta reacción introduciendo el grupo cromóforo apropiado en la cadena principal del polímero<sup>[12]</sup>.

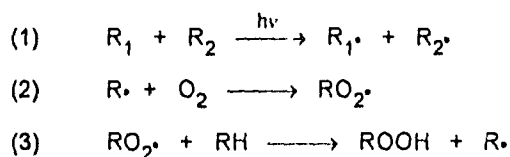
### ***Fotooxidación***

Usualmente los radicales libres son generados por transición de especies en un proceso fotolítico. Cuando en la atmósfera de reacción tenemos oxígeno, este reacciona rápidamente con los radicales libres. Con lo cual

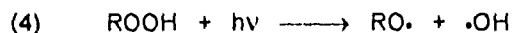
podrían ser formados radicales peróxido en lugar de los productos generados en ausencia de  $O_2$ .

Un fenómeno interesante en la oxidación fotolítica de un polímero es la adición durante la propagación de grupos cromóforos. Estos grupos pueden dar lugar a la iniciación de nuevas cadenas reaccionantes durante una prolongada irradiación y así un rápido deterioro del polímero.

De acuerdo al mecanismo convencional de fotooxidación:



A longitudes de onda por debajo de los 300 nm los hidroperóxidos son fotoquímicamente descompuestos en:



Esta ecuación es importante, porque se considera como la fotoiniciadora de la oxidación de varios compuestos comerciales<sup>[17]</sup>.

La lenta degradación del polímero en presencia de aire es considerablemente acelerada por el calor, radiación ultravioleta o altas energías de irradiación. Los cambios en las propiedades mecánicas y eléctricas inducen a la decoloración y a una alta probabilidad de formación de fisuras. Por ello, el polietileno reacciona rápidamente cuando es expuesto a la luz del Sol, llegando a ser quebradizo y mostrando degeneración en las propiedades dieléctricas.

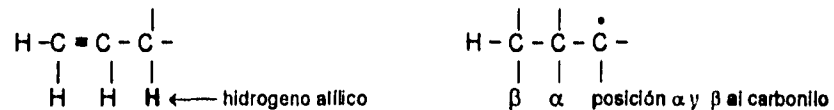


Puesto que los componentes de la luz ultravioleta de los rayos solares, son predominantemente responsables de estos cambios, las diferentes estaciones del año y la posición geográfica pueden ser factores a considerar. Sin embargo, existen otros factores presentes en las condiciones atmosféricas que llegan a modificar el grado de fotodegradación.

Este proceso fotooxidativo da como resultado la formación de fragmentos más pequeños cuyas propiedades químicas y físicas son diferentes a las del polímero original. Se ha dicho que estos fragmentos pueden ser atacados inmediatamente y con mayor facilidad por microorganismos y así ser reintegrados en los diferentes biociclos [18].

## DEGRADACIÓN DE POLIETILENO

Considerando los tres tipos de estructuras del polietileno de baja densidad, es obvio que el enlace C - C en la posición alílica tiene la más baja energía de disociación (61.5 Kcal/mol). Se dice que un hidrógeno o cualquier otro elemento descartando al carbono, se encuentran en posición alílica si están unidos al carbono, adyacente al que porta la doble ligadura [13], ejemplo:



El segundo punto débil es la posición alfa al carbonilo. La diferencia de energía de disociación de enlace entre estas dos estructuras es de aproximadamente 10 Kcal/mol.

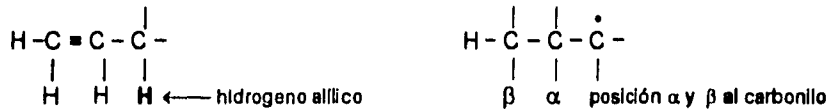
Resultados en otras investigaciones han mostrado el incremento de grupos olefínicos durante la degradación [14].

Puesto que los componentes de la luz ultravioleta de los rayos solares, son predominantemente responsables de estos cambios, las diferentes estaciones del año y la posición geográfica pueden ser factores a considerar. Sin embargo, existen otros factores presentes en las condiciones atmosféricas que llegan a modificar el grado de fotodegradación.

Este proceso fotooxidativo da como resultado la formación de fragmentos más pequeños cuyas propiedades químicas y físicas son diferentes a las del polímero original. Se ha dicho que estos fragmentos pueden ser atacados inmediatamente y con mayor facilidad por microorganismos y así ser reintegrados en los diferentes biociclos [18].

## DEGRADACIÓN DE POLIETILENO

Considerando los tres tipos de estructuras del polietileno de baja densidad, es obvio que el enlace C - C en la posición alílica tiene la más baja energía de disociación (61.5 Kcal/mol). Se dice que un hidrógeno o cualquier otro elemento descartando al carbono, se encuentran en posición alílica si están unidos al carbono, adyacente al que porta la doble ligadura [13], ejemplo:

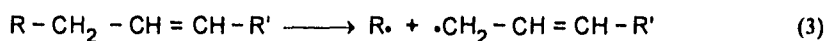
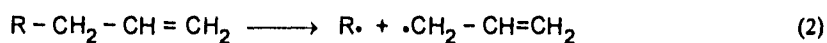
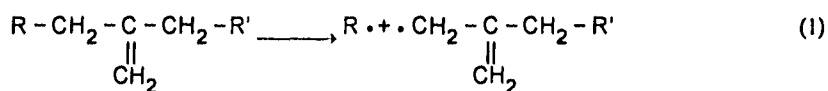


El segundo punto débil es la posición alfa al carbonilo. La diferencia de energía de disociación de enlace entre estas dos estructuras es de aproximadamente 10 Kcal/mol.

Resultados en otras investigaciones han mostrado el incremento de grupos olefínicos durante la degradación [14].

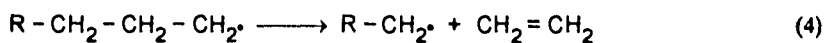
La fotodegradación y en general la degradación de polietileno se ha logrado explicar efectivamente por medio de radicales libres<sup>[15]</sup>. Las reacciones sugeridas por algunos autores<sup>[14]</sup> para las tres estructuras presentes en el polietileno son:

### Iniciación



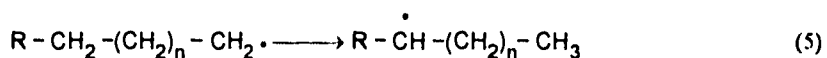
### Propagación

Despolimerización; se manifiesta por el desprendimiento de etileno.

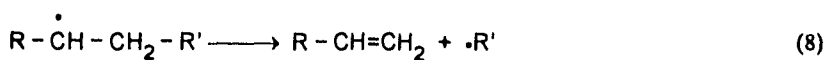
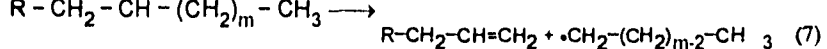
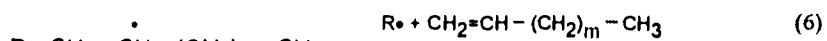


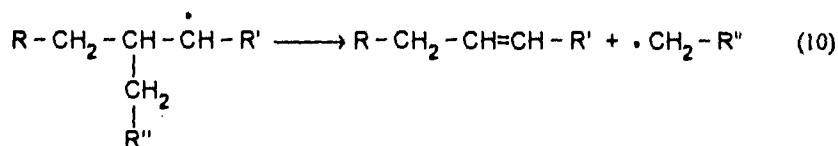
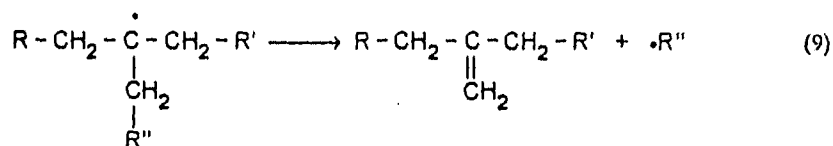
Transferencia intramolecular de hidrógeno.

Es la generación de radicales secundarios a partir de radicales primarios.

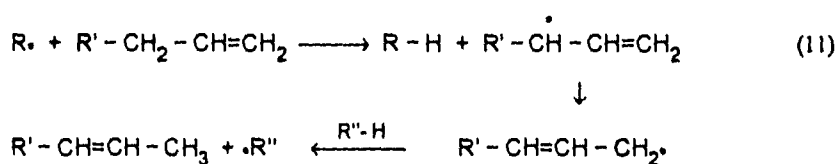


Rompimiento en  $\beta$ ; da lugar a un radical primario y a una molécula con un grupo vinílico terminal.



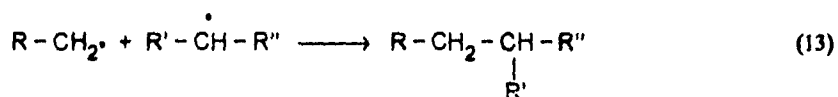
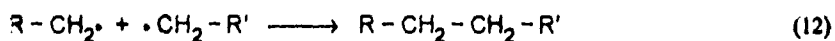


Isomerización del grupo vinilo:

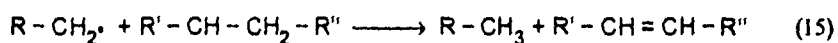
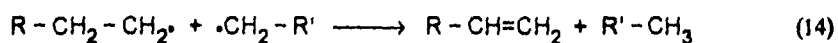


### **Terminación**

Combinación



Desproporción



Los cambios que sufren los polímeros considerados como puros, es decir, que no tienen algún otro compuesto —por ejemplo, plastificantes, oxidantes, etc.—, al someterse a irradiación suelen variar de acuerdo con la cantidad de radiación a la que son sometidos. A bajas dosis de radiación solo se presentan pequeños cambios en la densidad, debido a que se

favorecen los cruzamientos de cadena; estos van acompañados por un aumento en el peso molecular promedio en un polietileno de baja densidad. Este incremento es significativo y da por resultado productos con mayor resistencia al esfuerzo.

Con dosis bajas y hasta medias de irradiación, no aparecen efectos en la flexibilidad del polietileno a bajas temperaturas, pero sí un aumento en la tensión de elongación. Altas dosis son capaces de destruir la cristalinidad y dañar las propiedades a cualquier temperatura, principalmente, la tensión de elongación y en estado líquido, la irradiación incrementa la viscosidad.

El entrecruzamiento de cadenas en el polietileno se ve favorecido si la irradiación se realiza en atmósfera de  $N_2O$ , pues así lo han indicado estudios acerca de la influencia de atmósferas de ciertos gases ( $N_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $Cl_2$ ,  $NH_3$ ,  $SO_2$ ,  $O_2$ ,  $NO_2$ ) <sup>[16]</sup>. Ni el  $CO$  o el  $H_2$  tienen influencia en este aspecto. El  $O_2$  en cambio, inhibe la formación de estos entrecruzamientos. Del por qué el  $O_2$  influye de esta forma se explica en la reacción por radicales libres con él, pues de esta forma se incorpora a la estructura del polímero.

La incorporación de moléculas de  $O_2$  en el polímero hace que aumenten las rupturas de ligaduras, provocando un marcado decremento en su módulo de elongación<sup>[16]</sup>

## **ALMIDÓN**

La principal forma de carbohidratos en la dieta del ser humano es el almidón. De ahí que los polisacáridos sean de gran importancia económica. Industrialmente el almidón es aislado de varias fuentes, particularmente de los cereales. Aunque la industria alimenticia es la más grande salida para la manufactura de este producto, el almidón y sus derivados tienen también algunos usos industriales, particularmente en la producción de papel y textiles.

Después de la celulosa, el almidón es probablemente de todos los polisacáridos el más extensamente utilizado.

La primera investigación estructural determinó únicamente que el almidón se presentaba en forma de gránulos. Más tarde se encontró, que los gránulos eran heterogéneos y, fue hasta en los años 40's cuando el gránulo fue separado en dos componentes, con diferencias en su estructura química y propiedades. Los dos componentes son: la amilosa y la amilopectina, ellas se presentan en la mayor parte del material que conforma el almidón.

El almidón ha sido encontrado en varias bacterias, protozoarios y algas, pero la principal fuente de obtención son las plantas, donde el polisacárido se encuentra en mayores cantidades.

El almidón es encontrado en todas las partes de las plantas, en las hojas, tallo, raíz y órganos de almacenamiento como son los tubérculos, rizomas y semillas. La cantidad de almidón en los granos de cereales varía de un 70% a un 80%.

Para propósito de este trabajo es importante hacer notar que las féculas son hidratos de carbono que desde el punto de vista químico no difieren en absoluto de los almidones. Las féculas comerciales deben con-

siderarse prácticamente como almidón puro; aunque comercialmente se ha dado en llamar fécula al almidón procedente de ciertos tubérculos, en especial al de la papa y almidón al que proviene de los cereales, leguminosas, etc. [19,20].

Como los gránulos del almidón son heterogéneos, su principal característica en la distinción de un almidón a otro es la relación que existe entre la amilosa y la amilopectina. El aparente contenido de amilosa en el almidón de algunas variedades de fuentes vegetales se muestran en la Tabla 2.

El aparente porcentaje de amilosa en algunos almidones —la cual es muy variable— es controlado por factores genéticos.

Los almidones céreos (almidones con capa de amilosa), cuentan casi exclusivamente de amilopectina. Este tipo de almidones sólo están incluidos en algunas variedades de maíz, arroz y sorgo. Se debe observar que sólo dos especies de almidón tienen un contenido mayor al 50% de amilosa. Estas dos especies son variantes genéticas del chícharo y del maíz.

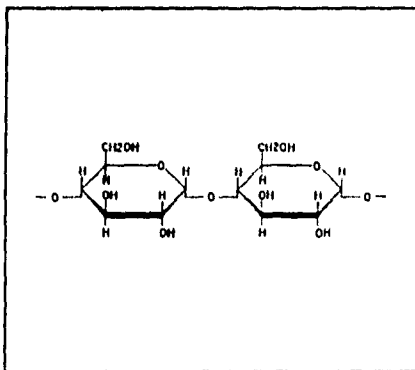


Figura 2.1 Amilosa

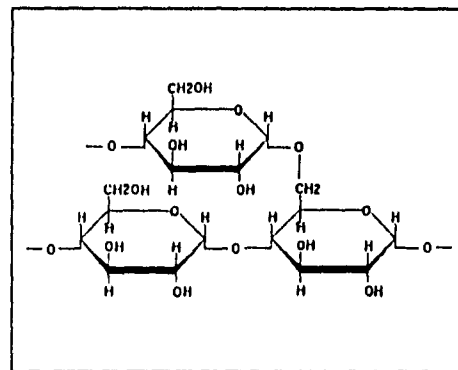


Figura 2.2 Amilopectina

Tabla 2.1 Propiedades de los diferentes granos de almidón [21]

ALMIDÓN	Tipo de grano	Tamaño de grano (m)	I. B. C.	Porcentaje de Amilosa	Temperatura de Gelatinización (°C)
<b>GRAMINEAS</b>					
Amilomaiz	redondo	25	9.9	52	85-87
Cebada	redondo	20	4.3	22	59-64
Avena	redondo	25	5.1	27	---
Trigo	redondo	30	5.0	26	65-67
Maiz	redondo	30	5.5	28	---
<b>LEGUMINOSAS</b>					
Frijol grande	ovalado	30	4.5	24	64-67
Chicharo (grano-liso)	ovalado	30	6.6	35	98
Chicharo (grano-rugoso)	combinado	40	12.5	66	98
Lirio (flor de liz)	ovalado	30	5.0	26	64-67
Chirivia	redondo	15	2.1	11	53-55
Papa	ovalado	40	4.3	23	62-65
<b>FRUTAS Y SEMILLAS</b>					
Manzana	redondo	10	3.6	19	55-57
Platano	ovalado	35	3.0	16	68-70
Hueso de mango	ovalado	25	4.5	24	74-77
Hevea endosperma	redondo	5	3.7	19	67-69
Hevea cotiledona	redondo	5	4.2	22	67-69
<b>TIPO CÉREO</b>					
Maiz	redondo	15	0.1	1	66-69

La variedad de grano rugoso en el chícharo contiene aproximadamente 70% de amilosa y, los granos de maíz con alto contenido de ésta (amilomaiz) continen 50% de la misma. El amilomaiz ha sido desarrollado como resultado de un programa intensivo de producción y crecimiento del maíz tradicional, debido al extenso uso industrial de la amilosa.



Los granos de almidón en muchas de las plantas pueden ser separados con facilidad, por extracción en una mezcla en presencia de cloruro de mercurio, el cual inhibe la actividad enzimática, quedando listos y sedimentados fuera del extracto. El almidón así obtenido, queda de esta manera contenido en proteínas y grasas, pudiendo ser separado sin causarle degradación. La proteína puede ser removida por agitación en una suspensión salina con un líquido inmiscible como butanol, y posteriormente con una solución al 80% agua-metanol hirviendo se extraerá la grasa.

A escala industrial los granos de almidón son aflojados del tejido por un hinchamiento del grano en agua (proceso de hidratado). La hidratación usualmente es llevada a cabo en presencia de dióxido de azufre, lo cual puede causar degradación en el almidón; y el método de purificación es el mismo que a nivel laboratorio [21].

---

## TRABAJO EXPERIMENTAL

Dado que el objetivo que persigue este trabajo de tesis es la manufactura de un material innovador que permita su degradación con rapidez, es necesario establecer un proceso sencillo, eficiente y reproducible. Tal es el caso del presente capítulo, que presenta el procedimiento experimental que se siguió, así como la descripción somera de los principales equipos empleados.

### MATERIALES

Se utilizó polietileno de baja densidad (PEBD), proporcionado por PEMEX, con tamaño de partícula promedio de 700 micras. La densidad del mismo fué de  $0.92 \text{ g/cm}^3$ , determinada por picnometría, utilizando benceno a  $20\text{-}22^\circ\text{C}$  como líquido de inmersión.

También se utilizó fécula de maíz "GLOBE 3501", con una viscosidad Scott-seg de 75, una humedad de 10.5% - 12.5% y un pH mínimo de 4.5 y máximo de 5.5, producido por la Cía. Productos de Maíz S.A..

Como lubricante para obtener mejor fluidez y manipulación de la mezcla polímero - fécula, se utilizó un ácido graso, aceite puro de maíz, proveniente de la Compañía Arancia S. A. de C. V..

### **EQUIPO**

El equipo utilizado para la obtención de la película de polietileno-fécula fue un extrusor marca Haake con un diámetro de husillo de 3/4" y una relación L/D de 25:1 provisto de un jalador de película de tres rodillos enfriado por agua (ver anexo).

Las determinaciones mecánicas fueron llevadas a cabo en un equipo universal de pruebas mecánicas marca Instron modelo 1125 (ver anexo), con una velocidad de cabezal de 50 mm/min de acuerdo a la norma ASTM D-638.

El equipo para intemperizar las muestras fue un intemperómetro marca "Weathering Tester", provisto de lámparas para radiación ultravioleta tipo UV-B, y dotado de sistema de evaporación-condensación de agua para crear un ambiente húmedo (ver anexo).

En el estudio de microscopía electrónica de barrido se utilizó un microscopio marca JEOL modelo JSM-T20 y se tomaron fotos con aumento hasta de 2,000 aumentos (2,000X). Las muestras fueron recubiertas con una capa de oro, esto se realizó en una cámara de vacío haciendo pasar una corriente de 5-10 miliamperes.

## **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

La parte experimental de este trabajo se describe a continuación:

Por ser un polvo altamente higroscópico la fécula se seca a 60°C y en vacío durante 12 horas.

Al polietileno en polvo se le agregó la fécula de maíz en diferentes proporciones; éstas se variaron desde 0% hasta 40% en peso, con incrementos de 5%.

De aquí, se procedió a homogeneizar las mezclas, para ello se pusieron en una mezcladora tipo planetaria con capacidad de dos litros, donde se mantuvieron durante un tiempo de 10 minutos a la velocidad de 60 RPM. Durante este intervalo de tiempo se fué adicionando el aceite de maíz gota a gota, para evitar aglomeraciones, hasta un porcentaje de 5%.

Una vez obtenidas las mezclas apropiadas se continuó con la elaboración de las películas por extrusión; se empleó para esto un extrusor marca Haake; con un diámetro de husillo de 3/4" y una relación L/D de 25:1. Se trabajó a tres diferentes velocidades de husillo: 32, 64 y 100 RPM. La temperatura en las cuatro zonas de calentamiento del extrusor se mantuvo constante a 178°C para evitar la degradación de la fécula. Se obtuvieron así películas con un espesor aproximado de 0.65 mm. El espesor de la muestras fue medido con un tornillo micrométrico

De éstas películas fueron cortadas probetas, de acuerdo a la norma ASTM D-638, para realizarles pruebas de tensión. Se cortaron 5 probetas por cada concentración de fécula y para cada velocidad de extrusión.

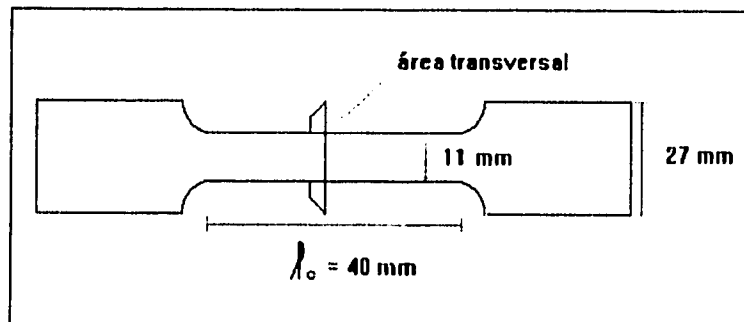
Antes de efectuar las pruebas mecánicas, las probetas se sometieron a irradiación UV en el intemperómetro, el cual viene equipado con lámparas de luz ultravioleta tipo UV-B, que emiten a una longitud de onda de 280-320 nm. Los periodos de irradiación fueron de 0, 50, 100, 250, 500, 700 horas. Esta cámara se mantiene a una temperatura aproximada de 45-50°C.

Después de cada período de irradiación se tomaron fotografías por microscopía electrónica de barrido para observar el daño superficial sufrido por las muestras. Para esto se tomó una pequeña porción de cada muestra, recubriéndolas de una capa de oro para la conducción del haz de electrones del microscopio electrónico a través de las mismas.

Una vez hecho lo anterior, se introdujeron las muestras al microscopio y se hizo una observación general con un aumento medio (aproximadamente de 750X). Se seleccionó la zona más representativa y se analizó a diferentes aumentos tomando las fotografías convenientes.

Las probetas irradiadas se evaluaron mecánicamente para determinar de manera indirecta el deterioro que pudieran tener; pues resulta necesario conocer si nuestro material es capaz de soportar los esfuerzos a los que sería sometido en su vida útil o sus aplicaciones prácticas.

Los especímenes de prueba tuvieron estas dimensiones (ASTM D-638):



y los cálculos se realizaron de acuerdo a las siguientes fórmulas:

$$A = \text{espesor} \times a$$

donde  $a$  = ancho de la muestra en su parte central

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

donde  $\sigma$  = esfuerzo a la tensión o tracción ( $\text{Kg/cm}^2$ )

$F$  = fuerza aplicada al espécimen ( $\text{Kg}$ )

$A$  = área transversal del espécimen ( $\text{cm}^2$ )

La deformación se calculó de acuerdo a:

$$e = \frac{l - l_0}{l_0}$$

donde  $e$  = deformación unitaria

$l$  = longitud final del espécimen ( $\text{mm}$ )

$l_0$  = longitud inicial del espécimen ( $\text{mm}$ ).

---

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Algunos de los parámetros que influyen directamente en las propiedades mecánicas de este material son: El mezclado de los componentes y el secado de la fécula. Cuando se hace un mal secado y una mala mezcla, las películas presentan defectos, que se conocen comunmente como "ojos de pescado"[22] (figura 4-1), si éstos llegan a juntarse la película adquiere una consistencia esponjosa perdiendo todas sus propiedades mecánicas.

Otro problema que se presenta cuando existe un mal mezclado y unido a la dispersión en el tamaño de la partícula de la fécula, es que, si partículas de gran tamaño llegan a quedar muy próximas la película tendrá una alta probabilidad de tener en ese lugar una zona mecánicamente débil.

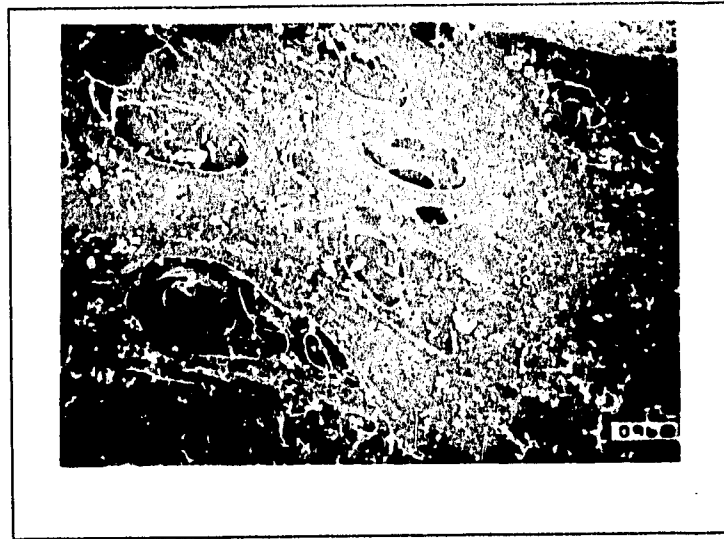


Figura 4-1. (foto de ojos de pescado)

Se debe tener un control preciso de la temperatura, y sobre todo, no se deben sobrepasar los 190-200°C, ya que a esta temperatura la fécula inicia su degradación[22].

En este trabajo, la mayor parte de los resultados se presentan en forma gráfica, ya que así es más fácil distinguir el comportamiento del material durante el proceso de degradación. Se presentan además, fotografías del compuesto (polietileno-fécula) por microscopía electrónica de barrido a diferentes concentraciones de fécula y tiempos de irradiación para observar, determinar y evaluar, en su caso, la degradación producida por la radiación U.V.

El punto de partida del trabajo son los resultados que se obtuvieron con este material y que se representan en la figura 4-2, en la cual podemos



observar claramente el efecto de la concentración de la fécula sobre la resistencia a la tensión del compuesto a las tres velocidades del husillo utilizadas (32, 64 y 100 RPM).

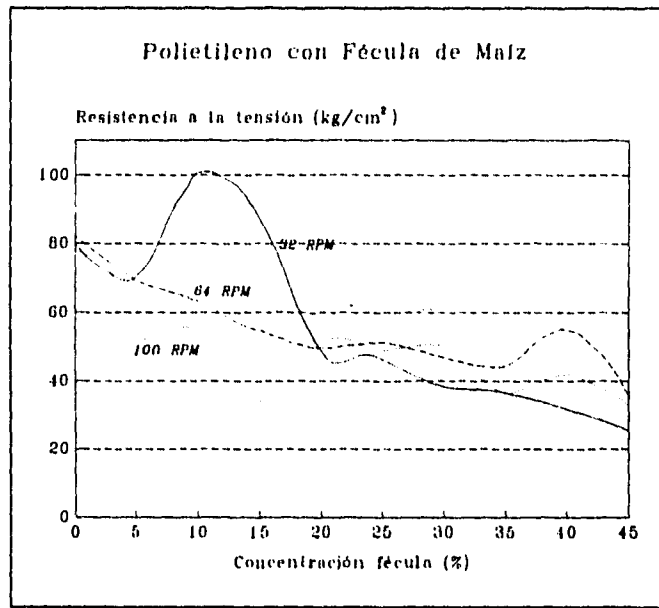


Figura 4-2. Gráfica de concentración vs tensión sin radiación UV

En la figura 4-2 se puede notar que en el rango de 10 y 15% de fécula agregada al polímero, los valores de resistencia alcanzan un máximo, específicamente para la velocidad de 32 RPM. En este caso, el material adicionado (fécula de maíz) al polímero actúa como refuerzo para las concentraciones de fécula anteriormente mencionadas.

Como se puede observar, solo a la velocidad más baja (32 RPM) es en donde se produce este efecto de reforzamiento, ya que a 64 y 100 RPM la propiedad de tensión decae conforme se va aumentando la concentración, y el comportamiento a estas dos velocidades concuerda gradualmente con la ley de mezclas donde la propiedad final está entre los rangos de las propiedades de los componentes y en función de la concentración de los mismos.

La conducta del material a 32 RPM y concentración de fécula de 15% se sale del esquema tradicional y presenta un efecto sinérgico.

Este fenómeno, bien conocido macroscópicamente en materiales compuestos, es difícil de explicar a nivel microscópico. En especial en este sistema, en el que no existe una interacción química entre la interfase polímero-fécula y sólo se produce un efecto físico de anclaje mecánico debido a las presiones producidas por el tornillo del extrusor sobre el polímero y la carga.

Aunque la literatura recomienda una corta estancia de la mezcla polímero-fécula en el cilindro del extrusor (husillo), o sea, una alta rapidez de giro del husillo, en este caso, los mejores valores de resistencia a la tensión se obtuvieron para una rapidez de giro lenta de éste (32 RPM).

Las figuras 4-3 y 4-4 muestran un espécimen con 15% de fécula, tomada con un microscopio electrónico de barrido a 1000X y 100X, respectivamente y en las cuales se observa la homogenización lograda en la película. Nótese un defecto por la aglomeración de algunos gránulos de fécula en la fotografía de la figura 4-3.



Figura 4-3. Muestra con 15% fécula, 32 RPM, 1000X

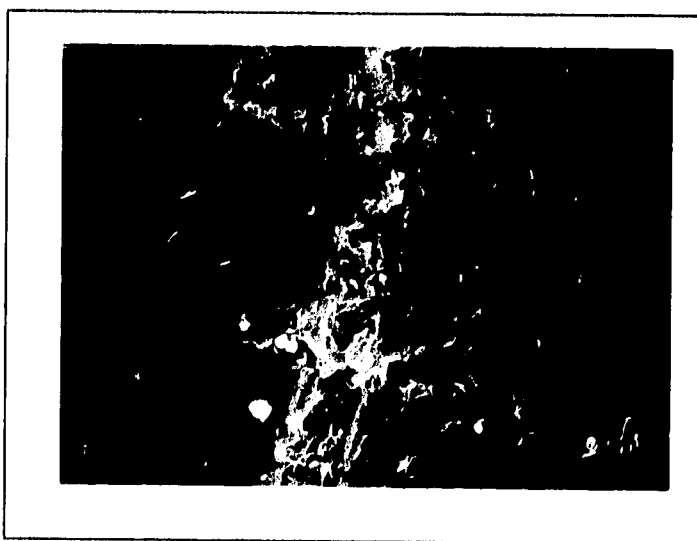


Figura 4-4. Muestra con 15% fécula, 32 RPM, 100X.

En la figura 4-4 se muestra la película a 100X en la cual se puede notar que, efectivamente, con esta concentración no hay acumulación de gránulos de fécula ni defectos importantes en la película extruída.

Por el contrario, la figura 4-5 muestra un espécimen con 20% de fécula. Se empiezan a notar pequeños cambios morfológicos en la película por la cantidad de fécula adicionada.



Figura 4-5. Muestra con 20% de fécula, 32 RPM, 0 h de irradiación, 750X

Con respecto a las muestras irradiadas, primeramente se puede observar que en las gráficas de resistencia a la tensión vs. horas de radiación ultravioleta, la mayor parte de las muestras sufren una disminución en la resistencia después de haber estado expuestas 50 horas a la radiación UV. Cuando el tiempo de exposición es mayor, 100 horas por ejemplo, se ve en general un aumento en la propiedad.

En las figuras 4-6 y 4-7, se muestran los resultados de materiales que se trabajaron a una velocidad del husillo, en el extrusor, de 32 RPM. Se puede notar claramente que existe una degradación del material al exponerlo a la radiación ultravioleta, ya que, a 50 horas de exposición se presenta una disminución de las propiedades mecánicas, como sucede en general para todos los resultados.

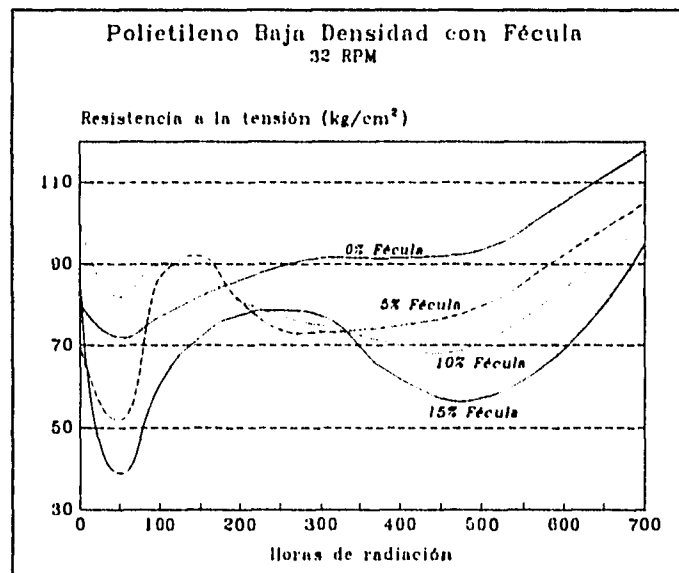


Figura 4-6. Gráfica de resistencia a la tensión vs. deformación, 32 RPM

En la figura 4-6 se observa que la muestra que contiene un 15% de fécula decae aproximadamente un 33%, para esta misma gráfica tenemos que la muestra de polietileno con 10% de fécula desde el inicio, esto es, a 0 horas de exposición, presenta una resistencia a la tensión superior a la del polietileno puro y sus propiedades no llegan a ser menores que las del polietileno con 0% de fécula hasta después de 150 horas de exposición.

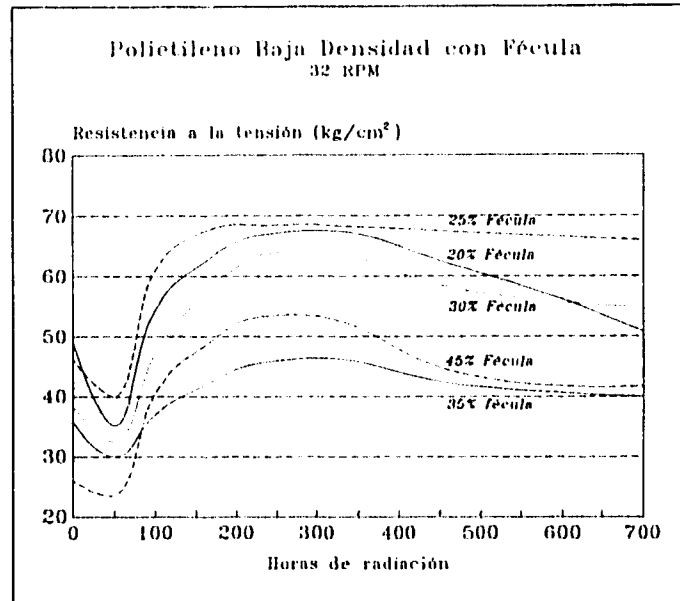


Figura 4-7. Gráfica de resistencia a la tensión vs. horas de radiación.

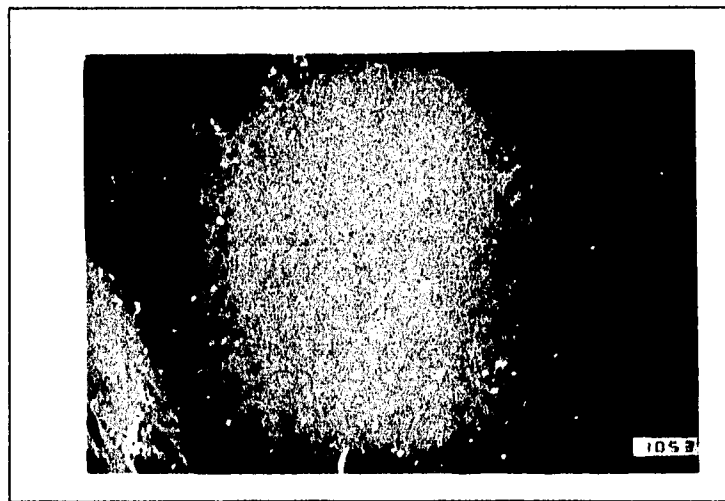


Figura 4-8. Muestra con 0% de fécula, 0 h de radiación, 32 RPM, .

La figura 4-8 muestra al polietileno puro ( sin carga) y sin radiación. Obsérvese que la superficie no tiene defectos ni tampoco tiene fracturas.

La figura 4-9 representa una muestra de polietileno sin carga y 50 horas de radiación. Nótese que no existe cambio en la morfología del material, pero sí en su estructura, prueba de ello es la disminución en su resistencia.

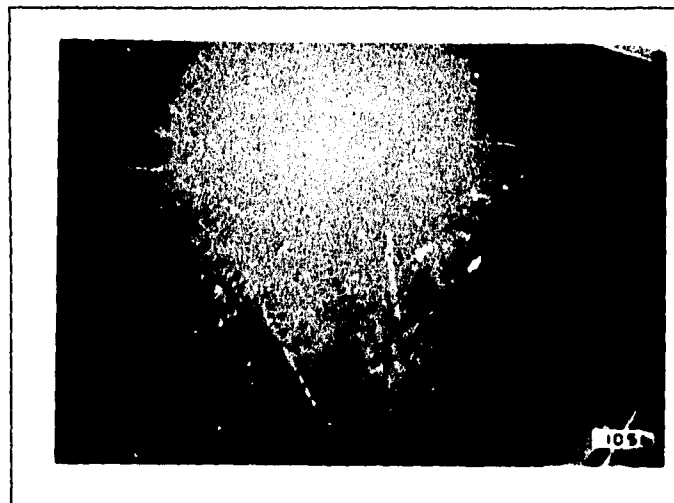


Figura 4-9. Muestra con 0% de fécula, 50 h de irradiación, 32 RPM.

En la figura 4-10 tenemos un polietileno cargado con 15% de fécula y 50 horas de radiación. Se puede observar que a esta concentración y tiempo de irradiación comienzan a producirse grietas en el material. Estas pequeñas fracturas afectan fuertemente las propiedades a nivel macroscópico.



Figura 4-10. Muestra con 15% de fécula, 50 h de irradiación, 32 RPM, 3500X.

Para las figuras 4-11 y 4-12 se observa el mismo comportamiento que el de las gráficas anteriores, en las cuales el material sufre una disminución de propiedades en las primeras 50 horas y en las siguientes un aumento de las mismas. Estas gráficas fueron realizadas con los resultados de las muestras que se extruyeron a una velocidad de 64 RPM. La primera diferencia que se observa con respecto a los resultados obtenidos a velocidad de extrusión más rápido (100 RPM), es que los valores de resistencia a la tensión son mayores.



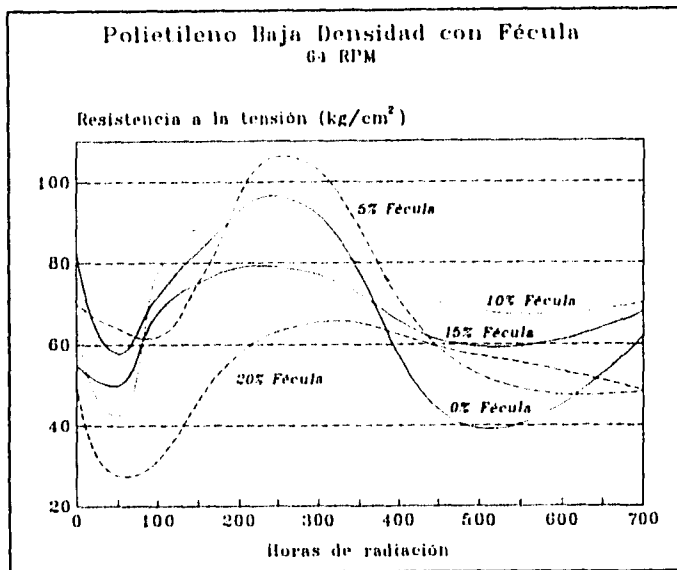


Figura 4-11. Gráfica de tensión vs. horas de radiación.

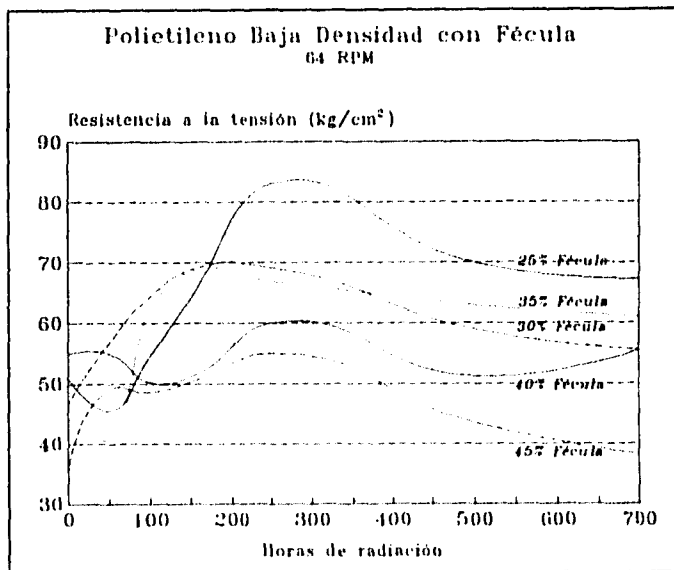


Figura 4-12. Gráfica de tensión vs. horas de radiación.

Los resultados de las muestras que se extruyeron a una velocidad del husillo de 100 RPM, representados en las figuras 4-13 y 4-14, muestran que ninguno de los sistemas polímero-fécula es mejor, en cuanto a la resistencia a la tensión, que el polímero puro. Al igual que en resultados a otras velocidades de extrusión, existe una disminución de la propiedad mecánica a las 50 horas de exposición al UV y aumento de la misma a tiempos mayores de exposición. En dichas gráficas los valores de resistencia a la tensión están muy por debajo de los valores obtenidos cuando la velocidad de extrusión es menor.

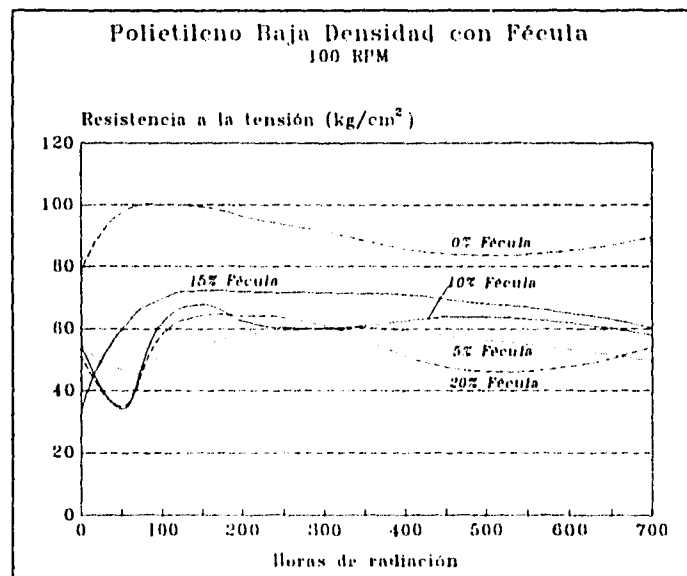


Figura 4-13. Gráfica de tensión vs. horas de radiación, 100 RPM

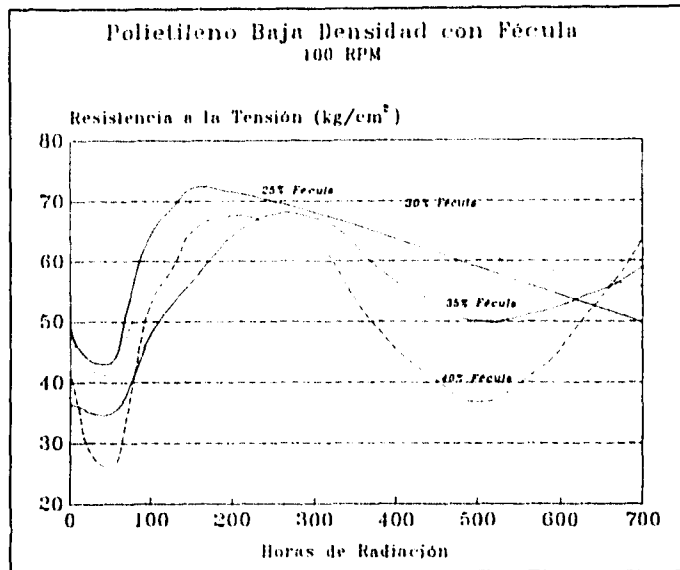


Figura 4-14. Resistencia a la tensión vs. horas de radiación, a 100 RPM

En la figura 4-13, para la muestra de 0% de fécula se ve una resistencia que no disminuye en las primeras 100 horas de exposición, sino por el contrario, aumenta la propiedad y, aunque después de 100 horas empieza a haber una disminución, ésta no es drástica. Lo mismo pasa con la muestra que contiene 15% de fécula. Este comportamiento se lo podemos adjudicar a que hubo cierta orientación de las cadenas poliméricas en dirección del flujo de extrusión, ya que cuando esto sucede, aumenta la resistencia a la tensión del material.

Por otro lado, la resistencia a la tensión no es la única propiedad en la que debemos centrar nuestra atención; también existe la deformación que puede presentar el material. Un material que presenta una deformación pequeña es un material quebradizo; materiales con deformación grande, son materiales que antes de llegar a romperse rebasan el punto de cedencia y el material fluye formándose un cuello, esto es, el material se estira.

En esta parte del trabajo solo se presenten los resultados de la deformación con respecto a las horas de radiación y rapidez del husillo de extrusión (RPM), para los sistemas polímero-fécula al 0, 10 y 15 % de concentración, ya que, como se describió anteriormente, éstas dos últimas concentraciones aumentan las propiedades de resistencia a la tensión.

Podría esperarse que mientras aumentan las horas de exposición al UV, el material se deformará menos o se volverá más quebradizo. Y en general esto es lo que sucede. En la figura 4-15 puede observarse que la muestra que estuvo expuesta a 50 horas de radiación tiene una mayor capacidad de deformación que la muestra que no fue expuesta, mientras que en los demás casos, conforme aumenta el tiempo de exposición disminuyó la deformación, así, la muestra que fue expuesta durante 700 horas fué casi indeformable.

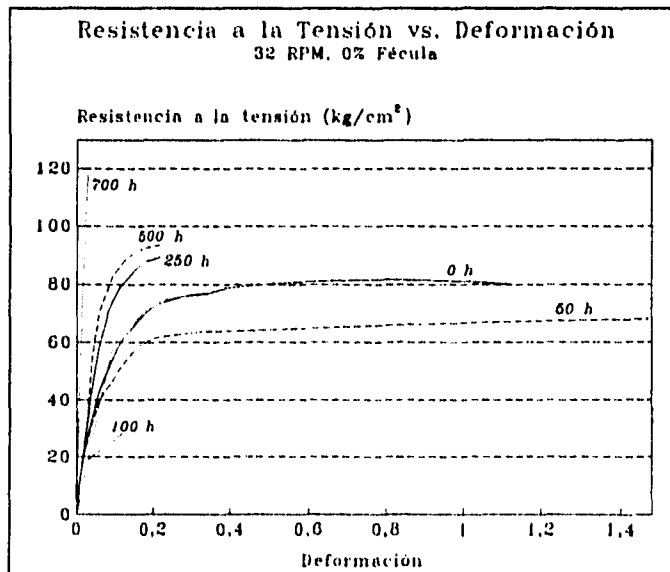
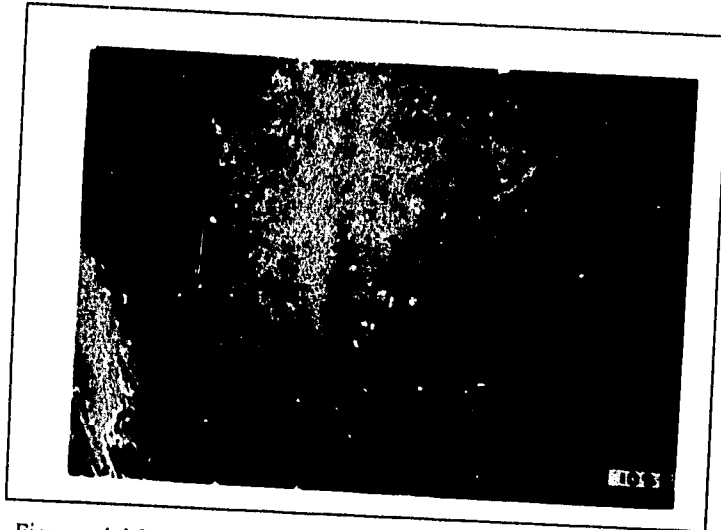
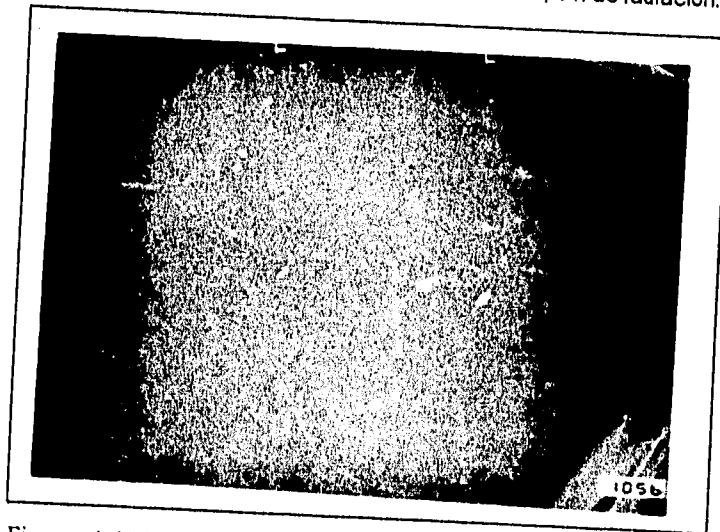


Figura 4-15. Gráfica de tensión vs. deformación.

En las figuras 4-16 a,b,c,d,e y f, se puede observar la degradación paulatina que por efecto de la luz U.V. es causada en el politileno sin carga.



Figuras 4-16 a. Muestra con 0% de fécula, 32 RPM, 0 h de radiación.



Figuras 4-16 b. Muestra con 0% de fécula, 32 RPM, 50 h de radiación



Figura 4-16 c. Muestra con 0% de fécula, 32 RPM, 100 h de radiación

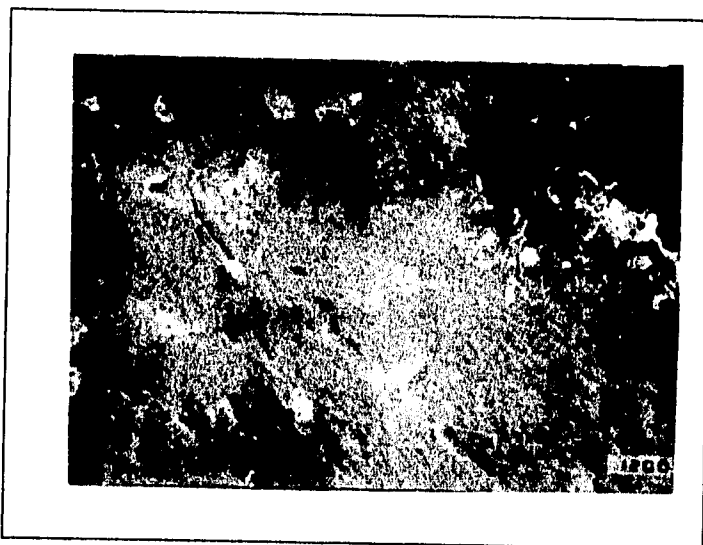


Figura 4-16 d. Muestra con 0% de fécula, 32 RPM, 250 h de radiación.

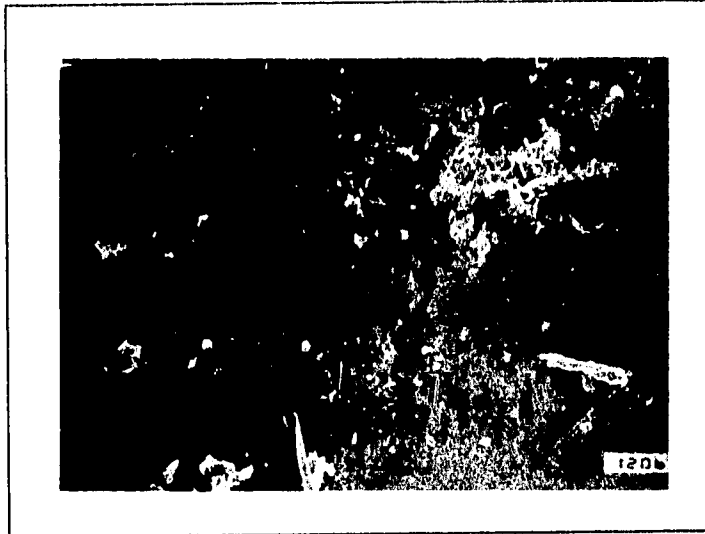


Figura 4-16 e. Muestra con 0% de fécula, 32 RPM, 500 h de radiación.



Figura 4-16 f. Muestra con 0% de fécula, 32 RPM, 700 h de radiación.

Para la figura 4-17, en la que la concentración de fécula es del 10%, tenemos que la mayor deformación la alcanzó la muestra con 0 horas de exposición, mientras que las muestras que se expusieron a la radiación UV durante 50 y 100 horas tuvieron deformaciones menores y muy similares entre ellas; las demás disminuyeron su deformación conforme aumentó el tiempo de exposición.

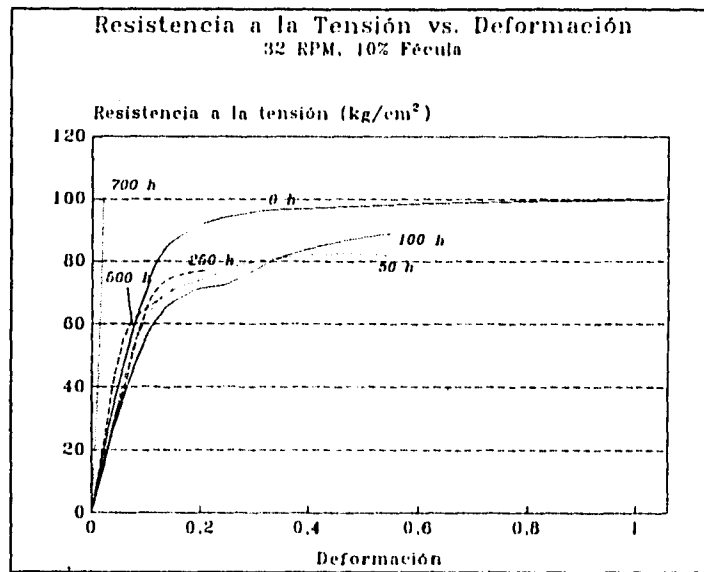


Figura 4-17. Gráfica de tensión vs. deformación.

La figura 4-18 con 15% de fécula, presenta un comportamiento de las muestras en la deformación, muy diferente al de las figuras anteriores (0,10%). Como se puede observar la capacidad de deformación llega tan solo a 25% como es de esperarse, sin embargo la muestra que presenta menor deformación es la que no se expuso a la radiación, mientras que la



muestra con mayor tiempo de exposición fue la que obtuvo una de las mayores deformaciones. La deformación mayor se observó en la muestra con 50 horas de exposición.

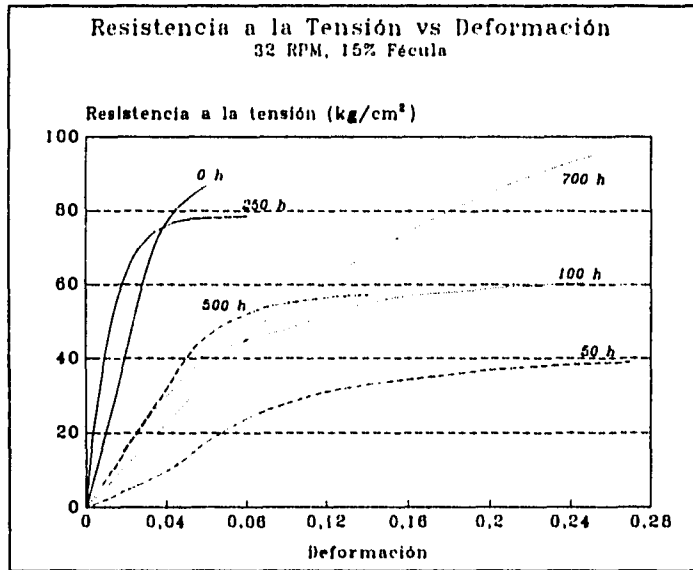


Figura 4-18. Gráfica de tensión vs. deformación de muestras con 15% de fécula.

Las figuras 4-19 a,b,c,d,e,f y g, muestran la degradación por irradiación UV a muestras de polietileno-fécula al 15% de concentración y 32 RPM. Conforme aumenta el tiempo de exposición del material a la irradiación, la superficie va cambiando denotándose un deterioro que se confirma por la pérdida de propiedades.



Figura 4-19 a. Muestra con 15% de fécula, 0 h de radiación, 32 RPM, 100X.



Figura 4-19 b. Muestra con 15% de fécula, 50 h de radiación, 32 RPM, 1500X



Figura 4-19 c. Muestra con 15% de fécula, 100 h de radiación, 32 RPM, 750X.

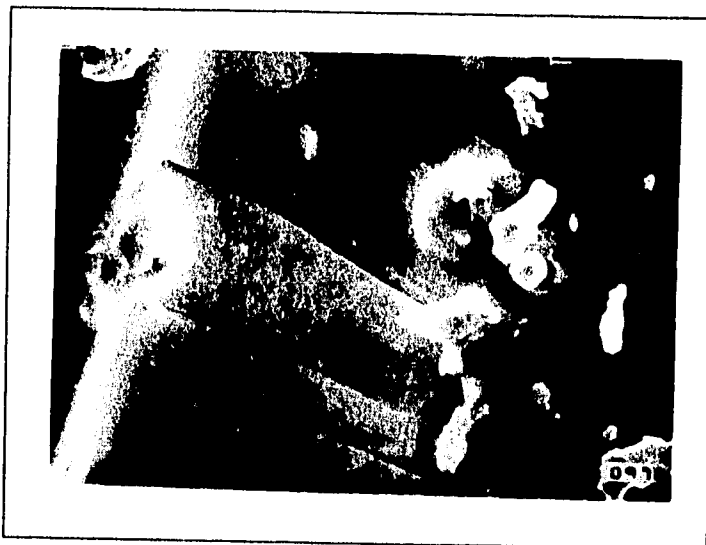


Figura 4-19 d. Muestra con 15% de fécula, 250 h de radiación, 32 RPM, 750X.



Figura 4-19 e. Muestra con 15% de fécula, 500 h de radiación, 32 RPM, 750X.



Figura 4-19 f. Muestra con 15% de fécula, 700 h de radiación, 32 RPM, 35X



Figura 4-19 g. Muestra con 15% de fécula, 700 h de radiación, 32 RPM, 1500X.

Aunque no se presentan aquí en este trabajo los resultados a 20% de fécula, por no presentan resultados interesantes y comportarse solo como polietileno cargado; es importante mostrar algunas fotografías en las cuales se pone de manifiesto la degradación que le causó la radiación UV, por ejemplo, en las figuras 4-20 y 4-21 se puede observar que a 250 horas de exposición la película sufre grandes fallas superficiales por la combinación de radiación UV y gránulos de fécula.

Como se puede observar con un aumento de 35X solamente se notan pequeñas zonas que empiezan a degradarse. Sin embargo, en la misma muestra, pero a un aumento de 1500X se observa claramente el "cracking" causado en la película.



Figura 4-20. Muestra con 20% de fécula, 250 h de radiación, 32 RPM, 1500X.

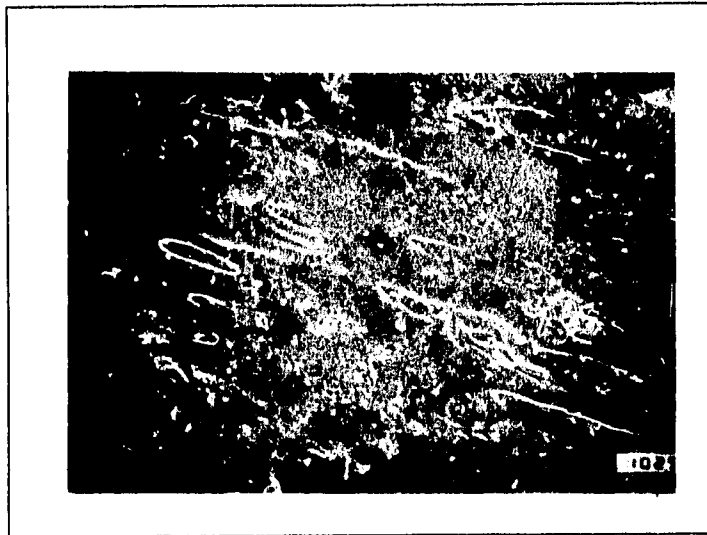


Figura 4-21. Muestra con 20% de fécula, 250 h de radiación, 32 RPM, 35X.

Cuando las muestras han sido expuestas por corto tiempo a la luz ultravioleta, sufren un endurecimiento y su deformación va disminuyendo mientras mayor es la cantidad de fécula que contiene. En la figura 4-22 con excepción de la muestra que contiene 10% de fécula, todas las demás se ajustan al comportamiento descrito.

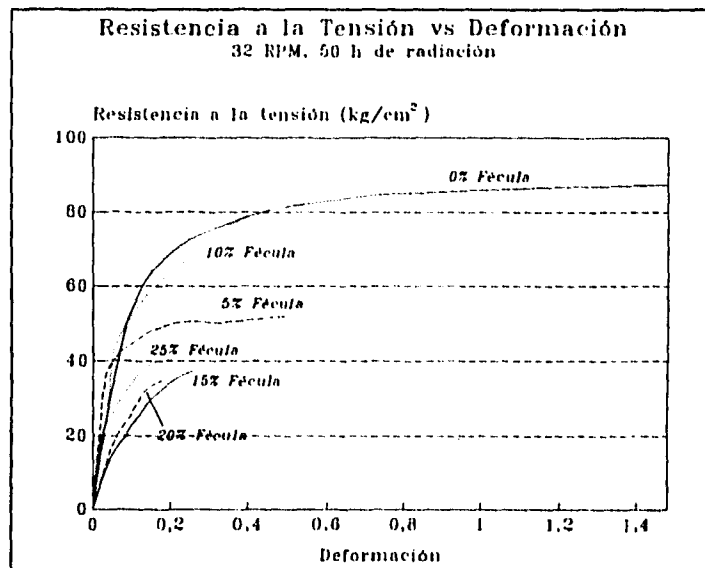


Figura 4-22. Gráfica de tensión vs. deformación pa muestras con 50 h de radiación.

El polietileno virgen sin fécula (contratipo), utilizado en este trabajo también fue caracterizado mecánicamente y se puede apreciar su comportamiento respecto a la velocidad del husillo en la figura 4-24.

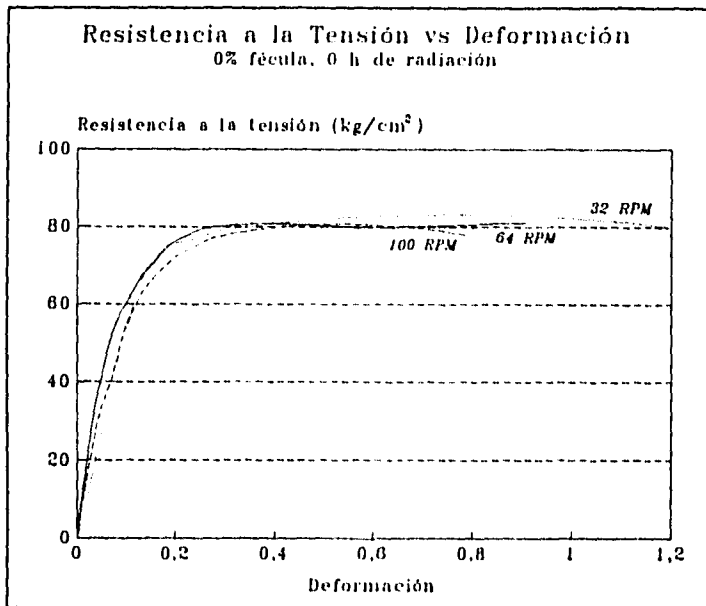


Figura 4-23. Gráfica de tensión vs. deformación para muestras con 0 h de radiación.

Como es ya conocido, las propiedades de los polímeros tienden a cambiar según el proceso por el cual son transformados y este caso no es la excepción, como se puede observar la velocidad de extrusión afecta las propiedades medidas (resistencia a la tensión y deformación).

Nótese que a la menor velocidad el material presenta la mayor deformación y va en decremento conforme las velocidades son mayores.



La figura 4-24 muestra el comportamiento del polietileno con 15% de fécula sin irradiar. Como se observa en comparación con la figura anterior (figura 4-23), en este caso al estar el polietileno cargado, como es de esperar, el comportamiento es diferente. A 32 RPM y a la concentración mencionada el material presenta el máximo en la propiedad, este valor es mayor que el del polietileno puro; después de este punto, conforme la velocidad de extrusión aumenta, la propiedad decrece hasta un 41% aproximadamente a 100 RPM.

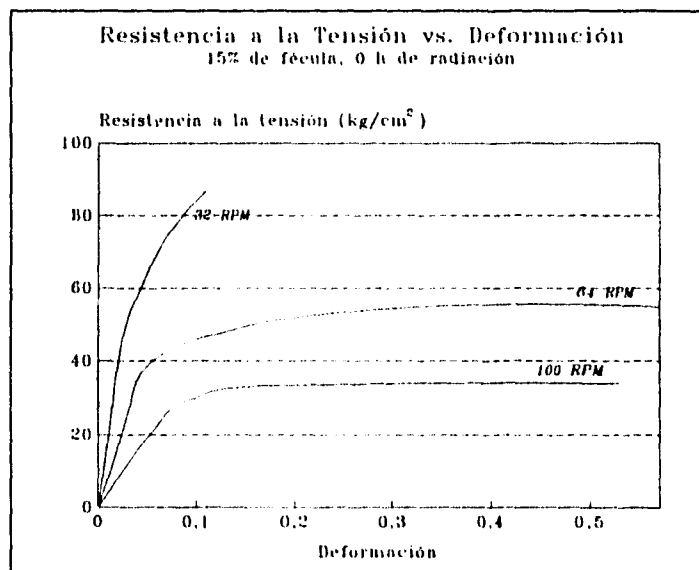


Figura 4-24. Gráfica de tensión vs. deformación para muestras con 0 h de radiación y 15% de fécula

Como se mencionó anteriormente, el propósito de este trabajo fue elaborar un material que fuera susceptible de ser degradado de una forma más rápida que un material tradicional, ya que el principal uso de este

material puede ser: embalajes, películas de protección para hortalizas, bolsas de supermercado, etc., es decir, artículos que tengan vida útil corta y por lo cual son desechados rápidamente.

Esta investigación se realizó en forma paralela con un estudio de degradación, de los mismos materiales, producida en la película por microorganismos al estar ésta enterrada por períodos de hasta 12 semanas a concentraciones de fécula de 0 - 40% en peso[23]. En este estudio, que no forma parte de este trabajo, se presentaron resultados interesantes, algunos de los cuales se mencionan en las siguientes líneas.

La figura 5-25 presenta el decremento en la resistencia a la tensión en función de las semanas que la película estuvo enterrada. Como se puede observar en lapso de 4 semanas la película pierde aproximadamente el 68% de su resistencia (10% de fécula y 32 RPM).

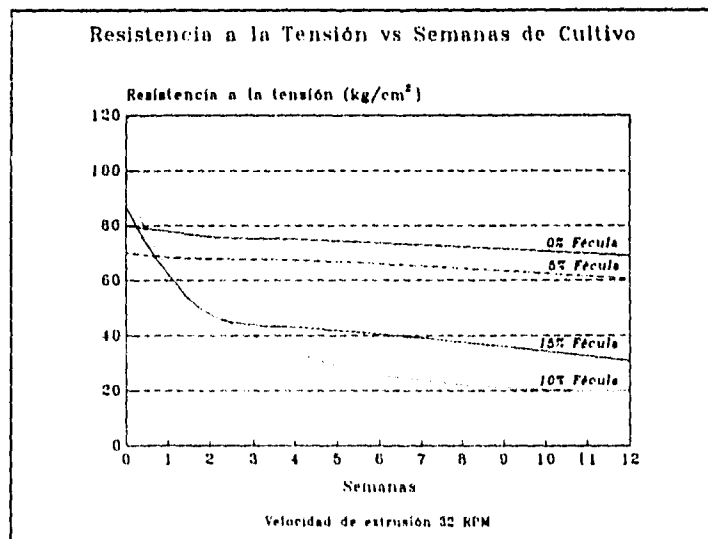


Figura 4-25. Gráfica de tensión vs. semanas de cultivo.

Además, las fotografías también tomadas por microscopía electrónica de barrido que se presentan en las figuras 4-26 y 4-27, muestran algunos de los microorganismos que atacan al sistema polímero fécula y que son causantes directos de la degradación.

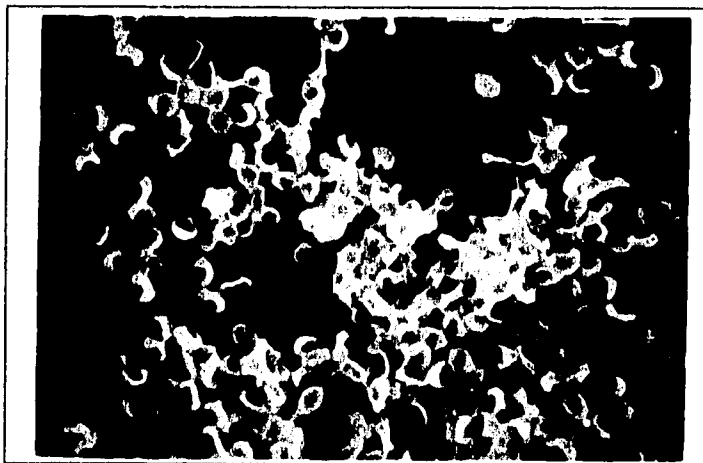


Figura 4-26. Muestra con 10% de fécula, 32 RPM, 2000X.

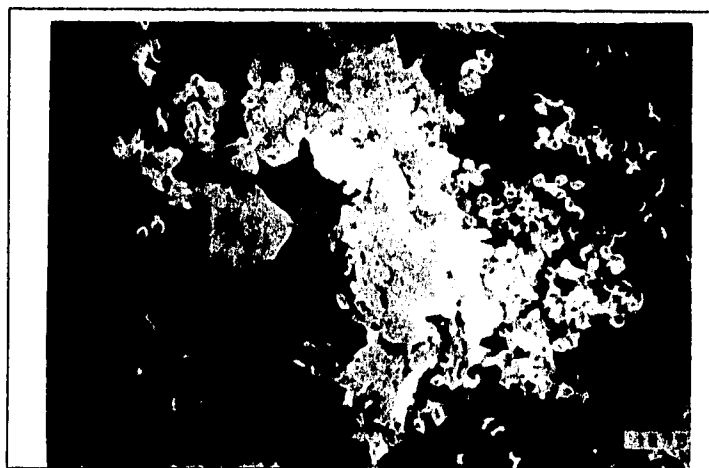


Figura 4-28. Muestra con 10% de fécula 32 RPM, 1000X.

---

**CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS**

- El objetivo de este trabajo fue la determinación de la degradabilidad del polietileno de baja densidad adicionado con fécula de maíz. Como medida indirecta de este fenómeno se determinó la resistencia a la tensión y la deformación, ya que estas propiedades son afectadas cuando el material es irradiado con luz ultravioleta. Al parecer, la posible degradación causada por el efecto de la radiación ultravioleta sobre el sistema polímero-fécula es mayor que la del contratipo de polímero puro. Se observó que la resistencia a la tensión decae rápidamente aún a 50 horas de radiación, comprobando con esto la propiedad de degradabilidad del material.

- Los resultados muestran que existe un reforzamiento en la resistencia a la tensión del polietileno de baja densidad con fécula de maíz a concentraciones de 10 - 15% en peso.
- Con una velocidad de 32 RPM en el husillo del extrusor, la mayoría de las muestras incrementan sus propiedades mecánicas; comparadas con las propiedades que resultaron del uso de las otras dos velocidades de extrusión —64 y 100 RPM—.
- La adición de fécula en el polietileno de baja densidad incrementa la rapidez de degradación del polímero respecto a la rapidez de degradación que tiene el polímero puro cuando ambos son expuestos solo a la luz ultravioleta. Por lo general a 50 horas de irradiación el polímero con fécula tiene un mínimo en sus propiedades. Esta rapidez de degradación del material no es lo suficientemente buena, pero las fisuras que se crean pueden facilitar la entrada de los microorganismos que atacan al almidón lo cual reducirá más el tiempo de degradación del producto.
- Existen pequeñas limitaciones en el procesamiento de la mezcla polímero-fécula, como son: la mezcla debe estar totalmente homogénea, para prevenir zonas donde haya un exceso de fécula; la mezcla debe estar completamente seca para prevenir la formación de burbujas en la película. Cumpliendo los dos puntos anteriores evitamos puntos mecánicamente débiles. Así también, debemos tener un control preciso de la temperatura en el extrusor para evitar la degradación de la fécula, la cual empieza a desprender el olor característico a panadería cuando se está degradando.

- El comportamiento del material en la mayoría de los casos fué: decae la propiedad mecánica de resistencia a la tensión en las primeras 50 horas de exposición a la radiación UV pero a 100 horas esta propiedad se incrementa y disminuye la deformación. Lo anterior puede deberse a que existe en ambos casos un rompimiento de cadenas, quedando cadenas más pequeñas con propiedades mecánicas inferiores. Sin embargo, en el segundo caso, como la muestra permanece más tiempo bajo irradiación, se empieza a dar un fenómeno de reticulación entre las cadenas pequeñas, formando moléculas más grandes y con propiedades mecánicas superiores a las de las pequeñas cadenas y algunas veces superiores a las de las moléculas originales.

---

**BIBLIOGRAFÍA**

- 1) Blanco Vargas, Rafael; *Reciclado de Plástico*, Conferencia, Instituto Mexicano del Plástico Industrial; 1991.
- 2) Carl Hanser Verlag; Avance en Ciencias de Materiales: bioplástico de almidón; *Plásticos Industriales*, No. 34; München 1990.
- 3) Corrado Perrone; Un plástico hecho con almidón; *Tecnología del Plástico*, Edición 30, pp 34-37; 1992.
- 4) Giancarlo Nazari; Los plásticos con almidón: La experiencia aplicativa en los Estados Unidos; *Tecnología del Plástico*, Edición 31; pp 34-37, (1992).
- 5) Corrado Perrone; Biodegradabilidad: siempre de moda; *Tecnología del Plástico*; Edición 31 pp14-21; 1993.

- 6) Instituto Mexicano del Plástico Industrial; *Anuario Estadístico del Instituto Mexicano del Plástico Industrial*; 1990
- 7) Asociación Nacional de la Industria Química; *Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana*; ANIQ 1993.
- 8) Publicación anual; The British Petroleum Company, P.I.C.; *B. P. Statistical Review of World Energy*; London, England; June 1993.
- 9) Hal Harvey; Innovative Policies to Promote Renewable Energy; *Solar Today*; pp23-25; Nov/Dic 1993.
- 10) W. Schnabel; *Polymer Degradation. Principles and Practical Application*; Ed. Hanser; Muncen, 1981; Cap. 1, pp 14-15.
- 11) Billmeyer, Freud W.; *Ciencia de los Polímeros*; Ed. Reverté S. A.; 2ª edición, Cap. 8; España 1978.
- 12) W. Schnabel; *Polymer Degradation. Principles and Practical Application*; Ed. Hanser; Manchen, 1981; Cap. 4, pp. 95-96.
- 13) Morrison, R.; *Química Orgánica*; 2ª Ed., SITESA, México D. F.; p 1375; 1987.
- 14) A. Holmström and E. Sörvik; Thermal Degradation of Polyethylene in a Nitrogen Atmosphere of Low Oxygen Content. III. Structural Changes Occurring in Low-Density Polyethylene of Oxygen Contents Below 1.2%; *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. 18; pp 3153-3178; 1974.
- 15) V. Pozzi, A. E. Silvers and L. Gruffrè; Photodegradable Polyethylene; *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. 19; pp 923-929; 1975.



- 16) Encyclopedia of Polymer Science and Tecnology; Ethylene Polymers; Ed. Board; Vol. 6; pp 310; 1967.
- 17) W. Schnabel; *Polymer Degradation. Principles and Practical Application*; Ed. Hanser; Munchen, 1981; Cap. 4, pp. 113-114.
- 18) G. F. Fanta, C. L. Swanson and W. M. Doane; Composites of Starch and Poly(ethylene-co-acrylic acid). Complexing Between Polymeric Components; *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. 40; pp 811-821; 1990.
- 19) Baduir Dergal, Salvador; *Química de los Alimentos*; Ed. Alhambra Mexicana; pp 94-103.
- 20) H. D. Belitz, W. Grosch; *Química de los Alimentos*; Ed. Acriba S. A.; Zaragoza, España 1988; pp 558.
- 21) Ward Pigman and Derek Harton; *The Carbohydrates. Chemistry and Biochemistry*; Ed. Academic Press, 2ª edición; Vol. IIB; pp 480; New York and London 1970.
- 22) A. Sánchez, J. Guzmán y A. Padilla; *Utilización de la Fécula de Maíz como Refuerzo de Polietileno de Baja Densidad. Propiedades y Morfología*; Instituto de Investigaciones en Materiales; UNAM; 1992.
- 23) P. Mendez, *Aislamiento de Microorganismos que Intervienen en la Biodeterioración de Polietileno Modificado con Fécula de Maíz*; Tesis de Licenciatura; FQ, UNAM; 1993.
- 24) G. Hernández; Reporte de Servicio Social; Dpto. de Polímeros, Ing. E. Sánchez Colín; Instituto de Investigaciones en Materiales; UNAM; 1991.

- 25) Instron Universal; *Testing Instrument Model 1125*; Operating Instruction; Copyright 1975, Instron Corporation.
- 26) Douglas M. Grossman; *Know Your Enemy: The Weather and How to Reproduce it in the Laboratory*; The Q-Panel Co., 15610 Industrial Pkwy., Cleveland, Ohio.
- 27) Instruction Book; *Scanning Electron Microscope JEOL JSM-T20*; JEOL/JEOL TECHNICS; Tokyo, Japan 1989.
- 28) J. W. S. Hearle; *The Use of the Scanning Electron Microscope*; Ed Pergamon Press; pp 1-5; Great Britain; 1973.
- 29) J. A. Belk; *Electron Microscopy and Microanalysis*; Ed. Applied Science Publishers, LTD; pp 99-102; London; 1979.
- 30) H. Münstedt, H. J. Wolter; *Polietileno de Baja Densidad (PE-LD, PE-LLD)*; *Plásticos Universales*; pp 51-55; enero-febrero 1991.
- 31) L. J. Taylor, J. W. Tobias; *Accelerated Photo-Oxidation of Polyethylene. II. Further Evaluation of Selected Additives*; *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. 26, pp 2917-2926; 1981.
- 32) S. M. Goheen, R. P. Wool; *Degradation of Polyethylene-Starch Blends in Soil*; *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. 42, pp 2691-2701; 1991.
- 33) K. E. Gonsalves, S. H. Patel, X. Chan; *Development of Potentially Degradable Materials for Marine Applications. II. Polypropylene-Starch Blends*; *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. 43, pp 405-415; 1991.

## **ANEXO**

---

### **PRINCIPALES EQUIPOS UTILIZADOS**

#### ***Extrusor***

Es parecido a un mezclador; un extrusor induce un esfuerzo durante el proceso y el material debe ser fundido y mezclado hasta un punto donde pueda pasar, a presión, a través de un dado o boquilla, la cual dará la forma deseada al producto.

El torque total obtenido en el extrusor es la suma de varios estados de flujo que experimenta el polímero durante el proceso. Por esto, los extrusores están divididos en diferentes zonas donde cuentan con un sensor de presión y otro de temperatura, obteniendo con ellos información indirecta acerca del comportamiento del flujo. En el siguiente cuadro se enlistan estas zonas así como la propiedad que se monitorean en las mismas.

Tabla 1a. Zonas en las que está dividido un extrusor.

Zona de Extrusión	Información indirecta
Alimentación	Compresibilidad, flujo, lubricación
Compresión	Relación de fusión, rango de fusión
Mezclado	Viscosidad
Formado	Estabilidad, solidificación

Existen dos tipos de extrusores: los extrusores de fundido, donde se alimenta el material en estado líquido, y los extrusores plastificadores, a los que se les alimenta el material en estado sólido. En este trabajo se utilizó un extrusor plastificador marca Haake, con un diámetro de husillo de 3/4" y una relación L/D de 25:1.

Las etapas que se tienen durante el funcionamiento del equipo se pueden resumir en: [24]

- a) Alimentación de partículas sólidas de polímero en la tolva.
- b) Transporte de polímero sólido.
- c) Reblandecimiento del polímero sólido
- d) Inicio de la fusión del polímero.
- e) Aumento de la relación polímero fundido a polímero sólido.
- f) Fin de la etapa de fusión del polímero.
- g) Transporte de material fundido.
- f) Dosificación del material a la boquilla conformadora.

Con base en esto, los análisis teóricos distinguen tres zonas de operación en un extrusor plastificador.

1. Zona de transporte de sólido.
2. Zona de plastificación.
3. Zona de bombeo o dosificación.

#### *Zona de Transporte de sólidos*

La zona de transporte de sólido comprende el espacio que está justo debajo de la tolva hasta el punto donde aparece la primera gota de polímero fundido. En esta parte el material por procesar se encuentra sujeto a dos fuerzas de fricción opuestas, una por parte del cilindro y otra por parte del canal del tornillo. Esta última es la fuerza motriz para el transporte del material en el extrusor.

#### *Zona de Plastificación*

En la zona de plastificación se verifica el reblandecimiento o fusión gradual del material. Esta región es la más importante en la operación, iniciándose cuando aparece la primera gota de material fundido y finalizando donde todo el material se encuentra completamente líquido.

#### *Zona de Bombeo o Dosificación*

En esta zona de operación, el extrusor maneja únicamente material fundido; esta parte finaliza en el momento en que el material tiene contacto con la boquilla, la cual dará forma al producto.

Otro aspecto práctico en el manejo del extrusor es la forma de suministrar la energía calorífica necesaria para fundir el polímero sólido. Este suministro de energía puede hacerse por aditamentos de calefacción externos como: resistencias eléctricas, chaquetas de vapor, o transformando la potencia aplicada, a la flecha del husillo, a energía calorífica gracias a la disipación viscosa generada al deformarse el material.

En este trabajo se utilizó un extrusor con resistencias eléctricas para el suministro de energía calorífica.

Del extrusor se obtuvieron las películas de polietileno-fécula, las cuales posteriormente fueron sometidas a radiación ultravioleta y a pruebas mecánicas, para comprobar la resistencia del material al medio ambiente.

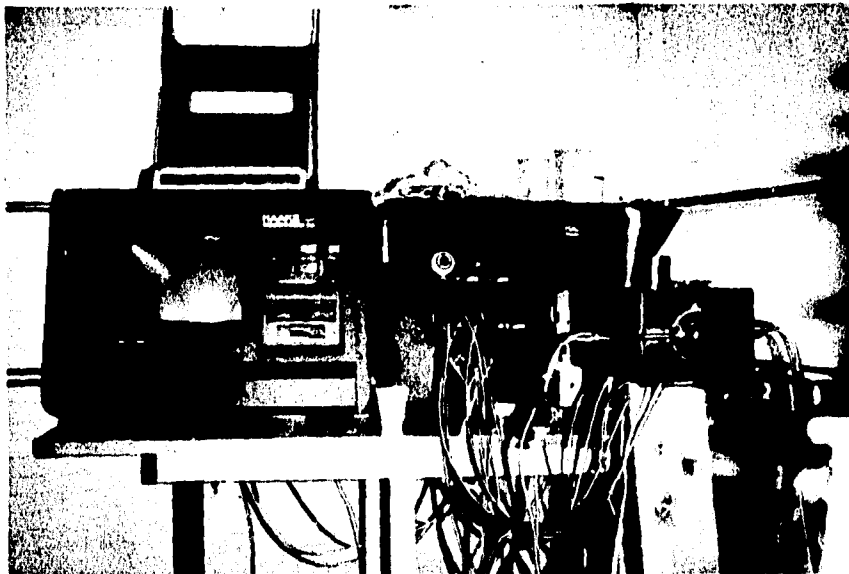


Figura 1a. Extrusor

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

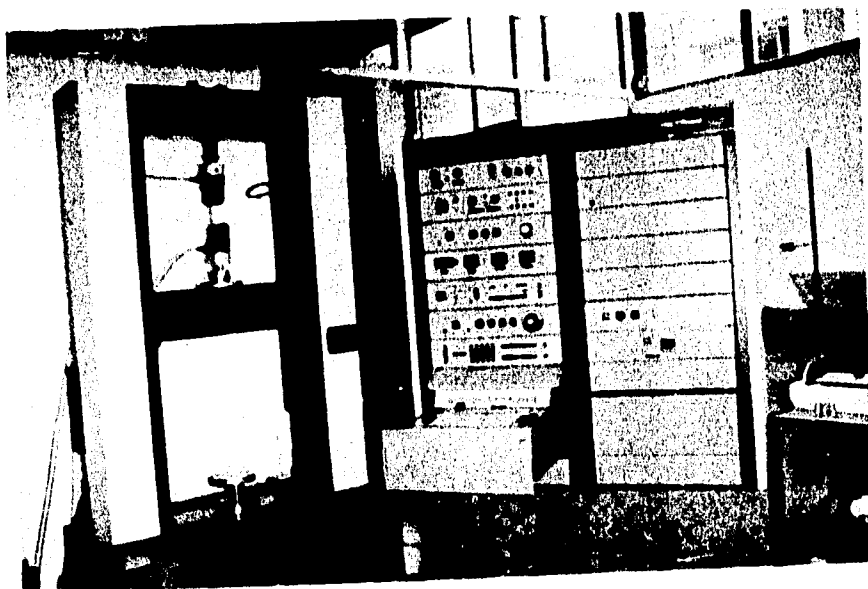


Figura 2a. Equipo  
Instron modelo 1125

### ***Equipo de pruebas mecánicas***

El equipo de pruebas mecánicas Instron es un sistema con el cual podemos medir la resistencia a la carga o al esfuerzo de los diferentes materiales. Para poder hacer esto, se induce una deformación constante al material, con la cual se detecta el esfuerzo a la tensión o compresión que sufre el mismo.

Cuando se desea medir la resistencia a la tensión que es capaz de soportar el material, éste se une físicamente a unas celdas sensoras que detectan la resistencia por medio de dos mordazas. En cambio, para medir las fuerzas de compresión, las muestras o probetas, son montadas en placas adecuadas para este fin. Las fuerzas de tensión o compresión son aplicadas a las muestras por el movimiento de un cabezal operado por el avance vertical de dos tornillos. La velocidad de la cruceta puede ser seleccionada por el operador del equipo, ya que esta conectada a un sistema de control.

En el sistema de carga se tiene un amplio rango de selección de escalas.

Los resultados de la prueba son presentados sobre una hoja registradora especial; la plumilla registradora va trazando la carga a la muestra conforme la hoja se mueve a la velocidad previamente seleccionada [25].

### ***Camara de Intemperismo***

Cuando nuevos materiales son desarrollados, es importante determinar que tan durables son cuando se exponen a las condiciones climáticas del medio ambiente. Ahora, los investigadores no se pueden dar el lujo de esperar uno o dos años por los resultados de las pruebas de intemperismo.



Hoy en día es posible generar datos confiables de las pruebas de intemperismo en cuestión de días o semanas.

Tres conceptos importantes se añaden en el uso del intemperismo acelerado en el laboratorio:

1. Para simular los efectos de la luz solar solo se necesita producir radiación ultravioleta (UV); no es necesario reproducir todo el espectro de luz emitido por el Sol. Es mejor si se reproducen bajas longitudes de onda, las cuales corresponden al espectro UV-B.

2. También es necesario simular los ataques por humedad, lo cual se logra por condensación a temperaturas elevadas y no por inmersión de las muestras en agua, alta humidificación, rocío o niebla.

3. Es posible acelerar los efectos anteriores con un incremento de la temperatura, así, controlando la temperatura, se puede controlar el grado de aceleración.

Para las pruebas de intemperismo se utilizó un intemperizador marca "Weathering Tester" , equipado con ocho lámparas de luz ultravioleta tipo UV-B y con una cámara para realizar las pruebas de humedad.

Aunque las longitudes de onda del espectro UV contribuyen en tan solo el 5% del total de la radiación solar, no es necesario reproducir el otro 95% de radiación, que corresponde al espectro visible e infrarrojo, ya que estos espectros no dañan a los materiales poliméricos, por lo que las lámparas de la cámara de intemperismo (Q.U.V.) han sido diseñadas para producir sólo el tipo de radiación UV.

En la figura 3a se muestra la comparación entre el espectro de la luz solar y el producido por el Q.U.V..

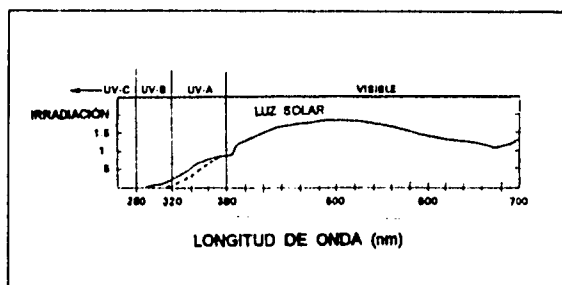


Figura 3a. Espectro de la luz solar y espectro producido por el Q.U.V. [26].

La razón de utilizar solo radiación UV en esta clase de pruebas se puede justificar con la siguiente tabla, donde se clasifican las diferentes designaciones de la luz UV en función de su longitud de onda:

Designación	Longitud de onda	Características
UV-A	380-320 nm	Puede causar degradación, es inofensivo para el ser humano.
UV-B	320-280 nm	Son las menores longitudes de onda en la luz solar. Es la responsable de la mayor parte de los daños a los polímeros
UV-C	< 280 nm	Son longitudes de onda muy pequeñas que no alcanzan a llegar a la superficie terrestre. Destruyen los microorganismos.

Tabla 2a. Clasificación de las diferentes longitudes de onda de la radiación UV [26].

El intemperizador Q.U.V. está compuesto por ocho lámparas en forma de tubos fluorescentes, similares a los tubos de la luz eléctrica blanca fluorescente estándar. Estas lámparas distribuyen la radiación UV con gran uniformidad sobre las muestras.

El intemperizador, también cuenta con una cámara, con la que se realizan las pruebas de ataque por humedad. En estas pruebas lo que se hace es suministrar agua a la cámara, que posteriormente se calienta para producir vapor a una temperatura aproximada de 40-50°C y alcanzar un 100% de humedad relativa.

Las muestras están colocadas de tal forma que una de sus caras está en contacto directo con el vapor y la otra con el aire del exterior, la cual al tener una temperatura menor a la del vapor provoca una condensación en el lado de la muestra que se encuentra expuesto al vapor, figura 3-4.

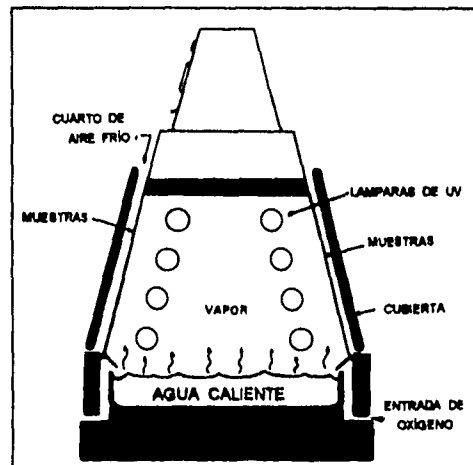


Figura 3-4. Colocación de las muestras en el Q.U.V.

### ***Microscopio Electrónico de Barrido***

Para el estudio de muestras sólidas se utiliza el microscopio electrónico de barrido, su funcionamiento es muy similar al de un circuito cerrado de televisión [27,28,29].

En este tipo de microscopio electrónico, la muestra es "barrida" en su superficie por medio de un haz de electrones; los electrones, que a su vez son emitidos por la muestra son colectados y amplificados para formar una señal de video.

Esta emisión electrónica depende de la superficie de la muestra y por tanto, varía de un punto a otro. La forma en como trabaja un microscopio electrónico es similar a la que se sigue cuando se utiliza un radar o un ultrasonido para obtener una imagen; la superficie de la muestra, dependiendo de su rugosidad, dispersa parte del haz lanzado hacia él, el resto que es reflejado hacia la fuente emisora, con cierto retraso a causa de las diferencias de profundidad de la muestra, lo que permite la reconstrucción de su superficie.

Las muestras tienen profundidades que provocan variaciones en la emisión de electrones, por lo que, las imágenes resultantes necesitan ser interpretadas con cuidado.

El poder de resolución del instrumento no puede ser mayor al diámetro de los electrones lanzados hacia la superficie de la muestra. Imágenes amplificadas o aumentadas de la misma, se obtienen por manejo del haz de luz incidente y gracias al empleo de lentes electrónicos. Estos lentes, más que trabajar con imágenes como sería en el caso de un microscopio óptico, modula la forma y la densidad del haz incidente. El aumento resultante

es determinado por la relación de tamaño entre el área barrida de la muestra y la imagen proyectada en el monitor de video (tubo de rayos catódicos).

