

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

**Preparación y caracterización de películas de polietileno
lineal de baja densidad con quitosano y poli(ácido
láctico)**

TESIS

Presentada al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales como
requisito parcial para obtener el grado de

Doctor en Ciencia de Materiales

Presenta

M. C. Jesús Manuel Quiroz Castillo

Hermosillo, Sonora

Agosto 2014

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Forma de Aprobación

Los miembros del jurado designado para revisar la Tesis Doctoral de **Jesús Manuel Quiroz Castillo**, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el título de Doctor en Ciencia de Materiales

Dra. Dora Evelia Rodríguez Félix
Presidenta

Dr. Heriberto Grijalva Monteverde
Secretario

Dra. María Elisa Martínez Barbosa
Sinodal

Dra. Maribel Plascencia Jatomea
Sinodal

Dr. Pedro Jesús Herrera Franco
Sinodal externo

Dra. Teresa del Castillo Castro
Suplente

Dedico este trabajo a mi familia

Especialmente a:

Diana, el amor de mi vida, sin la cual nada de esto hubiera sido posible

Ana Isabella, mi inagotable fuente de felicidad e inspiración para seguir adelante

AGRADECIMIENTOS

- Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora por permitirme estudiar en su programa de doctorado.
- A mi directora de tesis, Dra. Dora Evelia Rodríguez Félix, por su apoyo, amistad y excelente dirección.
- A mis sinodales, Dr. Heriberto Grijalva Monteverde, Dra. Teresa del Castillo Castro, Dra. María Elisa Martínez Barbosa, Dra. Maribel Plascencia Jatomea y Dr. Pedro Jesús Herrera Franco, por su acertada guía en el desarrollo de este trabajo y en mi acercamiento al mundo científico.
- Al Dr. Manuel Pérez Tello y al Dr. Rafael E. Cabanillas López del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Sonora por sus contribuciones durante este trabajo.
- Al Dr. Tomas Jesús Madera Santana y a la Ing. Socorro Vallejo del Centro de Investigación en Alimentos y Desarrollo A.C. por su apoyo en el desarrollo y análisis de los experimentos de degradación.
- Al Dr. Francisco Rodríguez Félix por sus consejos y su colaboración en el desarrollo de este trabajo y en las publicaciones relacionadas.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado a través de la beca de doctorado 170543.
- A todos los maestros, compañeros y amigos que me estuvieron apoyando durante el desarrollo de este trabajo, especialmente a aquellos del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, de la carrera de Ingeniería Ambiental Industrial de la Universidad Estatal de Sonora y de Delphi Planta Hermosillo
- Agradezco de manera especial a mi familia, Mamá, Papá, Luis, Mario, Nana, Maye, Fernanda, Alan, Javier, por su apoyo durante esta importante etapa en la vida de la familia Quiroz Lujan. Sin ustedes nada de esto hubiera sido posible.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABLAS	xiii
RESUMEN	xiv
ABSTRACT	xvi
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	8
HIPÓTESIS	9
1. Antecedentes	10
1.1 Materiales poliméricos biodegradables	10
1.2 Mezclas de polímeros sintéticos y materiales poliméricos biodegradables	10
1.3 Compatibilización de mezclas de polímeros sintéticos y materiales poliméricos biodegradables	12
1.4 Poli(ácido láctico)	14
1.5 Mezclas de poli(ácido láctico) con polímeros	15
1.6 Compatibilización de mezclas de poli(ácido láctico) con polímeros	18
1.7 Mezclas de poli(ácido láctico) con quitosano	19
1.8 Compatibilización de mezclas de poli(ácido láctico), polímeros sintéticos y biomateriales	20
1.9 Modificación química del quitosano	21
2. Materiales y métodos	22
2.1 Materiales	22

2.2 Preparación de películas	
2.2.1 Preparación de películas de polietileno y quitosano	23
2.2.2 Preparación de películas de polietileno y poli(ácido láctico)	24
2.2.3 Preparación de películas de polietileno, poli(ácido láctico) y quitosano	25
2.2.4 Modificación química del quitosano utilizando poli(ácido láctico)	26
2.2.5 Preparación de películas de polietileno con quitosano modificado utilizando poli(ácido láctico)	27
2.3 Caracterización	28
2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo	28
2.3.2 Análisis térmico	29
2.3.3 Propiedades mecánicas	29
2.3.4 Microscopía electrónica de barrido	29
2.3.5 Estudios de degradación	30
2.3.5.1 Degradación en exposición solar natural	30
2.3.5.2 Degradación en tierra	34
3. Resultados y discusión	35
3.1 Mezclas de polietileno de baja densidad con quitosano.	35
3.1.1 Determinación del contenido de compatibilizante en las películas	35
3.1.2 Películas de polietileno y quitosano	37
3.1.3 Espectroscopía de infrarrojo	37
3.1.4 Análisis térmico	39
3.1.5 Propiedades mecánicas	41
3.1.6 Microscopía electrónica de barrido	43
3.1.7 Estudios de degradación	47

3.1.7.1 Degradación en exposición solar natural	47
3.1.7.1.1 Análisis FT-IR	47
3.1.7.1.2 Caracterización mecánica	50
3.1.7.1.3 Caracterización morfológica	52
3.1.7.2 Degradación en tierra	55
3.2 Mezclas de polietileno de baja densidad con poli(ácido láctico).	56
3.2.1 Películas de polietileno y poli(ácido láctico)	56
3.2.2 Espectroscopía de infrarrojo	56
3.2.3 Análisis térmico	58
3.2.4 Propiedades mecánicas	60
3.2.5 Microscopía electrónica de barrido	62
3.2.6 Estudios de degradación	63
3.2.6.1 Degradación en exposición solar natural	63
3.2.6.1.1 Análisis FT-IR	63
3.2.6.1.2 Caracterización mecánica	65
3.2.6.1.3 Caracterización morfológica	69
3.2.6.2 Degradación en tierra	72
3.3 Mezclas de polietileno lineal de baja densidad con poli(ácido láctico) y quitosano	73
3.3.1 Películas de polietileno, poli(ácido láctico) y quitosano	73
3.3.2 Espectroscopía de infrarrojo	73
3.3.3 Análisis térmico	74
3.3.4 Propiedades mecánicas	76

3.3.5 Microscopía electrónica de barrido	79
3.3.6 Estudios de degradación	80
3.3.6.1 Degradación en exposición solar natural	80
3.3.6.1.1 Análisis FT-IR	80
3.3.6.1.2 Caracterización mecánica	82
3.3.6.1.3 Caracterización morfológica	85
3.3.6.2 Degradación en tierra	87
3.4 Mezclas de polietileno lineal de baja densidad con quitosano modificado utilizando poli(ácido láctico)	88
3.4.1 Modificación química del quitosano utilizando poli(ácido láctico)	88
3.4.1.1 Espectroscopía de infrarrojo	89
3.4.1.2 Microscopía electrónica de barrido	90
3.4.2 Películas de polietileno con quitosano modificado utilizando poli(ácido láctico)	92
3.4.3 Espectroscopía de infrarrojo	92
3.4.4 Análisis térmico	93
3.4.5 Propiedades mecánicas	95
3.4.6 Microscopía electrónica de barrido	97
3.4.7 Estudios de degradación	98
3.4.7.1 Degradación en exposición solar natural	98
3.4.7.1.1 Análisis FT-IR	98
3.4.7.1.2 Caracterización mecánica	100
3.4.7.1.3 Caracterización morfológica	103
3.4.7.2 Degradación en tierra	105

4. Conclusiones	106
4.1 Mezclas de polietileno de baja densidad con quitosano	106
4.2 Mezclas de polietileno de baja densidad con poli(ácido láctico)	107
4.3 Mezclas de polietileno lineal de baja densidad con quitosano y poli(ácido láctico)	109
4.4 Mezclas de polietileno lineal de baja densidad con quitosano modificado utilizando poli(ácido láctico)	110
CONCLUSIONES GENERALES	113
PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES	114
BIBLIOGRAFÍA	115
ANEXOS	123

LISTA DE FIGURAS

1	Estructura química del quitosano.	11
2	Estructura química del PLA.	15
3	Esquema de la modificación química del quitosano con PLA.	27
4	Fotografía del panel de exposición solar con probetas para ensayos de propiedades mecánicas.	31
5	Condiciones climáticas diarias durante el experimento de degradación natural, iniciando el 1 de marzo del 2013.	33
6	Fotografía de la almáciga con probetas para exposición en tierra.	34
1.1	Gráfica de (a) Módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de las películas de PE/PEgMA/Q respecto al contenido de PEgMA.	36
1.2	Espectro de FT-IR de (a) quitosano, (b) película A1, (c) película A2 y (d) película A3.	38
1.3	Espectro de FT-IR de 4000 a 3000 cm^{-1} de (a) quitosano, (b) película A1, (c) película A2 y (d) película A3.	39
1.4	Curvas de TGA y DSC para (a) A1, (b) quitosano, (c) A2, (d) A3, (e) B1 y (f) B4.	40
1.5	Gráfica de (a) Módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de las películas de PE/Q respecto al contenido de quitosano.	42
1.6	Micrografías de MEB de la superficie de (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4 y (e) B5.	44
1.7	Micrografías de MEB de la superficie de fractura de (a) A1, (b) A2 y (c) A3, (Las flechas indican las partículas de quitosano).	46
1.8	Micrografías de MEB de la superficie de fractura (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4.	47
1.9	Espectros de FT-IR de la (a, b) película A1, (c, d) película A5 y (e, f) película B3, registrados a 0, 45, 90, 135 y 180 días de exposición natural (1-5, respectivamente).	49

1.10	Retención del (a) módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de las películas A1, A5 y B3, en función del tiempo de exposición natural.	51
1.11	Imágenes de un espécimen de la película (a) A1, (b) A5 y (c) B3 después de distintos periodos de exposición natural.	53
1.12	Imágenes de estereomicroscopio de la superficie de la película (renglón 1) A1, (renglón 2) A5 y (renglón 3) B3 después de (columna 1) 0, (columna 2) 90 y (columna 3) 180 días de exposición natural.	54
1.13	Gráfica de pérdida de peso en función del tiempo de exposición en tierra de las películas A1, A5 y B3.	56
2.1	Espectro de FT-IR de (a) PE, (b) PEGMA, (c) PLA, (d) película D5, (e) película E5.	57
2.2	Curvas de TGA y DSC para (a) PE, (b) PLA, (c) D1, (d) E1, (e) D5 y (f) E5.	58
2.3	Gráfica de (a) Módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de las películas de PE/PLA respecto al contenido de PLA.	61
2.4	Micrografías de MEB de la superficie de las películas (a) D1, (b) E1, (c) D5 y (d) E5.	62
2.5	Espectros de FT-IR de la (a, b) película PLA, (c, d) película D5 y (e, f) película E5, registrados a 0, 45, 90, 135 y 180 días de exposición natural (1-5, respectivamente).	64
2.6	Retención del (a) módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de las películas PE, PLA, D5 y E5, en función del tiempo de exposición natural.	66
2.7	Imágenes de un espécimen de la película (a) PE, (b) PLA, (c) D5 y (d) E5 después de distintos periodos de exposición natural.	70
2.8	Imágenes de estereomicroscopio de la superficie de la película (renglón 1) PE, (renglón 2) PLA, (renglón 3) D5 y (renglón 4) E5 después de (columna 1) 0, (columna 2) 90 y (columna 3) 180 días de exposición natural.	71
2.9	Gráfica de pérdida de peso en función del tiempo de exposición en tierra	72

	de las películas PE, PLA, D5 y E5.	
3.1	Espectro de FT-IR de (a) PE, (b) PLA, (c) quitosano, (d) película F3, (e) película G4.	73
3.2	Curvas de TGA y DSC para (a) PE, (b) PLA, (c) quitosano, (d) PEgMA, (e) F1, (f) G1, (g) F3 y (h) G4.	75
3.3	Gráfica de (a) Módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de las películas de PE/Q/PLA respecto al contenido de PLA y quitosano.	78
3.4	Micrografías de MEB de la superficie de las películas (a) F1, (b) G1, (c) F3 y (d) G4.	79
3.5	Espectros de FT-IR de (a, b) película PLA, (c, d) película F3 y (e, f) película G3, registrados a 0, 45, 90, 135 y 180 días de exposición natural (1-5, respectivamente).	81
3.6	Retención del (a) módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de las películas PE, PLA, F3 y G3, en función del tiempo de exposición natural.	84
3.7	Imágenes de un espécimen de la película (a) PE, (b) PLA, (c) F3 y (d) G3 después de distintos periodos de exposición natural.	85
3.8	Imágenes de estereomicroscopio de la superficie de la película (renglón 1) PE, (renglón 2) PLA, (renglón 3) F3 y (renglón 4) G3 después de (columna 1) 0, (columna 2) 90 y (columna 3) 180 días de exposición natural.	86
3.9	Gráfica de pérdida de peso en función del tiempo de exposición en tierra de las películas PE, PLA, F3 y G3.	88
4.1	Espectro de FT-IR de (a) quitosano, (b) PLA, (c) quitosano modificado con PLA.	89
4.2	Espectro de FT-IR de 1750 a 1250 cm^{-1} de (a) quitosano, (b) PLA, (c) quitosano modificado con PLA.	90
4.3	Micrografías de MEB de la superficie de (a, b) PLA, (c, d) quitosano y (e, f) quitosano modificado con PLA, a un aumento de (a, c, e) 200x y (b, d, f) 2000x.	91
4.4	Espectros de FT-IR de (a) PE, (b) Q-PLA, (c) película H3 y (d) película	92

	I3.	
4.5	Curvas de TGA y DSC para (a) PE, (b) PLA, (c) quitosano, (d) PEgMA, (e) película H1, (f) película I1, (g) película H4 y (h) película I6.	94
4.6	Gráfica de (a) Módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de películas de PE con Q-PLA respecto al contenido de Q-PLA.	96
4.7	Micrografías de MEB de la superficie de las películas (a) H1, (b) I1, (c) H4 y (d) I6.	97
4.8	Espectros de FT-IR de (a, b) película PLA, (c, d) película H3 y (e, f) película I3, registrados a 0, 45, 90, 135 y 180 días de exposición natural (1-5, respectivamente).	99
4.9	Retención del (a) módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de las películas PE, PLA, H3 e I3, en función del tiempo de exposición natural.	101
4.10	Imágenes de un espécimen de la película (a) PE, (b) PLA, (c) H3 y (d) I3 después de distintos periodos de exposición natural.	103
4.11	Imágenes de estéreomicroscopio de la superficie de la película (renglón 1) PE, (renglón 2) PLA, (renglón 3) película H3 y (renglón 4) película I3 después de (columna 1) 0, (columna 2) 90 y (columna 3) 180 días de exposición natural.	104
4.12	Gráfica de pérdida de peso en función del tiempo de exposición en tierra de las películas PE, PLA, H3 e I3.	106

LISTA DE TABLAS

1	Identificación de películas de PE y quitosano.	24
2	Identificación de películas de PE y PLA	25
3	Identificación de películas de PE, PLA y quitosano	26
4	Identificación de películas de PE y quitosano modificado con PLA	28
5	Identificación de películas sometidas a degradación solar natural y en tierra	30
6	Condiciones climáticas durante los periodos de exposición natural (marzo-agosto 2013)	32

RESUMEN

En este trabajo de tesis se desarrolló la preparación de películas de polietileno lineal de baja densidad con quitosano, poli(ácido láctico) y quitosano modificado con poli(ácido láctico), respectivamente, utilizando técnicas de procesamiento de extrusión con el objetivo de preparar un material con una menor resistencia a la degradación comparada con la que presenta el polietileno en estado puro.

Se determinó el efecto de la proporción en peso de los componentes en cada mezcla y de la presencia de polietileno injertado con anhídrido maléico como compatibilizante, sobre las propiedades de las películas. Los materiales individuales y las películas se caracterizaron mediante análisis de espectroscopía de infrarrojo, termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido, resistencia a la tensión y microscopía electrónica de barrido.

La presencia de quitosano en las mezclas tuvo un efecto negativo en la facilidad de procesamiento de las películas, este efecto negativo se aminoró con la adición de un 5% de polietileno injertado con anhídrido maléico como compatibilizante, debido a que indujo un nivel mayor de interacciones en la interfase de polietileno y quitosano, aumentando la ductilidad de las películas compatibilizadas. Los análisis de espectroscopía de infrarrojo revelaron interacciones entre las cadenas de polietileno y quitosano, por puente de hidrógeno. Los análisis térmicos demostraron una mejora en la estabilidad térmica de las películas compatibilizadas con respecto a las no compatibilizadas. En las imágenes por microscopía electrónica de barrido se observó una superficie más homogénea en las películas con compatibilizante en comparación con las películas de composición similar sin compatibilizar.

Fue posible extrudir películas de polietileno con poli(ácido láctico) en todas las proporciones, sin embargo, se prepararon películas cuyo contenido de PLA varió en un rango del 10 al 50% en peso. Los resultados de los ensayos de resistencia a la tensión demostraron una fuerte interacción de las cadenas de polietileno y poli(ácido láctico) al contener un 5% de compatibilizante. Los análisis térmicos demostraron una mejora en la estabilidad térmica de las películas compatibilizadas.

Se desarrolló el método para la modificación química del quitosano a través de una reacción de amidación utilizando poli(ácido láctico). Esta reacción fue confirmada a través de análisis de espectroscopía de IR, donde se detectó la aparición de una nueva banda a los 1554 cm^{-1} (amida II) evidenciando la formación de un nuevo enlace amida. Las películas de polietileno con quitosano modificado presentaron propiedades mecánicas y térmicas similares a las películas de la mezcla de polietileno con poli(ácido láctico), debido a que este material está presente en una alta proporción en el quitosano modificado.

La sensibilidad a la temperatura, humedad relativa e irradiación solar fue evaluada para las películas con mayor contenido de biopolímeros en la matriz polimérica de polietileno, a través de experimentos de degradación solar natural y en tierra húmeda. Las películas compatibilizadas de polietileno lineal de baja densidad formuladas con 15% de quitosano y 15% de poli(ácido láctico) fueron las más sensibles a los experimentos de degradación, alcanzando una pérdida superior al 50% del valor inicial de resistencia a la tensión después de 90 días de exposición solar. Adicionalmente, estas mismas películas perdieron un 22% de su masa después de estar enterradas durante 180 días en tierra húmeda de vivero. Estos resultados pueden deberse a la mejor dispersión de los biopolímeros en la matriz polimérica, promovida por la presencia del compatibilizante.

ABSTRACT

This thesis describes the preparation of films of linear low density polyethylene with chitosan, poly (lactic acid) and chitosan modified with poly (lactic acid), respectively, using extrusion processing techniques in order to produce a material with less resistance to degradation compared to pure polyethylene.

The effect of the weight ratio of components in each mixture and the presence of polyethylene grafted with maleic anhydride as a compatibilizer was determined. The individual materials and films were characterized by infrared spectroscopy analysis, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, tensile strength and scanning electron microscopy.

The presence of chitosan in the mixtures had a negative effect on the ease of processing by extrusion; this negative effect is lessened with the addition of 5% polyethylene grafted with maleic anhydride, because it induced a higher level of interaction in the polyethylene and chitosan interface, increasing the ductility of the compatibilized films. The infrared spectroscopic analysis showed interactions between the polyethylene chains and chitosan, by hydrogen bonding. Thermal analysis showed an improvement in thermal stability of the compatibilized films. Images by scanning electron microscopy showed a more homogeneous surface in the compatibilized films compared with films of similar composition without compatibilizer.

It was possible to extrude films of polyethylene with poly (lactic acid) in all proportions, however, the films were prepared with compositions in the range of 10 to 50% by weight of PLA content. The results of tensile strength tests showed a strong interaction of the chains of polyethylene and poly (lactic acid) promoted by a 5wt.% of compatibilizer. Thermal analysis showed an improvement in thermal stability of the compatibilized films.

The method for chemical modification of chitosan through an amidation reaction using poly (lactic acid) was developed. This reaction was confirmed by infrared spectroscopic analysis, with the appearance of a new band at 1554 cm^{-1} (amide II) as evidence of the formation of a new amide bond. Polyethylene films with modified chitosan exhibited

similar mechanical and thermal properties as the polyethylene / poly (lactic acid) blends, since this material is present in a high proportion in the modified chitosan.

Sensitivity to temperature, relative humidity, and solar radiation was evaluated for the films with a higher content of biopolymers in the polymeric matrix of polyethylene, through natural weathering experiments and exposure in moist soil. The compatibilized films that contained 15% chitosan and 15% poly (lactic acid) were the most sensitive to degradation experiments reaching a 50% loss of the initial values of tensile strength after 90 days of natural weathering. Additionally, these same films lost 22% of their mass after being buried for 180 days in a moist soil environment. These results may be due to a better dispersion of the biopolymers in the polymer matrix, promoted by the presence of the compatibilizer.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros son usados ampliamente debido a su facilidad de procesamiento, baja densidad y buenas propiedades físicas, químicas, mecánicas, térmicas y eléctricas. Desde mediados del siglo XIX, la industria de los polímeros ha crecido enormemente y ha desarrollado muchos productos importantes.

Al utilizar polímeros sintéticos surge como problema asociado la contaminación ambiental, producto del desecho de los plásticos. A nivel mundial, aproximadamente un 40% de los plásticos producidos son destinados a utilizarse para envases o envolturas de sustancias o artículos alimenticios, los cuales son desechados al medio ambiente luego de su utilización. En Hermosillo, Sonora, México, un 12.5% del total de basura son residuos plásticos, es decir, diariamente se desechan 62.3 toneladas de plástico reciclable [1].

Como es evidente, el desecho de estos plásticos al ambiente trae graves consecuencias a las comunidades debido al acumulamiento de basura y estancamiento de aguas negras; en estas condiciones prevalecen las alergias y otras enfermedades como dengue y asma. Entre las consecuencias importantes se pueden mencionar las obstrucciones en los sistemas de agua residual.

Un termoplástico es un plástico que, a partir de una cierta temperatura es plástico o deformable, al continuar aumentando la temperatura, el plástico puede fluir y ser moldeado y se endurece en un estado vítreo cuando se enfría lo suficiente. La mayor parte de los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, los cuales poseen cadenas asociadas por medio de interacciones débiles, que pueden ser del tipo dipolo-dipolo e incluso enlace por puente de hidrógeno o interacciones π - π de anillos aromáticos.

Actualmente uno de los termoplásticos más utilizados es el polietileno [2], las primeras aplicaciones del polietileno se basaron en sus excelentes propiedades eléctricas y hasta el año 1945, su uso como aislante en los cables submarinos y otras formas de recubrimiento de conductores absorbió la mayor parte del material fabricado. Este polímero presenta una buena resistencia química, es inodoro y no es tóxico. En la actualidad el polietileno se usa cada vez en mayor grado para hacer botellas y otros envases, tuberías para agua, películas

para envolturas y en la fabricación de juguetes; estos usos consumen más de la mitad del polietileno producido. Sin embargo, los polímeros termoplásticos sintéticos son conocidos por su alta resistencia a la biodegradación [3].

Muchas de las ventajas de los productos plásticos se convierten en una desventaja al momento de desechar ya sea el envase porque es desechable o bien al tirar objetos de plástico porque se han roto. Los polímeros sintéticos son resistentes a la biodegradación debido principalmente a que son hidrofóbicos y tienen altos pesos moleculares. La degradación natural de los polímeros frente a agentes como radiación solar, viento y temperatura, produce radicales libres que pueden combinarse con el oxígeno en la superficie y formar peróxidos e hidroperóxidos, siguiendo las reacciones de degradación oxidativa [4]. Los defectos estructurales como insaturaciones o la presencia de grupos carbonilo e hidroperóxido también pueden existir en todos los polímeros, formándose durante la polimerización o el procesamiento, aunque están presentes en muy bajos niveles [5, 6].

Algunos plásticos son reciclables, aunque la mayoría son irrecuperables debido a que se dispersan y se contaminan, terminando normalmente en rellenos sanitarios. Cada vez es más difícil encontrar sitios con las características adecuadas para este fin y además existen muchos problemas asociados a este método de disposición. Hoy en día, los desechos plásticos son un problema de difícil solución, fundamentalmente en las grandes ciudades.

La recolección y la disposición final de los residuos plásticos es realmente una tarea costosa y compleja para los municipios, ya que a la cantidad de envases se le debe sumar el volumen que representan; por ejemplo, 150 g de alimento son envasados en solo 1.5 g de envase plástico.

Por sus características físicas, los plásticos generan problemas en la recolección, traslado y disposición final. Algunos datos nos alertan sobre esto. Por ejemplo, un camión con una capacidad para transportar 12 toneladas de desechos comunes, transportará apenas 6 ó 7 toneladas de plásticos compactados, y apenas 2 toneladas de plástico sin compactar. La acumulación de residuos poliméricos en el medio ambiente es una situación preocupante que nos lleva a un problema de manejo ambiental a largo plazo. La biodegradación ofrece

un camino atractivo al manejo ambiental de residuos, por lo tanto, el desarrollo de polímeros biodegradables ha recibido mucha atención [7-8].

La necesidad de resolver este problema de contaminación ha estimulado el desarrollo de materiales poliméricos biodegradables. Los residuos de estos materiales son capaces de sufrir degradación cuando están expuestos a factores naturales (rayos ultravioleta y microorganismos presentes en el suelo y el aire) y reactivos químicos solubles en agua. Una gran variedad de polímeros sintéticos y naturales absorben radiación ultravioleta (UV) y sufren reacciones fotolíticas, termo- y foto-oxidativas [9-11]. La degradación foto-oxidativa es el proceso de deterioro de un material por acción de la luz y del oxígeno ambiental, la cual es considerada como el mecanismo de degradación más importante de los polímeros al estar expuestos en la naturaleza. Las películas de polietileno expuestas a radiación UV disminuyen su capacidad de deformación a la ruptura, su integridad mecánica y la resistencia a la tensión, debido, principalmente, a una disminución del peso molecular promedio [12].

Normalmente, la fracción de radiación en la región del UV cercano (290-400 nm) de la luz solar determina la vida útil de los materiales poliméricos en aplicaciones en exterior. Cuando la temperatura y la humedad relativa se mantienen constantes, la velocidad de degradación aumenta en relación a la irradiación de luz UV [3]. Por otro lado, varios estudios concluyen que tanto polímeros sintéticos como naturales se deterioran mucho más lentamente cuando se mantienen a bajas temperaturas, incluso al estar expuestos a la misma dosis de radiación solar [13].

El uso de polímeros biodegradables ha contribuido a la reducción de los problemas ambientales, no obstante, el costo de producción de estos materiales es todavía alto. Como resultado, ha habido una tendencia a desarrollar mezclas de polímeros naturales biodegradables y polímeros sintéticos [3]. Un importante grupo de materiales poliméricos biodegradables resultan de las mezclas basadas en termoplásticos sintéticos y polisacáridos naturales (celulosa, almidón, quitina, quitosano, etc.) [14].

En los últimos años se ha producido un aumento en el precio del petróleo y se ha tomado mayor conciencia de que las reservas petroleras se están agotando de manera alarmante. En

este contexto, se observa un marcado incremento en el interés científico e industrial en la investigación para la producción de plásticos biodegradables; el creciente número de publicaciones, patentes, monografías y reuniones científicas, aunado al aumento en las inversiones públicas y privadas para estas iniciativas de investigación y desarrollo son los mejores indicadores de esta realidad [15].

La fabricación de plásticos biodegradables a partir de materiales naturales es uno de los grandes retos en sectores industriales, agrícolas y de materiales para diferentes servicios. Ante esta perspectiva, las investigaciones que involucran a los plásticos obtenidos de otras fuentes han tomado un nuevo impulso. La sustitución de los plásticos sintéticos por plásticos biodegradables es una vía por la cual el efecto contaminante de aquellos se vería disminuido en el medio ambiente. Los desechos de plásticos biodegradables pueden ser tratados como desechos orgánicos y eliminarlos en los depósitos sanitarios, donde su degradación se realice en períodos de tiempo más cortos, comparados con los polímeros sintéticos.

Esta rama de la investigación ya ha producido un gran número de contribuciones, algunas de las cuales es probable que se conviertan en aplicaciones prácticas, ya sea como sustitución parcial de materiales derivados de recursos fósiles o como materiales con características propias [15].

Mezclar polímeros naturales y sintéticos es una manera sencilla y práctica de producir nuevos materiales con propiedades útiles [16]. Las películas formadas al mezclar dos o más polímeros usualmente presentan propiedades físicas y mecánicas distintas a las de los componentes iniciales. Además, debido a que los polímeros sintéticos se obtienen de manera sencilla y tienen costos de producción bajos, la mezcla de polímeros naturales y sintéticos puede mejorar la relación impacto ambiental/costo de las películas resultantes [17].

La principal cualidad de las mezclas de polímeros sintéticos y naturales es que conservan las características de desempeño necesarias durante su vida útil acelerando, además, su capacidad de degradación. Generalmente, la adición de componentes biodegradables

facilita la descomposición de los materiales poliméricos. El crecimiento de microorganismos, hongos, en particular, sobre la superficie de los materiales poliméricos ocurre debido a la presencia de los nutrientes naturales en la misma. Estos procesos resultan en la generación de poros, provocando un deterioro en las propiedades mecánicas. Después de esto, otros procesos de degradación, incluyendo oxidación, ocurren de manera más intensa y finalmente causan la descomposición del material [18].

La matriz polimérica utilizada para la preparación de películas en este trabajo es el polietileno lineal de baja densidad (PE). Se trata de un polietileno con un esqueleto lineal con ramificaciones laterales muy cortas y uniformes, que hacen que su temperatura de fusión y su resistencia a la tensión sean superiores a la del polietileno de baja densidad. Los polímeros naturales que se seleccionaron para ser agregados a la matriz polimérica de PE fueron el quitosano y el poli(ácido láctico) (PLA).

La 2-acetamido-2-deoxy- β -D-glucosa, conocida como quitina, es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza y está presente principalmente en el exoesqueleto de crustáceos e insectos, así como también en algunas especies de hongos. El quitosano es el derivado N-deacetilado más importante de la quitina. La quitina y el quitosano tienen un amplio rango de aplicaciones en fotografía, cosméticos, piel artificial, ropa, alimentos, oftalmología, captura de metales en agua residual, acabados de papel, baterías, sistemas de liberación de medicinas y biotecnología. Sus propiedades más relevantes incluyen su capacidad de adhesión a las células óseas, compatibilidad con la sangre y adhesión a células en general. Las películas de quitosano son biocompatibles, biodegradables y no tóxicas, por lo tanto, son utilizables en la industria farmacéutica y de alimentos [19].

El quitosano es uno de los polisacáridos que se encuentra más comúnmente en la naturaleza y tiene un gran potencial para utilizarse como material de empaque debido a su biodegradabilidad, biocompatibilidad y actividad antimicrobiana [20- 24]. El quitosano debe también su importancia a la presencia del grupo funcional amino, a través del cual puede ser modificado para impartirle propiedades específicas y funciones biológicas distintivas [15].

Los polímeros derivados del ácido láctico han sido estudiados extensamente durante varios años principalmente para fines biomédicos debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad y capacidad de absorción. Las aplicaciones principales incluyen dispositivos de cirugía, órganos artificiales, sistemas de liberación controlada de sustancias por varias rutas de administración, portadores de enzimas y células inmovilizadas, biosensores, insertos oculares, materiales para ortopedia y empaques biodegradables [25-27].

El PLA pertenece a la familia de los ésteres alifáticos comúnmente derivados de los ácidos α -hidroxi, que incluyen al poli(ácido glicólico) y al poli(ácido mandélico) y son considerados materiales biodegradables y compostables. Se trata de un polímero termoplástico de alta resistencia a la tensión y alto módulo de Young. Puede ser producido a partir de materiales naturales renovables y es fácilmente procesable en equipo estándar de moldeo de plásticos para formar piezas, películas o fibras [28].

Comparativamente, los polímeros sintéticos presentan buenas propiedades térmicas y mecánicas, tienen muy alta estabilidad a la acción de microorganismos y son incapaces de biodegradarse, en contraste, los polímeros naturales se caracterizan por ser biodegradables pero exhiben malas propiedades mecánicas [18].

El quitosano es un material rígido, que al ser modificado con un polímero termoplástico como el poli(ácido láctico) (PLA), puede mostrar propiedades mecánicas intermedias con un mayor potencial de aplicaciones. Además, el PLA es un biopolímero sintético con propiedades de biocompatibilidad y biodegradabilidad [29, 30].

Se ha estudiado la preparación de mezclas de quitosano con PLA principalmente por el método de evaporación de solventes. Las mezclas resultantes han combinado las funciones bioactivas del quitosano con las buenas propiedades mecánicas del PLA, manteniéndose la biodegradabilidad en el material compuesto [31, 32].

El principal reto a superar durante la incorporación de polímeros naturales a los polímeros sintéticos es su poca compatibilidad. Los polímeros naturales, como el quitosano y el PLA, son hidrofílicos mientras que los polímeros sintéticos, como el PE, son de naturaleza hidrofóbica [33]. Varias de las mezclas de polímeros sintéticos y polímeros naturales biodegradables son inmiscibles o solo parcialmente miscibles y necesitan de agentes compatibilizantes para aumentar su compatibilidad [3]. La modificación de polímeros utilizando compuestos químicos conteniendo grupos ácidos ha sido la ruta más común y entre los compuestos ácidos usados con más frecuencia están el anhídrido maléico, el ácido acrílico y el metacrilato de glicidilo [34]. Se ha reportado el uso de polímeros injertados con anhídrido maléico como un compatibilizante para mezclas binarias inmiscibles, obteniéndose una buena compatibilización, evidenciada por una caracterización a través de espectroscopía FT-IR, calorimetría diferencial de barrido y ensayos de propiedades mecánicas [35-37].

El objetivo de este estudio fue preparar y caracterizar mezclas de PE/quitosano, PLA/quitosano y PE/PLA/quitosano, así como evaluar el efecto de la adición del polietileno injertado con anhídrido maléico (PEgMA) y la modificación química del quitosano utilizando PLA sobre las propiedades de las mezclas resultantes.

Para facilitar el análisis de los resultados de la investigación, el apartado de Resultados y Discusión y el de Conclusiones están estructurados en cuatro secciones. En las secciones 3.1 y 4.1 se encuentra la información relacionada a las películas de PE/quitosano. En las secciones 3.2 y 4.2, la información de las películas de PE/PLA. En las secciones 3.3 y 4.3, la información de las películas de PE/quitosano/PLA. Finalmente, en las secciones 3.4 y 4.4 se detalla la información relacionada a la preparación del quitosano modificado con poli(acido láctico) (Q-PLA) y su efecto sobre las propiedades de las películas de PE/Q-PLA.

OBJETIVOS

GENERAL:

Preparar y caracterizar mezclas de polietileno lineal de baja densidad con quitosano, poli(acido láctico) y quitosano modificado con poli(ácido láctico), usando polietileno injertado con anhídrido maléico como compatibilizante.

PARTICULARES:

- Preparar mezclas de polietileno lineal de baja densidad / quitosano / polietileno-g-anhídrido maléico mediante el método de moldeo por extrusión.
- Preparar mezclas de polietileno lineal de baja densidad / poli(ácido láctico) / polietileno-g-anhídrido maléico mediante el método de moldeo por extrusión.
- Preparar mezclas de polietileno lineal de baja densidad / quitosano / poli(ácido láctico) / polietileno-g-anhídrido maléico mediante el método de moldeo por extrusión.
- Realizar la modificación química del quitosano con poli(ácido láctico).
- Preparar mezclas de polietileno lineal de baja densidad / quitosano modificado con poli(ácido láctico) / polietileno-g-anhídrido maléico mediante el método de moldeo por extrusión.
- Llevar a cabo la caracterización de los polímeros individuales y las mezclas obtenidas mediante espectroscopía de infrarrojo, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido, resistencia a la tensión y microscopía electrónica de barrido.
- Determinar el efecto de la adición de quitosano y/o poli(acido láctico) sobre el tiempo de degradación del polietileno de baja densidad al estar expuesto a degradación solar y degradación en tierra.

Hipótesis

Al extrudir películas a partir de las mezclas de polietileno lineal de baja densidad, quitosano, poli(ácido láctico) y/o quitosano modificado con poli(ácido láctico) en presencia de polietileno injertado con anhídrido maléico, se pueden establecer interacciones químicas entre los principales componentes de cada tipo de película. Además, la adición de los biopolímeros a la matriz polimérica puede influir sobre las propiedades de las películas, lo que podría acelerar su comportamiento degradativo al estar expuestas al medio ambiente natural. Por otro lado, es posible modificar químicamente el quitosano con PLA a través de una reacción de amidación utilizando PLA.

1. Antecedentes

1.1 Materiales poliméricos biodegradables

El problema en el manejo de plásticos derivados del petróleo, que comúnmente no son biodegradables, ha producido un aumento en la demanda de materiales poliméricos biodegradables como un medio para reducir el impacto negativo al medio ambiente.

La celulosa, la quitina y el almidón se consideran los principales polímeros de origen natural, debido a su abundancia e importancia. Estos materiales muestran diferencias significativas en sus propiedades, incluyendo cristalinidad, solubilidad y facilidad para su modificación química y, por lo tanto, tienen distintas aplicaciones como materiales macromoleculares, ignorando la similitud de la estructura química de sus unidades básicas. Los diferentes modos de ensamblaje supramolecular que operan en estos polisacáridos están influenciados por su arquitectura macromolecular, mostrando morfologías naturales que están en forma de fibras en la celulosa, láminas en el quitosano y gránulos en el almidón [38].

1.2 Mezclas de polímeros sintéticos y materiales poliméricos biodegradables

Dave y colaboradores desarrollaron desde 1997 mezclas de almidón con polietileno y las sometieron a pruebas de biodegradación en una mezcla de suelo y composta por 48 semanas. Las películas con un contenido del 30% de almidón mostraron una pérdida de peso de polietileno del 6.3% y una pérdida de almidón del 84.5%. Se hicieron pruebas de degradación acelerada utilizando un cultivo climatizado, donde se observó una pérdida de peso de polietileno y de almidón del 11.2 y 68.9%, respectivamente, durante solo 6 semanas de exposición [39].

Por otro lado, se han obtenido buenos resultados al mezclar quitosano con distintos polímeros termoplásticos, tal es el caso del trabajo de Ping *et al* (2006), en el que se mezcló Nylon 66 con quitosano (peso molecular promedio: 15 kDa; porcentaje de desacetilación: 84%), acelerando la velocidad de degradación aproximadamente cuatro veces al agregar un 50% de quitosano, debido en parte al debilitamiento de los puentes

de hidrógeno entre las cadenas de poliamidas. Al agregar quitosano al Nylon 66, este distorsiona el arreglo de las cadenas del polímero matriz, modificando las propiedades degradativas del Nylon 66 [40].

Shih *et al* (2009) desarrollaron mezclas de celulosa con quitosano (peso molecular promedio: 960 kDa; porcentaje de desacetilación: 88.7%). Inicialmente pusieron los dos materiales en una solución para después formar las películas en un equipo de moldeo por compresión, observando que al aumentar la cantidad de quitosano en la película, la superficie de éstas se tornaba cada vez más homogénea y hubo un aumento en la resistencia a la tensión. Sin embargo, al sobrepasar el 5% en peso de quitosano, la superficie de la película se tornó áspera, debido a una separación de fases, causando una reducción importante en la resistencia a la tensión [19].

Bourtoom *et al* (2008) prepararon mezclas de almidón con quitosano (peso molecular promedio: 75 kDa; porcentaje de desacetilación: 85%) por el método de evaporación por solventes, evaluando el efecto de la relación de almidón/quitosano en las propiedades mecánicas y la miscibilidad de las películas biodegradables. Estudios de difracción de rayos-X e infrarrojo indicaron que la introducción de quitosano en la mezcla produjo una mayor cristalinidad. De manera similar a otras investigaciones, los autores reportaron que cuando la concentración de quitosano es muy alta, se origina una separación de fases entre el almidón y el quitosano. Las propiedades mecánicas de la mezcla de almidón/quitosano fueron similares a las de las películas de quitosano puro [41]. En la Figura 1 se muestra la estructura química del quitosano.

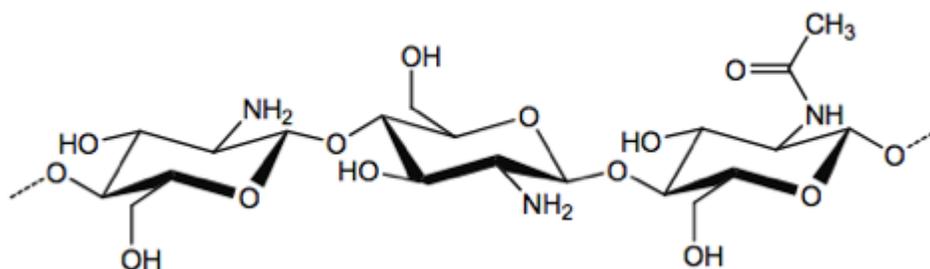


Fig. 1 Estructura química del quitosano.

Vinidiktova *et al* (2006) prepararon mezclas por moldeo por compresión utilizando polipropileno con almidón y almidón modificado; la modificación consistió en la degradación química de las macromoléculas, obteniendo un peso molecular promedio final aproximadamente 20 veces más bajo que el almidón natural. Los datos obtenidos confirmaron que estos materiales compuestos poseen buenas características de deformación y resistencia a la tensión en un amplio intervalo de composiciones de almidón modificado, elevando además, la resistencia a la humedad de los materiales. Los autores concluyeron que materiales compuestos basados en polipropileno y almidón modificado pueden ser utilizados en la producción de materiales desechables biodegradables [42].

1.3 Compatibilización de mezclas de polímeros sintéticos y materiales poliméricos biodegradables

La mayor dificultad de incorporar polímeros naturales a los polímeros sintéticos es su baja compatibilidad. Los polímeros naturales son hidrofílicos, mientras que los polímeros sintéticos son de naturaleza hidrofóbica. La mezcla resultante de estos dos tipos de polímeros es casi inmisible [35].

La compatibilidad del quitosano y la matriz polimérica es un requerimiento crítico para obtener buenas propiedades mecánicas en los materiales compuestos. Varios grupos de investigación han propuesto el uso de compatibilizantes como alternativas para reforzar la interfase en mezclas inmiscibles [36, 37, 43].

Se han utilizado varios compuestos para compatibilizar las mezclas poliméricas inmiscibles, entre ellos destacan el ácido acrílico, ciertos azúcares, el ácido itacónico, el aceite obtenido de la semilla del arbusto de vernonia (una especie de la familia de las asteráceas) y el anhídrido maléico.

Wu (2005) reportó que la compatibilidad y las propiedades mecánicas de un material compuesto de policaprolactona (PCL) y quitosano (porcentaje de desacetilación: 83.8%) fueron mejoradas utilizando PCL injertado con ácido acrílico (PCL-g-AA) en lugar de PCL. La mezcla de PCL-g-AA con quitosano favoreció la formación de los

grupos funcionales carbonilo y amida, que no están presentes en el material PCL/Q. Estos grupos son los responsables de muchas de las mejoras en propiedades mecánicas del material compuesto PCL-g-AA/Q. La temperatura de fusión de los dos materiales compuestos disminuyó al aumentar la cantidad de quitosano, haciendo que estos materiales sean más fáciles de procesar. El material compuesto PCL-g-AA/Q mostró una mayor resistencia al agua que el PCL/Q, mostrando también un aumento leve de resistencia a la biodegradación al estar expuesto al suelo y a ambientes enzimáticos [7].

Wang *et al* (2003) prepararon mezclas de quitosano (peso molecular promedio: 150 kDa; porcentaje de desacetilación: 85%) y polietilenglicol, utilizando azúcar como compatibilizante. De acuerdo a los resultados de la caracterización, se produjo un entrecruzamiento formando enlaces imina (C=N) entre el azúcar y los grupos amino del quitosano; estos resultados indicaron que la utilización de mono o disacáridos es una forma de producir reacciones de entrecruzamiento en el quitosano [44].

Ermolovich *et al* (2006) prepararon mezclas de PE con almidón en un equipo de moldeo por compresión, observando que la adición de almidón a la matriz de polietileno produjo un decremento importante en la fluidez de la mezcla polimérica, produciendo un aumento cualitativo en la viscosidad. Al agregar un tercer componente a la mezcla, el polietileno injertado con ácido itacónico como compatibilizante, se produjo un aumento en la fluidez de la mezcla, lo suficiente para que esta fuera procesada en equipos estándar de extrusión. Además, se observó una mejora significativa en las propiedades fisicoquímicas de las películas obtenidas. El análisis de las estructuras en las distintas composiciones demostró que la mejora en las propiedades tecnológicas y fisicoquímicas fue debida a una mayor compatibilidad entre sus componentes, por efecto del establecimiento de interacciones fisicoquímicas y químicas más intensas en la interfase, al adicionar el compatibilizante [14].

Akopova *et al* (2009) prepararon mezclas de quitosano (peso molecular promedio: 60 kDa; porcentaje de desacetilación: 89%) con PE a través del método de síntesis en estado sólido, utilizando anhídrido maléico como compatibilizante. Ellos demostraron que la adición de un 3% de anhídrido maléico mejoró la miscibilidad de los

componentes. Las películas preparadas con esta composición mostraron valores de resistencia a la tensión y deformación a la ruptura más altos en comparación con las mezclas que no fueron compatibilizadas [36].

Fu *et al* (2007) investigaron las propiedades de la mezcla de almidón y el elastómero polietilén-octeno (POE), con la adición de polietilén-octeno injertado con anhídrido maléico (POE-MA) como compatibilizante. Se encontró que se desarrolló una reacción de esterificación entre el grupo -OH del almidón y el grupo anhídrido del POE-MA para formar el grupo carbonilo éster. Los estudios morfológicos de las mezclas de POE/almidón mostraron que el área de la fase del almidón aumentaba al aumentar la cantidad de almidón en la mezcla, deduciendo que la compatibilidad entre el POE y el almidón era muy pobre. El área de la fase de almidón disminuyó significativamente al agregar el compatibilizante a la mezcla, mejorando además las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica de las mezclas [45].

1.4 Poli(ácido láctico)

Se han desarrollado varios poliésteres alifáticos con propiedades mecánicas similares a las de los plásticos sintéticos convencionales, por ejemplo, el poli(ácido láctico), el polihidroxialcanoato y la policaprolactona. El principal de estos polímeros es el poli(ácido láctico) (PLA), el cual ha recibido mayor atención debido a que tiene una apariencia y propiedades mecánicas similares al poli(etileno tereftalato) (PET). Adicionalmente, su monómero, el ácido láctico, puede ser producido eficientemente durante la fermentación de recursos renovables como almidón y azúcares. Además, presenta buenas propiedades térmicas, ópticas y facilidad de obtención y procesamiento. El PLA puede ser sintetizado por polimerización por condensación del ácido láctico o bien a través de una polimerización de ruptura de anillo del lactido (un dímero del ácido láctico) [46]. En la Figura 2 se presenta la estructura química del PLA.

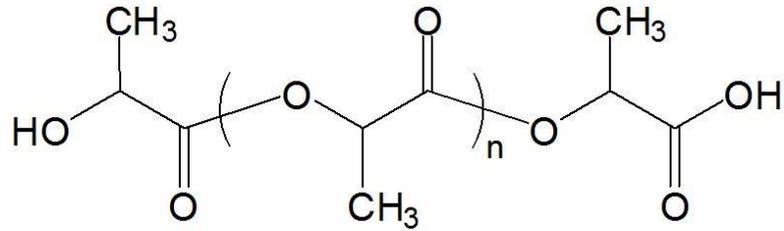


Fig. 2 Estructura química del PLA.

1.5 Mezclas de poli(ácido láctico) con polímeros

Desde 1996, se ha reportado en la literatura la preparación de mezclas de PLA con distintos materiales para aplicaciones médicas, principalmente con otros biopolímeros. Athanasiou *et al* (1996) prepararon una mezcla de PLA y poli(ácido glicólico). El copolímero 50:50 promovió el crecimiento celular en rodilla de conejo satisfactoriamente. Los resultados de los estudios de toxicidad y degradación hacen de estos materiales candidatos adecuados para aplicaciones en ortopedia, tejido blando y liberación controlada de fármacos [47].

En otros trabajos, se han preparado mezclas de PLA con fibras de carbón y se han estudiado las fases de su degradación en el cuerpo humano, donde la metabolización del PLA comienza con la actividad de la enzima Lactado Deshidrogenasa (LDH) sobre el lactato, transformándolo a piruvato, el cual sufre una reacción de descarboxilación oxidativa generando acetilcoenzima A que se integra en el ciclo de Krebs [48].

Con respecto a la preparación de mezclas de PLA con polímeros sintéticos, Reddy y colaboradores (2008) encontraron que las fibras de PLA con polipropileno tienen una mayor resistencia a la hidrólisis que el PLA puro. Se observó que los materiales mostraron una compatibilidad parcial entre ellos, adicionalmente, se reportó que las propiedades mecánicas de las mezclas fueron inferiores a las de las fibras de los materiales puros; sin embargo, estas mezclas mostraron un aumento en la resistencia a la degradación por hidrólisis [49].

Omura *et al* (2006) prepararon películas de PLA y PE por el método de evaporación de solventes, encontrando que la degradación térmica del PLA no se ve afectada por la presencia del PE; además, demostraron que es posible preparar películas de PLA y PE a cualquier composición [16].

En el trabajo de Ashabi y colaboradores (2013) se prepararon mezclas de PLA con PE y distintos tipos de arcillas sintéticas en forma de nanopartículas, encontrando que la cristalización del PLA puro fue difícil, incluso en presencia de nanopartículas de arcilla. En cambio, al agregar PE, este se comportó como un plastificante, permitiendo la movilidad de las cadenas de PLA y aumentando el grado de cristalización. Se observó, además, un efecto sinérgico entre un tipo de arcilla y el PE, especialmente a bajas concentraciones de arcilla [50].

Bitinis *et al* (2012) elaboraron un material bionanocomposito utilizando el método de extrusión, mezclando PLA con hule natural y nanopartículas de distintas montmorilonitas. Las arcillas se ubicaron preferentemente en la interfase, actuando como un compatibilizante entre las dos fases poliméricas; también se comportaron como barrera física, evitando la coalescencia del hule natural y permitiendo una mayor homogeneidad en la película. Las propiedades del material pueden ser controladas en función de la naturaleza de las nanopartículas y el procedimiento de mezcla utilizado. Una de las arcillas (C15A) produjo un aumento en la deformación a la ruptura mientras que otro tipo (C30B) produjo un aumento en la rigidez de la película. Este comportamiento fue atribuido a los distintos tipos de interacciones que tiene la arcilla con los dos polímeros [51].

Byun y colaboradores (2010) elaboraron mezclas de PLA con α -tocoferol y polietilenglicol (PEG) en un equipo de extrusión, el objetivo fue preparar películas con actividad antioxidante. El PEG actuó como un plastificante en la mezcla y su adición al PLA resultó en una disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) de la película y un aumento en la deformación a la ruptura. Otro de los efectos del PEG fue un aumento en la permeabilidad al vapor de agua y una disminución en la

permeabilidad de oxígeno. Las mezclas elaboradas mostraron una actividad antioxidante seis veces mayor que la del PLA puro [52].

Uno de los objetivos de mezclar biomateriales con PLA es reducir su proporción en mezclas, de esta manera se reducen los costos asociados al uso del PLA y se mantiene la biodegradabilidad del material. En el trabajo de Guan y colaboradores (2005) se mezcló el PLA en un extrusor con distintos tipos de almidón, con el objetivo de producir materiales para ser utilizados en empaques hidrofóbicos. Durante la extrusión se agregó etanol para despolimerizar el PLA y favorecer la formación de una masa homogénea solubilizando la mezcla; este efecto se logró hasta un contenido máximo de 25 y 70% de PLA y almidón, respectivamente. Los materiales obtenidos presentaron una mayor hidrofobicidad en comparación con el almidón puro [53].

En otros casos, el objetivo de agregar otro material es mejorar la resistencia mecánica de la película de PLA, como en el trabajo de Porras y Maranon (2012), donde se preparó un material compuesto con fibra de bambú como relleno en una matriz polimérica de PLA. Se caracterizaron las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales y las mezclas, encontrando que las propiedades de tensión, flexión e impacto del PLA aumentaron aproximadamente un 80% en la dirección de las fibras de bambú. Adicionalmente, el análisis por MEB mostró una buena adhesión entre la fibra de bambú y la resina de PLA [54].

Otro biomaterial que ha sido mezclado con el PLA es la fibra de paja de arroz (FPA). En el trabajo de Qin *et al* (2011) se prepararon mezclas de PLA con FPA modificada con poli(butil acrilato) (PBA), por medio de extrusión. Los estudios de propiedades mecánicas mostraron un aumento en la resistencia a la tensión de 6 MPa comparado con el PLA puro, cuando se adicionó hasta un 8% en peso de relleno; al superar este valor, las propiedades mecánicas decayeron significativamente. Los análisis gravimétricos demostraron que la estabilidad térmica de las películas se incrementa al aumentar la cantidad de (PBA) [55].

1.6 Compatibilización de mezclas de poli(ácido láctico) con polímeros

En el trabajo de Sutivisedsak y colaboradores (2012) se extruyeron mezclas de PE y PLA con partículas de algodón, provenientes de residuos de la industria del aceite de algodón. La adición de este material a la matriz polimérica afectó las propiedades mecánicas de la película, aumentando el módulo de Young y disminuyendo significativamente la deformación a la ruptura. En este trabajo se estudió el efecto del calentamiento del relleno de algodón antes de la extrusión del material, resultando en una mejora de la resistencia a la tensión y del módulo de Young. La adición de anhídrido maleico como compatibilizante y peróxido como iniciador tuvo un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas de las películas de PE, el cual fue menos notable en las películas de PLA [56].

Zhang *et al* (2004) prepararon mezclas de PLA con almidón, agregando anhídrido maleico como compatibilizante y utilizando un extrusor de laboratorio para el procesamiento de las muestras. En este trabajo se mejoró significativamente la compatibilidad entre las fases del material. La película con la más alta resistencia a la tensión y deformación a la ruptura mostró valores cercanos a la película de PLA puro y tuvo una composición de 55% PLA y 45% almidón, incluyendo un 1% de anhídrido maleico [35].

Se han agregado fibras naturales al PLA con el objetivo de mejorar sus propiedades mecánicas, especialmente la resistencia a la tensión y al impacto. En el trabajo de Eustathios y colaboradores (2009) se mezcló PLA con aserrín de madera utilizando metilendifenil-diisocianato (MDI) como compatibilizante, resultando en un aumento del 135% en la resistencia a la tensión; esto indica una mejora en la adhesión entre la partícula y la matriz polimérica [57]. En el trabajo de Takatani (2008) también se mezclaron fibras de madera con PLA, sin embargo, utilizaron ésteres derivados de la celulosa, butirato y valerato de celulosa, agregando un 6% de compatibilizante a la mezcla de 80% PLA y 20% fibras de madera; se logró una mejora significativa en la procesabilidad debido a un aumento en la miscibilidad, mejorando las propiedades mecánicas de la película. [58].

1.7 Mezclas de poli(ácido láctico) con quitosano

Se han desarrollado mezclas de PLA con quitosano y otros materiales, en su mayoría para aplicaciones médicas, Zeng *et al* (2011), prepararon nanopartículas a las que agregan sustancias que interactúan con el ADN (proteína fluorescente verde y virus de hepatitis B) para producir materiales utilizados en terapias génicas [59]. Por otro lado, Cai *et al* (2009), prepararon nanocompositos de PLA con quitosano e hidroxiapatita utilizando un método de precipitación *in situ*, observando que las partículas de hidroxiapatita, en forma de tubos de 300 nm de largo y 50 nm de diámetro, se distribuyeron uniformemente en la matriz de PLA-quitosano. Se evaluaron las propiedades mecánicas a través de una prueba de resistencia a compresión, concluyendo que la adición de PLA hace que los materiales compuestos tengan una mayor resistencia. El módulo elástico también aumentó al agregar PLA, esto es beneficioso en aplicaciones quirúrgicas en ortopedia [60].

Yuan *et al* (2008) prepararon nanopartículas de PLA, quitosano y rapamicina, para su utilización como agente inmunosupresor en cirugías de trasplante de córnea. Se utilizó el método de nanoprecipitación, empleando quitosano con colesterol como estabilizante. Se cubrió la superficie de las partículas de quitosano y PLA con rapamicina, de esta forma se logró una liberación controlada del inmunosupresor en la zona corneal [61].

También del área médica, pero interesados en la liberación controlada de fármacos, Nanda *et al* (2011) prepararon mezclas de PLA, quitosano y arcilla montmorilonita, en diferentes proporciones, utilizando el método de evaporación de solventes. La arcilla es un refuerzo mecánico en la matriz y también actúa como un coemulsificante en la preparación de los materiales compuestos. Las películas fueron cargadas con el medicamento anti-cancerígeno paclitaxel, para estudiar su liberación controlada en un sistema *in vitro*. Esta liberación se estudió en función del pH y la concentración del medicamento. Ellos observaron que la liberación del medicamento es un 50% mayor a un pH de 7.4 comparada con una liberación a un pH de 1.2. [62].

Sebastien *et al* (2006) prepararon mezclas de quitosano con PLA por el método de evaporación de solventes, buscando el desarrollo de un material para empaque que fuera preparado a partir de materiales renovables y que además presentara biodegradación y actividad antifúngica. Sin embargo, se encontraron dificultades en la preparación de soluciones miscibles de quitosano y PLA para proceder a la evaporación de solventes, lo que originó películas heterogéneas con alta sensibilidad a la humedad, afectando su posible aplicación como material de empaque [63].

Wan y colaboradores (2006) prepararon mezclas de quitosano con PLA por el método de evaporación de solventes, demostrando que la morfología de las películas es influenciada significativamente por las condiciones de procesamiento. En los casos en que no se logró una mezcla homogénea de las soluciones antes de la evaporación, se presentó una separación de fases apreciable a simple vista. Estas películas mostraron separación de fases en una escala microscópica, sin embargo, la información obtenida de la caracterización de FT-IR, TGA, DMA y difracción de rayos-X sugirió la existencia de interacciones entre el quitosano y el PLA probablemente debidas a puentes de hidrógeno y, se pudo deducir que estas películas presentaron una estructura parcialmente miscible [25].

1.8 Compatibilización de mezclas de poli(ácido láctico), polímeros sintéticos y biomateriales

Raghavan y Emekalam (2001) prepararon películas de almidón con PE y de almidón con PE y PLA, utilizando aceite de semilla de vernonia como compatibilizante en un equipo de moldeo por compresión. Después de analizar las superficies de fractura de las películas observaron que el compatibilizante se encontraba presente de manera predominante en la interfase del almidón y el PE, lo que favoreció la distribución homogénea del almidón en la matriz de PE [64].

Recientemente, Guan *et al* (2013) agregaron nanofibras de quitina para reforzar mecánicamente una matriz de PLA, observando un aumento del 100% en la resistencia a la tensión al utilizar polihidrohibutirato-valerato como compatibilizante; los

resultados de DSC indicaron un aumento en la compatibilidad debido a que se observó un solo pico de fusión del material [65].

1.9 Modificación química del quitosano

Los grupos amino e hidroxilo presentes en el quitosano brindan la oportunidad de efectuar la derivatización de este material, permitiendo la unión química de otros grupos funcionales. En la literatura se ha reportado la modificación del quitosano por distintos métodos y para aplicaciones distintas. Muchas de las aplicaciones del quitosano en el área de ingeniería de tejidos y liberación controlada pueden ser controladas modificándolo químicamente.

La mayoría de los trabajos reportados en los que se ha realizado una modificación del quitosano reportan reacciones de entrecruzamiento. Las propiedades físicas de un hidrogel, como su cristalinidad, sensibilidad térmica, hinchamiento y resistencia mecánica, pueden ser mejoradas entrecruzando covalentemente el quitosano utilizando glutaraldehído, ácido oxálico, formaldehído, glioxal y genipina.

Otra forma de modificación del quitosano consiste en la generación de radicales libres en su cadena y permitir que estos reaccionen con monómeros polimerizables, que después pasarán a formar parte de la cadena injertada. En el trabajo de Pourjavadi (2006) se injertó acrilamida utilizando persulfato de amonio como iniciador en una atmósfera inerte. Se observó un aumento en la capacidad de hinchamiento del quitosano, directamente proporcional a la cantidad de acrilamida injertada [66].

El quitosano tiene la capacidad de formar complejos electrolíticos con varios polielectrolitos aniónicos naturales y sintéticos, a través de una fuerte interacción electrostática. La formación del complejo y las propiedades físicas de este depende de varios factores como pH, temperatura, fuerza iónica, tiempo de interacción y concentración de las soluciones poliméricas [66].

Zhu *et al* (2012), unieron covalentemente quitosano a la superficie de una película de PLA, utilizando como reactivo de entrecruzamiento al ácido azidabenzóico; esta

sustancia fue previamente unida al quitosano a través de una reacción del grupo ácido del reactivo y un grupo amino libre. Se irradió luz ultravioleta a las partículas, fotolizando los grupos azida del reactivo de entrecruzamiento y de esta manera uniendo covalentemente el quitosano al PLA. Posteriormente se agregó heparina al material compuesto, con el objetivo de lograr un complejo polieletrólítico en la superficie del PLA. Los estudios de adhesión de plaquetas demostraron que la modificación de la superficie del PLA favorece la adhesión de células [67].

Feng *et al* (2006), prepararon quitosano injertado con PLA en la cadena principal, logrando controlar la cantidad de injertos por molécula; esta cantidad pudo ajustarse relacionándola con la composición inicial de los componentes en la reacción. El número de injertos por molécula de quitosano varió entre 1.3 y 16.8. El copolímero mostró mejor solubilidad en solventes polares y no polares en comparación con el quitosano. El objetivo de este trabajo fue crear partículas de copolímero que tuvieran las funciones bioactivas del quitosano y las buenas propiedades mecánicas del PLA [31].

2. Materiales y métodos

2.1 Materiales

Los siguientes materiales fueron obtenidos de la compañía Sigma-Aldrich: quitosano (peso molecular promedio de 250 ± 60 kDa y una desacetilación de $80 \pm 5\%$), polietileno injertado con anhídrido maléico (PEgMA, con un 3.5% de anhídrido maléico), glicerol, ácido acético, tetrahidrofurano (THF), hidrocloreuro de carbodiimida N(3-dimetilaminopropil) (EDC) y ácido tetraacético de etilendiamina (EDTA).

El polietileno de baja densidad (PE) grado comercial (con un índice de flujo fundido de 2.0 g/10 min con un dado estándar de 2.16 kg a 190 °C) se obtuvo de Qatar Petrochemical Company (QAPCO). El poli(ácido láctico) (PLA), marca 2002d para extrusión y termoformado, con un peso molecular de 192.61 kDa, se obtuvo de la compañía Natureworks.

El quitosano fue secado en una estufa a 50 °C por 24 horas antes de usarse, el PE y el PLA fueron molidos previamente.

2.2 Preparación de películas

2.2.1 Preparación de películas de polietileno y quitosano

Las mezclas de PE y quitosano fueron preparadas utilizando glicerol como plastificante. Se seleccionó el glicerol debido a que su capacidad como plastificante ha sido documentada en la literatura, a su inocuidad y a su buena estabilidad térmica [14].

Se prepararon películas de PE y quitosano sin compatibilizante y películas en las que se agregó PEgMA como un compatibilizante para la mezcla y se comparó su comportamiento térmico y mecánico. Las mezclas poliméricas fueron preparadas en dos etapas: (1) se mezcló el quitosano con el plastificante hasta obtener una masa homogénea y (2) se mezcló el quitosano y glicerol con el PE. En las mezclas compatibilizadas, el PEgMA fue adicionado en la primera etapa. Para ambos casos, las mezclas fueron agitadas mecánicamente por 30 minutos y después extrudidas utilizando un mezclador-extrusor de laboratorio marca Atlas, con una velocidad de rotación de 40 rpm. Las temperaturas fueron controladas a 130 y 140°C para el rotor y el cabezal, respectivamente, excepto para la película de PE puro (A1); en este caso, las temperaturas fueron controladas a 115 y 125°C. En la Tabla 1 se indican las composiciones para cada mezcla preparada. La relación glicerol/quitosano se mantuvo constante en todas las mezclas, siendo de dos gramos de glicerol por gramo de quitosano.

Tabla 1. Identificación de películas de PE y quitosano

Código	Composición de películas de PE y quitosano			
	Polietileno (%)	Quitosano (%)	PEgMA (%)	Glicerol (g/g quitosano)
A1	100	0	0	0
A2	95	5	0	0
A3	90	5	5	0
A4	90	10	0	2
A5	85	15	0	2
B1	90	5	5	2
B2	85	10	5	2
B3	80	15	5	2
B4	75	20	5	2
B5	65	30	5	2
C1	85	5	10	2
C2	80	5	15	2
C3	75	5	20	2

2.2.2 Preparación de películas de polietileno y poli(ácido láctico)

Se prepararon películas de PE puro, PLA puro, PE/PLA y PE/PLA/PEgMA, donde se agregó PEgMA como compatibilizante para la mezcla y se comparó su comportamiento térmico y mecánico. Las mezclas poliméricas fueron preparadas mezclando el PLA con el PE; en las mezclas compatibilizadas, el PEgMA fue adicionado en esta misma etapa. Las mezclas fueron homogenizadas mediante agitación mecánica durante 30 min y después extrudidas utilizando un mezclador-extrusor de laboratorio marca Atlas, con una velocidad de rotación de 40 rpm. Las temperaturas fueron controladas a 145 y 155°C para el rotor y el cabezal respectivamente. En la Tabla 2 se indican las composiciones para cada mezcla preparada.

Tabla 2. Identificación de películas de PE y PLA

Composición de películas de PE y PLA			
Código	Polietileno	PEgMA	
	(%)	PLA (%)	(%)
PLA	0	100	0
D1	90	10	0
D2	80	20	0
D3	70	30	0
D4	60	40	0
D5	50	50	0
E1	85	10	5
E2	75	20	5
E3	65	30	5
E4	55	40	5
E5	45	50	5

2.2.3 Preparación de películas de polietileno, poli(ácido láctico) y quitosano

Se prepararon películas de PE, quitosano y PLA y películas en las que se agregó PEgMA como un compatibilizante para la mezcla y se comparó su comportamiento térmico y mecánico. Las mezclas poliméricas fueron preparadas en dos etapas: (1) se mezcló el quitosano con el glicerol hasta obtener una masa homogénea y (2) se mezcló el quitosano plastificado con el PE y el PLA, en las mezclas compatibilizadas, el PEgMA fue adicionado en esta misma etapa.

Las mezclas fueron homogenizadas mediante agitación mecánica durante 30 min y después extrudidas utilizando un mezclador-extrusor de laboratorio marca Atlas, con una velocidad de rotación de 40 rpm. Las temperaturas fueron controladas a 145 y 155°C para el rotor y el cabezal respectivamente. En la Tabla 3 se indican las composiciones para cada mezcla preparada. La relación de composición glicerol/quitosano se mantuvo constante en todas las mezclas, dos gramos de glicerol por gramo de quitosano.

Tabla 3. Identificación de películas de PE, PLA y quitosano

Composición en películas de PE, PLA y quitosano					
Código	Polietileno (%)	PLA (%)	Quitosano (%)	PEgMA (%)	Glicerol (g/g quitosano)
F1	90	5	5	0	2
F2	80	10	10	0	2
F3	70	15	15	0	2
G1	85	5	5	5	2
G2	75	10	10	5	2
G3	65	15	15	5	2
G4	55	20	20	5	2

2.2.4 Modificación química del quitosano utilizando poli(acido láctico)

La modificación del quitosano se llevó a cabo mediante una reacción de amidación de los grupos amino presentes en las unidades glucosamina del biopolímero y los grupos carboxilo libres en las cadenas de PLA.

Inicialmente, en un matraz erlenmeyer se disolvió 1 g de quitosano en 100 mL de una solución acuosa diluida de ácido acético al 1% (m/V); enseguida se adicionó 5 g de PLA disueltos en 200 mL de tetrahidrofurano. Posteriormente se agregó 0.39 g de EDC como catalizador [68-70], esta mezcla se mantuvo en agitación magnética durante 3 horas.

La purificación del quitosano modificado con PLA se realizó a través de un proceso de diálisis en agua desionizada durante 48 horas, con cambios de agua cada 4 horas. Al transcurrir este tiempo se recuperó la solución contenida en las bolsas de diálisis y se congeló para ser secado mediante liofilización. El producto obtenido se caracterizó por FT-IR para corroborar la formación del enlace amida, producto de la derivatización. En la Figura 3 se presenta un esquema de la estructura química propuesta para el quitosano modificado.

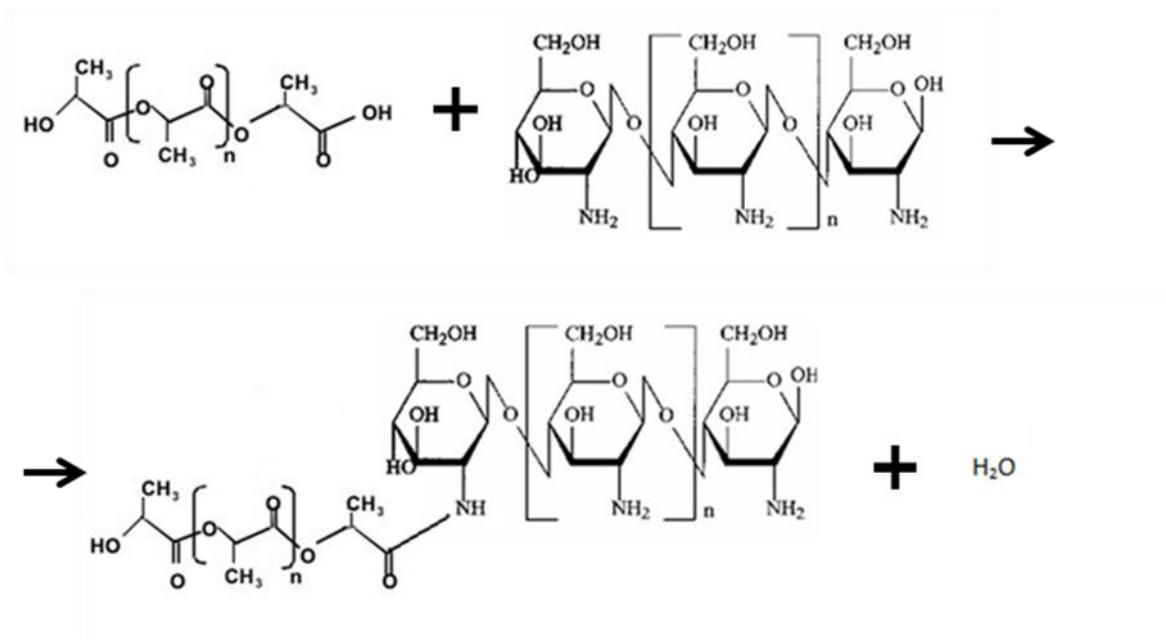


Fig. 3 Esquema de la modificación química del quitosano con PLA.

2.2.5 Preparación de películas de polietileno con quitosano modificado con poli(acido láctico)

Se prepararon películas de PE y quitosano modificado con PLA (Q-PLA) y películas en las que se agregó PEGMA como un compatibilizante para la mezcla y se comparó su comportamiento térmico y mecánico. Las mezclas poliméricas fueron preparadas mezclando el PE con el Q-PLA hasta obtener una mezcla homogénea, en las mezclas compatibilizadas, el PEGMA fue adicionado en esta misma etapa.

Las mezclas fueron homogenizadas mediante agitación mecánica durante 30 min y después extrudidas utilizando un mezclador-extrusor de laboratorio marca Atlas, con una velocidad de rotación de 40 rpm. Las temperaturas fueron controladas a 145 y 155°C para el rotor y el cabezal respectivamente. En la Tabla 4 se indican las composiciones para cada mezcla preparada.

Tabla 4. Identificación de películas de PE y quitosano modificado con PLA

Composición en películas de PE y quitosano modificado con PLA			
Código	Polietileno (%)	Q-PLA (%)	PEgMA (%)
H1	95	5	0
H2	90	10	0
H3	85	15	0
H4	80	20	0
I1	90	5	5
I2	85	10	5
I3	80	15	5
I4	75	20	5
I5	70	25	5
I6	65	30	5

2.3 Caracterización

2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) de los materiales individuales y las mezclas preparadas se llevó a cabo en un espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer 1600, realizando un barrido del espectro desde 4000 a 400 cm^{-1} . Se registró un promedio de 32 barridos. Para la espectroscopía se utilizó una pastilla de KBr con aproximadamente 5 mg de muestra y se realizó una medición en modo de transmitancia. El objetivo de este estudio fue detectar posibles interacciones entre los componentes de las películas a través de la identificación de desplazamientos en sus bandas de absorción características [37].

2.3.2 Análisis térmico

El comportamiento térmico de los materiales se estudió mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando un equipo de TGA y DSC simultáneo marca TA Instruments, modelo SDT 2960. Aproximadamente 6 mg de muestra fueron colocados en el portamuestras de alúmina y fueron sometidos a un aumento de temperatura a una velocidad de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, desde temperatura ambiente hasta 550°C en un flujo de 23 mL min^{-1} de aire extra seco [37].

2.3.3 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las películas fueron medidas en el modo de resistencia a la tensión, utilizando una máquina universal United SSTM-5kN con una velocidad de desplazamiento del cabezal de 10 mm min^{-1} . Se reportan los valores promedio de al menos ocho especímenes de cada película. El espesor de las películas fue medido con un micrómetro Mitutoyo [37].

2.3.4 Microscopía electrónica de barrido

Se estudiaron las características superficiales de los materiales individuales y se seleccionó un espécimen representativo de cada composición de las películas preparadas para estudiar la morfología de su superficie y las características de la fractura después del análisis de propiedades mecánicas (de acuerdo a la sección 1.3.3.3). Esto se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL 5410LV, equipado con un sistema INCA y un detector dispersivo de rayos-X (Oxford Instrument), operado a un voltaje de 20 kV. Las muestras fueron cortadas con un tamaño aproximado de $2 \times 2 \text{ mm}$ y fueron pegadas a un portamuestras de cobre usando cinta de carbono. Por último, fueron recubiertas con oro antes de ser observadas al alto vacío utilizando el detector de electrones secundarios [37].

2.3.5 Estudios de degradación

Se seleccionaron las películas de PE, PLA y las películas con mayor cantidad de biopolímero para ser sometidas a los estudios de degradación solar y en tierra [46]. En la Tabla 5 se indican los códigos y composiciones de cada película.

Tabla 5. Identificación de películas sometidas a degradación solar natural y en tierra

Composición en películas					
Código	Polietileno (%)	PLA (%)	Quitosano (%)	Q-PLA (%)	PEgMA (%)
A1 (PE)	100	0	0	0	0
PLA	0	100	0	0	0
A5	85	0	15	0	0
B3	80	0	15	0	5
D5	50	50	0	0	0
E5	45	50	0	0	5
F3	70	15	15	0	0
G3	65	15	15	0	5
H3	85	0	0	15	0
I3	80	0	0	15	5

2.3.5.1 Análisis de degradación en exposición solar natural

Se cortaron cuatro grupos de 10 probetas (forma y dimensiones de acuerdo a la norma ASTM D1708) representativas de las películas A1, A5 y B3 y se expusieron al medio ambiente natural durante seis meses (de marzo a agosto 2013) con el objetivo de evaluar el efecto sobre sus propiedades. Las probetas se colocaron en un panel (Figura 1.2) inclinado a un ángulo de 35° con respecto al suelo [71], fijado al techo del edificio de mayor altura (aprox. 12 m) del Centro de Investigación en Alimentos y Desarrollo (CIAD, A.C.).

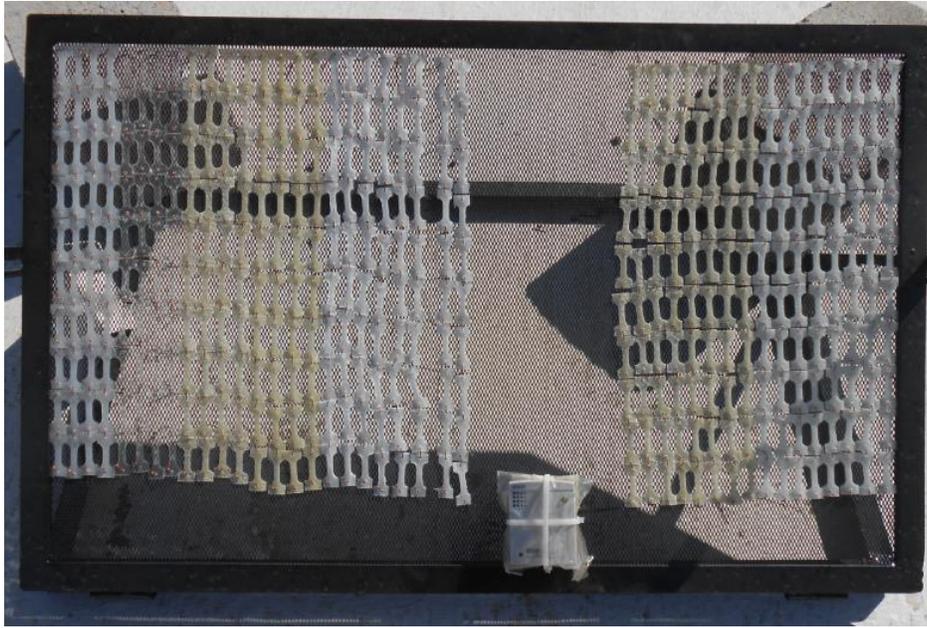


Fig. 4 Fotografía del panel de exposición solar con probetas para ensayos de propiedades mecánicas.

Se utilizó un equipo de registro de datos ambientales HOB0 data logger modelo U12, con la capacidad de medir temperatura y humedad relativa *in situ*. Se seleccionó un periodo de 30 minutos entre cada registro de datos. Los valores de irradiancia se tomaron de la Estación de Monitoreo Solar en la Escuela de Agricultura de la Universidad de Sonora. La radiación ultravioleta (290-385 nm) fue estimada utilizando la ecuación propuesta por Al-Aruri (Ecuación 1), la cual expresa una relación empírica entre la radiación solar global (X) y su componente ultravioleta (Y) [73].

$$Y = 0.048X - 0.014 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Se retiró un grupo de probetas cada 45 días hasta alcanzar los 180 días y en cada periodo las películas se sometieron a las siguientes técnicas de caracterización:

- Espectroscopía de infrarrojo, como se describe en la sección 2.3.1.
- Análisis de propiedades mecánicas, como se describe en la sección 2.3.3.

- Observación visual, registrada en fotografías.
- Micrográficas de superficie utilizando un estéreomicroscopio AmScope modelo MD600E.

El sitio de exposición solar de las muestras, Hermosillo, Sonora, se caracteriza por tener un clima semiárido, en donde las temperaturas siguen un ciclo de calentamiento que comienza en abril, se intensifica en julio y disminuyen gradualmente después de las lluvias en agosto y septiembre, hasta que alcanzan temperaturas mínimas en diciembre y enero debido a la influencia de vientos del norte.

En la Tabla 6 se presentan los datos de las condiciones climáticas durante el experimento de exposición natural (de marzo a agosto 2013), así como la radiación ultravioleta estimada. Los promedios diarios de temperatura y humedad relativa y el valor máximo de irradiancia se reportan en la Figura 5.

Tabla 6 Condiciones climáticas durante los periodos de exposición natural (marzo-agosto 2013)

Periodos de exposición	Estimado de la irradiación UV acumulada (MJ m⁻²)	Irradiación acumulada (MJ m⁻²)	Irradiación diaria promedio (MJ m⁻²)	Promedio de la irradiancia máxima diaria (W m⁻²)	Humedad relativa diaria promedio (%)	Temperatura diaria promedio (°C)
1 de marzo - 14 de abril	54.25	1130.48	25.12	990.02	25.29	25.52
15 de abril - 29 de mayo	117.24	2442.73	29.16	1058.93	23.48	29.49
30 de mayo - 13 de julio	178.73	3723.81	28.43	1017.63	33.19	36.07
14 de julio - 27 de agosto	230.97	4812.11	23.91	986.74	43.54	38.03

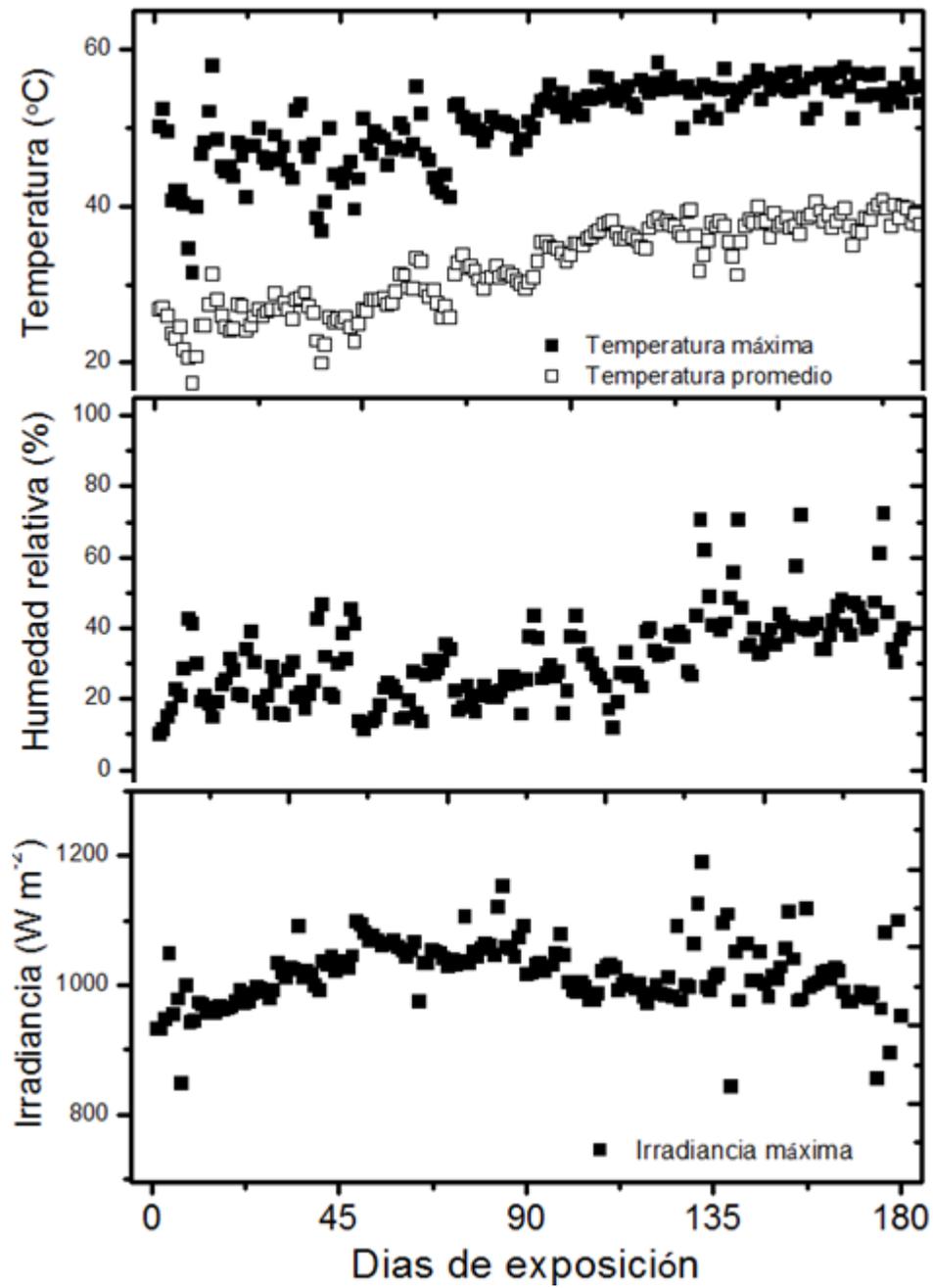


Fig. 5 Condiciones climáticas diarias durante el experimento de degradación natural, iniciando el 1 de marzo del 2013.

2.3.5.2 Análisis de degradación en tierra

Se seleccionaron 10 probetas (forma y dimensiones de acuerdo a la norma ASTM D1708) representativas de las películas, se lavaron con agua destilada y se secaron por 24h a 50°C.

Se obtuvo tierra con abono de un vivero local, se pesaron 2 kg y se colocaron en una bolsa de polietileno de 30x40 cm, posteriormente se agregaron 400 g de agua (aproximadamente 20% de humedad). Las probetas fueron colocadas en una almáciga donde se colocó la tierra y fueron retiradas cada 45 días hasta alcanzar los 180 días. En cada periodo las películas se lavaron con agua destilada, se secaron por 24 h a 50°C y después se pesaron utilizando una balanza Sartorius modelo R200D. Después de pesarse, las probetas fueron colocadas nuevamente en la tierra [73].

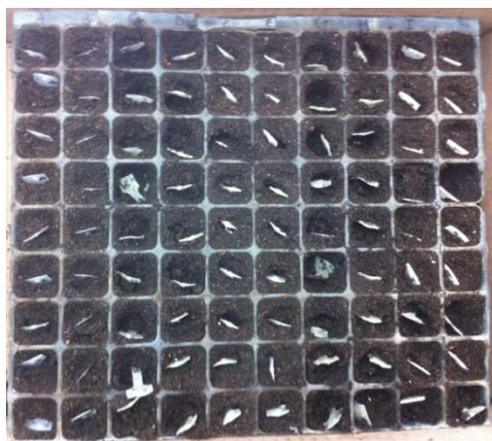


Fig. 6 Fotografía de la almáciga con probetas para exposición en tierra.

3. Resultados y Discusión

3.1 Mezclas de polietileno de baja densidad con quitosano

3.1.1 Determinación del contenido de compatibilizante en las películas

Para determinar la cantidad óptima de PEgMA se prepararon y evaluaron las propiedades de las películas A2, B1, C1, C2 y C3, las cuales contienen una cantidad fija de quitosano de 5%.

En la Figura 1.1 se muestran las propiedades mecánicas en función del contenido de compatibilizante. Se observó que al agregar el compatibilizante a las películas se afectó levemente la resistencia a la tensión, registrándose una disminución de aproximadamente un 20%. El módulo de Young no se vio afectado por la concentración de PEgMA en las películas.

Al agregar un 5% de PEgMA se observó un aumento de un 60% en la deformación a la ruptura de las películas, comparadas con las películas sin compatibilizante (A2). Considerando las propiedades mecánicas bajas del PEgMA puro, se puede asumir que este aumento en la ductilidad puede ser atribuido a una mejora en la compatibilidad entre las fases por efecto del compatibilizante en las mezclas. Este comportamiento positivo se mantuvo prácticamente constante en el rango de contenido de PEgMA del 5 al 15% (B1, C1, C2). La deformación a la ruptura de las películas que contienen un 20% de compatibilizante (C3) fue notablemente más baja que la de las películas con un 5% (B1).

Estos resultados sugieren que el efecto del PEgMA sobre la ductilidad de las películas fue importante y que con solo un 5% es suficiente para lograr una adecuada compatibilización de las mezclas. Adicionalmente, la mejora considerable en ductilidad no tuvo un efecto importante en la resistencia a la tensión y en la rigidez de las películas.

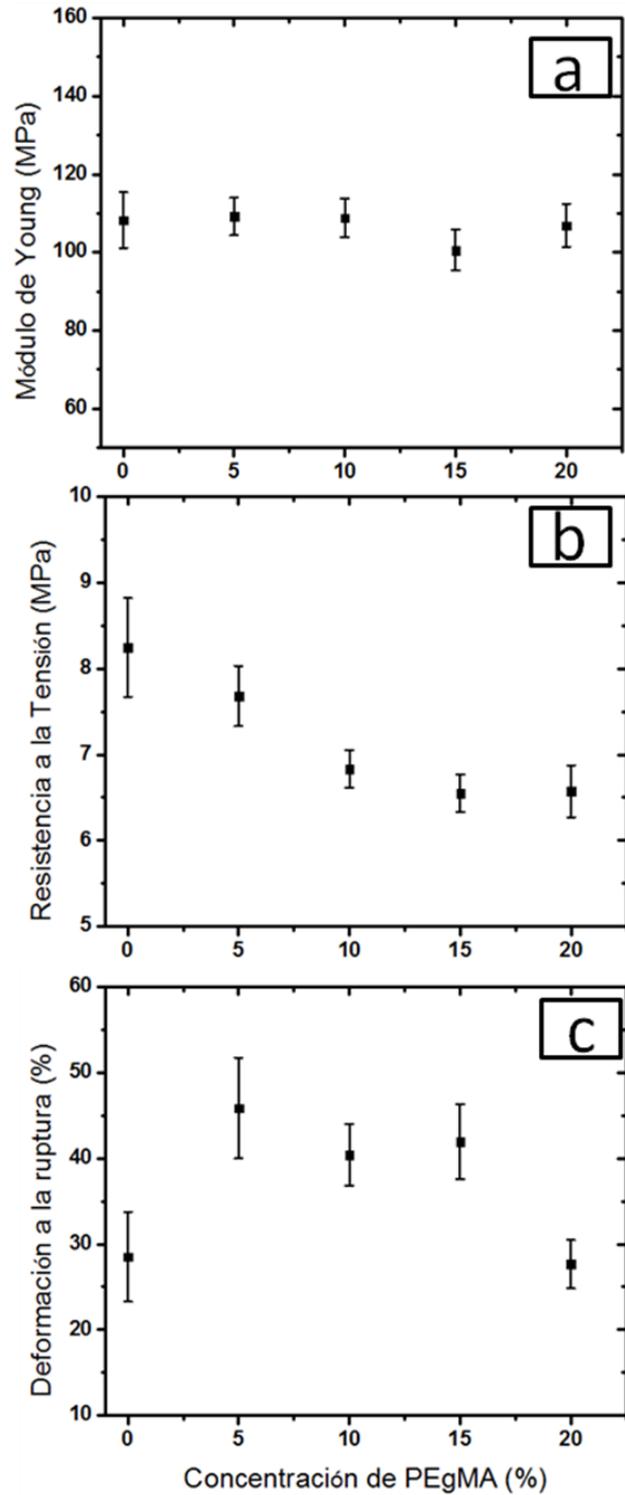


Fig. 1.1 Gráfica de (a) Módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de las películas de PE/PEgMA/Q respecto al contenido de PEGMA.

3.1.2 Películas de polietileno y quitosano

Se prepararon películas con un contenido máximo de quitosano de 15% utilizando glicerol como plastificante. Sin embargo, utilizando PEgMA como compatibilizante y glicerol como plastificante, fue posible extrudir películas poliméricas con un porcentaje máximo de quitosano del 20%. Cualitativamente, estas mezclas presentaron facilidad en su procesamiento. Al extrudir la mezcla con un porcentaje de quitosano del 30% no fue posible obtener las películas por extrusión, se observó una baja cohesión del material, produciendo solo fragmentos de película.

3.1.3 Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de FT-IR se presentan en las Figuras 1.2 y 1.3. En la Figura 1.2 (a) el estiramiento del grupo OH del quitosano aparece a los 3365 cm^{-1} ; las bandas a los 2932 , 2887 y 1635 cm^{-1} representan la presencia de los grupos $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ y $-\text{NH}_2$, respectivamente [13]. La Figura 1.2 (b) muestra los picos característicos del PE: (1) pico de estiramiento del hidrocarburo en un número de onda alrededor de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, (2) pico de movimiento de tijereteo del metileno a 1467 cm^{-1} , y (3) banda de balanceo del metileno a 722 cm^{-1} [37]. El espectro de A2 (Figura 1.2 (c)) muestra las contribuciones espectrales del PE y del quitosano. Es importante mencionar que no se observó ninguna nueva banda o desplazamiento de pico respecto a los espectros individuales de los componentes, lo que indica que no existe alguna interacción física y/o química. El espectro del material polimérico conteniendo PEgMA (Figura 1.2 (d)) también presentó las bandas características del PE y el quitosano. Para lograr un análisis más detallado, se realizó una magnificación de la región espectral de 4000 a 3000 cm^{-1} (Figura 1.3). La banda correspondiente al estiramiento del grupo OH en el quitosano presentó su mínimo a 3365 cm^{-1} (Figura 1.3 (a)); después de la adición de PEgMA, esta banda se desplazó a mayor energía y presentó su mínimo a 3419 cm^{-1} (Figura 1.3 (d)). Este desplazamiento en la banda indica un cambio en el ambiente electrónico del grupo hidroxilo, lo que puede ser atribuido a la existencia de cierta interacción intermolecular entre el quitosano y el PEgMA.

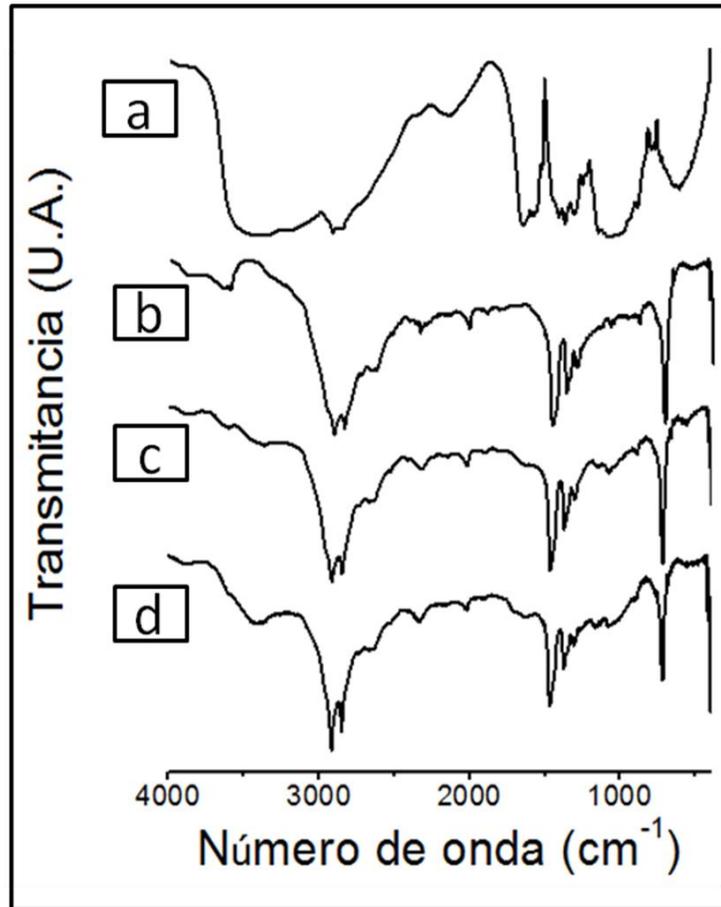


Fig. 1.2 Espectro de FT-IR de (a) quitosano, (b) película A1, (c) película A2 y (d) película A3.

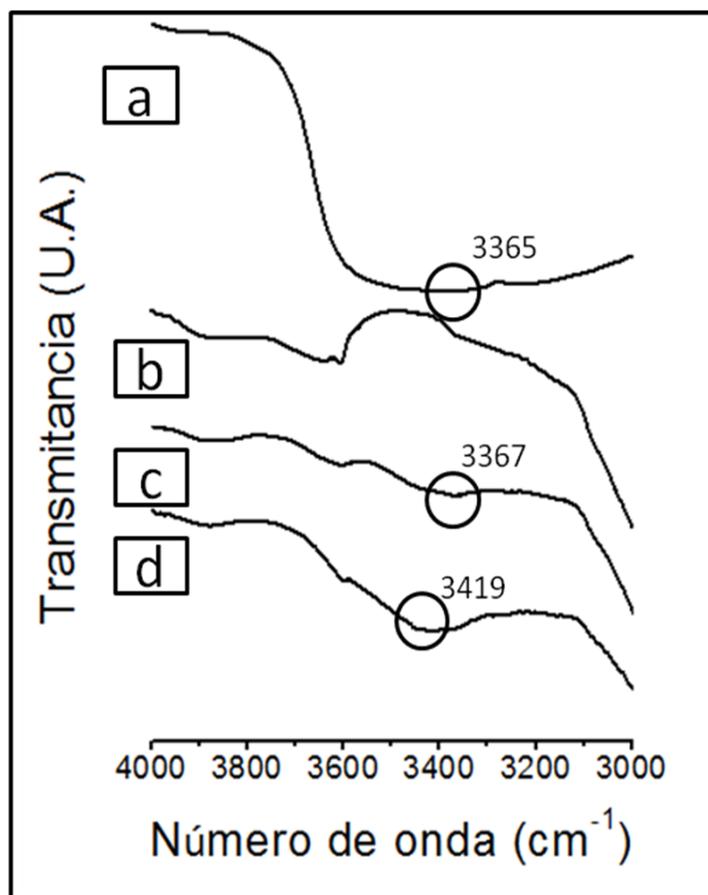


Fig. 1.3 Espectro de FT-IR de 4000 a 3000 cm^{-1} de (a) quitosano, (b) película A1, (c) película A2 y (d) película A3.

3.1.4 Análisis térmico

La Figura 1.4 muestra la pérdida de peso y el flujo de calor de la película A1, del quitosano y de las películas A2, A3, B1 y B4 en función de la temperatura.

El inicio de la degradación térmica del PE se detectó a los 250 °C y presentó una degradación en una sola etapa; este comportamiento es muy similar al reportado en la literatura [3, 33]. En el caso del quitosano, se observaron dos etapas principales de pérdida de peso: una pérdida de peso inicial de aproximadamente 4% que terminó a los 100 °C, atribuida a una pérdida de agua; la segunda etapa representa la degradación térmica del quitosano, iniciando a los 230 °C y dejando un peso residual de cenizas de

aproximadamente 11%. Estos resultados concuerdan con lo reportado [74, 75]. Estos materiales muestran estabilidad térmica a las temperaturas de procesamiento.

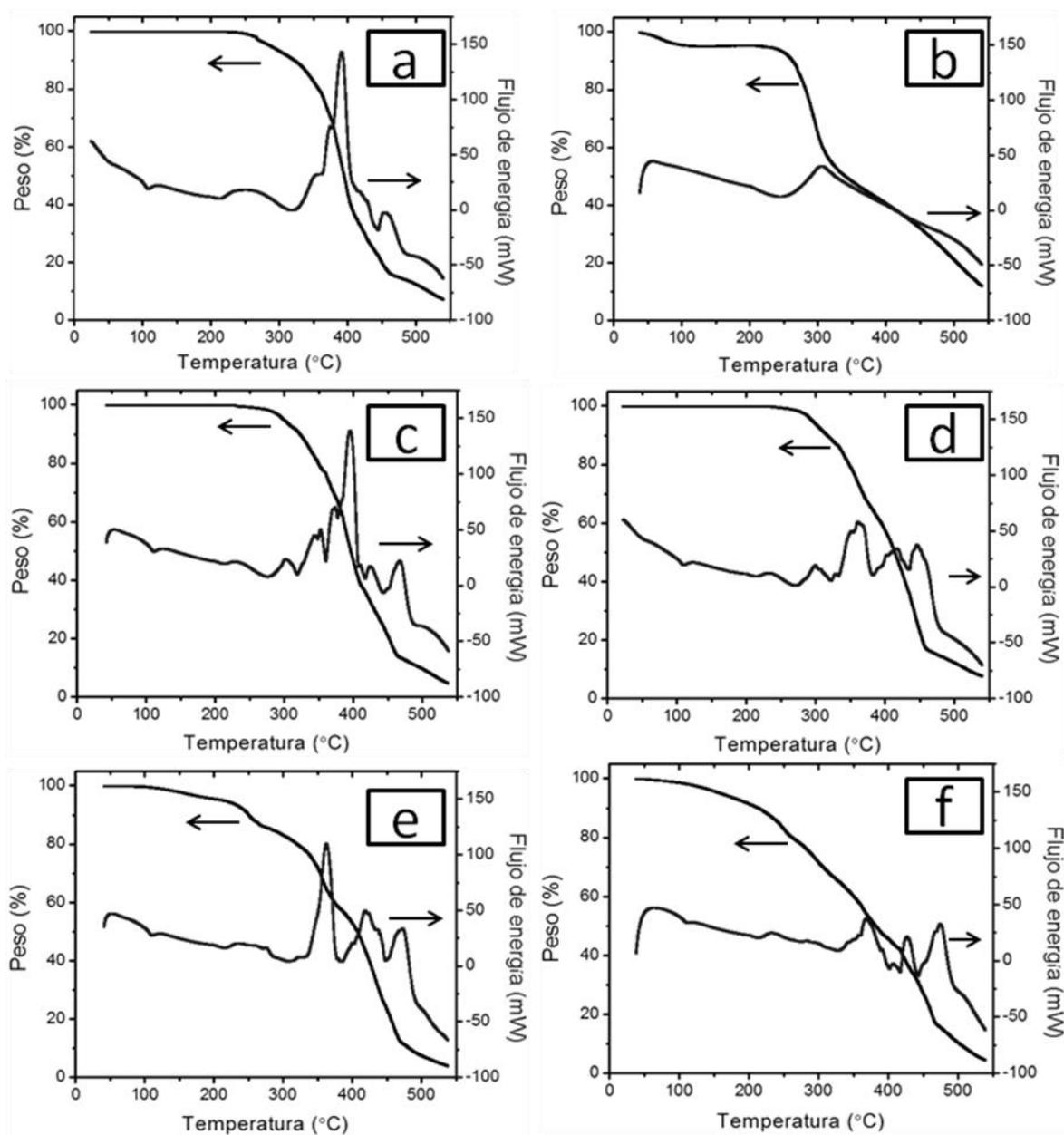


Fig. 1.4 Curvas de TGA y DSC para (a) A1, (b) quitosano, (c) A2, (d) A3, (e) B1 y (f) B4.

El comportamiento térmico de las películas de PE/quitosano fue similar al de los componentes individuales (Figura 1.4 (c)), detectándose un inicio de la degradación térmica a los 230°C. La adición de PEgMA a la mezcla aumentó levemente la estabilidad térmica de las películas (Figura 1.6 (d)), mostrando un inicio en la degradación térmica a los 250 °C, lo que indica una mejora en la miscibilidad del PE y el quitosano. La degradación térmica de las películas plastificadas con glicerol, independientemente de la cantidad de quitosano (Figura 1.4 (e y f)), comenzó a los 125°C, lo que puede ser atribuido a una pérdida de glicerol; cuando esta mezcla se expuso a la temperatura de procesamiento (140°C), se detectó una pérdida de peso del 5%; esta pérdida de glicerol no es significativa y no afectó la plastificación del material.

El punto de fusión del PE se observó aproximadamente a los 110 °C; este valor continuó siendo detectable en todas las mezclas que contienen PE y es similar al reportado [3, 33]. No se detectaron cambios en el punto de fusión del PE independientemente de la presencia de quitosano, PEgMA o glicerol. Esto es debido, probablemente, a la alta concentración de PE que representa la matriz polimérica en las películas.

3.1.5 Análisis de propiedades mecánicas

La Figura 1.5 presenta el módulo de Young, la resistencia a la tensión y la deformación a la ruptura de las películas de PE/quitosano, en función de la concentración de quitosano en las películas. Se observó que el módulo de Young aumentó significativamente cuando se tiene más de un 15% de quitosano en la película. Este es el comportamiento esperado que resulta al agregar un material rígido a una matriz termoplástica.

La resistencia a la tensión y la deformación a la ruptura presentaron una tendencia decreciente al aumentar el contenido de quitosano. La resistencia a la tensión sufrió una disminución del 23% para las mezclas sin compatibilizar y un 13% para las compatibilizadas. Este último valor se mantuvo hasta un contenido de quitosano del 20%.

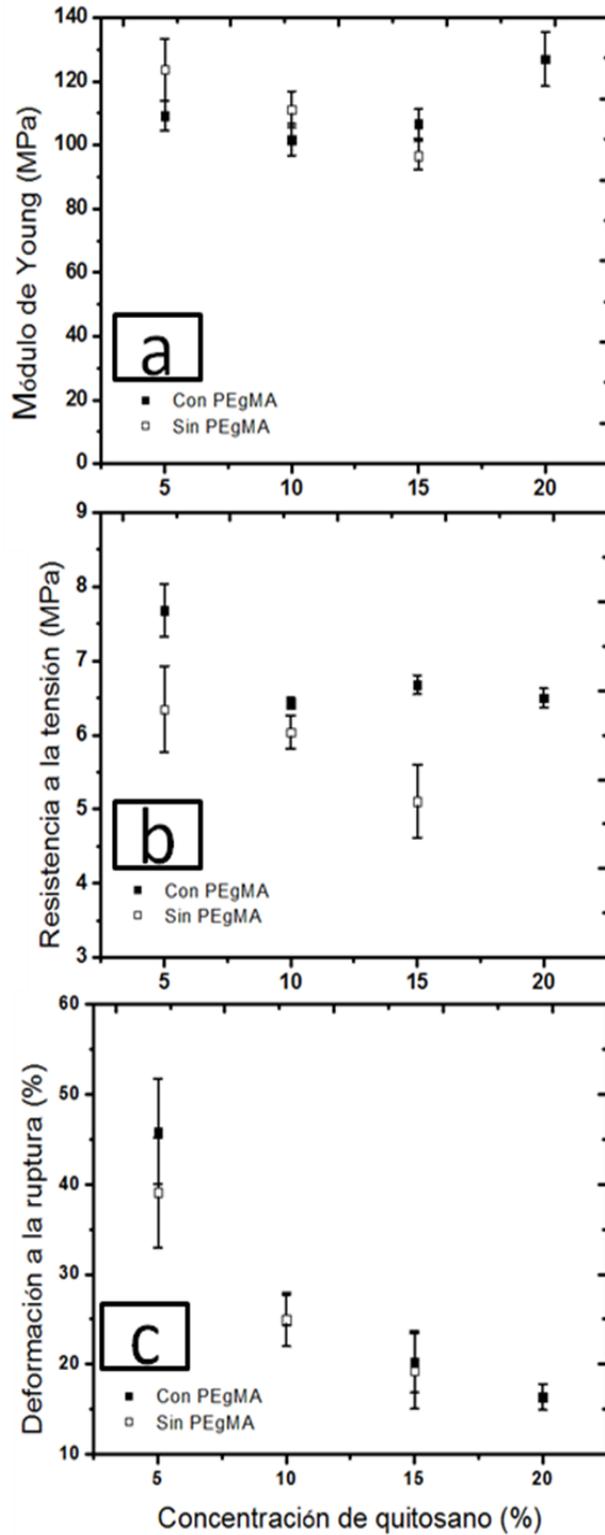


Fig. 1.5 Gráfica de (a) Módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de las PE/Q respecto al contenido de quitosano.

Al agregar quitosano, la deformación a la ruptura disminuyó un 60% para las mezclas compatibilizadas y hasta un 65% para las mezclas sin compatibilizar; considerando que el quitosano es un material rígido, un aumento en la cantidad de quitosano en las películas debe resultar en una disminución de la ductilidad [3]. Aparentemente, la carga en modo de tensión causa que las mezclas ternarias se fracturen en la interfase entre el PE y las partículas de quitosano. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Mir, et al. [33] que reporta valores similares de resistencia a la tensión y deformación a la ruptura para películas de PE con un 15% de quitosano, preparadas por moldeo por compresión.

Las películas compatibilizadas presentaron valores más altos de resistencia a la tensión y la desviación estándar de sus promedios es menor. Se puede asumir que la adición de compatibilizante mejora el procesamiento y homogeniza las películas de manera que su comportamiento mecánico es más reproducible.

3.1.6 Microscopia electrónica de barrido

En la Figura 1.6 se observan las micrografías de MEB de la superficie de las películas compatibilizadas con un 5% de PegMA, estas películas mostraron ligeras diferencias cualitativas al aumentar el contenido de quitosano del 5 al 20% (B1-B4), donde aparecieron poros e imperfecciones en la superficie. Las partículas de quitosano se mantuvieron recubiertas por PE, lo cual indica una buena interacción entre el quitosano y la matriz polimérica, probablemente debida a una mejor dispersión del quitosano por efecto del PEgMA. En cambio, en la Figura 1.6 (e), correspondiente a la película con un 30% de quitosano, las dos fases son claramente distinguibles. Esto es debido, probablemente, a que un 5% de PEgMA no es suficiente para compatibilizar una concentración tan alta de quitosano. Estos resultados morfológicos corroboran la importancia del PEgMA en la compatibilización de las películas de PE con quitosano.

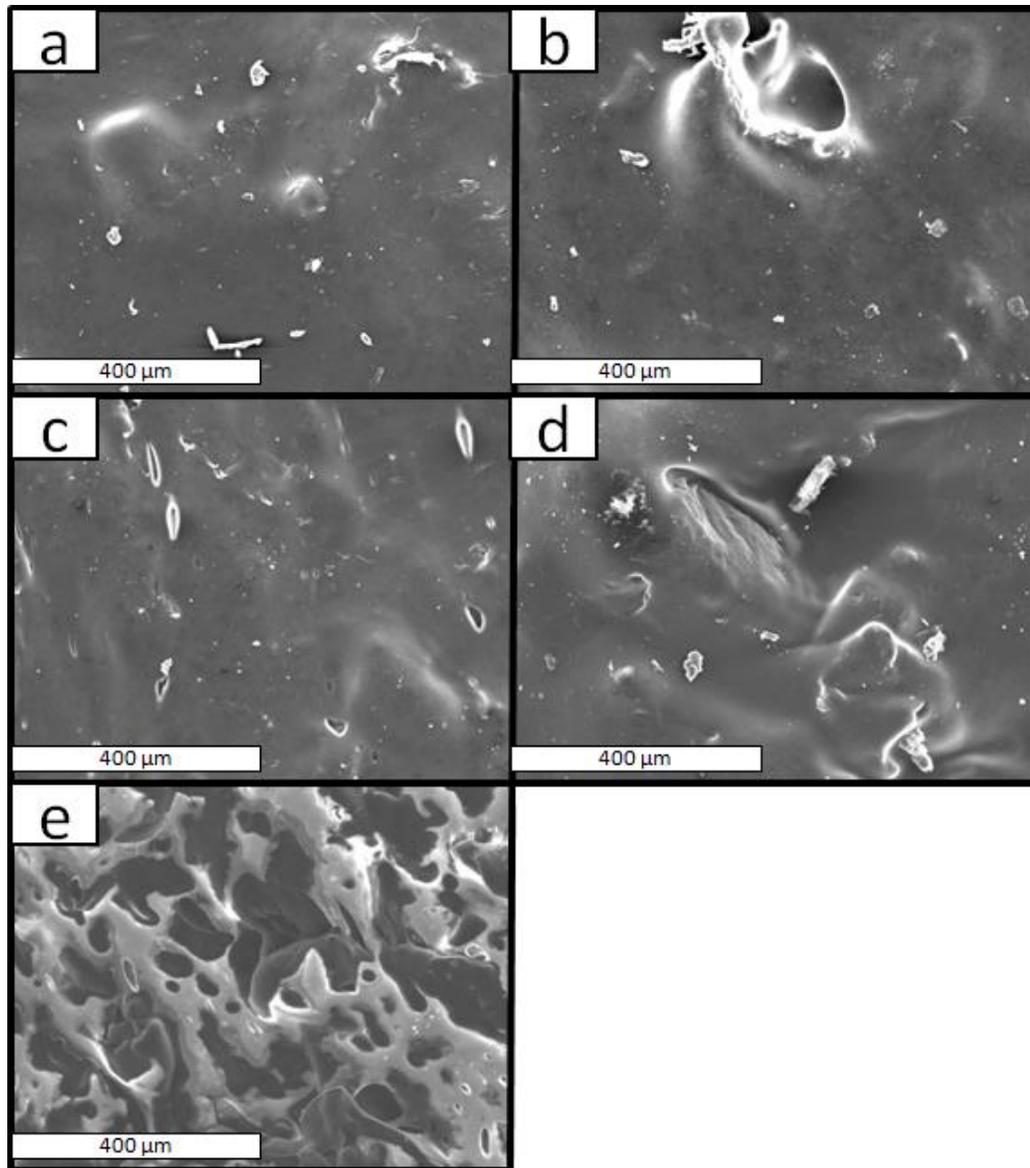


Fig. 1.6 Micrografías de MEB de la superficie de (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4 y (e) B5.

La Figura 1.7 muestra las imágenes de MEB de la superficie de fractura de los especímenes después de estar sometidos al ensayo de tensión. La Figura 1.7 (a) muestra la típica superficie de fractura del PE después de tensión. En las Figuras 1.7 (b) y (c) se observa la presencia de partículas de quitosano, así como diferencias en las características de fractura. En el caso de la Figura 1.7 (b), donde no se agregó compatibilizante, se observó un desgarramiento considerable del PE y las partículas de quitosano no se distinguen claramente. Esto indica una baja adhesión entre fases que

resultó en la separación de ambos materiales. En cambio, en la Figura 1.7 (c), se aprecia una distribución más uniforme de las partículas de quitosano y una superficie más homogénea debido a la presencia de PEGMA como compatibilizante; adicionalmente, se observaron partículas de quitosano recubiertas por PE aún después de la fractura. Este efecto compatibilizante del PEGMA continuó observándose al aumentar la cantidad de quitosano, Figura 1.8 (b-d).

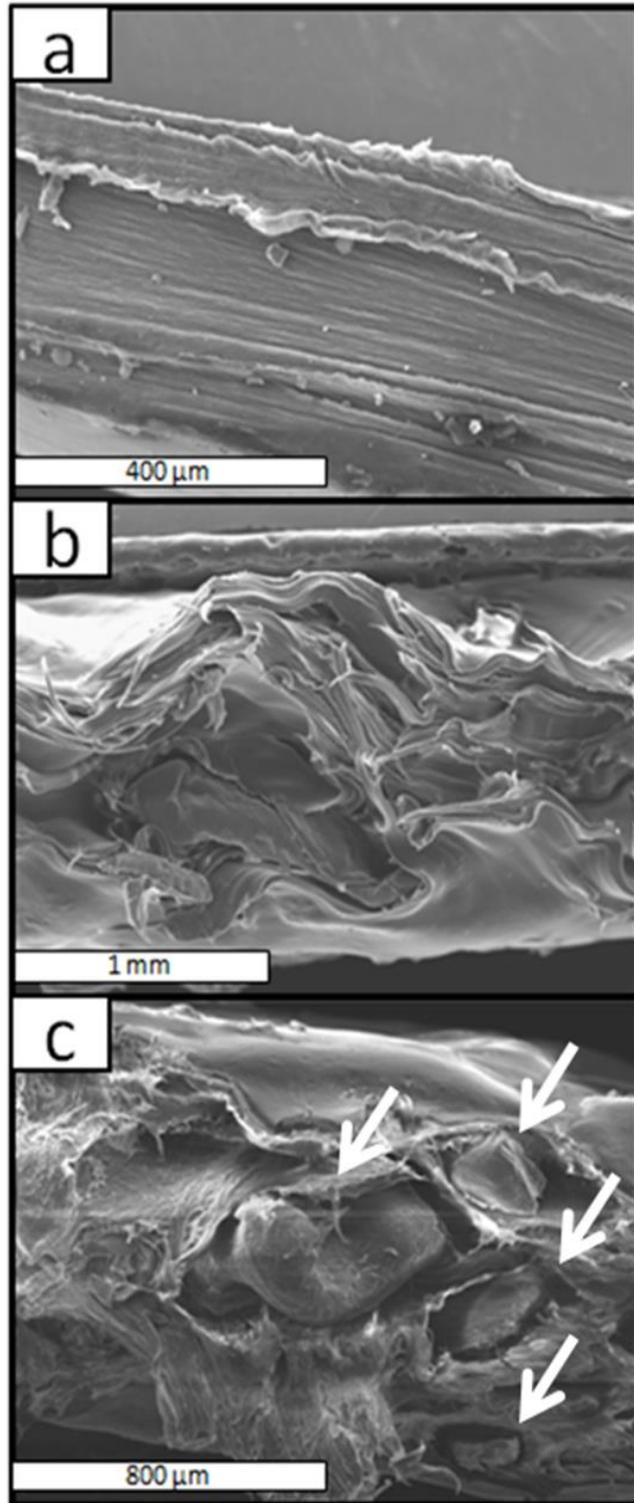


Fig. 1.7 Micrografías de MEB de la superficie de fractura de (a) A1, (b) A2 y (c) A3, (Las flechas indican las partículas de quitosano).

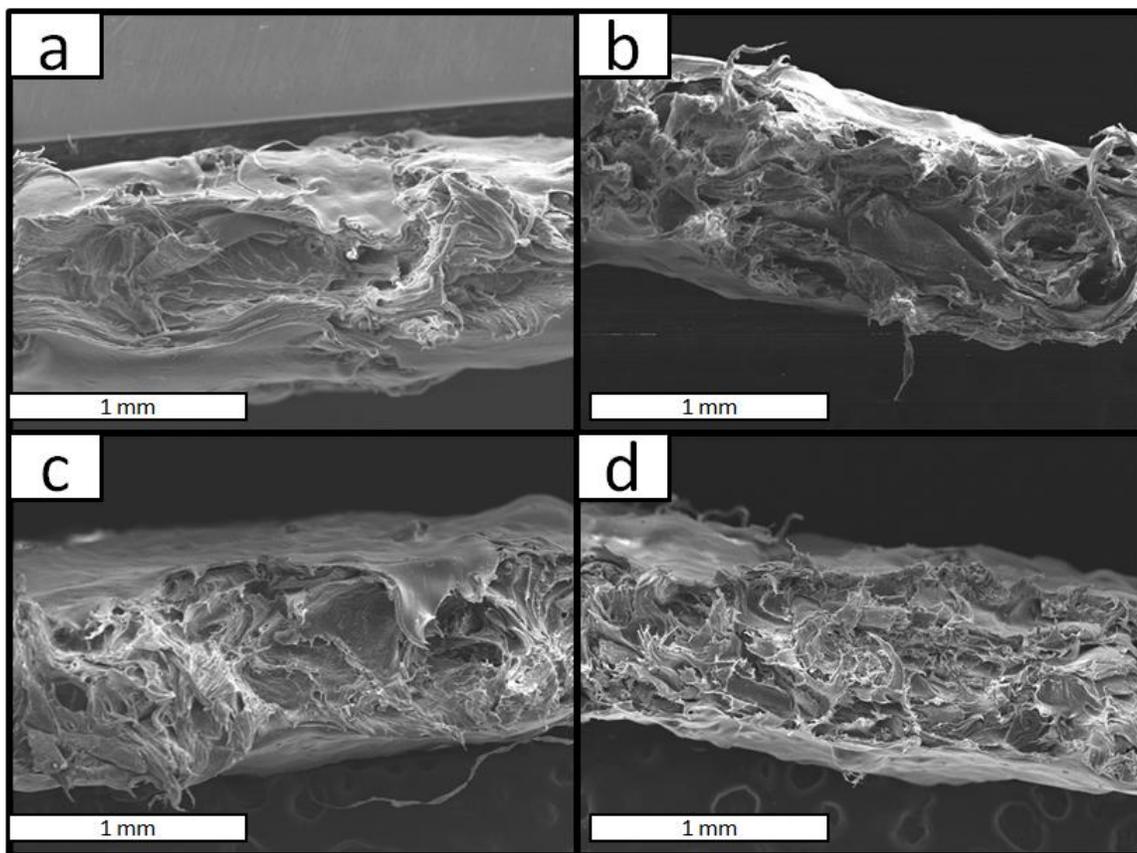


Fig. 1.8 Micrografías de MEB de la superficie de fractura (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4.

3.1.7 Estudios de degradación

3.1.7.1 Análisis de degradación en exposición solar natural

3.1.7.1.1 Análisis FT-IR

En la Figura 1.9 se presentan los espectros de FT-IR de las películas antes y después de la exposición natural; el rango presentado de número de onda es de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (Figura 1.9 (a), (c) y (e)) y de $2000-1500\text{ cm}^{-1}$ (Figura 1.9 (b), (d) y (f)). Después de 45 días de exposición de las películas de PE puro (A1), apareció una nueva banda a 1712 cm^{-1} (Figura 1.9 (a)-2, 2 (b)-2), la cual indica la presencia de grupos carbonilo. La aparición de este grupo es un cambio estructural esperado por efecto de la fotodegradación. Cabe resaltar que el área relativa de esta banda aumentó conforme avanzó el tiempo de exposición. Estos resultados son consistentes con literatura científica relacionada al mecanismo de degradación del PE [4, 9, 12, 17, 76, 77, 78].

Antes de la exposición natural, los espectros de las películas con quitosano (Figura 1.9 (c)-1, (e)-1) mostraron las bandas características de los polímeros individuales, el estiramiento del grupo OH del quitosano a los 3365 cm^{-1} ; las bandas a los 2932 , 2887 y 1635 cm^{-1} representan la presencia de los grupos $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ y $-\text{NH}_2$, respectivamente [13]. Después de 45 días de exposición natural, la presencia del grupo carbonilo es evidente en los espectros, la banda que indica este cambio estructural apareció a los 1712 cm^{-1} en ambas películas, compatibilizadas (A5) y no compatibilizadas (B3) (Figura 1.9 (d)-2, (f)-2). Después de 90 días de exposición natural el área de esta banda mostró un aumento importante, que indica un aumento en los grupos carbonilo presentes en la película debido a la fotodegradación de la muestra. El área de la banda siguió aumentando con relación al tiempo de exposición.

Las películas con quitosano sufrieron una rápida oxidación, evidenciada por el aumento en la banda del grupo carbonilo. Los productos de la fotooxidación del PE aparecen también en las películas que contienen quitosano, independientemente de la presencia de PEGMA.

Aparentemente el compatibilizante no tuvo un papel determinante en el mecanismo de degradación, sin embargo, tuvo un ligero efecto acelerante en la oxidación de los polímeros con quitosano. Este efecto del PEGMA en la velocidad de degradación puede deberse a la inestabilidad fotooxidativa del anhídrido maléico y a las posibles interacciones entre el grupo anhídrido y el quitosano [18]. La baja interacción entre las fases de las películas sin compatibilizante (A5), podría producir un aumento en la resistencia a la degradación.

La deshidratación y la despolimerización son consideradas generalmente como los dos procesos principales en el mecanismo de degradación de los polisacáridos [12]. Con la adición de quitosano, la transmitancia de los grupos carbonilo en los espectros de las películas sufre alteraciones similares que las observadas para la película de PE puro (A1), (Figura 1.9 (d)-3-5, (f)-3-5).

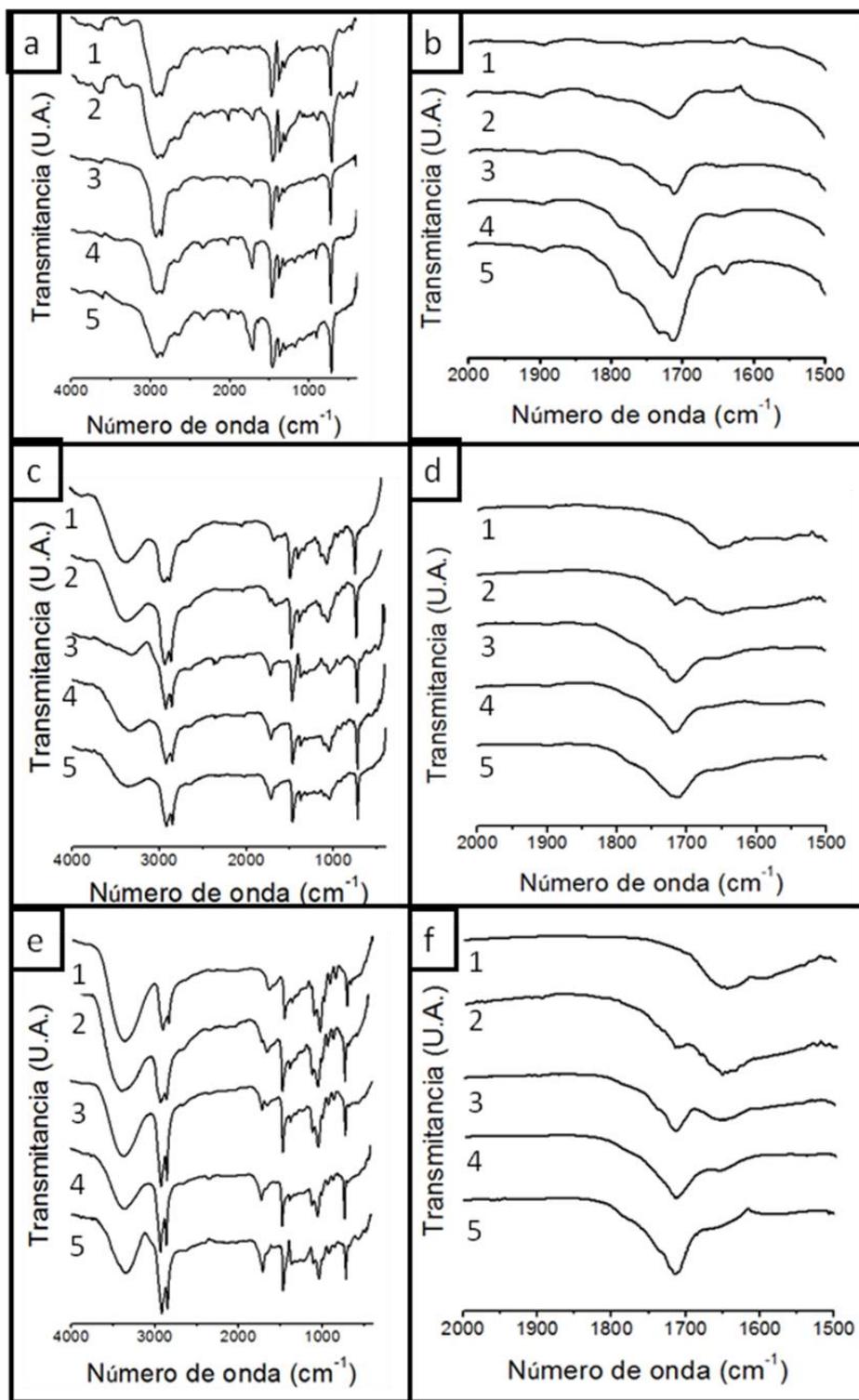


Fig. 1.9 Espectros de FT-IR de la (a, b) película A1, (c, d) película A5 y (e, f) película B3, registrados a 0, 45, 90, 135 y 180 días de exposición natural (1-5, respectivamente).

3.1.7.1.2 Caracterización mecánica

La Figura 1.10 muestra los valores adimensionales de retención para el módulo de Young (MY), resistencia a la tensión (RT) y deformación a la ruptura (DR), reportados en función del tiempo de exposición natural. Esta retención de propiedades fue calculada dividiendo los valores de MY, RT y DR a los diferentes tiempos de exposición entre los valores que presentó el material antes de la exposición natural. Las propiedades mecánicas, especialmente la DR son usadas comúnmente para monitorear el comportamiento de degradación de un material, debido a su alta sensibilidad a las variaciones estructurales y morfológicas que ocurren durante la fotooxidación [78].

Las propiedades mecánicas de las películas cambiaron al aumentar el tiempo de exposición (Figura 1.10). Para las películas A1 (PE puro), el MY y la RT no se vieron afectados durante 180 días, mostrando la típica resistencia a la degradación de las poliolefinas [74]. Por otro lado, la DR cambió significativamente, disminuyendo aproximadamente un 50% a los 45 días, reteniendo solo el 10% de su deformación original al final del experimento.

El MY de las películas A5 y B3 (Figura 1.10 (a)) mostró un aumento de un 45 y 10%, respectivamente, presentando los valores más altos a los 45 días de exposición natural. Este aumento puede ser debido a entrecruzamientos que se dan después del rompimiento de cadenas moleculares [13] y que pueden producir un aumento en la rigidez del material. Los valores de MY disminuyeron significativamente a los 135 y 180 días de exposición. Después de los 90 días de exposición natural comienza el proceso de fotooxidación del quitosano, observándose una aceleración de los procesos degradativos de las películas que contienen quitosano, en comparación con la película A1.

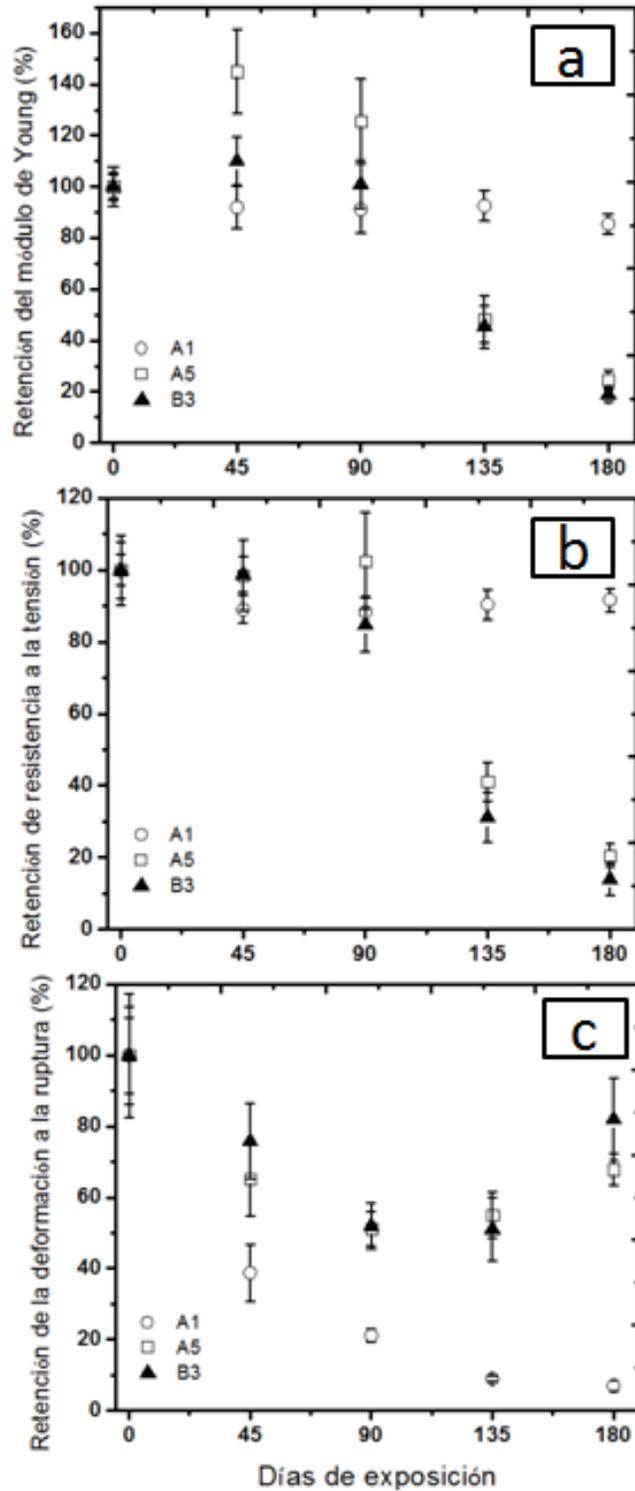


Fig. 1.10 Retención del (a) módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de las películas A1, A5 y B3, en función del tiempo de exposición natural.

Las películas de PE/quitosano también mostraron una disminución progresiva en los valores de RT (Figura 1.10 (b)), registrándose una disminución del 80 al 90% a los 180 días de exposición natural. La adición de quitosano a la matriz de PE afecta significativamente el comportamiento degradativo de las películas; adicionalmente, a los 135 días de exposición, la retención de la resistencia a la tensión es menor del 50%, por lo tanto, se considera que la vida útil del material ha sido sobrepasada [71]. Los valores de RT para las películas compatibilizadas son menores que los de las películas compatibilizadas en todos los tiempos de exposición, este es otro indicativo del efecto acelerante del PEgMA en la degradación natural de las películas de PE con quitosano. Desde los 45 días de exposición, las películas A5 y B3 se tornaron rígidas, mostrando una reducción en su DR del 25-30%, este es el comportamiento esperado para los polímeros sintéticos [77]. A los 135 días, las películas mostraron un ligero aumento en su deformación, probablemente debido a un incremento en la humedad ambiental (Figura 1.11 (c)). Las películas con PEgMA mostraron valores de DR mas altos que las películas sin compatibilizante, indicando una mayor interacción en la interfase de PE y quitosano.

Los cambios en las propiedades mecánicas de las películas durante la exposición natural pueden ser asociados con alteraciones fotoquímicas, que producen una disminución del peso molecular debido al rompimiento de cadenas y entrecruzamiento. Por lo tanto, la adición de quitosano a la matriz de PE resulta en una aceleración del comportamiento degradativo de las películas; esto está evidenciado por la disminución de MY y RT de las películas con quitosano después de 135 días de exposición natural.

3.1.7.1.3 Caracterización morfológica

Al aumentar el tiempo de exposición, la morfología de superficie de la película A1 cambió ligeramente, perdiendo su brillo característico después de 45 días. No fue posible observar fracturas a simple vista (Figura 1.11) o usando el estéreomicroscopio (Figura 1.12, renglón 1) después de ningún periodo de exposición natural.

La superficie de las películas con quitosano y PEgMA (B3) mostraron una superficie más homogénea y las partículas de quitosano fueron menos notorias comparadas con las

películas sin compatibilizante (A5). En los dos casos, el quitosano otorga cierta coloración amarillo claro, en concordancia con lo reportado por otros autores [79].

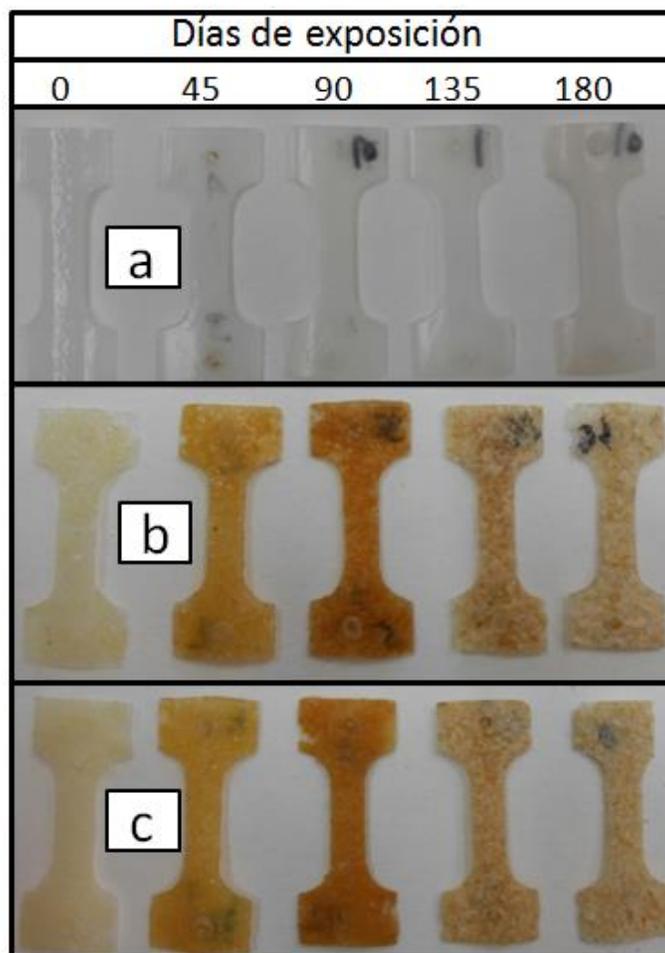


Fig. 1.11 Imágenes de un espécimen de la película (a) A1, (b) A5 y (c) B3 después de distintos periodos de exposición natural.

Estas películas mostraron cambios importantes en apariencia y coloración al estar expuestas a degradación natural. Inicialmente, la superficie de las películas es suave y casi transparente; a los 45 días comenzó a aparecer una coloración amarillo oscuro, que

se intensificó en un color amarillo-café y fue máxima a los 90 días (Figura 1.11 (b), (c)). De acuerdo a Shen y colaboradores (2011), estos cambios de color se relacionan con la aparición de grupos cromóforos como el C=O producidos por efecto de la radiación [80]. Esta explicación está de acuerdo con los resultados de los espectros de FT-IR presentados en la sección 1.4.7.1.1. Yu y colaboradores (2011) lo explican como un efecto del entrecruzamiento después del rompimiento de cadenas, en donde se forma el grupo C=N, que también es un cromóforo; sin embargo, su banda de absorción está en la región UV y no puede ser observada en la región del visible. La existencia de otros grupos, por ejemplo glucosamina o ácidos carboxílicos, pueden actuar como un auxocromo, produciendo un aumento en la longitud de onda de absorción del C=N, para poder ser observada en el visible, de esta forma, el quitosano entrecruzado se tornaría de un color oscuro [81].

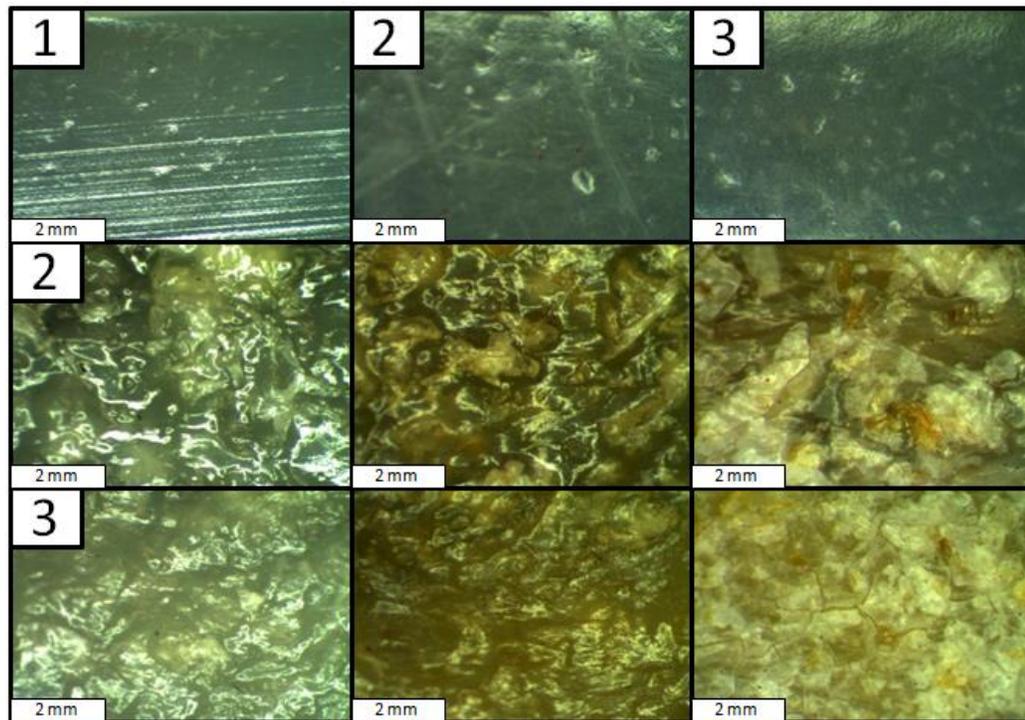


Fig. 1.12 Imágenes de estereomicroscopio (Acercamiento de 37X) de la superficie de la película (renglón 1) A1, (renglón 2) A5 y (renglón 3) B3 después de (columna 1) 0, (columna 2) 90 y (columna 3) 180 días de exposición natural.

A los 135 días de exposición la coloración disminuyó y la superficie de las películas se tornó opaca, irregular y rugosa; la degradación del material fue evidente y se observó una red de microfisuras y hoyos en diferentes patrones distribuidos en la superficie (Figura 1.12, renglones 2 y 3).

El uso de PEGMA como compatibilizante aumentó ligeramente la degradación del material; la superficie de estas películas presentó una distribución más uniforme de fisuras al término del experimento, aunque estas fisuras fueron más pequeñas comparadas con las de las películas sin compatibilizar.

Los resultados del estudio morfológico concuerdan con la medición de propiedades mecánicas, donde las películas de PE puro (A1) mostraron una mayor resistencia a la degradación natural y presentaron una disminución más lenta de sus propiedades comparadas con las películas que contienen quitosano. La adición de quitosano a la matriz de PE aceleró de manera importante el comportamiento de degradación de las películas.

3.1.7.2 Análisis de degradación en tierra

La Figura 1.13 muestra la pérdida de peso en función del tiempo de exposición en tierra de vivero de las películas. La película A1 presentó una pérdida de peso del 0.05%. El PE presenta una alta resistencia a la degradación en tierra en un ambiente húmedo. La adición de un 15% de quitosano aceleró significativamente la pérdida de peso del material, perdiendo un 10% en 45 días, un 12% a los 135 días y una pérdida máxima de 13% a los 180 días de exposición en tierra. La incorporación de PEGMA no presentó un efecto importante en la degradación en tierra de las mezclas de PE con quitosano, como se evidencia en la Figura 1.13.

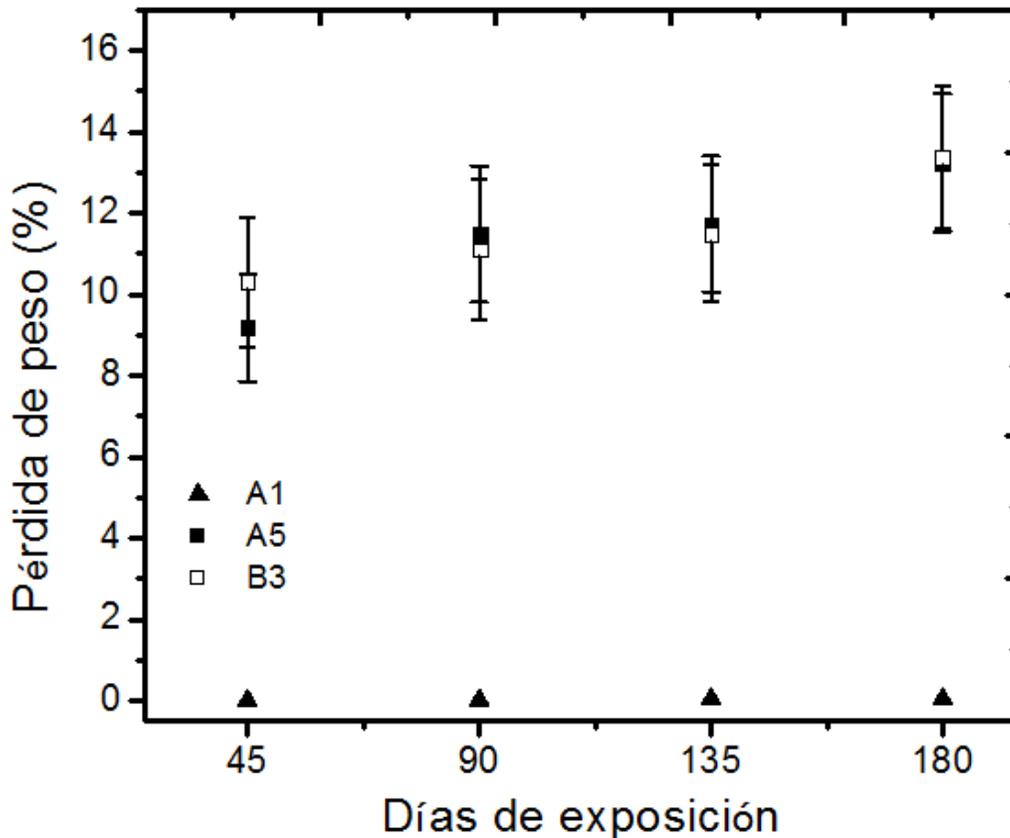


Fig. 1.13 Gráfica de pérdida de peso en función del tiempo de exposición en tierra de las películas A1, A5 y B3.

3.2 Mezclas de polietileno de baja densidad con poli(ácido láctico)

3.2.1 Películas de polietileno y poli(ácido láctico)

El procesamiento por extrusión de las mezclas de PE y PLA fue posible en todas las composiciones, sin embargo, se seleccionó un rango del 10 al 50% en peso de PLA para estudiar el efecto de la adición de este polímero sobre las propiedades de las películas.

3.2.2 Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de FT-IR de los componentes individuales y sus mezclas se presentan en la Figura 2.1. El espectro del PE se describe en la sección 3.1.3.

Para el caso del PLA (Figura 2.1 (b)) se observó la presencia del grupo carbonilo del éster a los 1760 cm^{-1} , picos de estiramiento del grupo metilo en un número de onda entre $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, estiramiento del -C-O- en un número de onda entre $1050\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ y estiramiento del -C-C- a 871 cm^{-1} [82].

Los espectros de las películas D5 y E5 (Figura 2.1 (d, e)) muestran las contribuciones espectrales del PE y del PLA. No se observó ninguna nueva banda o desplazamiento de pico respecto a los espectros individuales de los componentes. No fue posible observar por esta técnica la interacción del PEgMA con el PLA debido a que el pico correspondiente al grupo carbonilo del PEgMA apareció a los 1750 cm^{-1} y el del PLA a los 1760 cm^{-1} [3], siendo este último de mucha mayor intensidad, evitando la observación de algún posible desplazamiento.

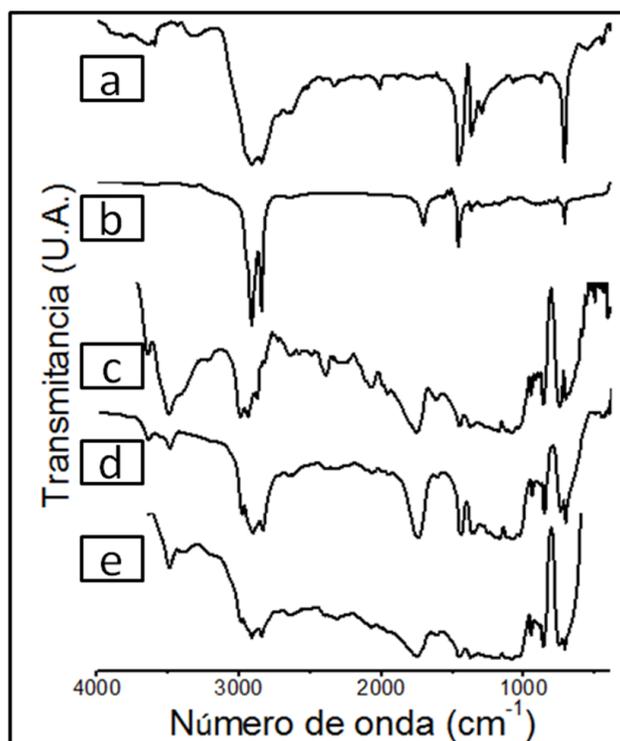


Fig. 2.1 Espectro de FT-IR de (a) PE, (b) PEgMA, (c) PLA, (d) película D5, (e) película E5.

3.2.3 Análisis térmico

La Figura 2.2 muestra la pérdida de peso y el flujo de calor para las películas de PE, PLA y las películas D1, E1, D5 y E5 en función de la temperatura.

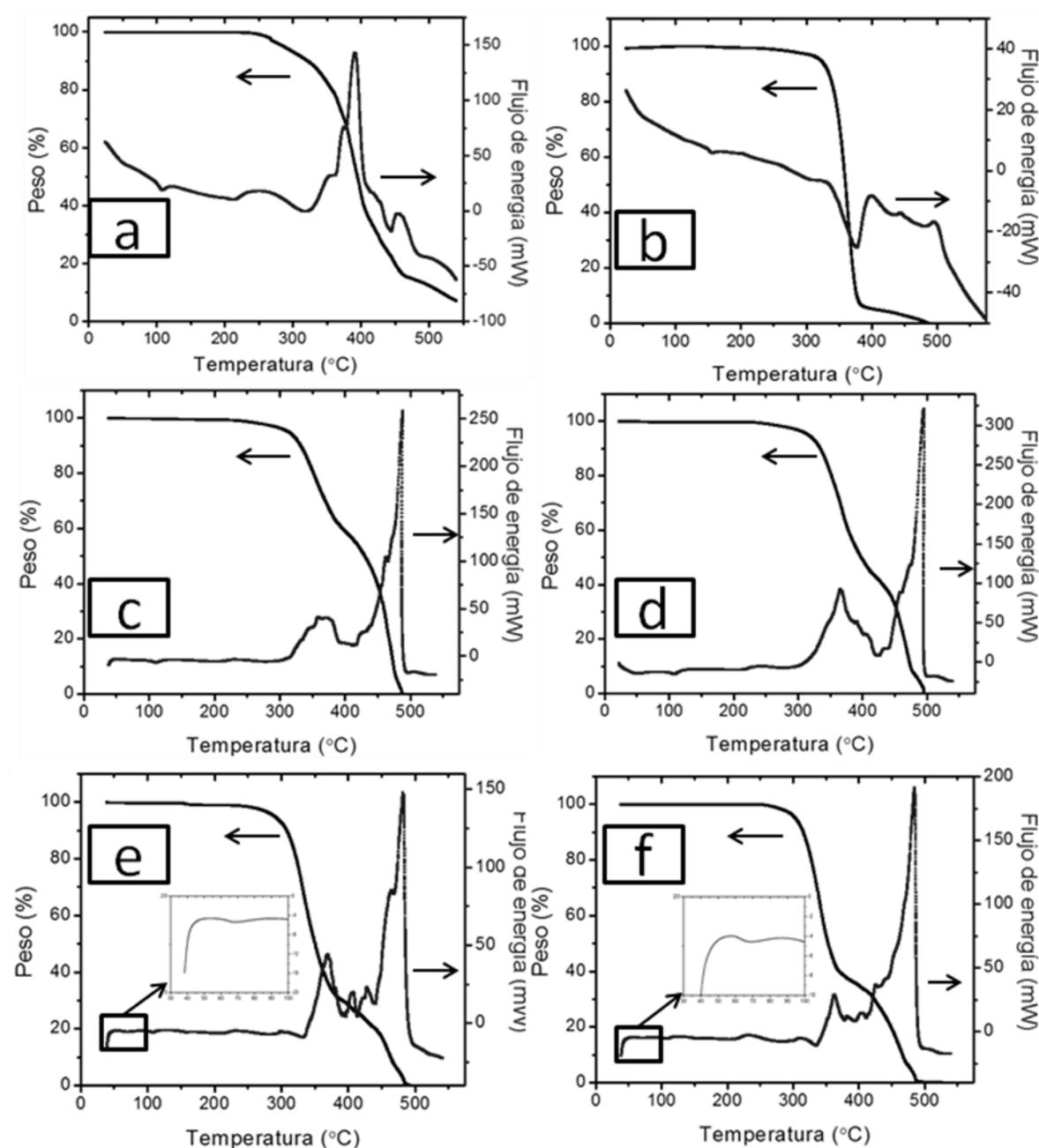


Fig. 2.2 Curvas de TGA y DSC para (a) PE, (b) PLA, (c) D1, (d) E1, (e) D5 y (f) E5.

La degradación térmica del PE comenzó a los 250 °C y presentó una degradación en una sola etapa. El inicio de la degradación térmica del PLA inició a los 330 °C (Figura 2.2 (b)). Este material también presentó una degradación térmica en una sola etapa y su comportamiento térmico fue similar al reportado en la literatura [83]. Es importante mencionar que tanto el PE como el PLA son estables térmicamente a las temperaturas de procesamiento, es decir, no hay riesgo de degradación durante la extrusión de las películas.

Cuando se agregó un 10% de PLA a la matriz de PE (películas D1 y E1, Figura 2.2 (c, d)), independientemente de la presencia de PEgMA, la degradación térmica se desarrolló en dos etapas correspondientes a la degradación de cada componente. La película compatibilizada fue ligeramente más resistente térmicamente.

Al agregar un 50% de PLA a la matriz de PE (películas D5 y E5, Figura 2.2 (e, f)), de manera similar a las otras películas, se observó una degradación térmica en dos etapas. Para el caso de la película compatibilizada, también se observó un ligero aumento en la resistencia térmica, lo que sugiere que, aunque los componentes no son miscibles y su degradación térmica se desarrolla de manera independiente, tienen cierto nivel de interacción debido a la presencia del compatibilizante en la interfase del PE y PLA.

El punto de fusión del PE se observó aproximadamente a los 110 °C (Figura 2.2 (a)). La temperatura de transición vítrea (T_g) para el PLA se observó a los 66 °C, la temperatura de fusión (T_m) se detectó a los 150 °C (Figura 2.2 (b)).

Cuando se agregó un 10% de PLA a la matriz de PE (películas D1 y E1, Figura 2.2 (c, d)), independientemente de la presencia de PEgMA, no se observaron cambios en los valores de T_m de los polímeros individuales. No se observó la T_g del PLA, probablemente debido al bajo porcentaje de este material en las películas D1 y E1.

Al agregar un 50% de PLA a la matriz de PE (Películas D5 y E5, Figura 2.2 (e, f)), la T_g del PLA fue detectable y continuó siendo 66 °C para ambas películas. No se observaron cambios en los valores de T_m del PE y PLA en las películas, independientemente de la presencia de PEgMA. Los resultados de la caracterización

térmica concuerdan con lo reportado por Singh y colaboradores (2011), donde se concluye que a través de TGA y DSC, el único indicativo de una mejora en la miscibilidad del PE y el PLA en las películas de sus mezclas es un ligero aumento en la resistencia térmica al agregar PEgMA como compatibilizante [3].

3.2.4 Propiedades mecánicas

La Figura 2.3 presenta el módulo de Young, la resistencia a la tensión y la deformación a la ruptura de las películas de PE/PLA en función de la concentración de PLA. Se observó un aumento en el módulo de Young y la resistencia a la tensión al aumentar la concentración de PLA en las películas. Este es el comportamiento esperado, ya que el PLA es un material más rígido que el PE [82].

Al agregar un 5% de PEgMA se observó un aumento importante en el módulo de Young a cualquier concentración de PLA. Este valor fue máximo en las películas con 50% de PLA y fue el doble del valor de módulo de Young para las películas no compatibilizadas; considerando las malas propiedades mecánicas del PEgMA, estos resultados indican una mejora significativa en la interacción del PE y el PLA en su interfase, promovida por el compatibilizante. También se observó un leve aumento de la resistencia a la tensión en las películas con PEgMA como compatibilizante.

Por otra parte, se observó una disminución de la deformación a la ruptura de la película al aumentar el contenido de PLA, debido a que se está agregando un material más rígido y con menor capacidad de deformación que el PE. Al agregar PEgMA a la mezcla de PE y PLA, la disminución de la deformación a la ruptura fue más pronunciada, indicando nuevamente una mayor interacción entre las cadenas poliméricas de PE y PLA en la interfase, debido a la naturaleza polimérica del compatibilizante y su punto de fusión más bajo en comparación con el PE y el PLA [3, 73] (Figura 2.4 (c)).

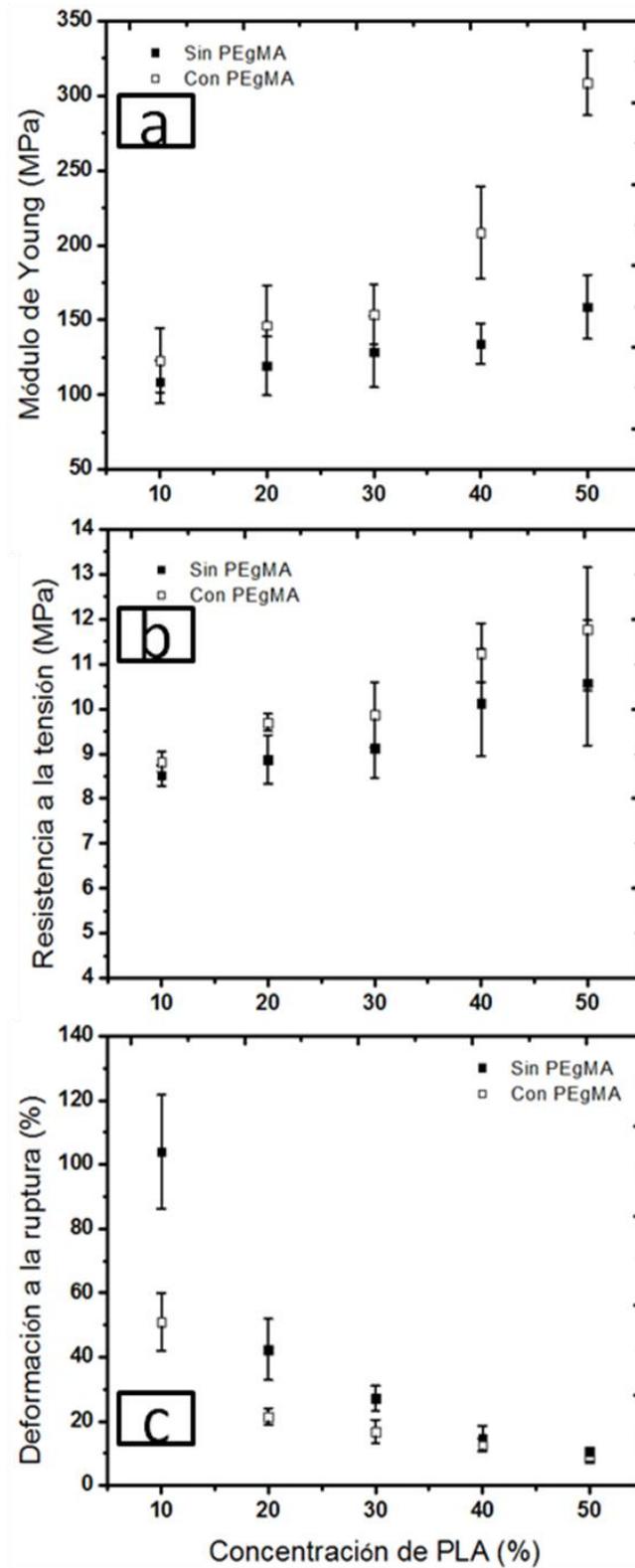


Fig. 2.3 Gráfica de (a) Módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de películas de PE/PLA respecto al contenido de PLA.

Estos resultados concuerdan con los reportados por otros grupos de investigación [3, 84], donde se explica que el PLA actúa como un refuerzo mecánico en la matriz polimérica de PE, aumentando el módulo de Young y la resistencia a la tensión y, al mismo tiempo, provocando una disminución en la deformación a la ruptura.

3.2.5 Microscopía electrónica de barrido

Las mezclas fueron procesables por extrusión en todo el rango de composiciones y fue posible observar una sola fase a simple vista y a través de MEB (Figura 2.4). Adicionalmente, se observó una orientación del material polimérico debido a la extrusión. No se apreciaron diferencias cualitativas importantes en la superficie de la película al aumentar el contenido de PLA.

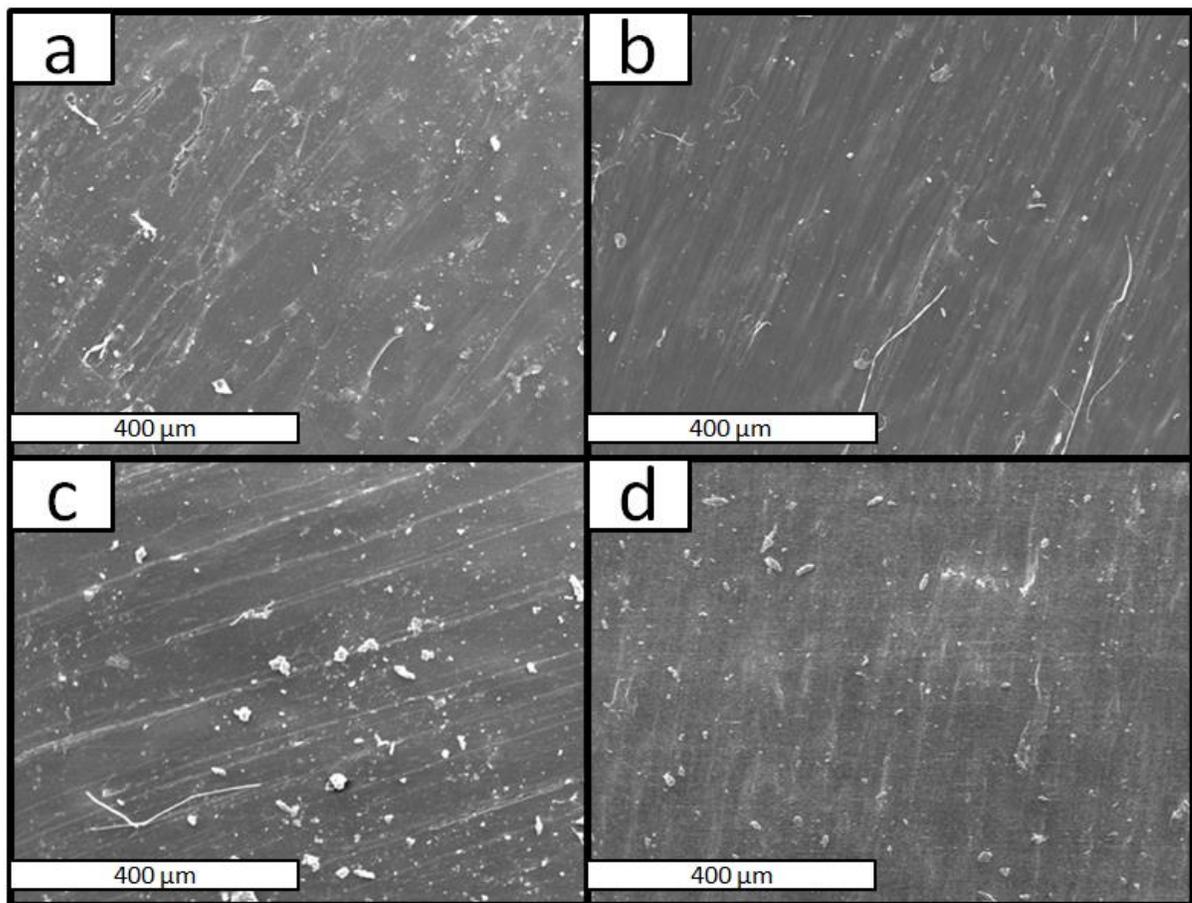


Fig. 2.4 Micrografías de MEB de la superficie de las películas (a) D1, (b) E1, (c) D5 y (d) E5.

3.2.6 Estudios de degradación

3.2.6.1 Análisis de degradación en exposición solar natural

3.2.6.1.1 Análisis FT-IR

En la Figura 2.5 se presentan los espectros de FT-IR de las películas antes y después de la exposición natural; el rango para el número de onda es de 4000-400 cm^{-1} (Figura 2.5 (a), (c) y (e)) y de 2000-1500 cm^{-1} (Figura 2.5 (b), (d) y (f)). A diferencia del espectro de las películas de PE (Figura 1.10 (a), (b)), en las películas de PLA se observó la presencia del grupo carbonilo a los 1760 cm^{-1} antes de la exposición solar de los materiales, lo cual se atribuye al grupo éster en el PLA.

Después de 45 días de exposición de las películas de PLA, se observó un incremento en el área de la banda del carbonilo (Figura 2.5 (b)), indicando un aumento en la presencia de estos grupos debido al inicio de la degradación del PLA. La aparición de este grupo es un indicativo de un cambio estructural debido a la hidrólisis causada por efecto de la exposición natural; al mismo tiempo, se observó un crecimiento importante de un hombro, que tiene un máximo en 1845 cm^{-1} ; de acuerdo a la literatura, esta banda indica la presencia del grupo anhídrido formado durante la degradación del PLA [85, 86]. El área de las dos bandas descritas aumentó mientras avanzó el tiempo de exposición. A los 180 días de degradación se evidenció un cambio importante en el espectro: la banda del grupo carbonilo del éster a 1760 cm^{-1} presentó un desplazamiento a un menor número de onda, 1710 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo presente en un ácido carboxílico. Esta observación confirma que el mecanismo de degradación del PLA es predominantemente hidrólisis del enlace éster, debido a la fotodegradación en presencia de humedad a altas temperaturas. Estos resultados son consistentes con literatura científica relacionada al mecanismo de degradación del PLA [82, 86].

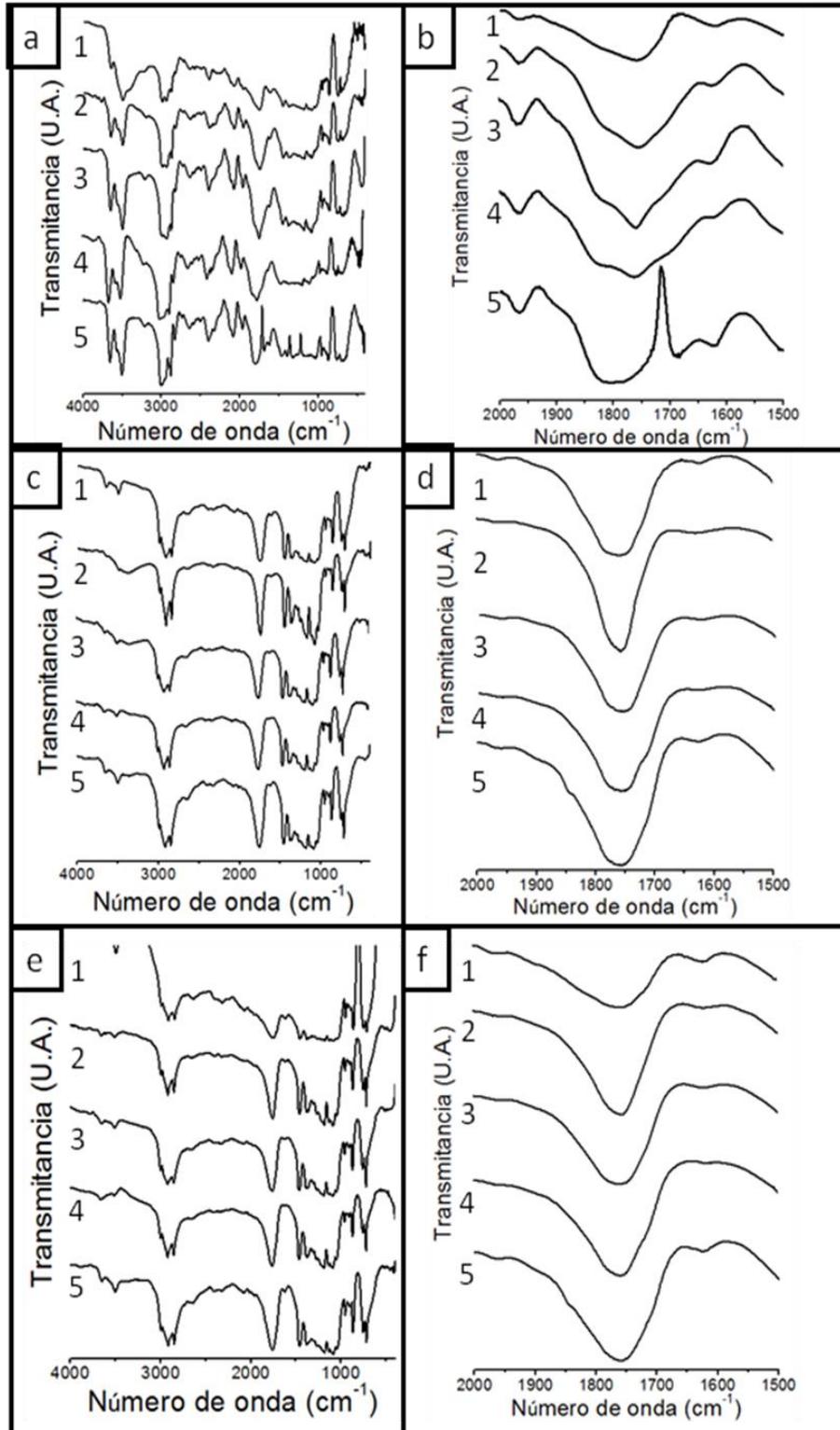


Fig. 2.5 Espectros de FT-IR de la (a, b) película PLA, (c, d) película D5 y (e, f) película E5, registrados a 0, 45, 90, 135 y 180 días de exposición natural (1-5, respectivamente).

Antes de la exposición natural, los espectros de las películas de PE/PLA (Figura 2.5 (c)-1, (e)-1) mostraron las bandas características de los polímeros individuales. De manera similar a las películas de PLA puro, se detectó la presencia del grupo carbonilo desde antes de la exposición natural. Después de 45 días de exposición natural, se detectó un aumento en el área de la banda del grupo carbonilo a los 1760 cm^{-1} en ambas películas, compatibilizadas (E5) y no compatibilizadas (D5) (Figura 2.5 (d)-2, (f)-2). Después de 90 días de exposición natural y hasta el final del experimento, el área de esta banda presentó un aumento en relación al tiempo de exposición; esto indica un aumento en los grupos carbonilo presentes en la película, debido a la fotodegradación del PE y el PLA; a los 180 días de exposición, la banda que indica la presencia del grupo anhídrido pudo ser observada en las dos películas, compatibilizadas y no compatibilizadas.

Las películas de PLA sufrieron una oxidación, evidenciada por la aparición de la banda del grupo anhídrido y el aumento en el área de la banda del grupo carbonilo. Los productos de la fotooxidación del PE y el PLA, el grupo carbonilo a los 1760 cm^{-1} aparecieron también en las películas preparadas con sus mezclas, indistintamente de la presencia de PEgMA. Aparentemente el compatibilizante no tiene un papel determinante en el mecanismo de degradación.

3.2.6.1.2 Caracterización mecánica

Las propiedades mecánicas de las películas cambiaron al aumentar el tiempo de exposición (Figura 2.6). En las películas de PLA puro, el MY sufrió un aumento del 80% después de 45 días de exposición, este valor permaneció constante a los 90 días. Después de 135 días se observó una ligera disminución del MY; a los 180 días de exposición, este valor se mantuvo constante y fue prácticamente el mismo valor de MY del PLA antes de la exposición.

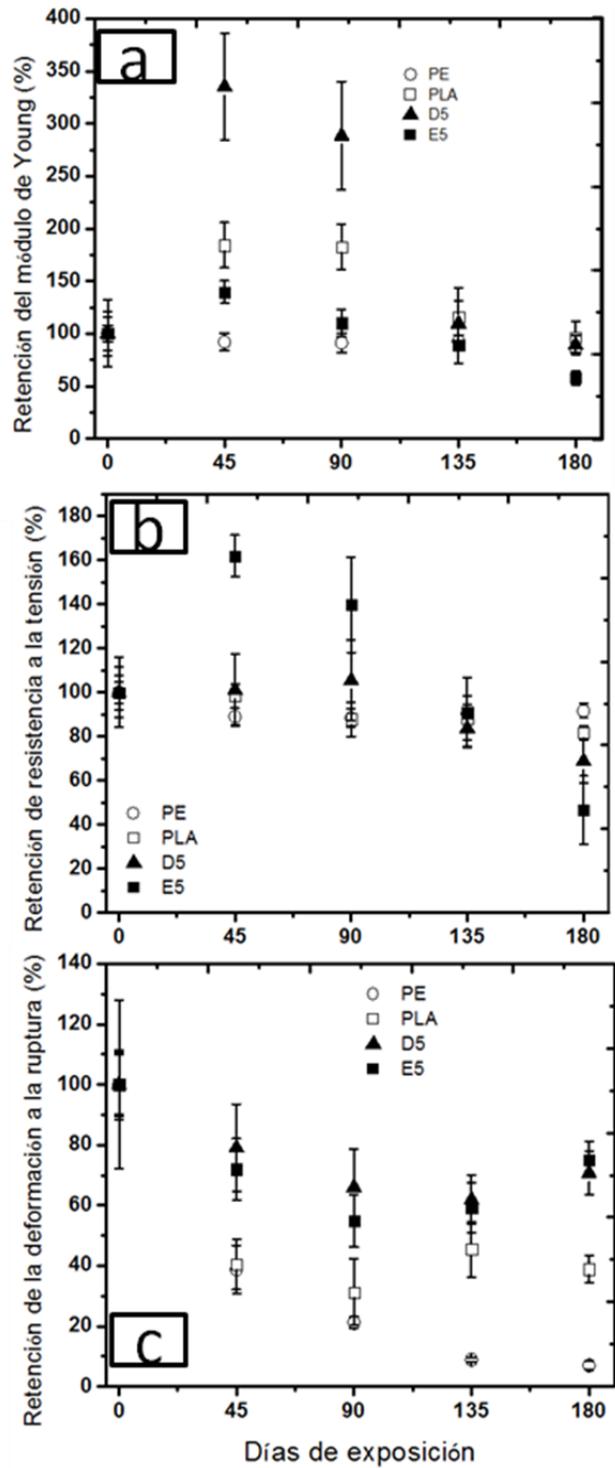


Fig. 2.6 Retención del (a) módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de las películas PE, PLA, D5 y E5, en función del tiempo de exposición natural.

La RT presentó una lenta pero constante disminución durante la totalidad del experimento, reteniendo un 80% de su valor original a los 180 días de exposición; este es un indicativo de que el PLA sufre cierta degradación al estar expuesto a los agentes naturales durante el experimento. Desde los 45 días de exposición, las películas de PLA se tornaron rígidas, mostrando una reducción en su DR del 60%. A los 90 días de exposición se observó una reducción del 70% y a los 135 días mostraron un ligero aumento en su deformación, probablemente debido a un incremento en la humedad ambiental. Estos resultados concuerdan con los observados por otros autores [84, 87]. La fotodegradación produce el rompimiento de cadenas poliméricas, entrecruzamiento y cristalización, esta última es debida a que los procesos degradativos comienzan en las zonas amorfas. Al inicio de la exposición, el efecto del entrecruzamiento y la cristalización sobre las propiedades mecánicas prevalece sobre el efecto del rompimiento de cadenas poliméricas, teniendo un consecuente aumento en el MY, en cambio, al estar expuesto el material por periodos largos, el efecto de la reducción en peso molecular es más pronunciado y el MY comienza a decaer [84].

El MY de las películas D5 y E5 (Figura 2.6 (a)) mostró un aumento de un 335% y un 50%, respectivamente, mostraron los valores más altos a los 45 días de exposición natural. Estos cambios son un indicativo importante del efecto plastificante del PEGMA en las mezclas de PE y PLA. La presencia del PEGMA en las películas evita una severa rigidización del material al estar expuesto al medio ambiente.

Los valores de MY disminuyeron de manera importante a los 135 días de exposición, aparentemente, después de los 90 días de exposición natural el efecto de la disminución del peso molecular tuvo efecto sobre el MY, sin embargo, los valores de MY después de este periodo fueron prácticamente iguales a los originales, debido al aumento inicial en los valores de MY. A los 180 días de exposición, el MY de las películas no compatibilizadas permaneció constante, en cambio, las películas con PEGMA presentaron una disminución del 50% de su MY original.

La RT de las películas D5 (Figura 2.6 (b)) permaneció constante durante los primeros 90 días del experimento. A los 135 días de exposición se observó una pérdida del 15% de su RT original, alcanzando una pérdida máxima del 30% a los 180 días de exposición, presentando cierto grado de degradación. En cambio, en el caso de las películas compatibilizadas con PEgMA (Película E5), a los 45 días se observó un aumento del 60% en RT, debido probablemente a cierta interacción entre el PE y el PLA promovida por la presencia del PEgMA en la interfase, a los 90 se detecta una disminución del 20%, esto indica el inicio de la degradación del material. A los 135 días el material perdió un 10% de su RT original y a los 180 días el valor de RT disminuyó un 50%; por lo tanto, se considera que la vida útil del material ha sido sobrepasada [71].

Las películas D5 y E5 también mostraron una disminución progresiva en los valores de DR (Figura 2.6 (c)), registrándose una disminución de 20 y 30% a los 45 días de exposición natural, respectivamente. A los 90 días, la reducción adquirió un valor mayor, siendo 35% para las películas sin PEgMA y 50% para las películas con PEgMA. Los valores de reducción de la DR a los 135 días y 180 días fueron prácticamente iguales para los dos sistemas. De manera similar a las películas de PLA, a los 180 días se observó un ligero aumento en la DR.

Los cambios en las propiedades mecánicas de las películas durante la exposición natural pueden ser asociados con alteraciones fotoquímicas, que producen rompimiento de cadenas poliméricas, entrecruzamiento y cristalización. Las películas de la mezcla de PE y 50% de PLA presentaron menor resistencia a la degradación que las películas de los polímeros individuales. Al agregar un 5% de PEgMA a la mezcla, se observó un importante efecto plastificante en las películas, presentando un valor de MY 300% menor de que las películas sin PEgMA a los 45 días de exposición natural. Adicionalmente, con la adición de PEgMA, la capacidad de degradación se acentuó y se considera que el material sobrepasó su vida útil al estar expuesto al ambiente natural durante 180 días, como se evidencia por la disminución en los valores de MY y RT.

3.2.6.1.3 Caracterización morfológica

Al exponer la película de PE a degradación natural, la morfología de su superficie cambió ligeramente perdiendo su brillo característico después de 45 días. A simple vista no se observó ningún otro cambio significativo al continuar el tiempo de exposición. La superficie de las películas de PLA perdió su brillo superficial a los 90 días de exposición y a partir de los 135 días se observó un ligero amarillamiento, que se acentuó a los 180 días de exposición. No fue posible observar fracturas a simple vista (Figura 2.7) o usando el estéreomicroscopio (Figura 2.8, renglones 1 y 2), después de cualquier periodo de exposición natural para estas dos películas. Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura y corroboran la alta resistencia a la degradación natural del PE y el PLA [3, 4, 6, 84, 85, 87].

Las películas de PE/PLA mostraron una superficie homogénea, no se observó separación de fases. A simple vista fue posible observar cierta alineación de los materiales en el sentido de la extrusión, no se observan diferencias notables entre las películas compatibilizadas (E5) y no compatibilizadas (D5). Al transcurrir el tiempo de exposición se observó la ligera aparición de un color amarillo; la superficie de las películas se mantuvo lisa y fue un poco más opaca después de 180 días de exposición natural. Bajo el estéreomicroscopio no se observó un efecto de la degradación natural a los 90 días de exposición en las películas no compatibilizadas; a los 180 días se observaron ciertas líneas blancas, que posiblemente son microfracturas en la superficie del material (Figura 2.8, renglón 3). En cambio, en las películas compatibilizadas fue posible observar irregularidades a los 90 días de exposición. A los 180 días, este deterioro superficial fue mucho más evidente y se observaron crestas y valles distribuidos regularmente en la superficie (Figura 2.8, renglón 4).

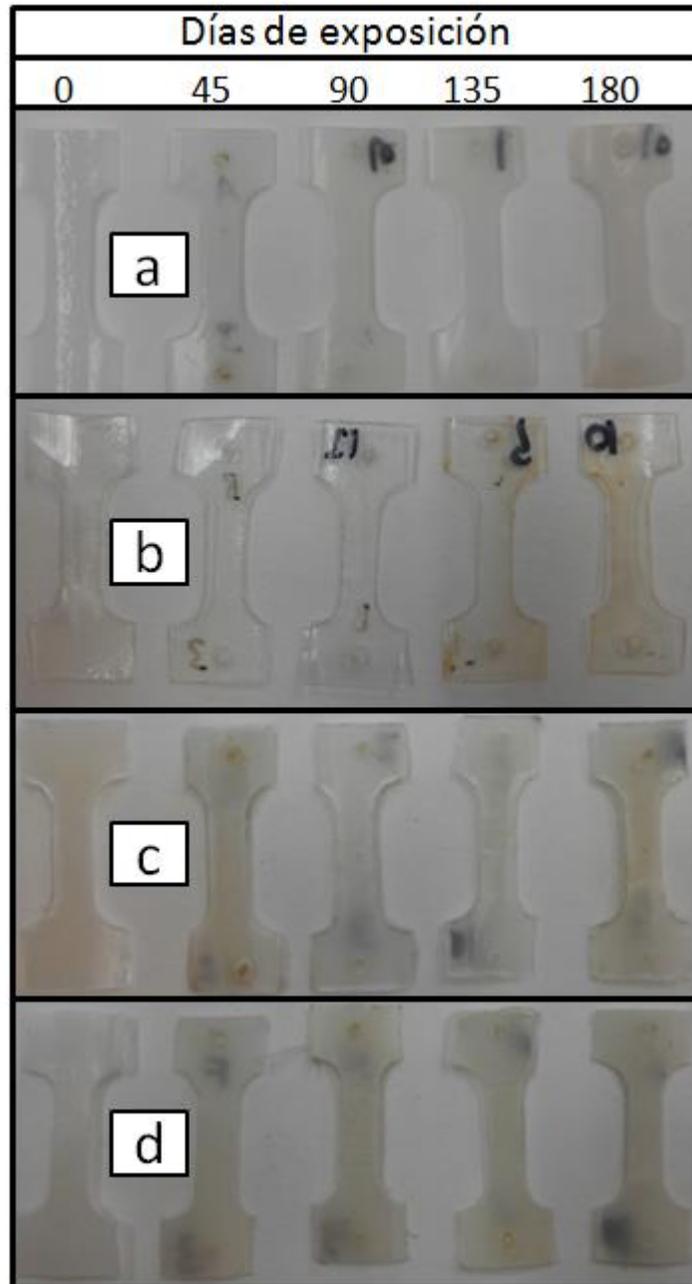


Fig. 2.7 Imágenes de un espécimen de la película (a) PE, (b) PLA, (c) D5 y (d) E5 después de distintos periodos de exposición natural.

El uso de PEgMA como compatibilizante favoreció ligeramente la capacidad de degradación del material. Esto se corroboró por la mayor cantidad de irregularidades distribuidas en la superficie de estas películas de manera homogénea. Los resultados del estudio morfológico concuerdan con la medición de propiedades mecánicas, donde las

películas de PE y PLA por separado mostraron una mayor resistencia a la degradación natural y presentaron una disminución más lenta de sus propiedades comparadas con las películas de las mezclas, especialmente las películas compatibilizadas con PEgMA.

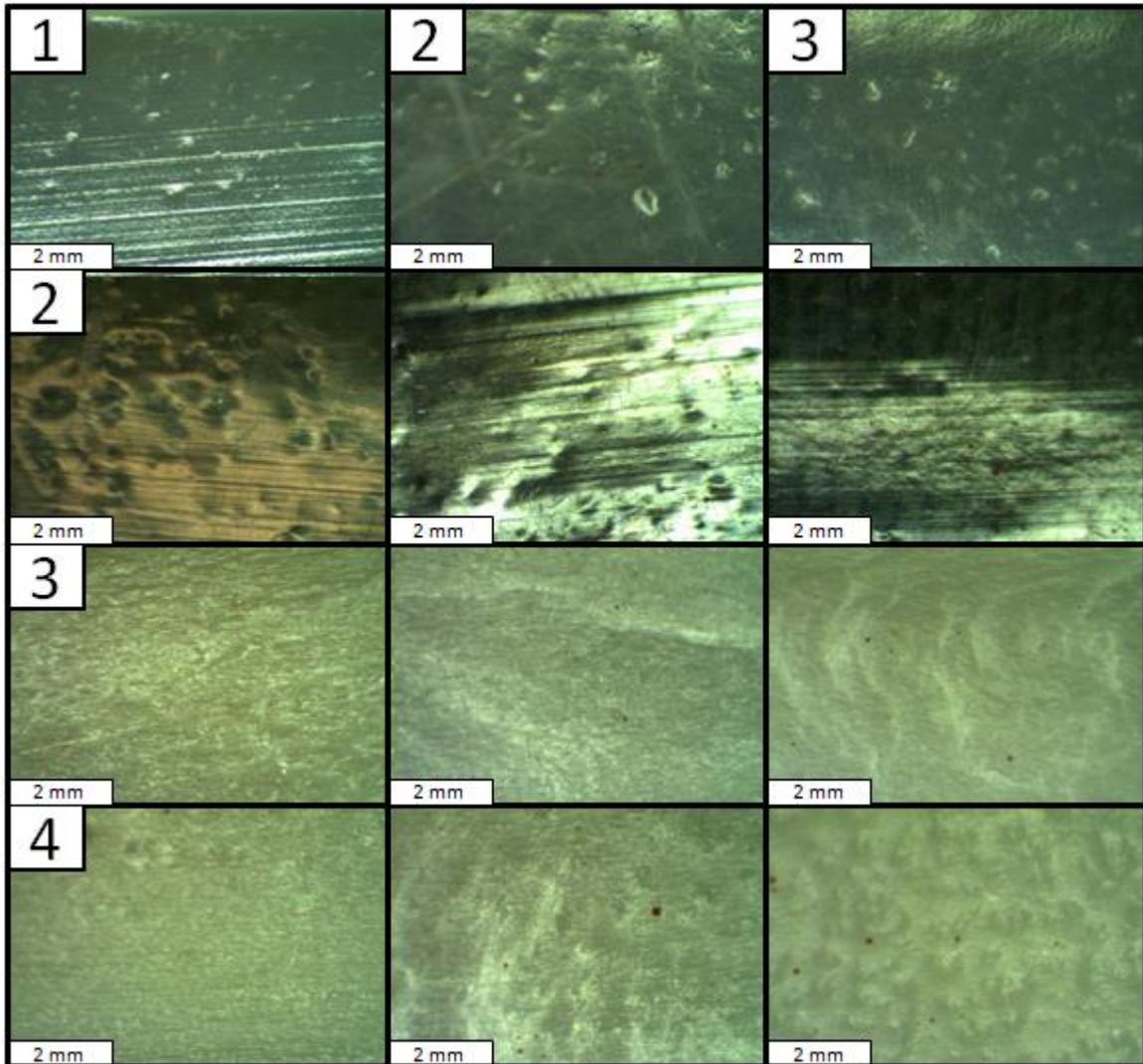


Fig. 2.8 Imágenes de estéreo microscopio (acercamiento de 37X) de la superficie de la película (renglón 1) PE, (renglón 2) PLA, (renglón 3) D5 y (renglón 4) E5 después de (columna 1) 0, (columna 2) 90 y (columna 3) 180 días de exposición natural.

3.2.6.2 Análisis de degradación en tierra

La Figura 2.9 muestra la pérdida de peso de las películas en función del tiempo de exposición en tierra. La pérdida de peso durante los 180 días de duración del experimento para las películas de PE, PLA y D5 fue menor al 0.25%. Esto concuerda con lo reportado en la literatura para la degradación en suelo de la mezcla de PE y PLA a un pH de 7, donde prácticamente no hay pérdida de peso, incluso en periodos de un año de exposición [3]. En cambio, en la degradación de la película PE/PLA/PEgMA se logró cierta pérdida de peso, alcanzando casi un 1.25% a los 180 días. Este es un indicativo más del aumento en la dispersión del PLA en la matriz de PE favorecida por la presencia de PEgMA. Esta pérdida de peso fue significativamente menor a la reportada para mezclas compatibilizadas, donde se alcanzó un valor del 4% en el mismo periodo de tiempo en condiciones similares [3].

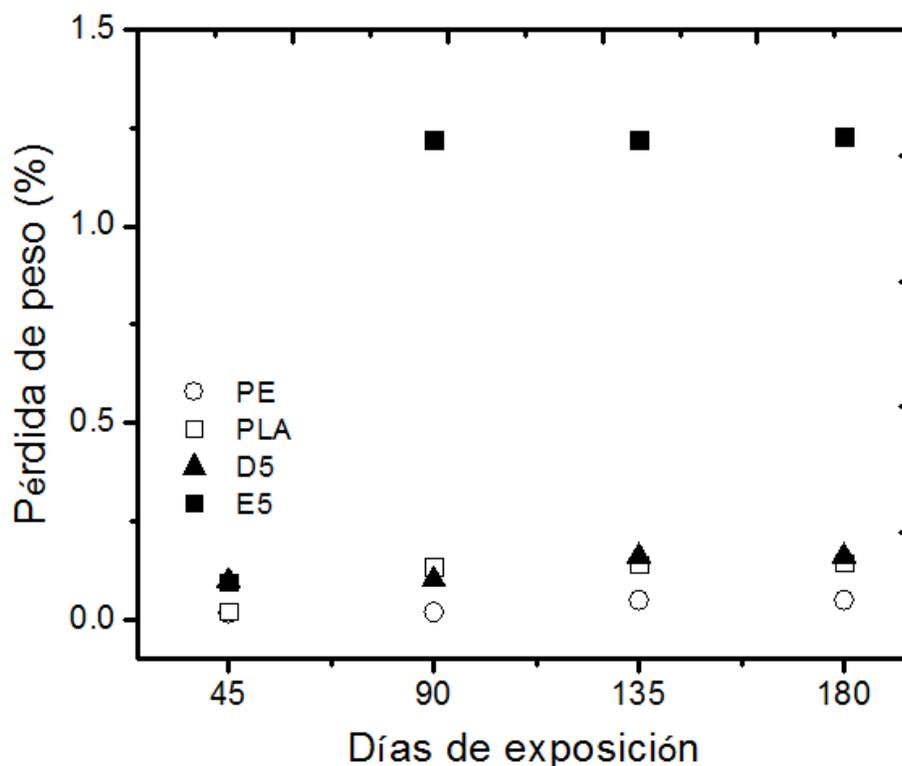


Fig. 2.9 Gráfica de pérdida de peso en función del tiempo de exposición en tierra de las películas PE, PLA, D5 y E5.

3.3 Mezclas de polietileno lineal de baja densidad con poli(ácido láctico) y quitosano

3.3.1 Películas de polietileno, poli(ácido láctico) y quitosano

Se prepararon películas con el mismo porcentaje de PLA y quitosano en una matriz de polietileno. Fue posible preparar películas con un porcentaje de hasta 15% de quitosano cuando no se agregó compatibilizante y de hasta 20% de quitosano al utilizar un 5% de PEgMA como compatibilizante.

3.3.2 Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de FT-IR para los componentes individuales y sus mezclas se presentan en la Figura 3.1. Los espectros del PE y quitosano se describen en la sección 3.1.3. Los espectros del PLA y PEgMA se describen detalladamente en la 3.2.2.

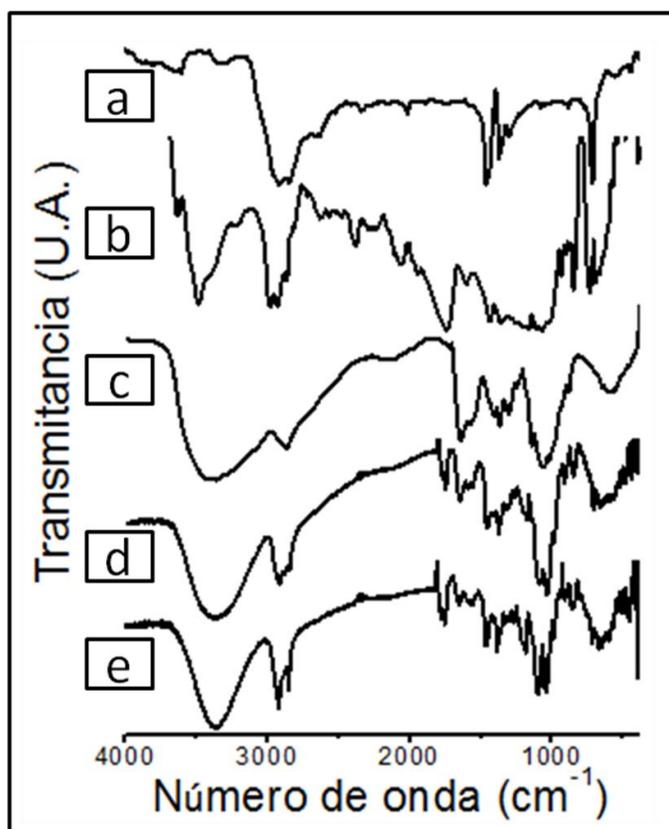


Fig. 3.1 Espectro de FT-IR de (a) PE, (b) PLA, (c) quitosano, (d) película F3, (e) película G4.

Los espectros de las películas F3 y G3 (Figura 3.1 (d, e)) muestran las contribuciones espectrales del PE, PLA y quitosano. No se observó ninguna nueva banda o desplazamiento de pico respecto a los espectros individuales de los componentes. No fue posible observar por esta técnica la interacción del PEgMA con el PLA debido a que el pico correspondiente al grupo carbonilo del PEgMA apareció a los 1750 cm^{-1} y el del PLA a los 1760 cm^{-1} [3], siendo este último de mucha mayor intensidad, evitando la observación de algún posible desplazamiento.

3.3.3 Análisis térmico

La Figura 3.2 muestra la pérdida de peso y el flujo de calor para las películas de PE, película de PLA, quitosano, PEgMA y las películas F1, G1, F3 y G4 en función de la temperatura. La degradación térmica del PE comenzó a los 250 °C mientras que la del PLA comenzó a los 330 °C (Figura 2.2 (b)). En el caso del quitosano se observó una pérdida de agua de aproximadamente un 4% y la degradación térmica comenzó a los 230 °C . Estos materiales presentaron una degradación térmica en una sola etapa. Se detectó una degradación en dos etapas para el PEgMA, con un inicio en la degradación térmica a los 230 °C probablemente asociada a la pérdida de los componentes de bajo peso molecular del compatibilizante; la segunda etapa de degradación se atribuye a la pérdida del PE y concuerda con lo reportado en la literatura [3]. Todos los materiales fueron estables térmicamente a las temperaturas de procesamiento.

Cuando se agregó un 5% de PLA y un 5% de quitosano a la matriz de PE (Películas F1 y G1, Figura 3.2 (e, f)), se detectó una pérdida de peso que comenzó antes de los 100 °C ; esto es debido a la degradación del glicerol que, además, al plastificar el sistema, favorece una degradación en una sola etapa. La película compatibilizada mostró una mayor resistencia a la degradación térmica.

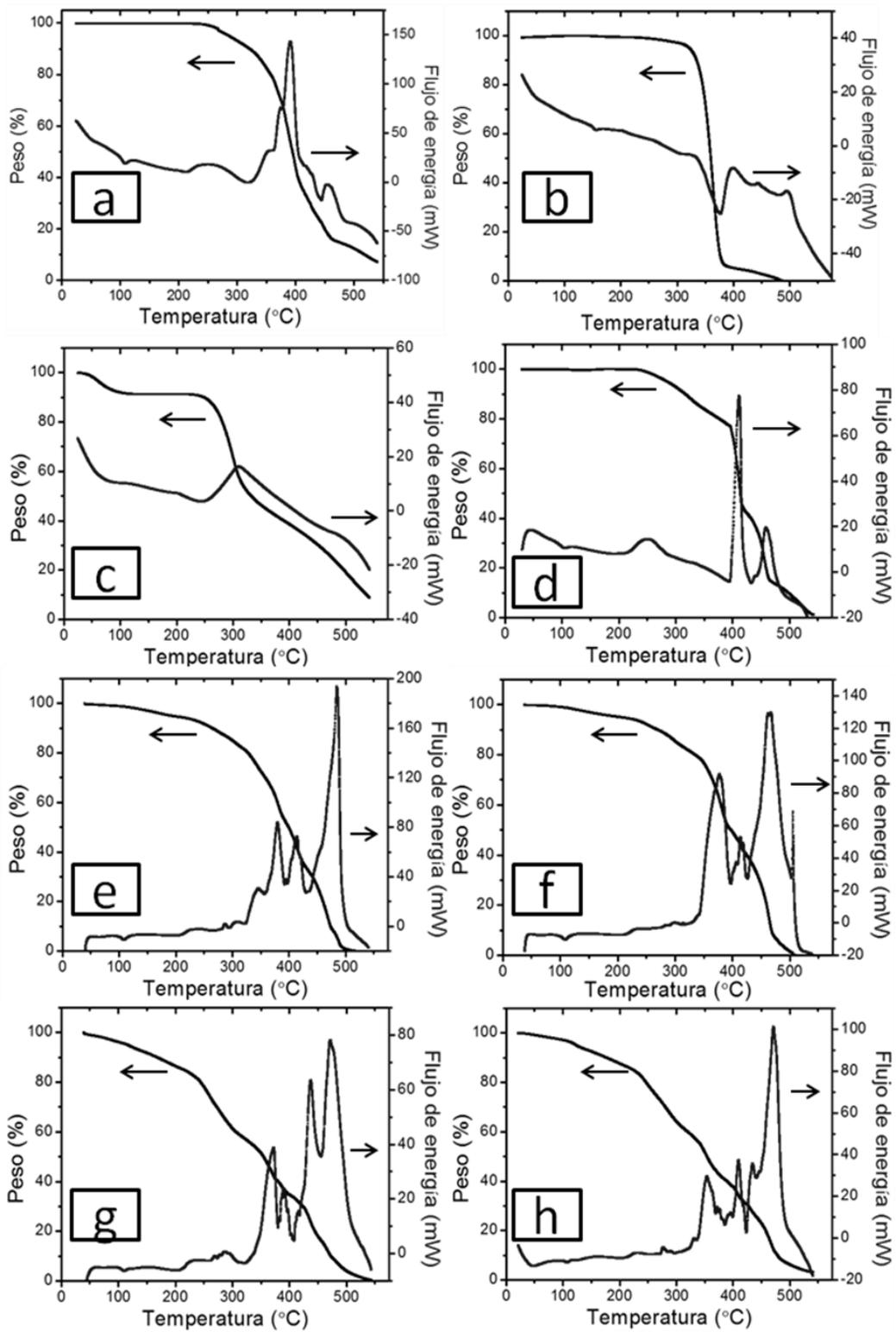


Fig. 3.2 Curvas de TGA y DSC para (a) PE, (b) PLA, (c) quitosano, (d) PEGMA, (e) F1, (f) G1, (g) F3 y (h) G4.

Al agregar un 15% de PLA y 15% de quitosano a la matriz de PE (Película F3, Figura 3.2 (g)) y al agregar un 20% de PLA, 20% de quitosano y 5% de PEgMA (Película G3, Figura 3.2 (h)), de manera similar a las otras películas se observó una degradación térmica en una etapa, con una pérdida de peso inicial es más pronunciada debido a la presencia de una mayor cantidad de glicerol plastificando al quitosano. Para el caso de la película compatibilizada, también se observó un ligero aumento en la resistencia térmica, lo que indica que los componentes tienen cierto nivel de interacción debido a la presencia del PEgMA y el glicerol en la interfase, mejorando su miscibilidad. De manera similar a las películas de PE con quitosano (sección 3.1.4), al exponer estas mezclas a la temperatura de procesamiento (140°C) se detectó una pérdida de peso del 5%; esta pérdida de glicerol no fue significativa y no afectó la plastificación del quitosano.

El punto de fusión del PE se observó aproximadamente a los 110 °C. La temperatura de transición vítrea (Tg) para el PLA se observó a los 66 °C y la temperatura de fusión (Tm) a los 150 °C.

Cuando se agregó un 5% de PLA y un 5% de quitosano a la matriz de PE (Películas F1 y G1, Figura 3.2 (e, f)), no se observaron cambios en los valores de Tm de los polímeros individuales. Al agregar un 15% de PLA y 15% de quitosano a la matriz de PE (Película F3, Figura 3.2 (g)) y al agregar un 20% de PLA, 20% de quitosano y 5% de PEgMA (Película G3, Figura 3.2 (h)) tampoco se observaron cambios en la Tm de los componentes, lo que concuerda con los resultados de la caracterización térmica reportados para las películas PE/PLA en la sección 3.2.3.

3.3.4 Análisis de propiedades mecánicas

La Figura 3.3 presenta el módulo de Young, la resistencia a la tensión y la deformación a la ruptura de las películas extrudidas con las mezclas poliméricas de PE, PLA y quitosano en función de la concentración de PLA y quitosano. Se puede observar que el módulo de Young aumentó ligeramente al aumentar la cantidad de quitosano y PLA, este es un comportamiento típico para los materiales termoplásticos al ser mezclados con materiales rígidos como el quitosano y el PLA. Al agregar PEgMA se observó una

ligera disminución del módulo cuando la concentración de PLA y quitosano es de 5%; al aumentar esta concentración no se observaron diferencias importantes en el módulo de Young para los sistemas compatibilizados y no compatibilizados, Figura 3.3 (a).

Se observó que la resistencia a la tensión disminuyó al aumentar la cantidad de quitosano y PLA, Figura 3.3 (b). De manera similar a las películas estudiadas en la sección 3.1.5, cuando se agregó quitosano a una matriz termoplástica, disminuyó la resistencia a la tensión, esto es debido principalmente a la naturaleza mecánica del quitosano y a que produce un aumento en las imperfecciones del material. Se puede deducir que el efecto del quitosano es más importante que el aumento en la resistencia a la tensión que debería producir el PLA, como se observó en la sección 3.2.4. Aparentemente, la extensión causa que las películas presenten fallas en la interfase de PE, PLA y quitosano, adicionalmente, el área superficial de la interfase aumentó al aumentar la cantidad de quitosano. La adición de un 5% de PEgMA produjo un aumento de aproximadamente 50% en la resistencia a la tensión cuando las concentraciones de PLA y quitosano son superiores a un 5%, Figura 3.3 (b).

La deformación a la ruptura disminuyó al aumentar la cantidad de quitosano y PLA. La presencia del quitosano produce imperfecciones en el material (sección 3.1.5) y la presencia de PLA, un material con mucha menor deformación a la ruptura que el PE, también afectó negativamente la deformación a la ruptura del material (sección 3.2.4). El efecto positivo de la agregación de PEgMA fue especialmente notable en las películas de PE con 5% de quitosano y 5% de PLA, observándose un aumento en la ductilidad de un 50% comparada con la película sin PEgMA; este efecto disminuyó al aumentar la concentración de quitosano y PLA. Cuando la concentración de quitosano y PLA en la película alcanzó el 15%, esta mejora en la ductilidad fue despreciable (Figura 3.3 (c)). Se puede concluir que, de manera similar a las películas estudiadas en las secciones anteriores, el PEgMA promueve una mejora significativa en la interacción de los componentes en la interfase.

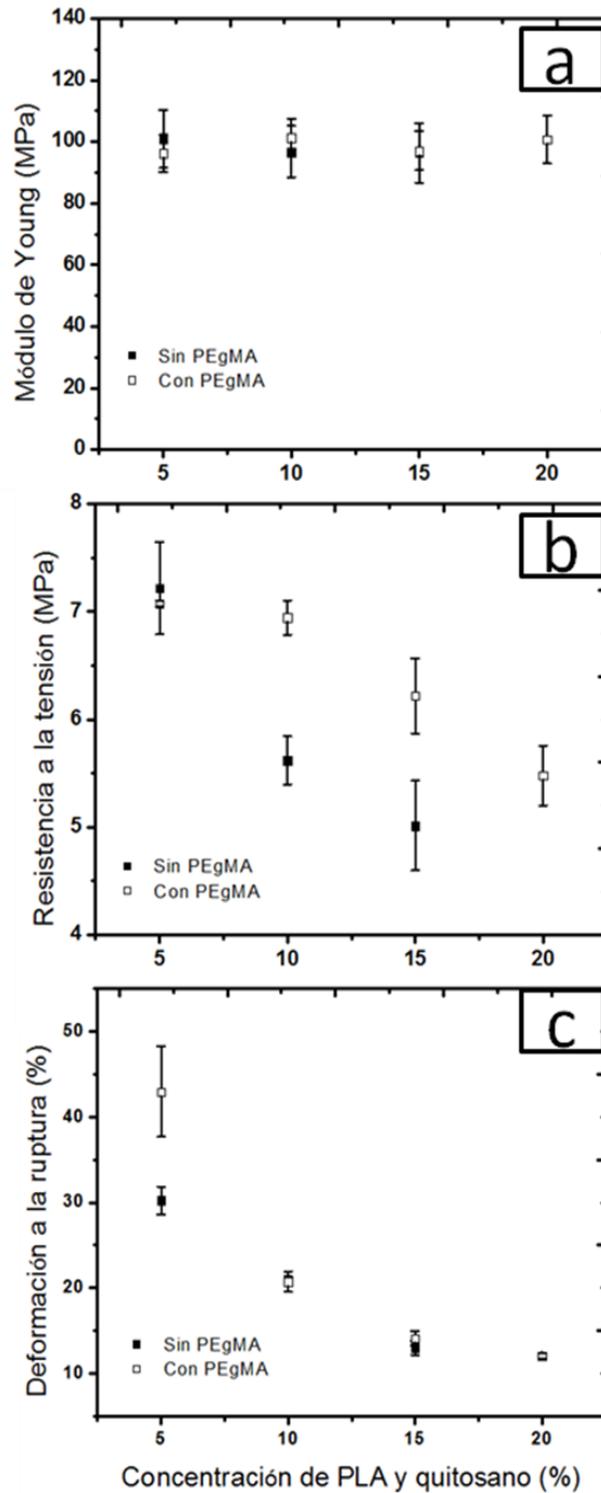


Fig. 3.3 Grafica de (a) módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de películas de PE/Q/PLA respecto al contenido de PLA y quitosano.

3.3.5 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 3.4 se observan las micrografías de MEB de la superficie de las películas de las mezclas poliméricas. Al agregar un 5% de PLA y quitosano, se observó una superficie homogénea para las películas no compatibilizadas y compatibilizadas (Figura 3.4 (a, b), respectivamente).

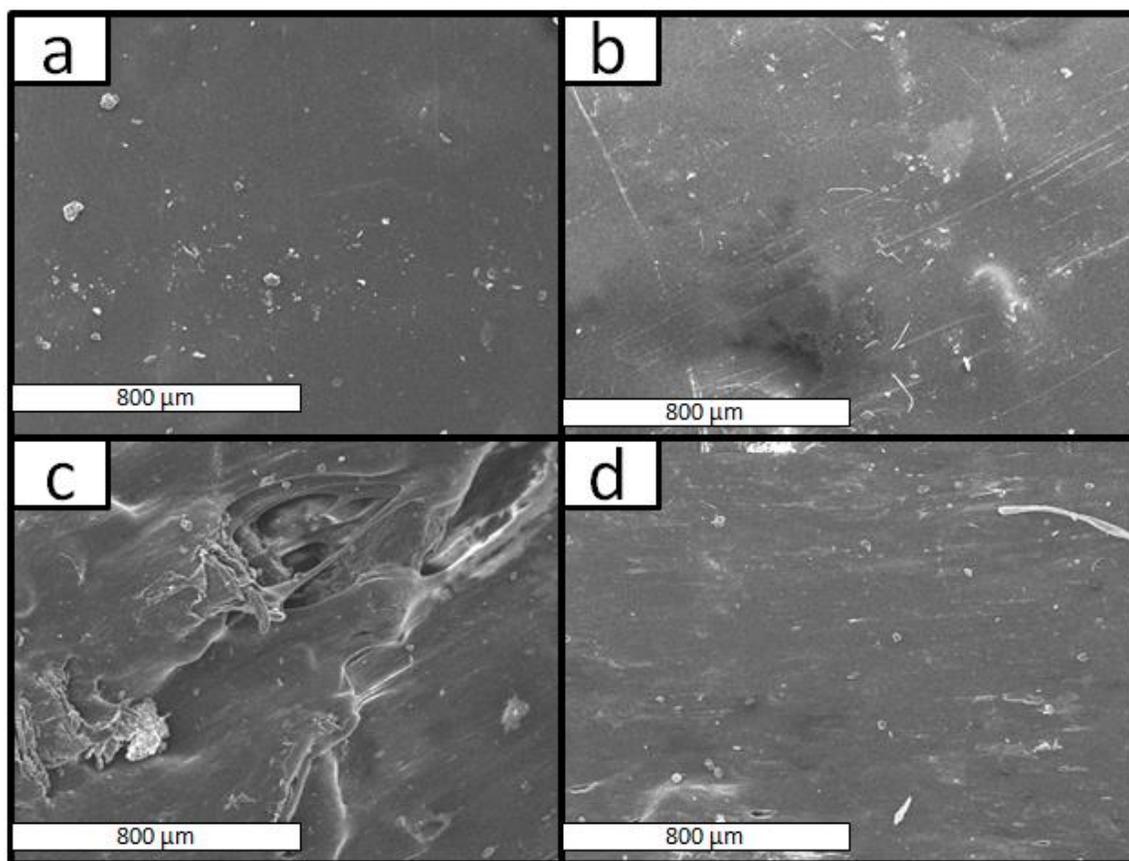


Fig. 3.4 Micrografías de MEB de la superficie de las películas (a) F1, (b) G1, (c) F3 y (d) G4.

Al agregar un 15% de PLA y quitosano, la superficie se tornó rugosa y con imperfecciones, logrando observar las partículas de quitosano (Figura 3.4 (c)); esto

indica una falta de interacción en la interfase. Al agregar un 5% de PEGMA, la superficie se mantuvo homogénea incluso cuando la concentración de PLA y quitosano fue de un 20% (Figura 3.4 (d)). Las partículas de quitosano se mantuvieron dispersas dentro de la fase polimérica y no fueron distinguibles. Estos resultados morfológicos corroboran los resultados del análisis de propiedades mecánicas e indican la importancia del PEGMA en la compatibilización de las películas de PE con PLA y quitosano.

3.3.6 Estudios de degradación

3.3.6.1 Análisis de degradación en exposición solar natural

3.3.6.1.1 Análisis FT-IR

En la Figura 3.5 se presentan los espectros de FT-IR de las películas antes y después de la exposición natural; el rango para el número de onda es de 4000-400 cm^{-1} en la Figura 3.5 (a), (c) y (e) y de 2000-1500 cm^{-1} en la Figura 2.5 (b), (d) y (f).

Antes de la exposición natural, los espectros de las películas de PE con PLA y quitosano (Figura 3.5 (c)-1, (e)-1) mostraron las bandas características de los polímeros individuales. De manera similar a las películas de PLA puro, se detectó la presencia del grupo carbonilo desde antes de la exposición natural. Después de 45 días de exposición natural se detectó un aumento en el área de la banda del grupo carbonilo a los 1760 cm^{-1} en ambas películas, compatibilizadas (G3) y no compatibilizadas (F3) (Figura 3.5 (d)-2, (f)-2). Después de 90 días de exposición natural y hasta el final del experimento, el área de esta banda mostró un aumento importante en relación al tiempo de exposición, indicando un aumento en los grupos carbonilo presentes en la película debido a la fotodegradación del PE y el PLA. A los 90 días para las películas no compatibilizadas y a los 135 días para las películas compatibilizadas, se observó el desplazamiento de la banda del grupo carbonilo del éster de 1760 cm^{-1} a 1710 cm^{-1} que se detectó durante la degradación del PLA; esta observación confirma que el PLA presenta el mismo mecanismo de degradación analizado en la sección 3.2, incluso cuando está presente el quitosano en la película.

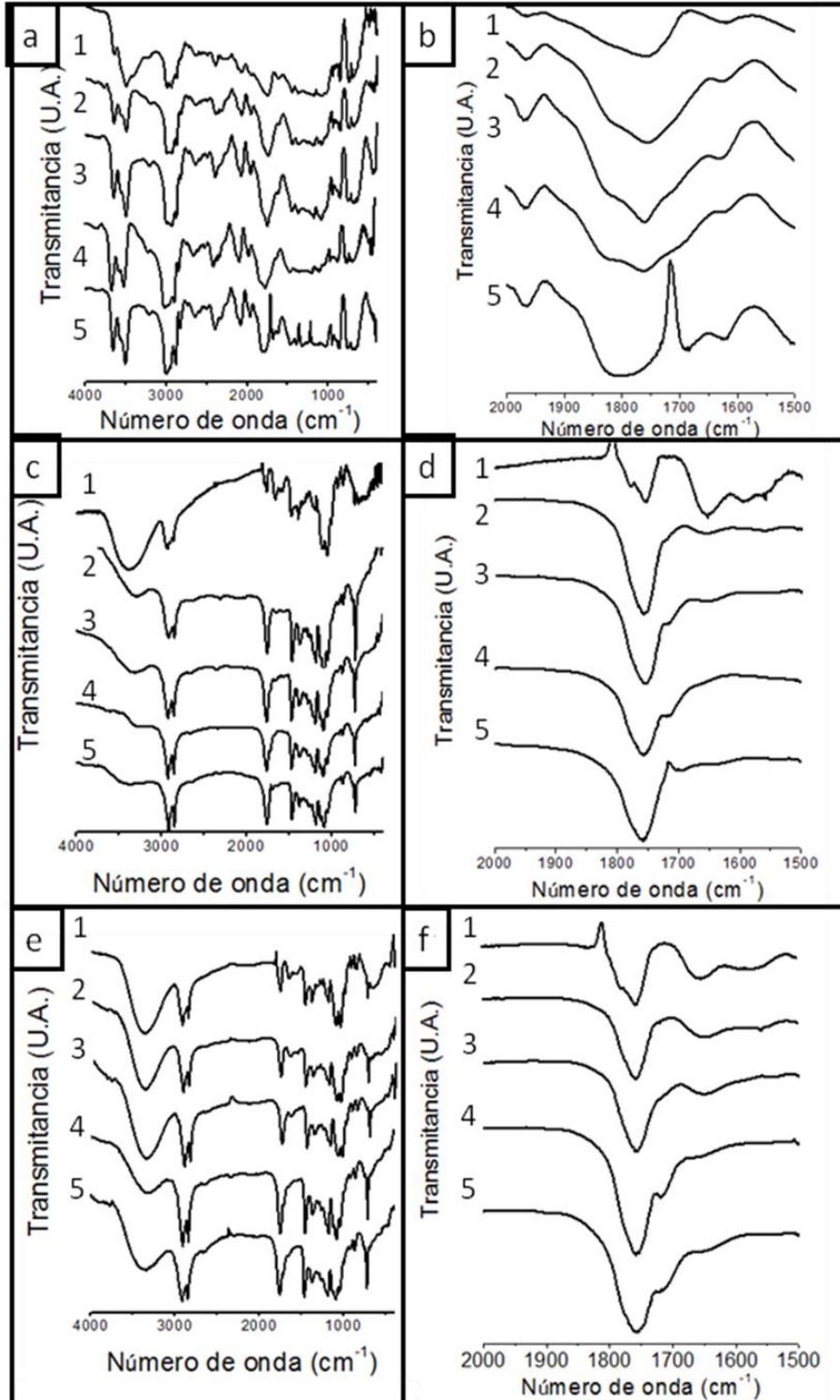


Fig. 3.5 Espectros de FT-IR de (a, b) película PLA, (c, d) película F3 y (e, f) película G3, registrados a 0, 45, 90, 135 y 180 días de exposición natural (1-5, respectivamente).

Las películas sufrieron una oxidación, evidenciada por el aumento en la banda del grupo carbonilo. Los productos de la fotooxidación del PE y el PLA en las mezclas, grupo carbonilo a los 1760 cm^{-1} , apareció también en las películas con quitosano indistintamente de la presencia o ausencia de PEgMA; aparentemente el compatibilizante no tiene un papel determinante en el mecanismo de degradación.

3.3.6.1.2 Caracterización mecánica

Después de 45 días de exposición natural, el MY de la película F3 mostró un aumento de un 45%, en cambio, el MY de la película G3 tuvo una disminución del 20% (Figura 3.6(a)). Para la película sin compatibilizar, el valor de MY se mantuvo más alto que el inicial hasta los 90 días de exposición. Después de 135 días, la película perdió un 40% del valor original del MY. Aparentemente, después de los 135 días de exposición natural, el efecto de la disminución del peso molecular tiene efecto sobre el MY. No fue posible realizar los ensayos mecánicos con las probetas de la película F3 a los 180 días de exposición natural, debido al avanzado estado de degradación del material.

Los valores de MY para la película compatibilizada continuaron disminuyendo en función del tiempo de exposición, reteniendo solo el 20% de su valor inicial a los 180 días de exposición. Estos cambios son un indicativo importante del efecto compatibilizante del PEgMA en las mezclas de PE con PLA y quitosano. La presencia del PEgMA en las películas favorece la compatibilidad entre las fases y evita una severa rigidización del material al estar expuesto al medio ambiente natural.

La RT de las películas F3 (Figura 3.6 (b)) permaneció constante durante los primeros 90 días del experimento. A los 135 días de exposición se observó una pérdida del 35% de su RT original, alcanzando un valor máximo del 65% a los 135 días de exposición, presentando una avanzada degradación. En el caso de las películas compatibilizadas con PEgMA (Película G3), de manera similar a los resultados de MY, se detectó una disminución constante de la RT en función del tiempo de exposición, encontrando una disminución del 40 y 60% a los 45 y 90 días, respectivamente. En este momento se considera que la vida útil del material ha sido sobrepasada [68]. A los 135 días el

material perdió un 80% de su RT y a los 180 días este valor disminuyó un 90%. Para todos los tiempos de exposición natural, los valores de RT fueron ligeramente menores para las películas con PEgMA, lo cual es otro indicativo del ligero aumento en la capacidad de degradación que aporta el compatibilizante.

Las películas F3 y G3 mostraron una disminución en los valores de DR (Figura 3.6 (c)), registrando una disminución de 30 y 20% a los 45 días de exposición natural, respectivamente. A los 90 días el valor de DR se mantuvo constante para la película F3 y a los 135 días presentó una retención de 65%. Para las películas G3, de manera similar a las películas de PLA puro y las de PE con PLA (sección 3.2.4), de los 90 días en adelante se registró un ligero aumento en la DR, probablemente debido a un incremento en la humedad ambiental.

Los cambios en las propiedades mecánicas de las películas durante la exposición natural pueden ser asociados con alteraciones fotoquímicas, que producen rompimiento de cadenas poliméricas, entrecruzamiento y cristalización. Las películas de PE/quitosano/PLA presentaron menor resistencia a la degradación que las películas de PE y PLA en estado puro y en su mezcla al 50%. Al agregar un 5% de PEgMA a la mezcla, se observó un importante efecto plastificante en las películas, presentando un valor de MY 90% menor que las películas sin PEgMA a los 45 días de exposición natural. Adicionalmente, con la adición de PEgMA, la capacidad de degradación se aceleró y se considera que el material sobrepasa su vida útil al estar expuesto al ambiente natural durante 90 días, como queda evidenciado por la disminución de su RT; sin embargo, a largo plazo, las películas sin compatibilizar tienen una menor resistencia a la degradación, ya que a los 180 días es imposible realizar las pruebas mecánicas del material debido al avanzado estado de degradación.

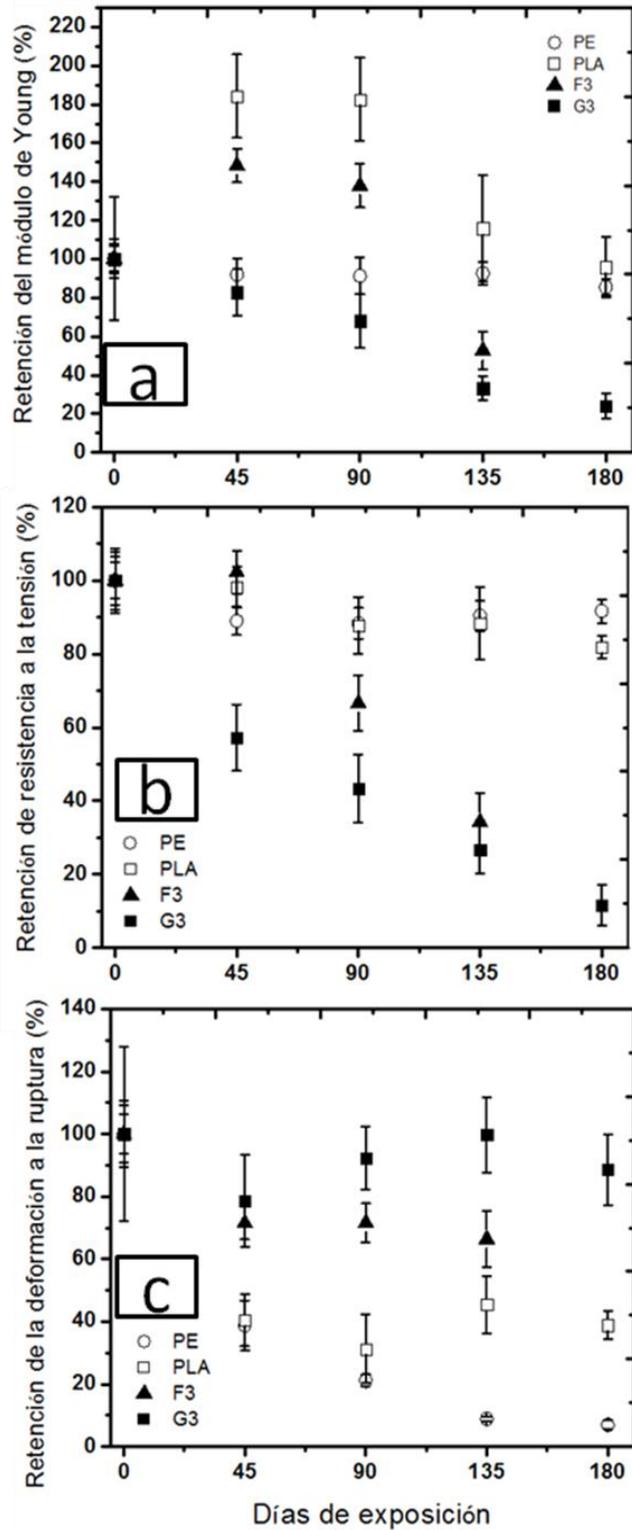


Fig. 3.6 Retención del (a) módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de las películas PE, PLA, F3 y G3, en función del tiempo de exposición natural.

3.3.6.1.3 Caracterización morfológica

Las películas de PE con PLA y quitosano mostraron una superficie homogénea, con una ligera coloración amarilla, la aparición de esta coloración concuerda con la literatura [80]. No se observó separación de fases y solamente se encontraron diferencias cualitativas leves entre las películas compatibilizadas (G3) y no compatibilizadas (F3) (Figura 3.7); en las películas con PEGMA, las partículas de quitosano fueron menos notorias.

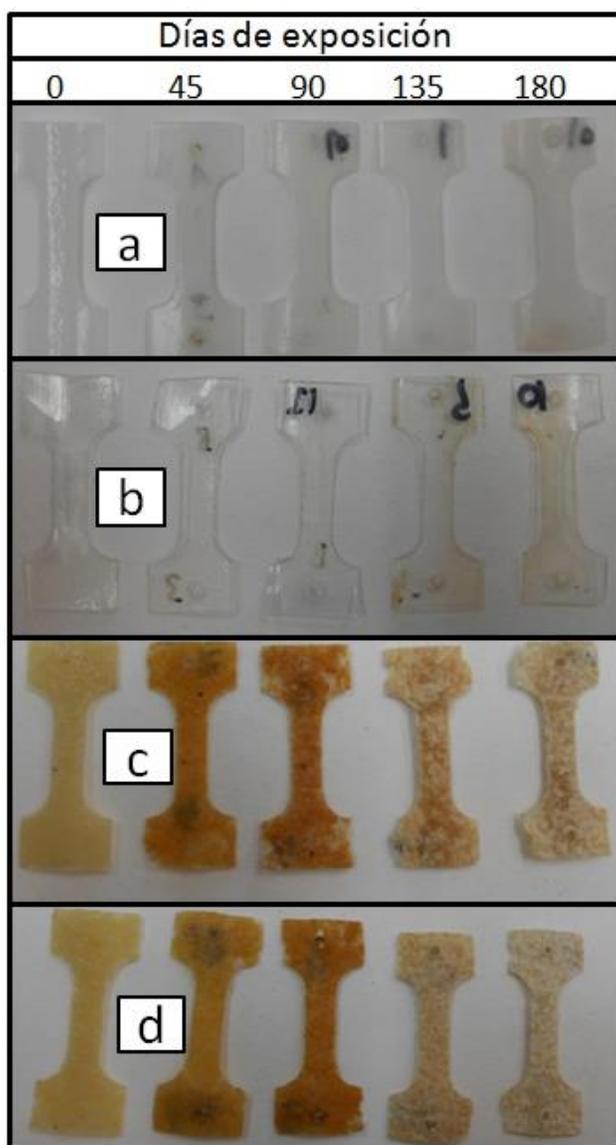


Fig. 3.7 Imágenes de un espécimen de la película (a) PE, (b) PLA, (c) F3 y (d) G3 después de distintos periodos de exposición natural.

Estas películas mostraron cambios importantes en apariencia y coloración al estar expuestas a degradación natural. Inicialmente la superficie era lisa y casi transparente y a los 45 días comenzó a aparecer una coloración amarillo oscuro, la cual se intensificó en un color amarillo-café y fue máxima a los 90 días (Figura 3.7(c), (d)) [81].

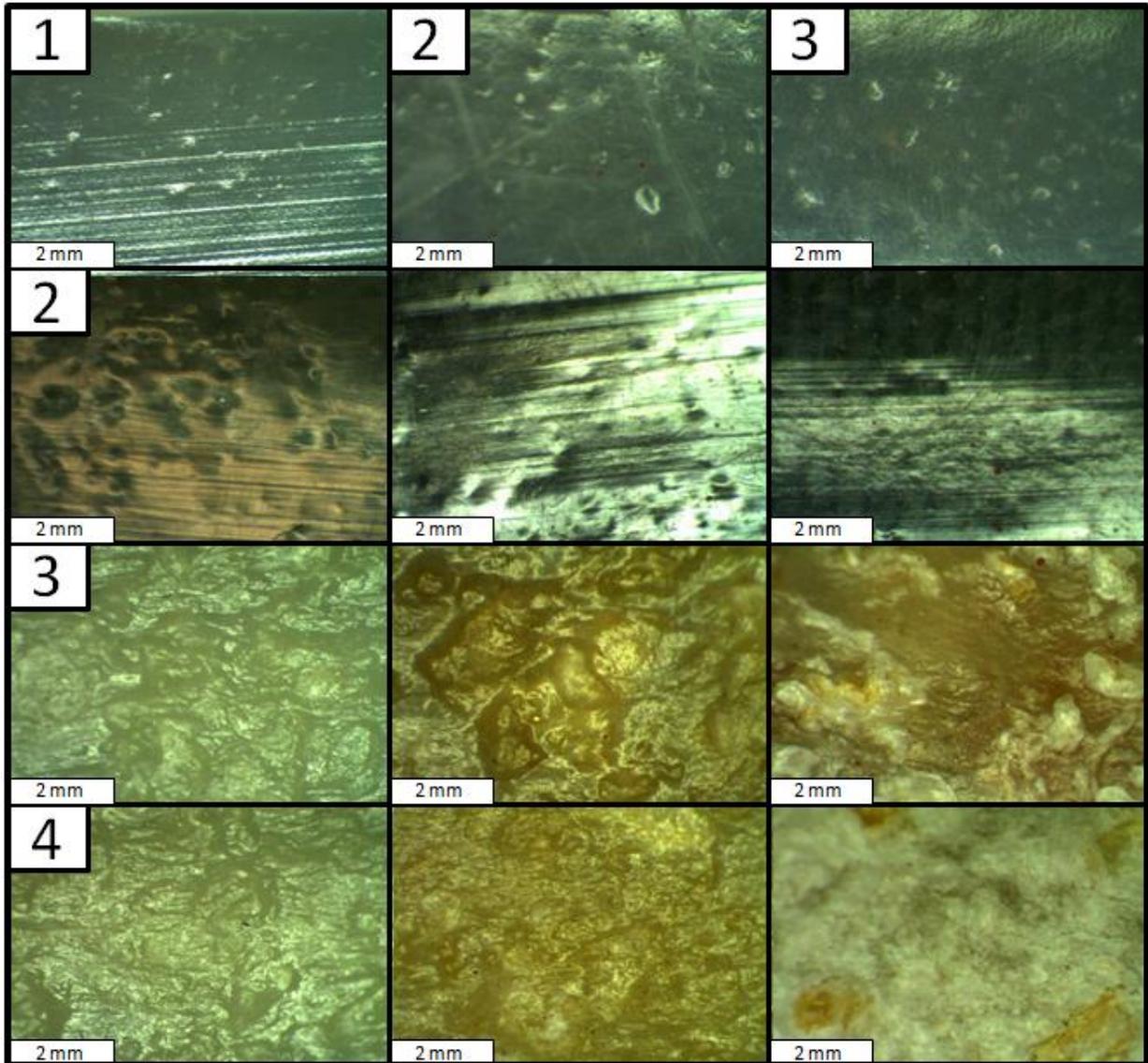


Fig. 3.8 Imágenes de estéreo microscopio (acercamiento de 37X) de la superficie de la película (renglón 1) PE, (renglón 2) PLA, (renglón 3) F3 y (renglón 4) G3 después de (columna 1) 0, (columna 2) 90 y (columna 3) 180 días de exposición natural.

A los 135 días de exposición la coloración disminuyó y la superficie de las películas se tornó opaca, irregular y rugosa. A los 180 días la decoloración continuó, la degradación del material fue evidente y se logró observar las partículas de quitosano sin estar cubiertas por la matriz termoplástica (Figura 3.8, renglones 3 y 4). Los cambios en coloración se deben a la presencia del quitosano, este efecto se explica detalladamente en la sección 3.1.7.1.3.

Del estudio morfológico se concluye que la adición de PLA y quitosano a la matriz de PE acelera significativamente el comportamiento degradativo de las películas.

3.3.6.2 Análisis de degradación en tierra

La Figura 3.9 muestra la pérdida de peso de las películas en función del tiempo de exposición en tierra. La pérdida de peso durante los 180 días de duración del experimento para las películas de PE y PLA fue menor al 0.25%. Al agregar quitosano a la mezcla de PE y PLA se logró una importante pérdida de peso, alcanzando un 15% a los 180 días. Aparentemente el quitosano y el PLA juntos en la película tienen un efecto sinérgico que promueve una mayor pérdida de peso.

Al agregar PEGMA a la mezcla de PE con PLA y quitosano, la pérdida de peso fue aún mayor, sobrepasando el 20%. La adición de un 5% de compatibilizante tuvo un efecto importante en la pérdida de peso de las películas al estar enterradas en un ambiente húmedo, lo cual permite deducir que este efecto es debido a una mejora en la dispersión del PLA y el quitosano en la mezcla. Esto se evidencia, adicionalmente, por los valores significativamente menores de la desviación estándar del promedio de la pérdida de peso de las probetas (Figura 3.9), indicando un aumento en la homogeneidad del material.

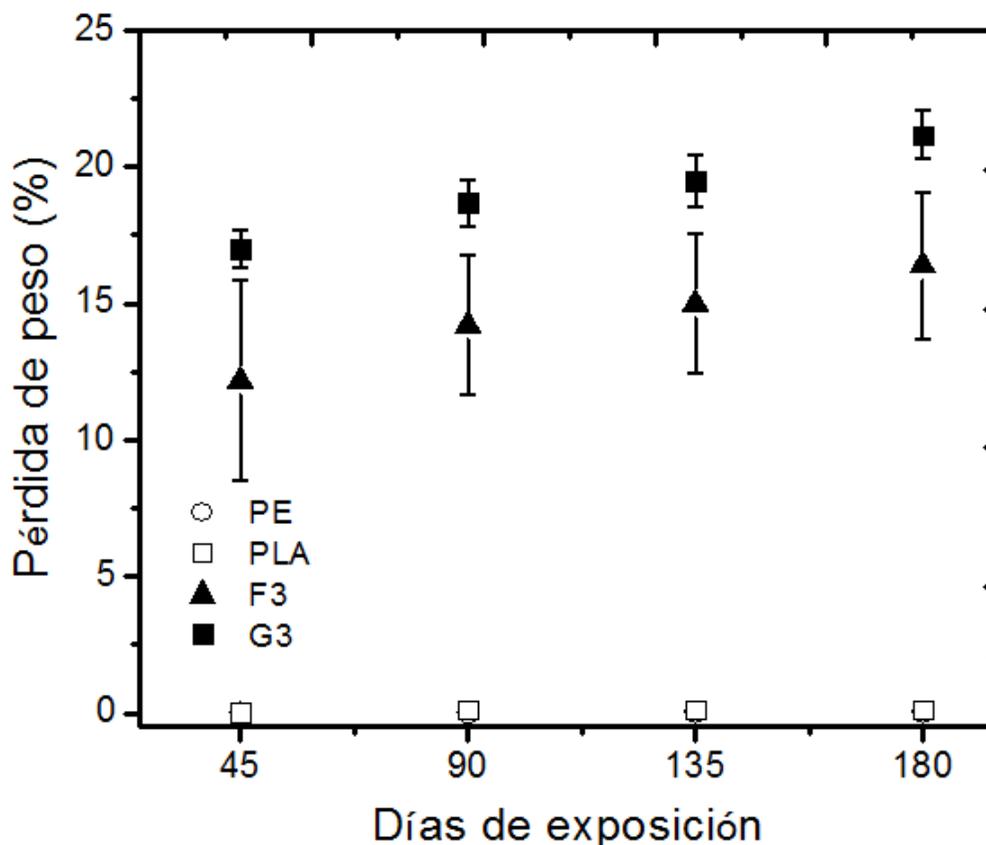


Fig. 3.9 Gráfica de pérdida de peso contra tiempo de exposición en tierra de las películas PE, PLA, F3 y G3.

3.4 Mezclas de polietileno lineal de baja densidad con quitosano modificado utilizando poli(ácido láctico)

3.4.1 Modificación química del quitosano utilizando poli(acido láctico)

El producto obtenido de la reacción de amidación entre el PLA y el quitosano, después del proceso de secado por liofilización, es un material con características físicas muy distintas a las de los materiales por separado. Al analizar a simple vista el quitosano modificado con PLA (Q-PLA) no se observaron partículas de material como en el PLA y el quitosano, más bien, tuvo una apariencia física parecida al algodón. El objetivo de la modificación fue injertar de 5 a 8 cadenas de PLA por cada cadena de quitosano, es decir, por cada 240 monómeros de quitosano hubo una cadena de PLA injertada. A

continuación se presentan los resultados de la caracterización de este material a través de espectroscopia de infrarrojo y microscopia electrónica de barrido.

3.4.1.1 Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de FT-IR se presentan en las Figuras 4.1 y 4.2. La Figura 4.1 (a) mostró los picos característicos del quitosano, el pico correspondiente al estiramiento del grupo OH en el quitosano apareció a 3365 cm^{-1} y el enlace amida I apareció a 1655 cm^{-1} . Para el PLA, grupo carbonilo a los 1760 cm^{-1} , picos de estiramiento del grupo metilo en un número de onda entre $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, estiramiento del -C-O- en un número de onda entre $1250\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ y estiramiento del -C-C- a 871 cm^{-1} (Figura 4.2 (b)) [82].

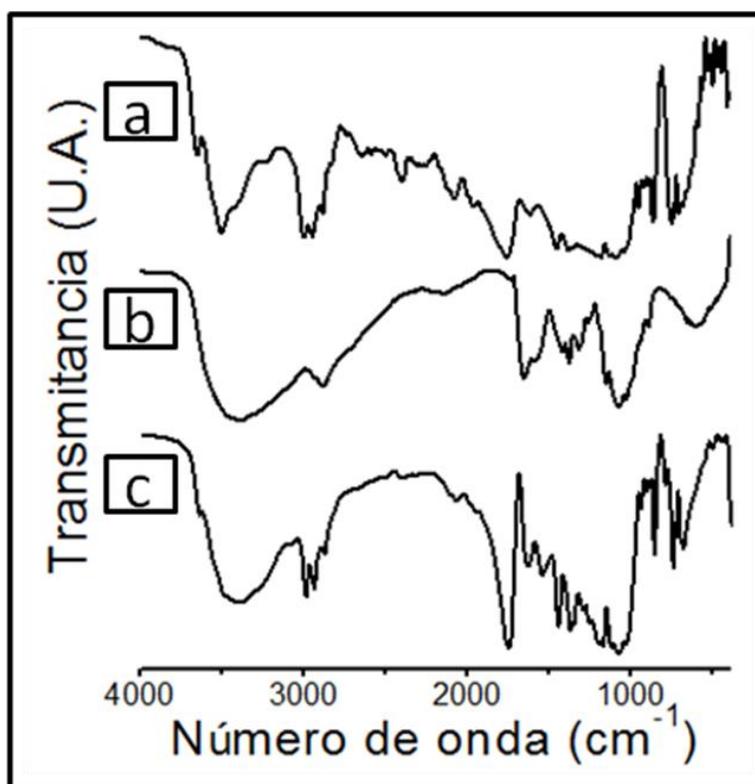


Fig. 4.1 Espectro de FT-IR de (a) quitosano, (b) PLA, (c) quitosano modificado con PLA.

Para lograr un análisis más a detalle, se presenta una magnificación de la región espectral de 1750 a 1250 cm^{-1} (Figura 4.2). El espectro del quitosano modificado con PLA (Figura 4.2 (c)) mostró las contribuciones espectrales del PLA y el quitosano, sin embargo, apareció una nueva banda a los 1554 cm^{-1} , indicando la presencia de un enlace amida II [88]; la presencia de esta banda confirma que se llevó a cabo una reacción de amidación entre el quitosano y el PLA.

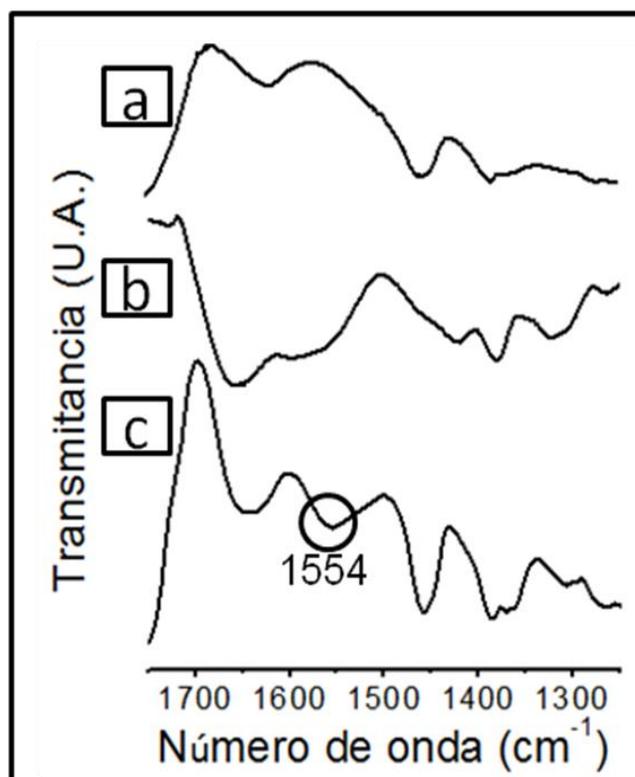


Fig. 4.2 Espectro de FT-IR de 1750 a 1250 cm^{-1} de (a) quitosano, (b) PLA, (c) quitosano modificado con PLA.

3.4.1.2 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 4.3 se presentan las micrográficas de MEB del PLA, quitosano y Q-PLA a una magnificación de 200x y 2000x.

Al observar el PLA y el quitosano por separado, se apreciaron las partículas independientes, Figura 4.3 (a, c). En las micrografías de Q-PLA se observó una morfología distinta a la de sus componentes individuales, se apreció que el material había sufrido una modificación en su superficie. Al observar la superficie de Q-PLA con mayor aumento, Figura 4.3 (f), se detectó una superficie uniforme, no fueron apreciables partículas independientes y en toda la superficie del material aparentemente hubo uniones y ramificaciones.

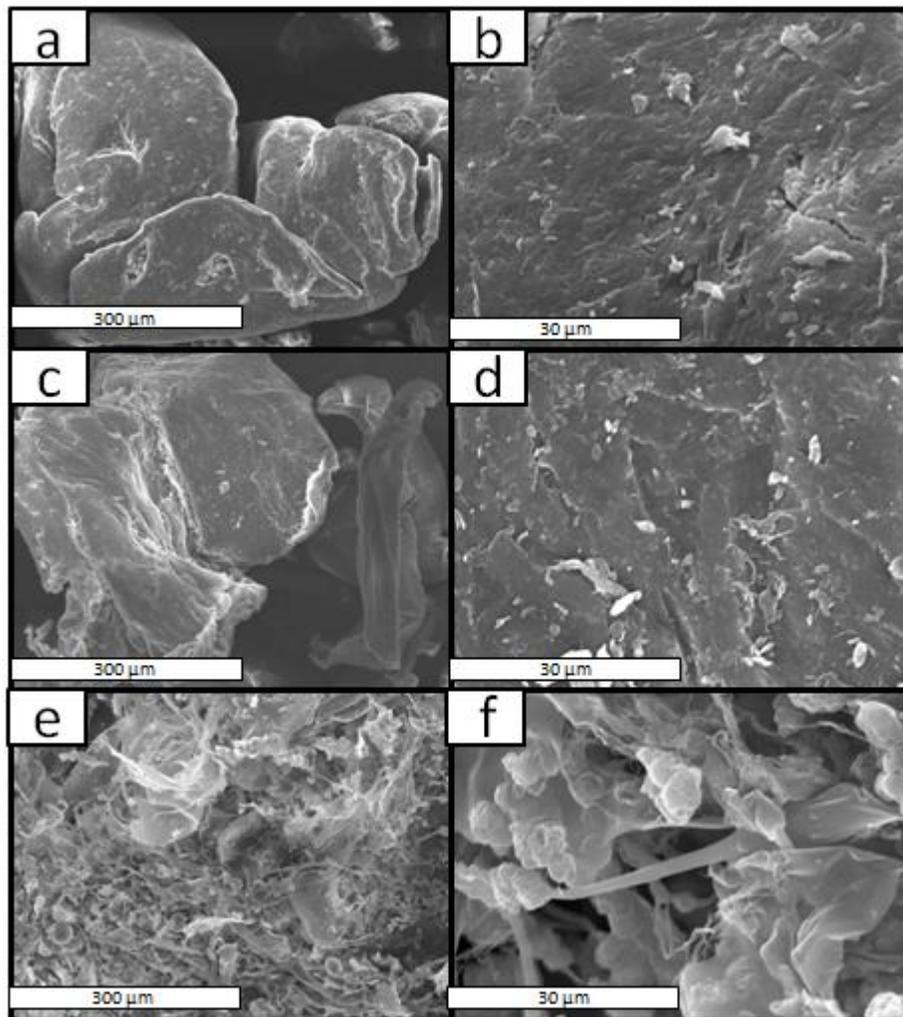


Fig. 4.3 Micrografías de MEB de la superficie de (a, b) PLA, (c, d) quitosano y (e, f) quitosano modificado con PLA, a un aumento de (a, c, e) 200x y (b, d, f) 2000x.

3.4.2 Películas de polietileno con quitosano modificado con poli(acido láctico)

Se prepararon películas agregando Q-PLA en una matriz de PE. Fue posible extrudir películas con un porcentaje de hasta 20% de Q-PLA cuando no se agregó compatibilizante a la mezcla. La cantidad máxima de Q-PLA en las películas fue de 30% cuando se agregó un 5% de PEgMA como compatibilizante.

3.4.3 Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de FT-IR para los componentes individuales y sus mezclas se presentan en la Figura 4.4. Los espectros del PE y quitosano se describen en la sección 3.1.3. Los espectros del PLA y PEgMA se describen detalladamente en la sección 3.2.2. Para el caso del Q-PLA (Figura 4.4 (b)) se detectaron las contribuciones espectrales del quitosano y el PLA, además de la nueva banda debido a la presencia del grupo amida a 1554 cm^{-1} .

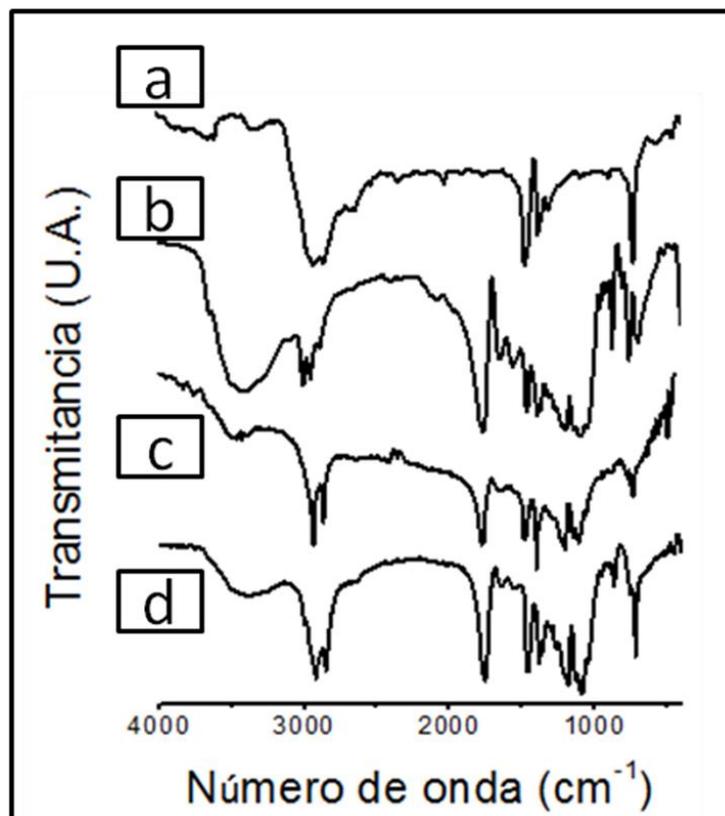


Fig. 4.4 Espectros de FT-IR de (a) PE, (b) Q-PLA, (c) película H3 y (d) película I3.

Los espectros de las películas H4 e I6 (Figura 4.4 (c, d)) mostraron las contribuciones espectrales del PE y el Q-PLA. No se observaron nuevas bandas o desplazamientos de picos respecto a los espectros individuales de los componentes. No fue posible observar por esta técnica la interacción del PEgMA con el Q-PLA debido a que el pico correspondiente al grupo carbonilo del PEgMA apareció a los 1750 cm^{-1} y el del PLA a los 1760 cm^{-1} [3], siendo este último de mucha mayor intensidad, evitando la observación de algún posible desplazamiento.

3.4.4 Análisis térmico

La Figura 4.5 muestra la pérdida de peso y el flujo de calor para el quitosano, PEgMA y para las películas de PE, PLA, H1, I1, H4 e I6 en función de la temperatura.

En el caso de las películas de PE/Q-PLA que contienen un 5% de Q-PLA (Película H1, Figura 4.5 (e)), se detectó una degradación en dos etapas, debido al alto contenido de PLA en el Q-PLA, la degradación térmica de esta película comenzó a una temperatura de aproximadamente $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, debido al inicio de la degradación térmica del PE.

Al agregar un 5% de PEgMA, película I1, el material se hizo más estable térmicamente y la pérdida de peso se observó en una sola etapa y con un inicio a los $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.5 (f)), este es un indicativo importante de una mejora en la miscibilidad del sistema, promovida por la presencia del compatibilizante.

En las películas que contienen un 20% de Q-PLA, sin compatibilizante, película H4, continuó observándose una degradación térmica en dos etapas. En la película I6, aún conteniendo compatibilizante, también se detectó una degradación térmica en dos etapas, aparentemente, el efecto compatibilizante que ofrece un 5% de PEgMA no fue suficiente para promover una pérdida de peso en una sola etapa. Es importante notar que ninguno de los componentes individuales ni las películas mostraron una pérdida de peso al estar expuestas a las temperaturas de procesamiento, por lo tanto, no hubo una degradación térmica del material durante el proceso de extrusión.

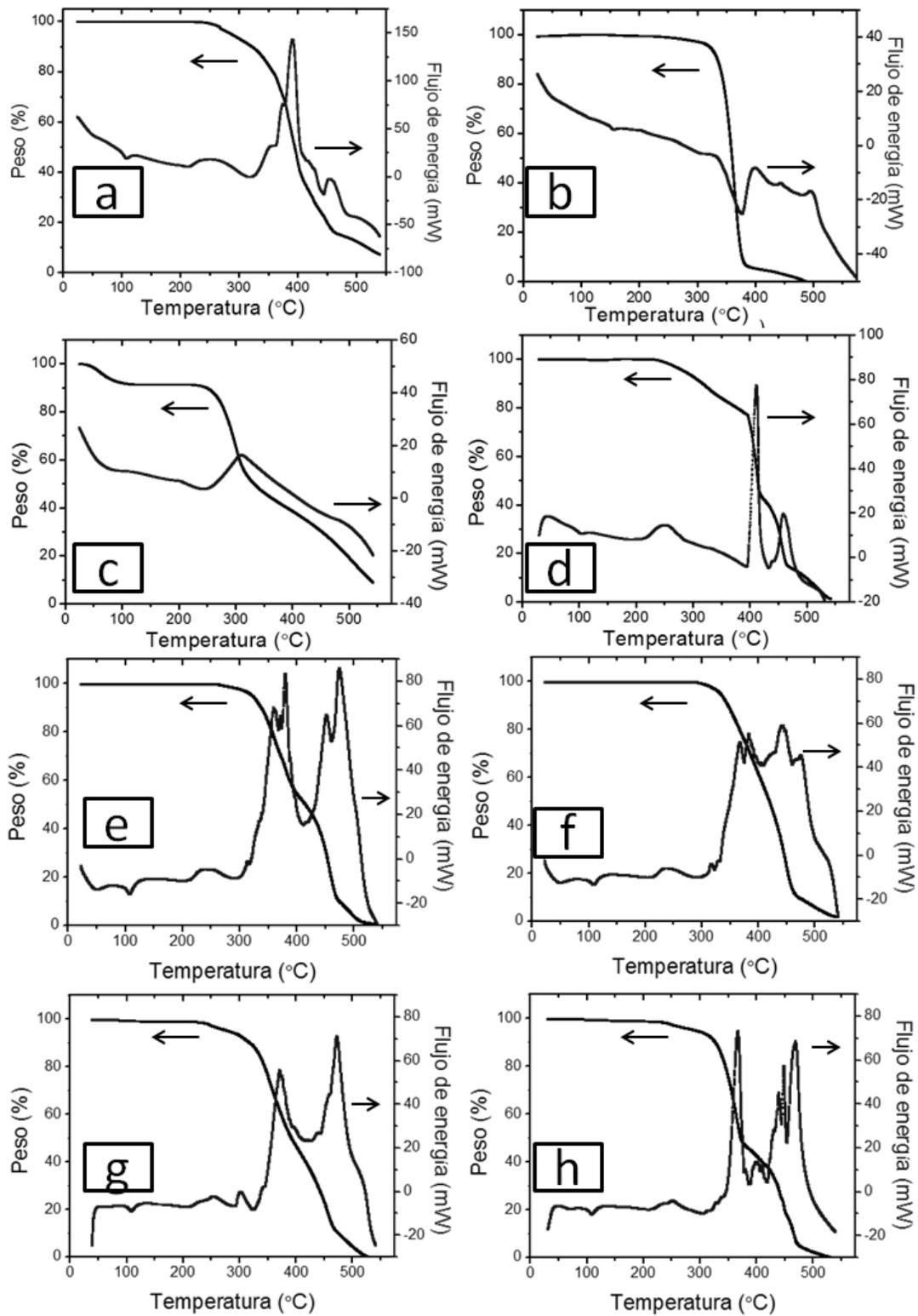


Fig. 4.5 Curvas de TGA y DSC para (a) PE, (b) PLA, (c) quitosano, (d) PEGMA, (e) película H1, (f) película I1, (g) película H4 y (h) película I6.

En los casos en que las películas de PE/Q-PLA presentaron degradación en dos etapas se observaron dos importantes picos exotérmicos con máximos en 380 °C y 480 °C que representan la temperatura a la que se detectó una mayor degradación térmica del PE y el Q-PLA, respectivamente. En el caso de la película I1, estos picos independientes fueron menos distinguibles (Figura 4.5 (f)). No se detectaron cambios en la T_m de los componentes independientemente de la presencia de Q-PLA o PEgMA.

3.4.5 Análisis de propiedades mecánicas

La Figura 4.6 presenta el módulo de Young, la resistencia a la tensión y la deformación a la ruptura de las películas extrudidas con las mezclas poliméricas de PE y Q-PLA en función de la concentración de Q-PLA. Para el caso de las películas sin compatibilizante, no se observó un cambio en el módulo de Young al aumentar la concentración de Q-PLA en las películas. En cambio, para las películas compatibilizadas, se detectó un aumento importante en el módulo de Young, llegando a ser un 50% más alto cuando se agrega un 30% de Q-PLA en la película. Considerando que el Q-PLA es un material más rígido que el PE, se espera un comportamiento similar a las películas de PE/PLA, estudiadas en la sección 3.2, debido a la alta concentración de PLA en este material.

La resistencia a la tensión de las películas de PE con Q-PLA se mantuvo constante al aumentar la cantidad de Q-PLA en la película hasta una concentración del 20%, independientemente de la presencia de PEgMA como compatibilizante. Cuando las películas contuvieron 25 y 30% de Q-PLA, se observó una disminución de la resistencia a la tensión y se concluye que de manera similar a las películas estudiadas la sección 3.1, el Q-PLA produjo un aumento en las imperfecciones del material, provocando una disminución en la resistencia a la tensión.

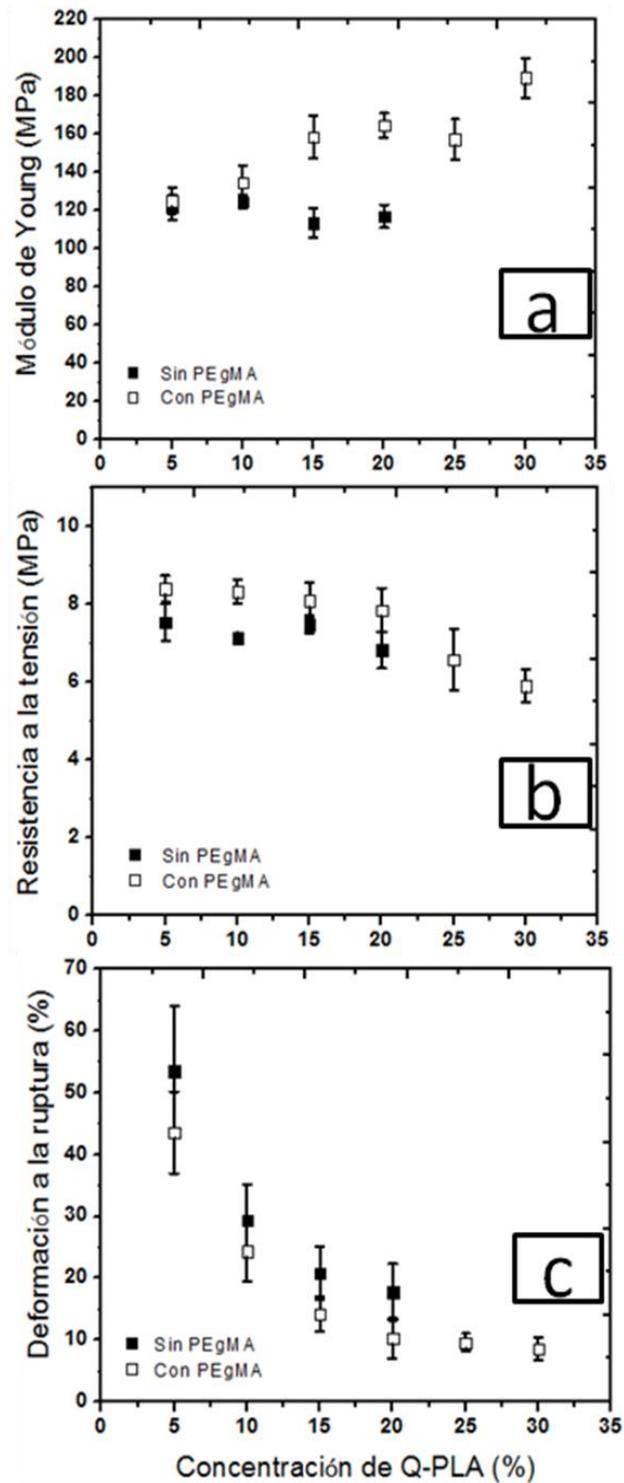


Fig. 4.6 Gráfica de (a) módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de películas de PE/Q-PLA respecto al contenido de Q-PLA.

Por otra parte, se observó una disminución de la deformación a la ruptura de la película al aumentar la concentración de Q-PLA, debido a que se agregó un material más rígido y con menor capacidad de deformación que el PE. Al agregar PEGMA a la mezcla de PE y PLA, la disminución de la deformación a la ruptura fue más pronunciada en todas las composiciones, esto indicó una mayor interacción entre las cadenas poliméricas de PE y Q-PLA en la interfase, de manera similar al comportamiento observado al agregar PLA puro a la matriz de PE, como se analizó en la sección 3.2.4.

3.4.6 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 4.7 se observan las micrografías de MEB de la superficie de las películas de las mezclas poliméricas.

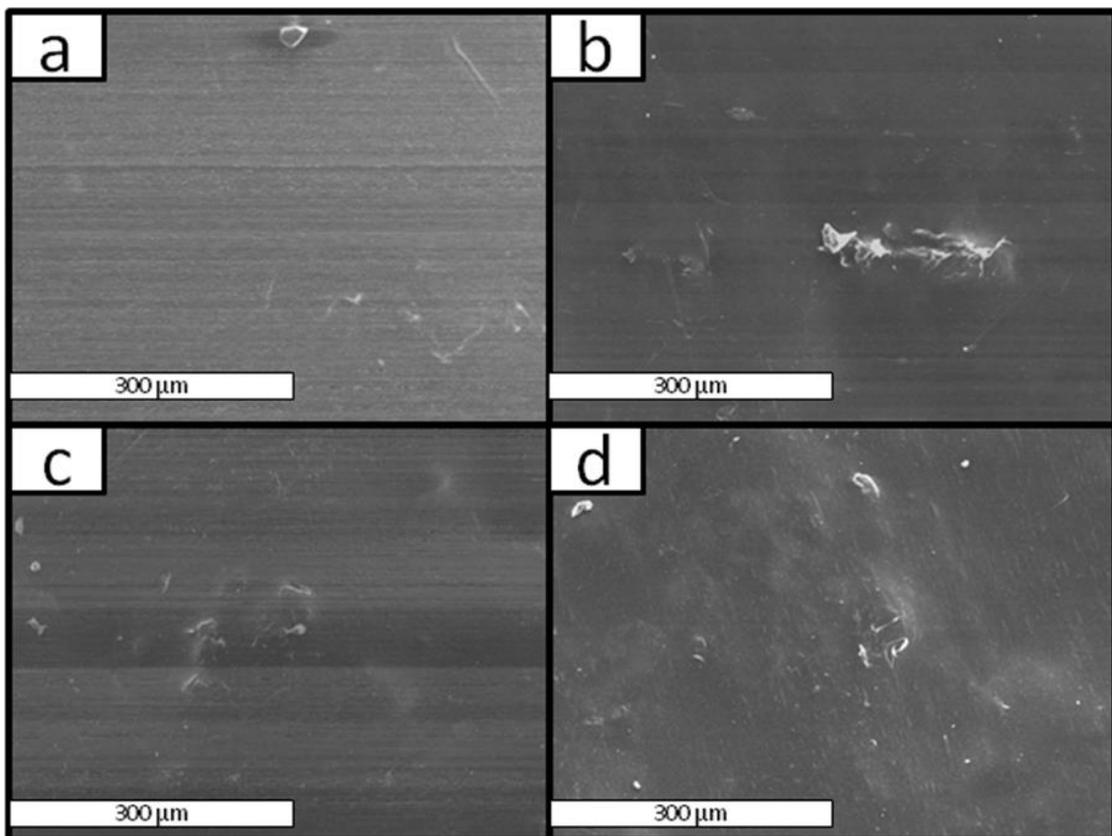


Fig. 4.7 Micrografías de MEB de la superficie de las películas (a) H1, (b) I1, (c) H4 y (d) I6.

Al agregar un 5% de Q-PLA se observó una superficie homogénea para las películas no compatibilizadas y compatibilizadas, Figura 4.7 (a, b), respectivamente. La superficie se mantuvo homogénea, independientemente de la cantidad de Q-PLA agregado y de la presencia de PEgMA, incluso cuando la concentración de Q-PLA fue de un 20% para las películas sin compatibilizante y de un 30% para las películas compatibilizadas (Figura 4.7 (c, d), respectivamente). No fue posible determinar el efecto compatibilizante del PEgMA para las películas de PE con Q-PLA a través de estos resultados morfológicos.

3.4.7 Estudios de degradación

3.4.7.1 Análisis de degradación en exposición solar natural

3.4.7.1.1 Análisis FT-IR

En la Figura 4.8 se presentan los espectros de FT-IR de las películas antes y después de la exposición natural; el rango de número de onda es de 4000-400 cm^{-1} en la Figura 4.8 (a), (c) y (e) y de 2000-1500 cm^{-1} en la Figura 4.8 (b), (d) y (f). A diferencia del espectro de las películas de PE (Figura 1.10 (a), (b)), en las películas de PLA se observó la presencia del grupo carbonilo a 1760 cm^{-1} antes de la exposición solar de los materiales, esto es debido al grupo éster en el PLA.

Antes de la exposición natural, los espectros de las películas de PE con Q-PLA (Figura 4.8 (c)1, (e)1) mostraron las bandas características de los polímeros individuales. De manera similar a las películas de PLA puro, se detectó la presencia del grupo carbonilo desde antes de la exposición natural. Después de 45 días de exposición natural, se detectó un aumento en el área de la banda del grupo carbonilo a los 1760 cm^{-1} en las películas compatibilizadas (H3) y no compatibilizadas (I3) (Figura 4.8 (d)2, (f)2).

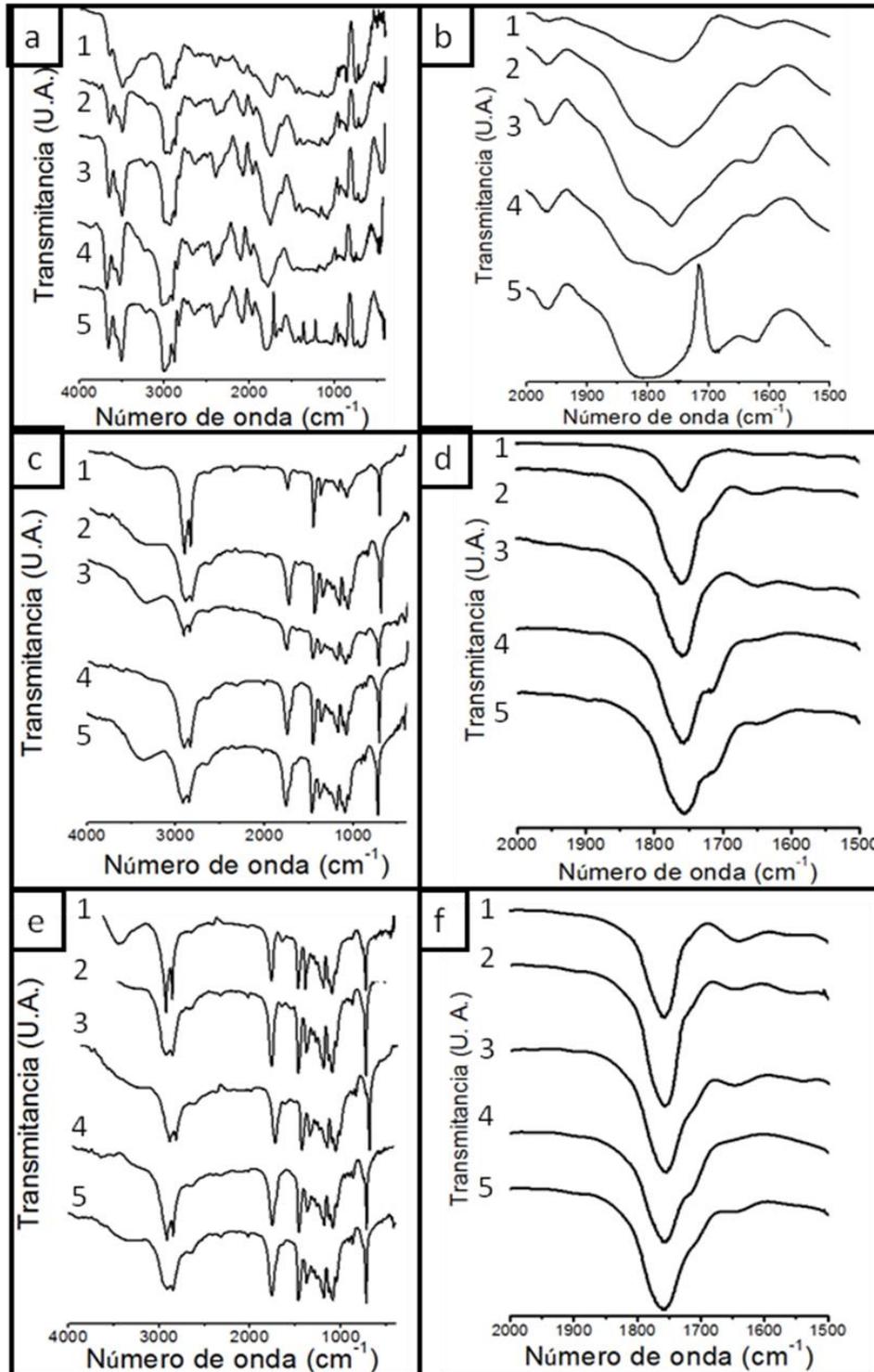


Fig. 4.8 Espectros de FT-IR de (a, b) película PLA, (c, d) película H3 y (e, f) película I3, registrados a 0, 45, 90, 135 y 180 días de exposición natural (1-5, respectivamente).

Después de 90 días de exposición natural y hasta el final del experimento, el área de esta banda mostró un aumento en función del tiempo de exposición, esto indicó un aumento en los grupos carbonilo presentes en la película, debido a la fotodegradación del PE y el Q-PLA. A los 135 días se observó el mismo desplazamiento de la banda del grupo carbonilo del éster, de 1760 cm^{-1} a 1710 cm^{-1} , que se detectó durante la degradación del PLA, y fue más notorio en las películas sin compatibilizante, esta observación confirma que el PLA contenido en el Q-PLA presentó el mismo mecanismo de degradación aunque se encuentre modificando al quitosano. De manera similar que en las secciones anteriores, se puede deducir que el PEgMA ofrece un ligero aumento en la degradación del material.

Las películas de PE con Q-PLA sufrieron una oxidación, evidenciada por el aumento de área y desplazamiento de la banda del grupo carbonilo. Los productos de la fotooxidación del PE y el PLA, grupo carbonilo a los 1760 cm^{-1} aparecieron también en las películas preparadas con sus mezclas indistintamente de la presencia de PEgMA. Aparentemente el compatibilizante no tuvo un papel determinante en el mecanismo de degradación

3.4.7.1.2 Caracterización mecánica

El MY de las películas H3 e I3 (Figura 4.9 (a)) no sufrió cambios durante los primeros 45 días de exposición solar. A los 90 días, las películas compatibilizadas y no compatibilizadas mostraron un aumento en el MY de un 15 y un 20%, respectivamente. A los 135 y 180 días de exposición se observó una ligera diferencia en el MY de ambas películas. Para todos los periodos de exposición solar, los valores de MY para las películas compatibilizadas fueron ligeramente menores que los de las películas no compatibilizadas, es notable, de manera similar a las secciones anteriores, que el PEgMA tiene un efecto compatibilizante y plastificante en las mezclas poliméricas con PE.

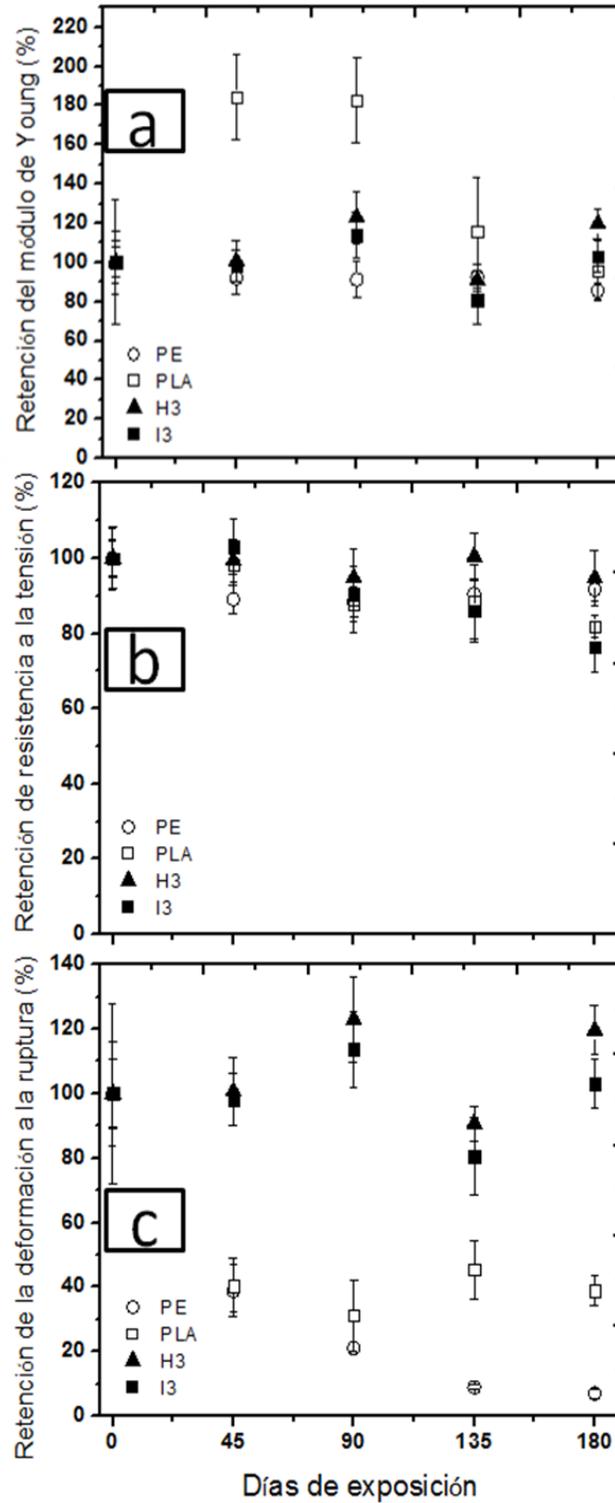


Fig. 4.9 Retención del (a) módulo de Young, (b) resistencia a la tensión y (c) deformación a la ruptura de las películas PE, PLA, H3 e I3, en función del tiempo de exposición natural.

La RT de la película H3 (Figura 4.9 (b)) permaneció constante durante los 180 días de exposición natural. En el caso de la película compatibilizada (I3), la RT no sufrió cambios durante los primeros 90 días del experimento, a los 135 días de exposición se observó una pérdida del 10% de su RT original, alcanzando una pérdida máxima del 15% a los 180 días de exposición, con un muy bajo nivel de afectación.

La alta resistencia a la degradación que presentaron las películas H3 e I3 también se detectó al observar los valores de DR después de los periodos de exposición solar (Figura 4.9 (c)). No se observó una tendencia importante en estos cambios, los primeros 90 días se observó un ligero aumento, que después disminuyó un 20% a los 135 días de exposición solar. A los 180 días se observaron valores similares a los de 90 días de exposición. Para todos los periodos de exposición solar, los valores de DR para las películas compatibilizadas fueron ligeramente menores que los de las películas no compatibilizadas. En este caso, se puede concluir que el PEgMA, promueve una mayor interacción entre las cadenas poliméricas de PE y Q-PLA.

Todas las películas extrudidas a partir de las mezclas poliméricas estudiadas las secciones anteriores, sufrieron cambios en sus propiedades mecánicas, especialmente el MY a los 45 días de exposición. En cambio, en las películas de las mezclas de PE y Q-PLA, independientemente de la presencia de PEgMA, se detectaron variaciones en las propiedades mecánicas hasta los 90 días de exposición natural.

Aparentemente la derivatización del quitosano a través de la amidación con PLA tuvo un efecto importante en el comportamiento degradativo de las películas, otorgándoles una mayor resistencia a la degradación natural, esto concuerda con la literatura, donde se reconoce que el grupo amida tiene una mayor resistencia a la hidrólisis y a la degradación enzimática que el grupo éster [89].

3.4.7.1.3 Caracterización morfológica

La Figura 4.10 muestra las fotografías de las películas antes y después de estar expuestas a degradación solar natural. Las películas de PE y PLA presentaron una alta resistencia a la degradación natural [3, 87], en las secciones 3.1.7.1.3 y 3.2.6.1.3 se discuten a detalle los resultados de los cambios morfológicos de estos materiales, respectivamente.

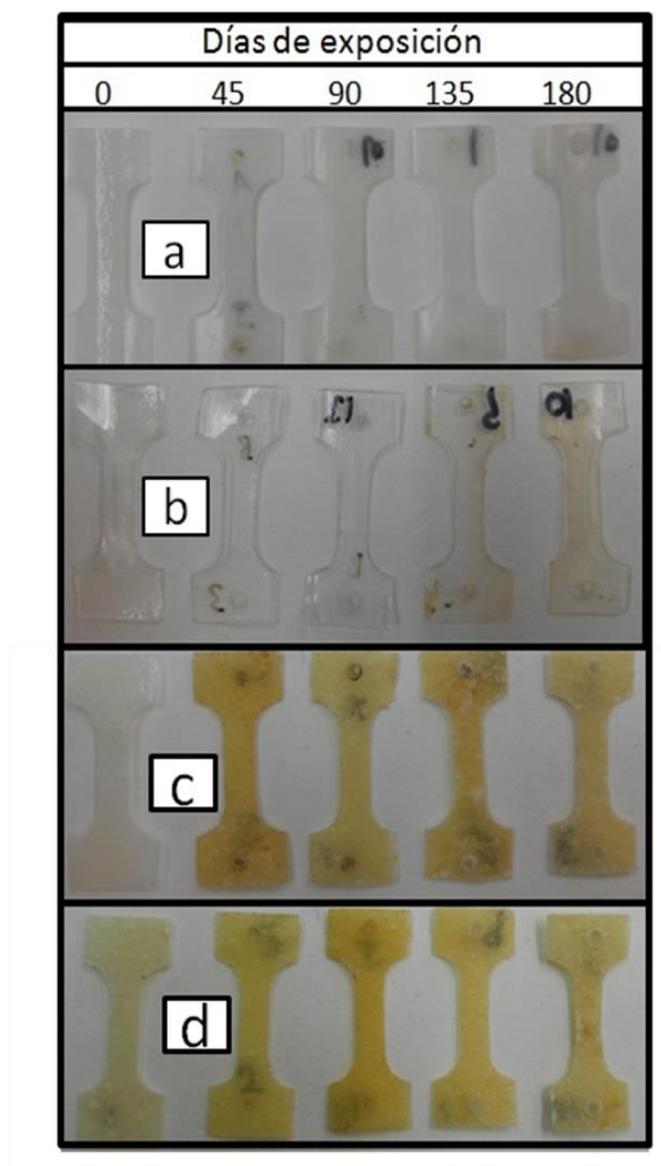


Fig. 4.10 Imágenes de un espécimen de la película (a) PE, (b) PLA, (c) H3 y (d) I3 después de distintos periodos de exposición natural.

Las películas de PE con Q-PLA mostraron una superficie homogénea, no se observó separación de fases en ninguna composición. Antes de la exposición natural no se observaron diferencias entre las películas compatibilizadas (I3) y no compatibilizadas (H3) (Figura 4.11 renglones 3 y 4).

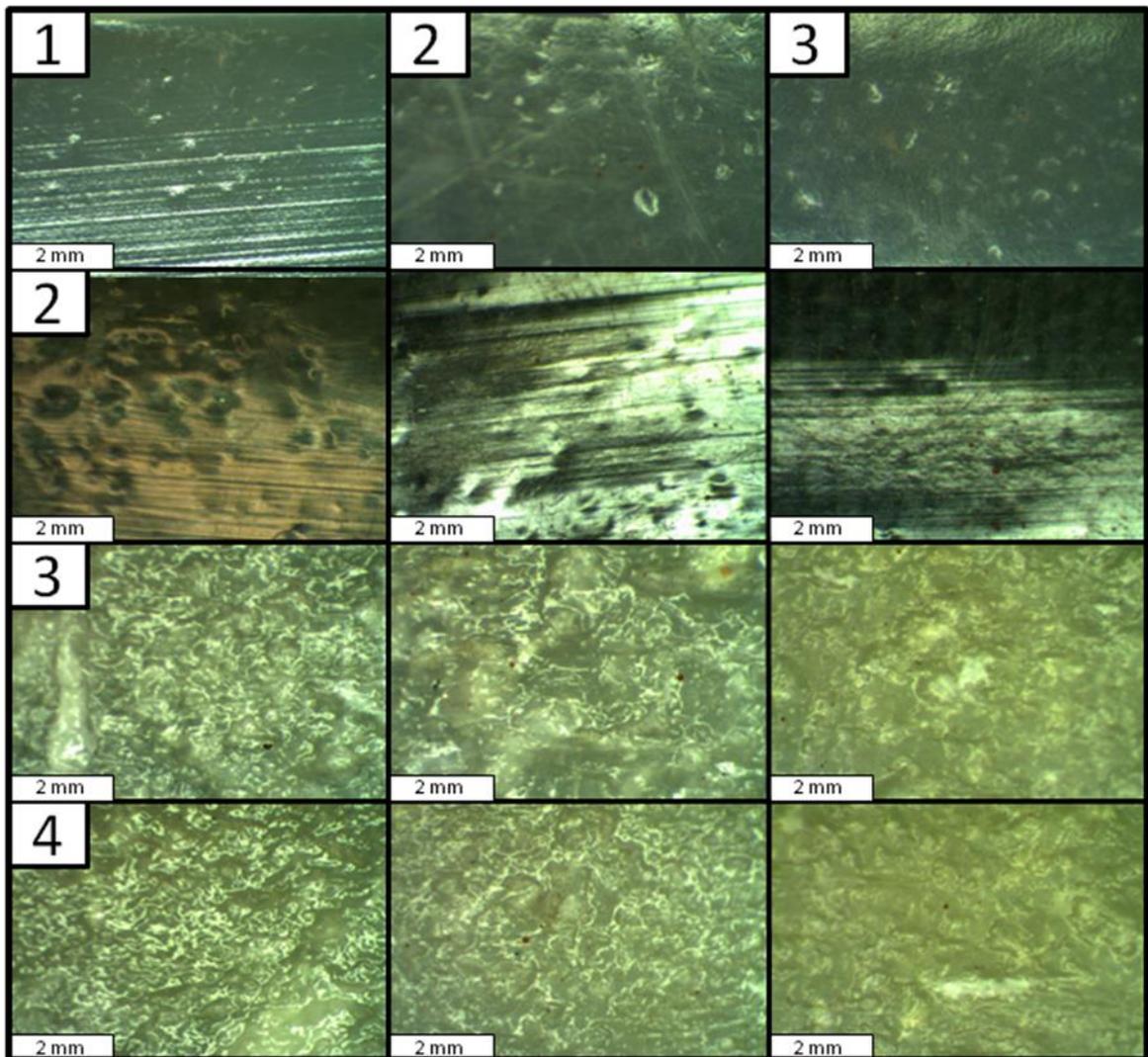


Fig. 4.11 Imágenes de estéreo microscopio (acercamiento de 37X) de la superficie de la película (renglón 1) PE, (renglón 2) PLA, (renglón 3) película H3 y (renglón 4) película I3 después de (columna 1) 0, (columna 2) 90 y (columna 3) 180 días de exposición natural.

Al transcurrir el tiempo de exposición se observó una ligera aparición de un color amarillo, que fue más notoria en las películas que no contuvieron PEgMA. Esta coloración se intensificó a los 45 días de exposición (Figura 4.10 (c)).

En el caso de las películas compatibilizadas, el color amarillo intenso apareció a los 90 días de exposición (Figura 4.10 (d)). Esta coloración amarilla disminuyó gradualmente mientras transcurre el tiempo de exposición. La superficie de las películas se mantuvo lisa y fue un poco más opaca después de 180 días de exposición natural.

Utilizando el estéreomicroscopio, no se observó un efecto de la degradación natural a los 90 días de exposición en las películas, a los 180 días, el Q-PLA fue un poco más notorio en la superficie de las películas de las mezclas poliméricas (Figura 4.11, renglón 3 y 4).

Los resultados del estudio morfológico concuerdan con los resultados de espectroscopia de infrarrojo, donde las películas de la mezcla de PE con Q-PLA compatibilizadas, aparentemente tienen una resistencia a la degradación ligeramente más alta que las películas no compatibilizadas.

3.4.7.2 Análisis de degradación en tierra

La Figura 4.12 muestra la pérdida de peso de las películas en función del tiempo de exposición en tierra. La pérdida de peso durante los 180 días del experimento para las películas de PE, PLA e I3 fue menor al 0.40%. Estos resultados son similares a los reportados para la mezcla de PE con PLA, en la Sección 2, donde prácticamente no hay pérdida de peso. Cuando las películas de la mezcla de PE con Q-PLA no contuvieron PEgMA como compatibilizante (Película H3) se alcanzó una mínima pérdida de peso, siendo casi un 0.9% a los 180 días. Este es un indicativo más del ligero aumento en la resistencia a la degradación que ofrece el PEgMA a las mezclas poliméricas.

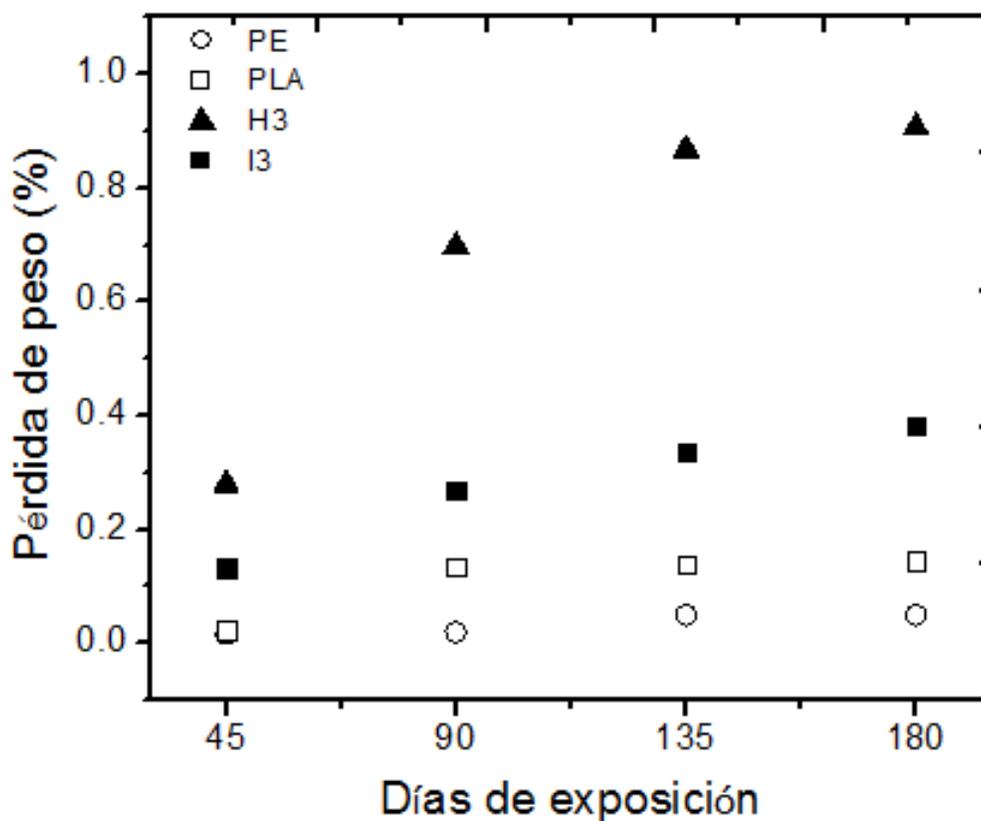


Fig. 4.12 Gráfica de pérdida de peso contra tiempo de exposición en tierra de las películas PE, PLA, H3 e I3.

4. Conclusiones

4.1 Mezclas de polietileno de baja densidad con quitosano

La adición de quitosano a una matriz polimérica de PE produjo una disminución cualitativa en el índice de fluidez del polímero. La adición de PEGMA como compatibilizante permitió un fácil procesamiento en un equipo estándar de extrusión. De esta forma, fue posible obtener películas con un contenido máximo de quitosano del 20%.

El uso de un compatibilizante con funcionalidades anhídridas, ampliamente utilizado en mezclas binarias inmiscibles, permitió la mejora de las propiedades mecánicas de las películas de PE con quitosano. La capacidad de procesamiento y los cambios en las propiedades mecánicas de las películas, especialmente en la deformación a la ruptura, se interpretan como una consecuencia de la compatibilización del sistema.

La fotooxidación y las fluctuaciones en temperatura y humedad provocaron la degradación de los materiales. Una profunda caracterización de las películas, antes y después de la exposición solar, reveló un efecto importante del quitosano sobre el comportamiento degradativo de las películas.

Las películas con 15% de quitosano perdieron más del 50% del valor inicial de resistencia a la tensión en menos de seis meses de exposición natural. La degradación oxidativa produjo un aumento en el contenido de grupos carbonilo. Esta exposición también generó microfisuras y un aumento en la rigidez del material, con los cambios asociados a sus propiedades mecánicas.

La temperatura e irradiación extremas registradas en el sitio de exposición natural durante el estudio aceleró la velocidad de degradación del quitosano. Por otra parte, las películas con quitosano presentaron una pérdida de peso significativamente mayor al estar enterradas en tierra de vivero en un ambiente húmedo en comparación a la película de PE. Los datos relacionados a la degradación de las mezclas de PE y quitosano reportados en este trabajo son importantes en el estudio del quitosano como una solución amigable con el medio ambiente al problema de la disposición de plásticos desechables.

4.2 Mezclas de polietileno de baja densidad con poli(ácido láctico).

El procesamiento por extrusión de las películas a partir de las mezclas de PE y PLA fue posible en todas las composiciones, en un rango de composiciones de 10 a 50% en peso de PLA. Se encontró que los materiales no sufren degradación térmica a las temperaturas de procesamiento. En todas las composiciones estudiadas se observó una sola fase, a simple vista y a través de MEB.

La adición de un 5% de PEgMA facilitó el procesamiento de las películas, además, produjo un ligero aumento en la resistencia térmica. El uso de PEgMA como compatibilizante resultó en una modificación de las propiedades mecánicas de las películas de PE con PLA, observando un aumento del módulo de Young y de la resistencia a la tensión. Lo anterior se interpreta como una consecuencia de una mejora en la interacción del PE y PLA en la interfase, promovida por la presencia del compatibilizante.

Las películas de PE y PLA por separado mostraron una alta resistencia a la degradación. La fotooxidación y las fluctuaciones en temperatura y humedad provocaron la degradación de las mezclas de PE y PLA. Una profunda caracterización de las películas, antes y después de la exposición solar, reveló un efecto importante de la presencia del compatibilizante sobre el comportamiento degradativo de las películas. Las películas de PE/PLA, compatibilizadas y no compatibilizadas, mostraron un aumento en el módulo de Young a los 45 días de exposición natural, el cual se mantuvo constante hasta los 90 días; sin embargo, a partir de los 135 días se observó un decaimiento de las propiedades mecánicas. El aumento inicial se atribuye al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y un aumento en la cristalinidad, debido a cambios estructurales en los materiales.

La presencia del PEgMA en las mezclas de PE y PLA produjo un efecto compatibilizante y plastificante importante, evidenciado por los cambios en el módulo de Young al exponer las películas al medio ambiente natural. Las películas con 50% de PLA y 5% de PEgMA se degradaron severamente en menos de seis meses de exposición natural. La degradación oxidativa produce un aumento en el contenido de grupos carbonilo y grupos anhídrido. Esta exposición también generó irregularidades en la superficie de las películas, con los cambios asociados en sus propiedades mecánicas, especialmente una disminución importante en la deformación a la ruptura.

Las películas de PE/PLA/PEgMA presentaron una pérdida de peso significativamente mayor al estar enterradas en tierra de vivero en un ambiente húmedo, comparadas con las películas sin compatibilizante y las de los componentes individuales. Los datos

relacionados a la degradación de las películas estudiadas son importantes en el estudio de las mezclas de PE/PLA para el desarrollo de materiales poliméricos biodegradables.

4.3 Mezclas de polietileno lineal de baja densidad con quitosano y poli(ácido láctico)

La adición de quitosano a una matriz polimérica de PE/PLA produjo una disminución cualitativa en el índice de fluidez de la mezcla. La adición de PEGMA como compatibilizante permitió un fácil procesamiento en un equipo estándar de extrusión. De esta forma, fue posible obtener películas con un contenido máximo de quitosano del 20%, en contraste con las películas no compatibilizadas con PEGMA, donde el contenido máximo de quitosano fue de 15%. La concentración de quitosano en las películas y la presencia del compatibilizante fue lo que determinó la facilidad de procesamiento de las mezclas poliméricas en el extrusor. Se lograron extrudir películas con una cantidad máxima de quitosano igual a las películas estudiadas en la sección 3.1, adicionalmente, la presencia de PLA en la película no afecta la facilidad de procesamiento de las mezclas.

El uso de PEGMA como compatibilizante resultó en una modificación de las propiedades mecánicas de las películas de PE con PLA y quitosano. De esta manera, se observó un aumento de la resistencia a la tensión y la deformación a la ruptura, lo que se interpreta como una consecuencia de una mejora en la interacción del PE, PLA y quitosano en la interfase, promovida por la presencia del compatibilizante. El efecto compatibilizante del PEGMA también se corrobora por los resultados de los estudios térmicos, donde se detectó un aumento en la resistencia térmica; y de los estudios morfológicos, donde la superficie se mantiene homogénea incluso cuando la película contiene un 20% de quitosano.

Una profunda caracterización de las películas, antes y después de la exposición solar, reveló un efecto importante de la presencia del compatibilizante en las propiedades evaluadas. Las películas de PE con PLA y quitosano compatibilizadas mostraron un aumento en el módulo de Young a los 45 días de exposición natural, que se mantuvo constante hasta los 90 días y empezó a decaer a partir de los 135 días. El aumento inicial

se atribuye al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y un aumento en la cristalinidad, debido a cambios estructurales en los materiales.

La presencia del PEGMA en las mezclas de PE con PLA y quitosano produjo un efecto compatibilizante y plastificante importante, evidenciado por los cambios en el módulo de Young al exponer las películas al medio ambiente natural. Las películas con 5% de PEGMA se degradaron severamente en 90 días de exposición natural y los valores de resistencia a la tensión fueron menores después de cualquier tiempo de exposición natural, en comparación con los valores de la película sin compatibilizar. La degradación oxidativa produjo un aumento en el contenido de grupos carbonilo. Esta exposición también generó irregularidades en la superficie de las películas, dejando al descubierto partículas de quitosano, lo que provocó una disminución importante en la resistencia a la tensión y la deformación a la ruptura.

Las películas de PE/quitosano/PLA/PEGMA presentaron una pérdida de peso significativamente mayor al estar enterradas en tierra de vivero en un ambiente húmedo, comparadas con las demás películas estudiadas en las secciones anteriores. Adicionalmente, estas películas fueron más homogéneas, como se evidencia por las menores diferencias entre los valores de la pérdida de peso de cada probeta de esta misma composición.

4.4 Mezclas de polietileno lineal de baja densidad con quitosano modificado utilizando poli(ácido láctico)

El procesamiento de películas a partir de las mezclas de PE y Q-PLA por extrusión fue posible hasta un contenido máximo de 20% de Q-PLA para las películas no compatibilizadas y de un 30% para las películas compatibilizadas, no se observó separación de fases a simple vista ni a través de MEB en ninguna de las concentraciones estudiadas.

El uso de PEGMA como compatibilizante resultó en una modificación de las propiedades mecánicas de las películas de PE con Q-PLA, esto es, aumento en el módulo de Young y disminución en la deformación a la ruptura; adicionalmente, el PEGMA promovió una degradación térmica en una sola etapa y confirió a las películas

un ligero aumento en la resistencia térmica. Los cambios en las propiedades de las películas se interpretan como una consecuencia de una mejora en la interacción del PE y Q-PLA en la interfase, promovida por la presencia del compatibilizante.

Las películas de PE con Q-PLA mostraron una alta resistencia a la degradación, con resultados comparables a los de las películas de PE y PLA por separado. La fotooxidación y las fluctuaciones en temperatura y humedad provocaron una mínima degradación de las mezclas de PE y Q-PLA. Una profunda caracterización de las películas, antes y después de la exposición solar, reveló un efecto importante de la presencia del compatibilizante en las propiedades de las películas.

Las películas de PE con Q-PLA, compatibilizadas y no compatibilizadas, mostraron un cambio casi insignificante en el módulo de Young y la resistencia a la tensión durante la totalidad del experimento de exposición natural. En el caso de la deformación a la ruptura, se observaron fluctuaciones en los valores, sin embargo, no hay una disminución del valor original después de 180 días de exposición natural.

La presencia del PEgMA en las mezclas de PE y Q-PLA produjo un efecto compatibilizante importante, evidenciado por los valores en el módulo de Young al exponer las películas al medio ambiente natural. La degradación oxidativa produjo un aumento en el contenido de grupos carbonilo. Se detectó un aumento en la coloración amarilla al aumentar el tiempo de exposición, sin embargo, las diferencias cualitativas en la superficie, vistas a través de un estereomicroscopio, fueron casi indetectables. Las películas con Q-PLA y PEgMA presentaron una pérdida de peso insignificante al estar enterradas en tierra de vivero en un ambiente húmedo.

Las propiedades mecánicas y morfológicas de las películas de PE/Q-PLA presentaron un comportamiento similar a las películas de PE/PLA, ambas tuvieron un alto contenido de PLA, uno de los biopolímeros más utilizados en aplicaciones actuales.

Adicionalmente, debido a que las películas de PE/Q-PLA también contuvieron quitosano, su rango de aplicaciones puede aumentar, considerando la actividad antimicrobiana que este ofrece; sin embargo, tuvieron la desventaja de que presentaron

una mayor resistencia a la degradación natural y en tierra, debido a una mayor estabilidad química del grupo amida formado durante la modificación del quitosano con PLA.

CONCLUSIONES GENERALES

La incorporación del compatibilizante polietileno con anhídrido maléico en las películas de polietileno lineal de baja densidad con quitosano, poli(ácido láctico) y quitosano modificado con poli(ácido láctico) promueve interacciones químicas entre las fases de los componentes. Estas interacciones se ven reflejadas en las propiedades térmicas y mecánicas del producto resultante.

La presencia del compatibilizante facilita la extrusión de las mezclas y mejora la homogeneidad de los materiales compuestos de polietileno lineal de baja densidad obtenidos por extrusión.

La presencia de quitosano en las mezclas mejora la capacidad de degradación en exposición solar natural y en tierra de las películas. Esta capacidad de degradación se acentúa de manera importante cuando está presente poli(ácido láctico) en la película.

Con base en los resultados obtenidos podemos deducir que las películas preparadas por extrusión que contienen quitosano y poli(ácido láctico) tienen uso potencial en la preparación de materiales poliméricos degradables, específicamente como empaques desechables de alimentos o geomembranas para uso agrícola.

PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

En relación con el presente trabajo de tesis, las líneas de interés serían:

- Determinar el efecto de una concentración de PEgMA mayor al 5% en peso en las películas PE/PLA, PE/Q/PLA y PE/Q-PLA.
- Determinar el efecto del glicerol en la capacidad de degradación de las películas de PE/PLA y PE/Q-PLA.
- Determinar si el quitosano otorga una actividad antimicrobiana a las películas poliméricas.
- Utilizar los datos obtenidos en los ensayos de resistencia a la tensión para desarrollar un modelo matemático que explique el comportamiento mecánico de las películas compatibilizadas y sin compatibilizar.
- Estudiar el comportamiento térmico de los polímeros individuales y las películas preparadas después de la exposición natural para determinar el efecto de la degradación sobre la cristalinidad de los polímeros.
- Someter a los polímeros individuales y a las películas preparadas a diferentes condiciones de humedad, temperatura e irradiación en una cámara QUV, con el objetivo de determinar el efecto sobre sus propiedades y poder correlacionar los tiempos de exposición acelerada con los tiempos de exposición natural.
- Someter a los polímeros individuales y a las películas preparadas a experimentos de degradación biológica.
- Preparar y estudiar mezclas de PE y biopolímeros utilizando técnicas de procesamiento de moldeo por inyección.

BIBLIOGRAFÍA

1. Romo-Puebla C (2012) Manejo de los residuos plásticos en Hermosillo.. Coordinación de Infraestructura, Desarrollo Urbano y Ecología (CIDUE). H. Ayuntamiento de Hermosillo.
2. Dostál J, Kasparikova V, Zatloukal M, Muras J, Simek L (2008) Influence of the repeated extrusion on the degradation of polyethylene. Structural changes in low density polyethylene. *European Polymer Journal* 44, 2652–2658.
3. Singh G, Bhunia H, Rajor A, Choudhary V (2011) Thermal properties and degradation characteristics of polylactide, linear low density polyethylene, and their Blends. *Polymer Bulletin* 66, 939–953.
4. Singh B, Sharma N (2008) Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability* 93, 561-584.
5. Guadagno L, Naddeo C, Vittoria V, Camino G, Cagnani C (2001) Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). *Polymer Degradation and Stability* 72, 175-186.
6. Corrales T, Catalina F, Peinado C, Allen N, Fontan E (2002) Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data. *Journal of Photochemistry and Photobiology* 147, 213-224.
7. Wu CS (2005) A comparison of the structure, thermal properties, and biodegradability of polycaprolactone/chitosan and acrylic acid grafted polycaprolactone/chitosan. *Polymer* 46, 147–155.
8. Huang SJ (2002) Degradable polymers. ISBN: 978-90-481-6091-4.
9. Gugumus F (1993) Re-evaluation of the stabilization mechanisms of various light stabilizer classes. *Polymer Degradation and Stability* 39, 117-135.
10. Andradý A. (1997) Wavelength sensitivity in polymer photodegradation. *Advances in Polymer Science* 128, 49-94.
11. Andradý AL, Hamid SH, Hu X, Torikai A (1998). Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 46, 96–103.
12. Freile-Pelegrín Y, Madera-Santana T, Robledo D, Veleza L, Quintana P, Azamar JA (2007) Degradation of agar films in a humid tropical climate: Thermal, mechanical, morphological and structural changes. *Polymer Degradation and Stability* 92, 244-252.

13. Sionkowska A, Planecka A, Kozłowska J, Skopinska-Wisniewska J, Los P (2011) Weathering of chitosan films in the presence of low- and high-molecular weight additives. *Carbohydrate Polymers* 84, 900-906.
14. Ermolovich OA, Makarevich AV (2006) Effect of Compatibilizer Additives on the Technological and Performance Characteristics of Biodegradable Materials Based on Starch-Filled Polyethylene. *Russian Journal of Applied Chemistry* 79, 1526 - 1531.
15. Cunha AG, Gandini A (2010) Turning polysaccharides into hydrophobic materials: a critical review. Part 2. Hemicelluloses, chitin/chitosan, starch, pectin and alginates. *Cellulose* 17, 1045–1065.
16. Omura M, Tsukegi T, Shirai Y, Nishida H, Endo T (2006) Thermal Degradation Behavior of Poly(Lactic Acid) in a Blend with Polyethylene. *Industrial Engineering Chemistry Research* 45, 2949-2953.
17. Dintcheva NT, Al-Malaika S, La Mantia FP (2009) Effect of extrusion and photo-oxidation on polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 94, 1571-1588.
18. Rogovina SZ, Aleksanyana KV, Novikova DD, Pruta EV, Rebrov AV (2009) Synthesis and Investigation of Polyethylene Blends with Natural Polysaccharides and Their Derivatives. *Polymer Science, Ser. A* 51, 554–562.
19. Shih CM, Shieh YT, Twu YK (2009) Preparation and characterization of cellulose/chitosan blend films. *Carbohydrate Polymers* 78, 169–174.
20. Harish-Prashanth KV, Tharanathan RN (2007) Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential, an overview. *Trends in Food Science & Technology* 18, 117-131.
21. Nair LS, Laurencin CT (2007). Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science* 32, 762–798.
22. Mathew S, Abraham TE (2008) Characterisation of ferulic acid incorporated starch–chitosan blend films. *Food Hydrocolloids* 22, 826–835.
23. Pillai CKS, Paul W, Sharma CP (2009) Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science* 34, 641–678.
24. Zhong C, Wu J, Reinhart-King CA, Chu CC (2010) Synthesis, characterization and cytotoxicity of photo-crosslinked maleic chitosan–polyethylene glycol diacrylate hybrid hydrogels. *Acta Biomaterialia* 6, 3908–3918.

25. Wan Y, Wu H, Wen D (2006) Biodegradable Polylactide/Chitosan Blend Membranes. *Biomacromolecules* 7: 1362-1372.
26. Gandini A (2008) Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials. *Macromolecules* 41, 9491-9504.
27. Arroyo OH, Huneault MA, Favis BD, Bureau MN (2010) Processing and Properties of PLA/Thermoplastic Starch/Montmorillonite Nanocomposites. *Polymer Composites* 3, 110-125.
28. Garlotta D (2002) A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment* 9, 2-13.
29. Kunioka M, Ninomiya F, Funabashi M (2006) Biodegradation of poly(lactic acid) powders proposed as the reference test materials for the international standard of biodegradation evaluation methods. *Polymer Degradation and Stability* 91, 1919-1928.
30. Buescher JM, Margaritis A (2007) Microbial Biosynthesis of polyglutamic acid biopolymer and Applications in the Biopharmaceutical, Biomedical and food industries. *Critical Reviews in Biotechnology* 27, 1-9.
31. Feng H, Dong CM (2006) Preparation, Characterization, and Self-Assembled Properties of Biodegradable Chitosan-Poly(L-lactide) Hybrid Amphiphiles. *Biomacromolecules* 7, 3069-3075.
32. Zuo DY, Li HJ, San-Ping HT, Zhao L (2012) Effect of different preparation methods on structure and properties of chitosan/poly-lactic acid blend porous membrane. *Journal of Porous Materials*. DOI 10.1007/s10934-012-9564-3.
33. Mir S, Yasin T, Halley PJ, Siddiqi HM, Nicholson T (2011) Thermal, rheological, mechanical and morphological behavior of HDPE/chitosan blend. *Carbohydrate Polymers* 83, 414-421.
34. Robles-Olivares JL, Vázquez-Rodríguez S, Leal-Zabaleta AR, Sánchez-Valdez S (2008). Modificación de polipropileno injertado con anhídrido maléico utilizando una amina alifática en estado fundido. *Ingenierías* 40, 47-53.
35. Zhang J, Sun X (2004) Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride. *Biomacromolecules* 5, 1446-145.
36. Akopova TA, Vladimirov LV, Zhorin VA, Zelenetskii AN (2009) Solid State Synthesis of Amphiphilic Chitosan Polyethylene Systems by the Maleinization of Both Components. *Polymer Science, Ser. B*, 51, 3-4.

37. Del Castillo-Castro T, Castillo-Ortega MM, Herrera-Franco PJ, Rodriguez-Felix DE (2011) Compatibilization of Polyethylene/Polyaniline Blends with Polyethylene-graft-Maleic Anhydride. *Journal of Applied Polymer Science* 119, 2895–2901.
38. Gandini A, Naceur M (2008) *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. ISBN: 978-0-08-045316-3.
39. Dave H, Rao PVC, Desai JD (1997) Biodegradation of starch-polyethylene films in soil and by microbial cultures. *World Journal of Microbiology & Biotechnology* 13, 655-658.
40. Ping-Chung K, Diptiranjana S, Hsin HY (2006) Properties and biodegradability of chitosan/nylon 11 blending films. *Polymer Degradation and Stability* 9, 3097-3102.
41. Bourtoom T, Chinnan MS (2008) Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. *LWT - Food Science and Technology* 41, 1633-1641.
42. Vinidiktova NS, Ermolovich OA, Goldade VA, Pinchuk LS (2006) Strength of biodegradable polypropylene filled with a modified starch. *Mechanics of Composite Materials* 3, 273-282.
43. Zelenetskii AN, Volkov VP, Artemeva NY, Sizova MD, Nikolskaya VP, Egorova NA (2003) Functionalization of polyolefins by reactive processing. *Central European Journal of Chemistry* 3: 277-290.
44. Wang JW, Hon MH (2003) Preparation and characterization of pH sensitive sugar mediated (polyethylene glycol chitosan) membrane. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 14, 1079-1088.
45. Fu X, Chen X, Wen R, He X, Shang X, Liao Z, Yang L (2007) Polyethylene-octene elastomer/starch blends: miscibility, morphology and mechanical properties. *Journal of Polymer Research* 14, 297–304.
46. Tokiwa Y, Calabia BP (2006) Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). *Applied Microbiology and Biotechnology* 72, 244–251.
47. Athanasiou K, Niederauer G, Agrawal C (1996) Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/ polyglycolic acid copolymers. *Biomaterials* 17, 93-102.
48. Blazewicz M, Chomyszyn-Gajewska M, Paluszkiewicz C (1999) Application of vibrational spectroscopy in the in vitro studies of carbon fiber-poly(lactic acid) composite degradation. *Journal of Molecular Structure* 483, 519–524.

49. Reddy N, Nama D, Yang Y (2008) Polylactic acid/polypropylene polyblend fibers for better resistance to degradation. *Polymer Degradation and Stability* 93, 233-241.
50. Ashabi L, Jafari SH, Khonakdar HA (2013) Non-isothermal crystallization behavior of PLA/LLDPE/nanoclay hybrid: Synergistic role of LLDPE and clay. *Thermochimica Acta*. Accepted Manuscript. DOI <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.tca.2013.04.016>.
51. Bitinis N, Verdejo R, Maya EM, Espuche E, Cassagnau P, Lopez-Manchado MA (2012) Physicochemical properties of organoclay filled polylactic acid/natural rubber blend bionanocomposites. *Composites Science and Technology* 72, 305–313.
52. Byun Y, Kim YT, Whiteside S (2010) Characterization of an antioxidant polylactic acid (PLA) film prepared with α -tocopherol, BHT and polyethylene glycol using film cast extruder. *Journal of Food Engineering* 100, 239–244.
53. Guan J, Eskridge KM, Hanna MA (2005) Acetylated starch-polylactic acid loose fills packaging materials. *Industrial Crops and Products*. 22, 109–123.
54. Porras A, Maranon A (2012) Development and characterization of a laminate composite material from polylactic acid (PLA) and woven bamboo fabric. *Composites: Part B* 43, 2782–2788.
55. Qin L, Qiu J, Liu M, Ding S, Shao L, Lu S, Zhang G, Zhao Y, Fu X (2011) Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl acrylate). *Chemical Engineering Journal* 166, 772–778.
56. Sutivisedsak N, Chengb HN, Dowdb MK, Selling GW, Biswas A (2012) Evaluation of cotton byproducts as fillers for poly(lactic acid) and low density Polyethylene. *Industrial Crops and Products* 36, 127–134.
57. Eustathios P, Long Y, Graham E, Dean K, Hongsheng L, Scully AD (2009) Effect of Matrix–Particle Interfacial Adhesion on the Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Wood-Flour Micro-Composites. *J Polym Environ* 17, 83-94.
58. Takatani M, Ikeda K, Sakamoto K, Okamoto T (2008) Cellulose esters as compatibilizers in wood/poly(lactic acid) composite. *J Wood Sci* 54, 54-61.
59. Zeng P, Xu Y, Zeng C, Ren H, Peng M (2011) Chitosan-modified poly(d,l-lactide-co-glycolide) nanospheres for plasmid DNA delivery and HBV gene-silencing. *International Journal of Pharmaceutics*. 415, 259– 266.
60. Cai X, Tong H, Shen X, Chen W, Yan J, Hu J (2009). Preparation and characterization of homogeneous chitosan–polylactic acid/hydroxyapatite

nanocomposite for bone tissue engineering and evaluation of its mechanical properties. *Acta Biomaterialia* 5, 2693–2703.

61. Yuan X, Yuan Y, Jiang W, Liu J, Tian E, Shun H, Huang D, Yuan H, Li H, Sheng J (2008) Preparation of rapamycin-loaded chitosan/PLA nanoparticles for immunosuppression in corneal transplantation. *International Journal of Pharmaceutics* 349, 241–248.
62. Nanda R, Sasmal A, Nayak PL (2011) Preparation and characterization of chitosan–poly lactide composites blended with Cloisite 30B for control release of the anticancer drug paclitaxel. *Carbohydrate Polymers* 83, 988–994.
63. Sebastien F, Stephane G, Copinet A, Coma V (2006) Novel biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) with antifungal properties against mycotoxinogen strains. *Carbohydrate Polymers* 65, 185–193.
64. Raghavan D, Emekalam A (2001) Characterization of starch/polyethylene and starch/polyethylene/poly lactic acid. *Polymer Degradation and Stability* 72, 509–517.
65. Guan Q, Naguib HE (2013) Fabrication and characterization of PLA/PHBV-chitin nanocomposites and their foams. *Journal of Polymers and the Environment*. DOI 10.1007/s10924-013-0625-8.
66. Pourjavadi A, Mahdavinia GR (2006) Superabsorbency, pH sensitivity and swelling kinetics of partially hydrolyzed chitosan-g-poly(acrylamide). *Turkey Journal of Chemistry* 30, 595–608.
67. KumarGiri T, Thakur A, Alexander A, Ajazuddin H, Badwaik H, Tripathi D (2012) Modified chitosan hydrogels as drug delivery and tissue engineering systems: present status and applications. *Acta Pharmaceutica Sinica B* 5, 439–449.
68. Duhamel J, Kanagalingam S, O'Brien TJ, Ingratta M (2003) Side-chain dynamics of an alpha-helical polypeptide monitored by fluorescence. *Journal American Chemical Society* 42, 12810-12822.
69. Telmo H, Prazeres J, Duhamel J (2005) Characterization of the aggregates Made By short Poly (ethylene oxide) chains labeled at One End with Pyrene. *Macromolecules* 38, 3865-2875.
70. Zhu A, Zhang M, Wu J, Shen J (2002) Covalent immobilization of chitosan/heparin complex with a photosensitive hetero-bifunctional crosslinking reagent on PLA surface. *Biomaterials* 23, 4657–4665.

71. Al-Salem SM (2009) Influence of natural and accelerated weathering on various formulations of linear low density polyethylene (LLDPE) films. *Materials and Design* 30, 1729–1736.
72. Al-Aruri SD (1990) The empirical relationship between global radiation and global ultraviolet (0.290–0.385) μm solar radiation components. *Solar energy* 45, 61-64.
73. Chuensangjun C, Pechyen C, Sirisansaneeyakul S (2013) Degradation behaviors of different blends of polylactic acid buried in soil. *Energy Procedia* 34, 73-82.
74. Mucha M, Pawlak A (2005) Thermal analysis of chitosan and its blends. *Thermochimica Acta* 427, 69-76.
75. Liu H, Xie F, Yu L, Chen L, Li L (2009) Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polym Sci* 34, 1348-1368.
76. Ojeda T, Freitas A, Birck K, Dalmolin E, Jacques R (2011) Degradability of linear polyolefins under natural weathering. *Polymer Degradation and Stability* 96, 703-707.
77. Dintcheva NTz, Filippone G, La Mantia FP, Acierno D (2010) Photo-oxidation behaviour of polyethylene/polyamide 6 blends filled with organomodified clay: Improvement of the photo-resistance through morphology modification. *Polymer Degradation and Stability* 95, 527-535.
78. Day M, Shaw K, Cooney D, Watts J, Harrigan B (1997) Degradable polymers: The role of the degradation environment. *Journal of Environmental Polymer Degradation* 5, 137-151.
79. Butler BL, Vergano VJ, Testin RF, Bunn JM, Wiles JL (1996) Mechanical and Barrier Properties of Edible Chitosan Films as affected by Composition and Storage. *Journal of Food Science* 5, 953-956.
80. Shen K, Hu Q, Wang Z, Qu J (2011) Effect of ^{60}Co irradiation on the properties of chitosan rod. *Materials Science and Engineering C* 31, 866-872.
81. Yu Q, Song Y, Shi X, Xu C, Bin Y (2011) Preparation and properties of chitosan derivative/poly(vinyl alcohol) blend film crosslinked with glutaraldehyde. *Carbohydrate Polymers* 84, 465-470.
82. Copinet A, Bertrand C, Govindin S, Coma V, Couturier Y (2004) Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films. *Chemosphere* 55, 763-773.
83. Martino VP, Ruseckaite R, Jimenez A (2006) Thermal and mechanical characterization of plasticized poly(L-lactide) films for food packaging. *J Thermal Analysis and Calorimetry* 86, 707-712.

84. Gorrasi G, Sorrentino A (2013) Photo stabilization of carbon nanotubes on polylactic acid. *Polymer Degradation and Stability* 95, 963-971.
85. Bocchini S, Fukushima K, Di Blasio A, Fina A, Frache A, Geobaldo F (2010) Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation. *Biomacromolecules* 11, 2919-2926.
86. Gardette M, Therias S, Gardette JL, Murariu M, Dubois P (2011) Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites. *Polymer Degradation and Stability* 96, 616-623.
87. Spiridon I, Paduraru OM, Zaltariov MF, Darie RN (2013) Influence of keratin on polylactic acid/chitosan composite properties. Behavior upon accelerated weathering. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52, 9822-9833.
88. Larez-Velasquez C, Rivas A, Velasquez W, Bahsas A (2007) Amidación del quitosano con cloruro de oleoil. *Revista Iberoamericana de Polimeros* 8, 229-240.
89. Ó Harte FPM, Mooney MH, Lawlor A, Flatt P (2000) N-terminally modified glucagon-like peptide-1(7-36) amide exhibits resistance to enzymatic degradation while maintaining its antihyperglycaemic activity in vivo. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) General Subjects*. 1474, 13-22.

ANEXOS

PUBLICACIONES RELACIONADAS CON EL TRABAJO DE TESIS

1. J.M. Quiroz-Castillo, D.E. Rodríguez-Félix*, H. Grijalva-Monteverde, T. del Castillo-Castro, M. Plascencia-Jatomea, F. Rodríguez-Félix, P.J. Herrera-Franco. Preparation of extruded polyethylene/chitosan blends compatibilized with polyethylene-graft-maleic anhydride. *Carbohydrate Polymers* 101 (2014) 1094 – 1100.
2. D. E. Rodriguez-Felix, J. M. Quiroz-Castillo*, H. Grijalva-Monteverde, T. del Castillo-Castro, S. E. Burruel-Ibarra, F. Rodriguez-Felix, T. Madera-Santana, R.E. Cabanillas, P. J. Herrera-Franco. Degradability of Extruded Polyethylene/Chitosan Blends Compatibilized with Polyethylene-graft-Maleic Anhydride under Natural Weathering. Artículo aceptado en la revista *Journal of Applied Polymer Science*.