



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

DESARROLLO DE POLIMEROS BIODEGRADABLES

Daniel Alberto Vega


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA**

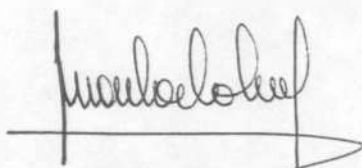
**Tesis presentada como requerimiento parcial para la obtención
del grado de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales**

por

DANIEL A. VEGA

**“DESARROLLO DE POLÍMEROS
BIODEGRADABLES”**


F. Bovolenta


Juan C. Lucas


JOSÉ M. CARELLA

Buenos Aires, Abril de 1996

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

Agradecimientos

Deseo agradecer especialmente al Dr. Enrique Vallés por su dirección durante el desarrollo de esta tesis y por su apoyo constante para mi formación en el campo de la investigación.

Quiero expresar mi agradecimiento también al Dr. Marcelo Failla y al Dr. Marcelo Villar por su colaboración y por el invaluable apoyo que me ofrecieron para la realización de este trabajo y a todo el grupo Polímeros de la Planta Piloto de Ingeniería Química por su amistad y cooperación.

Agradezco también a mis colegas y amigos Gustavo, Chino, Luis y Miguel por las discusiones académicas que ayudaron a enriquecer el trabajo de esta tesis.

Por último, agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y al Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur por su apoyo financiero para desarrollar este trabajo.

Quiero destacar que la realización de este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo incondicional de mi familia, que supo acompañarme y comprenderme en todo momento.

RESUMEN

Los residuos plásticos tienen el gran inconveniente de ser prácticamente inmunes al ataque de microorganismos por lo que los tiempos que se necesitan para su degradación una vez enterrados en los basurales son del orden de varias décadas. Se estima que algunos de los materiales plásticos actualmente en uso para envases de la industria alimenticia como el polietileno y el polipropileno pueden requerir plazos de biodegradación superiores a los cien años. La contaminación que estos materiales generan en tierras dedicadas al depósito de residuos y en las costas marítimas es de gran magnitud. En los países desarrollados los residuos de este origen representan del orden del 7 al 10% en peso del total de los desechos de la población y entre el 20 y el 30% de su volumen. Esto ha motivado que varios países hayan comenzado a producir legislación orientada a controlar y/o a prohibir el uso de plásticos no degradables en envases dedicados a contener productos de consumo masivo.

El trabajo de investigación realizado en esta tesis está orientado fundamentalmente al desarrollo de mezclas biodegradables de polímeros sintéticos con almidón y al estudio de sus propiedades.

El desarrollo de estas mezclas requiere resolver los problemas de compatibilidad que se presentan en la mezcla de un polímero con grupos

polares, como el almidón, con otro que no los posee. Una alternativa interesante para mejorar la calidad de las mezclas de almidón con polímeros sintéticos es la inserción de grupos funcionales polares en la cadena del polímero sintético para incrementar la compatibilidad. En éste trabajo se injerta por extrusión reactiva polietileno lineal de baja densidad con anhídrido maleico. El proceso de injerto del anhídrido maleico fue realizado exitosamente en un extrusor de doble tornillo en la presencia de un peróxido iniciador de la reacción de funcionalización. El proceso de injerto fue estudiado por espectroscopia de infrarrojo (FTIR), cromatografía por permeación de geles (GPC) y análisis químico.

Como parte de éste trabajo se prepararon por extrusión tres tipos de mezclas: polietileno/almidón, polietileno/(almidón gelatinizado) y (polietileno funcionalizado con anhídrido maleico)/almidón. Las características de estas mezclas y la compatibilidad entre sus componentes fueron determinadas analizando las propiedades mecánicas y morfológicas de las mismas.

En particular, en la mezcla basada en almidón y polietileno injertado con anhídrido maleico se encontró un notable incremento en la compatibilidad entre los componentes y excelentes propiedades mecánicas.

Como tarea complementaria a éste trabajo de investigación, se propone un modelo para la caracterización de mezclas biodegradables en base almidón mediante la técnica de análisis termogravimétrico.

*A mi esposa,
Patricia*

Indice

I. *Introducción*

I.1.	<i>Objetivo.....</i>	<i>I.1</i>
I.2.	<i>Alternativas para el tratamiento de residuos plásticos.....</i>	<i>I.3</i>
I.3.	<i>Mezclas en base almidón.....</i>	<i>I.8</i>
I.3.1.	<i>Almidón.....</i>	<i>I.10</i>
I.3.2.	<i>Mecanismos de biodegradación.....</i>	<i>I.13</i>
I.3.3.	<i>Compatibilidad de mezclas de almidón y polímeros sintéticos.....</i>	<i>I.14</i>
I.3.4.	<i>LLDPE funcionalizado con MAn.....</i>	<i>I.16</i>
I.3.5.	<i>Mezclas de LLDPE y almidón.....</i>	<i>I.18</i>
I.4.	<i>Bibliografía.....</i>	<i>I.20</i>

II. *Materiales y equipos. Preparación de mezclas*

II.1.	<i>Introducción.....</i>	<i>II.1</i>
II.2.	<i>Materiales y equipos.....</i>	<i>II.2</i>
II.3.	<i>Preparación de muestras.....</i>	<i>II.6</i>
II.3.1.	<i>Condiciones de proceso.....</i>	<i>II.6</i>
II.3.2.	<i>Mezclas en base almidón granular y LLDPE.....</i>	<i>II.10</i>
II.3.3.	<i>Mezclas en base almidón gelatinizado y LLDPE.....</i>	<i>II.10</i>
II.3.4.	<i>Mezclas en base almidón granular y LLDPE-gMAn.....</i>	<i>II.11</i>
II.4.	<i>Bibliografía.....</i>	<i>II.13</i>

III.	<i>Resultados y discusión</i>	
III.1.	<i>Mezclas de LLDPE y almidón granular</i>	III.2
III.2.	<i>Mezclas de LLDPE y almidón gelatinizado</i>	III.8
III.2.1.	<i>Proceso de gelatinización</i>	III.8
III.2.2.	<i>Mezclas con LLDPE</i>	III.10
III.3.	<i>Mezclas de almidón y LLDPE funcionalizado</i>	III.12
III.3.1.	<i>Caracterización del LLDPE injertado</i>	III.12
III.3.2.	<i>Caracterización del mezclas de almidón y LLDPE-g-MAn</i>	III.17
III.4.	<i>Bibliografía</i>	III.27
IV.	<i>Caracterización por análisis termogravimétrico</i>	
IV.1.	<i>Introducción</i>	IV.1
IV.2.	<i>Materiales y equipos</i>	IV.3
IV.3.	<i>Caracterización por TGA</i>	IV.6
IV.3.1.	<i>Método de análisis de la derivada</i>	IV.7
IV.3.2.	<i>Modelo para la degradación térmica</i>	IV.9
IV.3.2.1.	<i>Degradación térmica para los componentes puros</i>	IV.10
IV.3.2.2.	<i>Degradación térmica de mezclas de varios elementos</i>	IV.13
IV.4.	<i>Resultados y discusión</i>	IV.14
IV.5.	<i>Bibliografía</i>	IV.18

V. Conclusiones. Propuesta para trabajos futuros

V.1. Conclusiones.....V.1

V.2. Propuesta para trabajos futuros.....V.4

Apéndices

Circuito de protección y adaptación de ganancia.....A.1

Programa para adquisición de datos.....A.2

Programa de ajuste por cuadrados mínimos no lineal.....A.7

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

I. Introducción

I.1 Objetivo

Como una consecuencia de los crecientes problemas de polución ambiental que generan la inmensa cantidad de residuos plásticos y del continuo aumento del interés público por problemas relacionados con la conservación del medio ambiente, en los últimos años se ha observado un crecimiento notorio en el desarrollo de diversas tecnologías, tendientes a solucionar el problema.

Los residuos plásticos tienen el gran inconveniente de ser prácticamente inmunes al ataque de microorganismos, por lo que los tiempos que se necesitan para su degradación una vez enterrados en los basurales son del orden de varias décadas. Se estima que algunos de los materiales plásticos actualmente en uso para envases de la industria alimenticia, como el polietileno y el polipropileno, pueden requerir plazos de biodegradación superiores a los cien años (Albertsson.

1978a,b; Albertsson. 1980) La contaminación que estos materiales generan en tierras dedicadas al depósito de residuos y en las costas marítimas (Gonsalves. 1991a, b) es de gran magnitud. En los países desarrollados los residuos plásticos representan del orden del 7 al 10% en peso del total de los desechos de la población y entre el 20 y el 30% de su volumen (Swift. 1993). Esto ha motivado que varios países hayan comenzado a producir legislación orientada a solucionar estos problemas.

El objetivo fundamental de éste trabajo es crear un material compuesto por polímeros sintéticos y almidón, fácilmente procesable, con propiedades aceptables y esencialmente, biodegradable. Para reemplazar los termoplásticos comunes, como polietileno o poliestireno, fácilmente y a un bajo costo, las mezclas deben ser procesables con los equipos standard existentes y tener propiedades mecánicas y estabilidad similares a las de los plásticos de uso masivo.

Como parte de éste trabajo de investigación, se estudian las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas de mezclas preparadas con tres métodos distintos. Con uno de estos métodos se desarrolla un nuevo material con excelentes propiedades, basado en almidón y polietileno injertado con anhídrido maleico. Como tarea complementaria a éste trabajo de investigación, se propone un modelo para la caracterización de mezclas en base almidón mediante la técnica de análisis termogravimétrico.

I.2 - Alternativas para el tratamiento de residuos plásticos

Entre las tecnologías que actualmente se están utilizando para resolver el problema de contaminación ambiental por residuos plásticos se encuentran el reciclado, la incineración y el desarrollo de polímeros biodegradables y de mezclas biodegradables en base almidón.

Reciclado: Una de las principales ventajas de este tipo de tecnología es que reduce apreciablemente la acumulación de residuos plásticos y disminuye notablemente los requerimientos de petróleo (Stone y col. 1992). Actualmente las resinas plásticas que están siendo recicladas son las que se utilizan para la fabricación de envases rígidos (PVC, HDPE, PS y PET). El reciclado de LLDPE y otras resinas es reducido debido principalmente a los inconvenientes en la recolección y selección de este tipo de residuos. (Kirkman y Kline. 1991).

Actualmente, en países desarrollados, únicamente alrededor del 2 % de los residuos plásticos es reciclado, mientras que el reciclado de otros materiales tales como papel, vidrio y metales excede el 15 % (Stone y col. 1992). El inconveniente principal del uso de este tipo de metodología para el tratamiento de residuos es que hasta el momento son pocos los plásticos que pueden ser reciclados sin que exista una apreciable pérdida de propiedades mecánicas. La modificación de las propiedades mecánicas se debe principalmente a que los materiales reciclados tienen diferente grado y tipo de impurezas e historia termomecánica que sus materiales de partida. Otro inconveniente en el uso de esta tecnología es que requiere del esfuerzo por parte de los consumidores, porque gran parte de la optimización del proceso y de la reducción de costos depende de la etapa inicial de recolección y selección de los distintos tipos de residuos.

Después de recolectados y seleccionados, los residuos plásticos pueden ser procesados directamente o mezclados con resinas vírgenes para incrementar sus propiedades. Generalmente, los residuos plásticos antes de ser extrudados y pelletizados para una posterior aplicación, son mezclados en grandes volúmenes para asegurar la uniformidad del producto (Kirkman y Kline. 1991).

Otra alternativa para el tratamiento de los residuos plásticos reciclados son los métodos basados en procesos químicos. Estos métodos permiten reciclar los plásticos de forma tal que es posible reutilizarlos en la misma aplicación que fueron usados originalmente. Un ejemplo de ésta tecnología es el uso químicos tales como metanol, junto con presión y temperatura para lograr la depolimerización (Ferguson y Hood. 1992; Stone y Ashford. 1992). Con éste proceso las cadenas de polímero se rompen hasta llegar a sus componentes monoméricos, los cuales pueden ser nuevamente polimerizados para obtener resinas vírgenes. Du Pont, Goodyear and Hoechst Celanese han utilizado éstas tecnologías para depolimerizar botellas de polietilentereftalato (PET) en sus monómeros básicos, el etilen glicol y el ácido tereftálico (Stone y col. 1992).

Incineración: Una tecnología alternativa para el tratamiento de residuos plásticos es la incineración por combustión completa o controlada (Pettijohn. 1992). Éste método tiene la ventaja de que a partir de los residuos pueden obtenerse nuevos productos químicos y energía térmica o eléctrica. Además reduce el consumo de petróleo porque su producción de energía es muy elevada; por ejemplo, la producción de energía a partir del polietileno es de 46 GJ/ton mientras que la del carbón es de 18 GJ/ton (Ferguson y col. 1992; Kirkman y Kline. 1991).

Sin embargo, a pesar de la alta producción energética de los plásticos, como la eficiencia de los incineradores actuales es baja (aproximadamente el 25 %), sólo una pequeña parte de la energía puede ser aprovechada (Davis. 1994).

Como producto de la incineración se produce aproximadamente un 25 % de cenizas (Davis. 1994). Las cenizas que resultan de la incineración son mucho más tóxicas que los residuos plásticos ordinarios porque generalmente contienen una cantidad considerable de metales pesados (Brunner. 1987); esta dificultad hace que para el depósito de las mismas en tierras de relleno se deban utilizar procedimientos diferentes a los tradicionales, lo cual incrementa los costos. Éstas características hacen que éste método sea poco atractivo desde el punto de vista económico (Hopper. 1989) y que sea rechazado por los proteccionistas del medio ambiente (Davis. 1994).

Polímeros degradables: Una de las áreas de mayor velocidad de crecimiento durante los últimos años ha sido el de los polímeros degradables. El desarrollo de plásticos degradables es de vital importancia en aquellas aplicaciones en las cuales el material es prácticamente imposible de reciclar, tales como: bolsas de basura, bolsas destinadas a 'composting', films para agricultura y pañales descartables, entre otros. El principal inconveniente para reciclar o incinerar estos materiales radica en que son muy difíciles de recolectar.

Los polímeros degradables pueden ser divididos en tres grandes grupos: fotodegradables, biodegradables y mezclas biodegradables de polímeros sintéticos con almidón.

Una de las formas más simples de incrementar la velocidad de degradación de los polímeros existentes consiste simplemente en favorecer los procesos que normalmente conducen a la degradación. Muchos polímeros están sujetos a degradación oxidativa cuando se encuentran bajo la influencia de la luz solar; en estas condiciones los aditivos e impurezas catalizan las reacciones de rotura de la cadena de polímero por una serie de reacciones formadoras de radicales libres, iniciadas por radiación ultravioleta (UV). Inicialmente las investigaciones en el área estuvieron orientadas a minimizar este tipo de degradación para estabilizar al material. Actualmente se está investigando el uso de aditivos fotosensibles tales como grupos carbonilo o metales complejos que aceleren los procesos de fotodegradación (Hocking, 1992). Algunos de los polímeros fotodegradables comerciales son los copolímeros de carbonil cetona, en los que la susceptibilidad a la radiación UV es incrementada adicionando grupos carbonilo a la cadena principal del polímero (Hocking, 1992; Ferguson y col. (1992)). Uno de los polímeros fotodegradables comerciales, llamado Ecolyte, es fabricado preparando un masterbatch con aproximadamente 2 % de cetona en polietileno, poliestireno u otro polímero base. Este masterbatch es mezclado con resinas sintéticas y extrudado o moldeado por los métodos convencionales. En estos materiales la efectividad del proceso de fotodegradación depende de que los mismos se encuentren bajo radiación UV, porque la degradación se inhibe si el material deja de absorber radiación. Otros polímeros fotodegradables se fabrican copolimerizando etileno con monóxido de carbono; estos productos son

fabricados comercialmente por Dow Chemical, Du Pont y Union Carbide. Con los catalizadores actuales éste método sólo ha logrado aplicarse a LDPE y todavía no se conocen bien los mecanismos de degradación; éste producto tiene la desventaja de tener un costo muy superior al del LDPE (Hocking, 1992).

Otro método comercial para producir materiales fotodegradables utiliza aditivos que incrementan los procesos de degradación. Los aditivos utilizados son fotoactivadores-antioxidantes que poseen al menos dos complejos metálicos. Estos materiales tienen la ventaja de continuar con la degradación aun en la ausencia luz una vez que una mínima cantidad de radiación a incidido sobre los mismos. Tienen la desventaja de que los aditivos contienen metales pesados con potenciales efectos tóxicos.

Una desventaja de estos materiales es que dificultan el reciclado de residuos plásticos, porque los aditivos fotosensibles pueden ser indeseables en aplicaciones donde el material reciclado debe ser fotoestable; sin embargo, este inconveniente puede ser contrarrestado con el uso de aditivos fotoestabilizadores.

Actualmente se están investigando polímeros sintéticos biodegradables, principalmente por su potencial aplicación en materiales de uso medicinal. Los polímeros naturales normalmente se degradan en sistemas biológicos por hidrólisis y posterior oxidación. Entonces, la principal característica que debe tenerse en cuenta en el diseño de polímeros biodegradables es que los mismos deben poseer grupos hidrolizables, tales como amidas o ésteres. Otras consideraciones que deben tenerse en cuenta son la accesibilidad de las encimas a las cadenas de polímero, condicionada en polímeros cristalinos o entrecruzados. Los polímeros más estudiados dentro de éste área son poliésteres alifáticos, entre los que se encuentran el poli(ácido láctico) y el poli(ϵ -caprolactona) (Hocking, 1992). Este tipo de polímeros tienen el inconveniente de que sus propiedades mecánicas son fuertemente dependientes de la humedad del medio en el que se encuentran y que son muy permeables al paso del agua. Además, su alto costo restringe su uso a aplicaciones específicas, como por ejemplo el campo de la biomedicina. Sin embargo, si bien estas propiedades hacen que estos polímeros no puedan reemplazar la mayoría de los plásticos de

uso masivo, tienen ventajas en el diseño de materiales para uso medicinal, como por ejemplo suturas, implantes, dosificadores para drogas, cápsulas de medicamentos, etc.(Hocking. 1992).

Otra alternativa para el tratamiento de residuos plásticos son las mezclas biodegradables de polímeros sintéticos y almidón, donde éste último actúa como relleno granular de fácil acceso para el ataque por parte de microorganismos.

El principal inconveniente de los plásticos degradables es que dificultan el proceso de reciclado (Stone. 1992). La mezcla de plásticos comunes con degradables, suele dar como resultado una resina de mala calidad; para evitar este inconveniente entonces es necesario mantener separados los plásticos degradables de los que no lo son. Además, los plásticos degradables pueden requerir condiciones de reprocesamiento particulares para no comprometer las propiedades físicas de la resina (Stone y col. 1992).

I.3 Mezclas en base almidón

Productos de fuentes naturales, tales como el almidón, ofrecen una alternativa atractiva y económica para el desarrollo de mezclas biodegradables. Sin embargo, el almidón por sí mismo es incapaz de reemplazar a la mayoría de los plásticos sintéticos. Es un material difícil de procesar, muy frágil y prácticamente soluble en agua, por lo que se vuelve indispensable mezclarlo con polímeros hidrofóbicos si se desea mejorar sus propiedades (Vidja y Bhattacharya. 1994).

Entre las mezclas más comunes de almidón y polímeros sintéticos, se encuentran aquellas formadas por mezcla de polietileno con agentes auto-oxidantes y almidón natural, sin modificar o modificado a nivel superficial, donde los aditivos auto-oxidantes aceleran la degradación del polímero sintético; en este tipo de mezclas, el almidón no sólo actúa como relleno granular biodegradable, sino que además realza la degradación del polímero sintético (Griffin. 1974; 1977a, b. 1994). Una restricción para éste tipo de materiales es que no pueden aplicarse para fabricar films de bajo espesor debido al tamaño de los gránulos de almidón. Como el tamaño de los gránulos está dentro del rango entre 10 μm y 25 μm ; films con espesores del orden los 50 μm o menores presenten problemas mecánicos por la aparición de zonas del film en las que la fase continua es el almidón y el material se vuelve muy frágil y permeable al paso del agua (Griffin. 1994).

Otra forma de obtener las mezclas es utilizando almidón gelatinizado, modificado o plastificado con copolímero de etileno - (ácido- acrílico) (EAA) y polietileno (Otey. 1974, 1977, 1979, 1980, 1982 1987a,b; Westhoff. 1974). En éste tipo de materiales el almidón gelatinizado (Gomez y Aguilera. 1984; Waniska y Gomez. 1992; Lai y Kokini. 1991) se distribuye de una manera más uniforme dentro de la matriz del polímero sintético, lo cual permite preparar mezclas con altos contenidos de almidón (hasta el 60 % en peso) manteniendo propiedades mecánicas aceptables. Con éste tipo de mezclas se logra producir films con propiedades similares a las de los plásticos convencionales. Sin embargo tiene el

inconveniente de ser excesivamente permeable al paso de la humedad por la formación de amplios dominios de almidón que proveen un camino fácil para la difusión de agua (Griffin. 1994).

Willet (1992a, b) ha incrementado la compatibilidad de la mezcla utilizando copolímeros sintéticos que contienen grupos polares y alguna poliolefina; ésta tecnología se está utilizando actualmente por la división Novon de Warner Lambert para producir films por soplado o materiales que pueden ser moldeados por inyección (Vaidya y Bhattacharya. 1994).

Bastioli y colaboradores (1990, 1991, 1992, 1993a, 1993b, 1994) han desarrollado una tecnología basada en almidón desestructurizado (Gomez y Aguilera. 1984; Lai y Kokini. 1991). Combinando polímeros y copolímeros sintéticos con almidón desestructurizado obtienen un material que puede ser utilizado en films, placas o fibras. El nivel de almidón en estos materiales varía dentro del rango entre 10 % y 70 % en peso, según la aplicación.

Una característica común de las mezclas anteriores es que el almidón no funde bajo las condiciones de proceso ya que su punto de fusión está por encima de las temperaturas de proceso. En los últimos desarrollos se ha intentado bajar el punto de fusión y de transición vítrea del almidón por el agregado de plastificantes que permiten procesar a este como un termoplástico (Tomka. 1986). Sin embargo, aun en este caso las propiedades mecánicas finales son poco satisfactorias y dada la naturaleza del almidón (higroscópico), fuertemente dependientes del contenido de agua, que puede variar mucho con las condiciones ambientales (Blanshard. 1987).

Esto ha conducido a orientar las últimas investigaciones a mezclas con polímeros sintéticos biodegradables que conduzcan a propiedades mecánicas y físicas aceptables. Ejemplos de polímeros sintéticos biodegradables mezclados con almidón que han sido investigados son el poli(etileno-co-(alcohol vinílico)) (Nwufo y Griffin. 1985) y el poli(etileno-co-(alcohol vinílico)) (George y col. 1994)

En todas las formas de mezclado de almidón y distintos polímeros sintéticos que han sido desarrolladas hasta el momento, hay un rasgo que se mantiene; la adición de almidón a materiales sintéticos generalmente empeora

sus propiedades mecánicas finales, como se evidencia a través de la disminución de su deformación a la rotura y su tensión máxima durante los ensayos de tracción (Vaidja y Bhattacharya. 1994).

I.3.1 - Almidón

El almidón es un polisacarido que se encuentra en una amplia variedad de plantas. En su estado natural está compuesto de pequeños gránulos, cuya forma y tamaño dependen del tipo de planta del cual proviene (Tabla I.1). El almidón de maíz tiene gránulos con forma polihedral con tamaños en el rango de 10 a 25 μm . En el gránulo existen dos especies moleculares mayoritarias, la amilosa y la amilopectina (Galliard. 1987). La amilosa (Figura I.1) representa aproximadamente el 30 % en peso del gránulo y es esencialmente un polímero lineal compuesto por cientos de unidades glucosa; su peso molecular está dentro del rango de 10^5 a 10^6 . La amilopectina (Figura I.2a) representa aproximadamente el 70 % del gránulo, tiene un peso molecular dentro del rango de 10^7 a 10^9 y su estructura es similar a la de la amilosa pero ramificada (Figura I.2b). Además de la amilosa y amilopectina en el gránulo existen especies minoritarias tales como lípidos, materiales inorgánicos y proteínas (Bowler. 1987).

El almidón es altamente hidrofílico y su contenido de humedad depende de la humedad ambiente de la atmósfera en la cual se halle almacenado. Si la humedad relativa se incrementa el almidón absorbe agua del medio, mientras que si la humedad relativa disminuye el almidón disminuye su contenido de agua. La plastificación del almidón está relacionada a su temperatura de transición vítrea, T_g , debajo de la cual el almidón es frágil. T_g depende del contenido del contenido de humedad y por ejemplo, mientras un almidón con un 20 % de humedad tiene una T_g por encima de los 20°C, el mismo almidón con un 15 % de humedad tiene una T_g por encima de los 62°C (Weingand. 1992). Cuando T_g es alta, debe elevarse la temperatura de procesamiento y se produce la degradación térmica de las moléculas de almidón. En su estado natural el

almidón contiene aproximadamente entre un 10 % y un 15 % de humedad y éste contenido depende del contenido de amilosa en el gránulo. Altos contenidos de amilosa disminuyen la capacidad de absorción de agua por parte del almidón, posiblemente debido a que la interacción entre las moléculas de amilosa reduce el número de grupos hidroxilos disponibles para el agua (Weigand, 1992).

Fuente de almidón	Arroz	Maíz	Trigo	Papa
Tamaño promedio (μm)	3-8	10-25	20-35	15-100
Forma del gránulo	Polihédrica	Polihédrica	Lenticular	Elipsoidal

Tabla I.1. Tamaño y forma del gránulo de almidón según su fuente natural

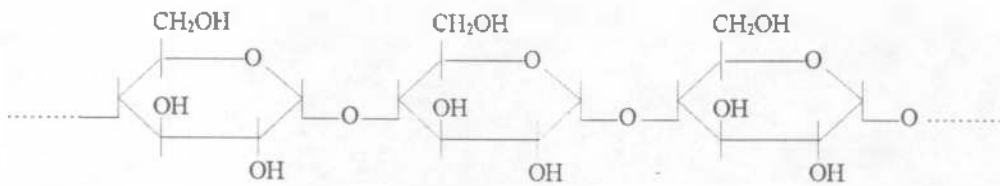


Figura I.2. Amilosa

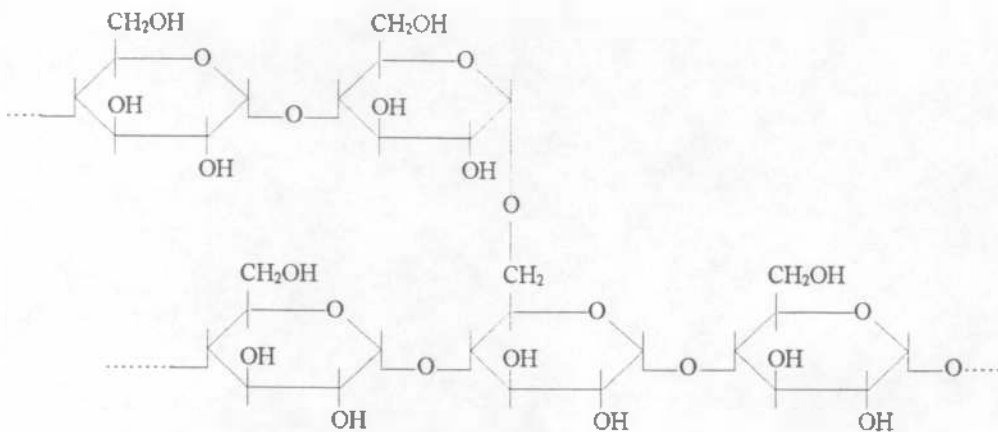


Figura I.3a. Amilopectina

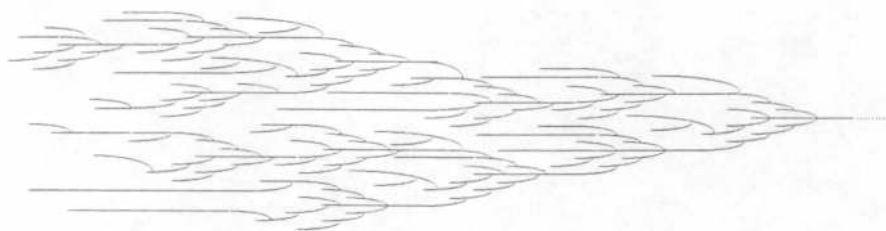


Figura I.3b. Estructura ramificada de la amilopectina.

El almidón ha sido utilizado como material termoplástico desde hace aproximadamente 15 años, sin embargo, actualmente todavía se tiene poco conocimiento sobre su comportamiento durante la extrusión y de sus propiedades reológicas. La extrusión del almidón es muy complicada debido a que éste tiene baja conductividad térmica y alta viscosidad, comparado con la mayoría de los termoplásticos; éstas características hacen que su procesamiento tenga un alto consumo energético por las altas presiones y tensiones de corte necesarias para que fluya durante la extrusión (Weingand. 1992). Éstas condiciones de proceso tan severas, conducen a la degradación molecular del almidón.

Según cual sea el contenido de agua del almidón y cuales sean las condiciones de temperatura a las que se vea sometido, puede pasar por tres estados puros: almidón natural, almidón gelatinizado o almidón desestructurizado (Gomez y Aguilera. 1984).

Almidón gelatinizado: Cuando los gránulos de almidón se encuentran en un exceso de agua a temperatura ambiente, son prácticamente insolubles; sólo se hinchan levemente y son parcialmente hidratados (Lai y Kokini. 1991). Cuando una suspensión acuosa de almidón es calentada, los gránulos se hinchan para formar una pasta; éste proceso es conocido como gelatinización (Lelievre. 1973, Waniska y Gomez. 1992). Como exceso de agua se define una humedad por encima del 63 %, éste valor es el mínimo contenido para alcanzar un promedio de 14 moléculas de agua por cada unidad glucosa (Lai y Kokini. 1991). Durante la gelatinización, el agua penetra en la región amorfa del gránulo e hincha el gránulo; este proceso conduce a una pérdida de birrefringencia del almidón (Lai

y Kokini. 1991). Durante la gelatinización el incremento del volumen del gránulo puede alcanzar entre 25 y 30 veces el volumen original (Bhattacharya. Y Hanna. 1986). Posteriormente, si la temperatura es incrementada, las moléculas de agua sacan moléculas de almidón de la zona cristalina, disminuyendo el orden y rompiendo parte de la zona cristalina, como puede evidenciarse por estudios de rayos X (Blanshard. 1987). Durante éste proceso, la amilosa difunde desde el gránulo hacia la fase acuosa y los gránulos, más ricos en amilopectina, quedan inmersos dentro del gel de amilosa (Lai y Kokini. 1991).

Almidón desestructurizado: Cuando el almidón es procesado en un extrusor con un contenido de agua limitado, el proceso de gelatinización no puede desarrollarse normalmente. Si el contenido de agua es reducido (menor del 50 %) la humedad es absorbida por la región amorfa del gránulo y se gelatiniza (Gomez y Aguilera. 1984) mientras que la región cristalina puede ser fundida si la temperatura es lo suficientemente elevada (Vergnes y Villemaire. 1987; Biliaderis. 1992); éste proceso es conocido como desestructurización (Gomez y Aguilera. 1983; Biliaderis. 1992; Lai y Kokini. 1991). Durante éste proceso baja la viscosidad de la solución y se observa una pérdida parcial o total de la estructura cristalina (Lai y Kokini. 1991).

I.3.2 Mecanismos de biodegradación

La biodegradabilidad es la rotura del material en sus constituyentes orgánicos por la acción enzimática de microorganismos tales como bacterias, hongos, algas y levaduras (Gould. 1988, 1990; Goheen y Wool. 1991). La biodegradabilidad depende de muchos factores además de la composición y tamaño del material. Está depende también de las condiciones del suelo: los tipos de microorganismos presentes, temperatura, PH, contenido de humedad, contenido de oxígeno, etc. (Weigand. 1992).

Aunque los mecanismos de biodegradación de polímeros sintéticos hasta el momento no son bien entendidos, es aceptado que la velocidad de degradación depende del tipo de polímero, de su peso molecular y del área expuesta a los microorganismos. Cuando el área en contacto con microorganismos crece, se ha observado un notable incremento en la velocidad de degradación del polímero sintético (Peanasky y col. 1991). Si una mezcla plástica en base almidón es ubicada en un medio biológicamente activo, el almidón es rápidamente consumido por los microorganismos. Los microbios progresivamente invaden el material consumiendo el almidón. En éste proceso se crean gran número de poros que aumentan el área de contacto entre los microorganismos y el polímero sintético, acelerando el proceso de degradación biológica del plástico. Como consecuencia de la formación de poros, el oxígeno puede absorberse más fácilmente en la matriz, realzando los procesos de degradación oxidativa (Albertsson y Bánhidi. 1980). Macroorganismos tales como babosas, cucarachas, lombrices, grillos y grandes animales pueden contribuir a el proceso de degradación a través del consumo e ingestión de las mezclas (Wool. 1988).

I.3.3 Compatibilidad de mezclas en base almidón y polímeros sintéticos

En principio, muchas de las propiedades del almidón pueden ser mejoradas si se mezcla con polímeros sintéticos; sin embargo, a nivel molecular prácticamente todos los polímeros sintéticos son inmiscibles con el almidón y esta incompatibilidad termodinámica conduce a que las mezclas presenten muy malas propiedades mecánicas finales. Cuando polímeros de alto peso molecular son mezclados, la contribución entrópica a la energía libre es despreciable. Como consecuencia, es indispensable que exista interacción intermolecular entre los componentes para bajar la energía libre del sistema y lograr la compatibilidad de la mezcla.

Para incrementar la interacción molecular entre el almidón y polímeros sintéticos se han utilizado diversas técnicas. Griffin inventó formulaciones

basadas en almidón granular. En sus primeras patentes (Griffin. 1977a, b), el almidón fue tratado superficialmente para mejorar la compatibilidad entre el almidón y la matriz de polímero sintético, mientras que en su última patente (Griffin. 1991), el almidón es usado junto con un elastómero termoplástico que funciona como compatibilizante y como agente autooxidante.

Fanta y Bagley (1970) han discutido la síntesis y aplicaciones de polímeros sintético injertados sobre almidón, que aumentan la compatibilidad molecular con polímeros hidrofóbicos. Otras alternativas son el mezclado con polímeros que contengan grupos funcionales polares que incrementen la interacción con el almidón (George y col. 1994; Otey y col. 1980, 1984, 1987; Willet. 1992) o el uso de polietileno oxidado, que provee centros de interacción específicos por la formación de enlaces entre los grupos hidroxilos del almidón y los grupos carboxilos o cetonas del PE oxidado (Jane y col. 1992). Bastioli y colaboradores (1990, 1992) recientemente han patentado una tecnología basada en almidón desestructurizado con polímeros y copolímeros sintéticos. En éste caso el almidón desestructurizado es totalmente dispersado en la matriz sintética y los productos obtenidos tienen propiedades mecánicas similares a las de polímeros sintéticos (Bastioli y col. 1993).

Recientemente se ha despertado un gran interés por la funcionalización de polímeros, en parte debido a su potencial utilidad en mezclas. Muchos pares de polímeros son inmiscibles y sus mezclas de dos fases tienen malas propiedades mecánicas. La compatibilidad de estos polímeros puede ser mejorada por el agregado de grupos funcionales en la cadena principal o en cadenas pendientes de ésta; estos grupos proveen centros de interacción específicos, ya sea por enlaces covalentes, enlaces puente de hidrógeno o iónicos. Por ejemplo, si se utiliza goma de etileno-propileno (EPR) injertada con anhídrido maleico (MAn) como agente compatibilizante en mezclas de EPR con nylon, se mejoran las propiedades mecánicas debido a los enlaces covalentes que aparecen en la interfase nylon-EPR (Cimmino y col. 1986). Otros ejemplos donde el injerto con grupos funcionales mejora la compatibilidad son las mezclas de caolín y bentonita con polietileno (PE) injertado con MAn (Gaylord y col. 1980), mezclas de poliolefinas injertadas con dietilmaleato y PVC (Benedetti y col.

1986; Rojas y col. 1995), mezclas de polipropileno injertado con MAn y nylon 66 (Duvall y col. 1994) y mezclas de almidón y polímeros sintéticos tales como estireno o etileno-propileno funcionalizados con MAn (Vaidya y Bhattacharya. 1994; Vaidya y col. 1995).

I.3.4 LLDPE funcionalizado con MAn

El anhídrido maleico es un monómero reactivo que ha sido injertado a PE por técnicas mecánicas, de radicales libres, iónicas y radiación (Liu y col. 1990); sobre PE fundido a sido injertado por Gaylord y colaboradores (1982) y Gaylord y Mehta (1988). Los grupos anhídridos pendientes de la cadena de PE mejoran la compatibilidad de éste con otros polímeros y proveen la funcionalidad para que se produzca entrecruzamiento y otras reacciones químicas.

El proceso de injerto de MAn sobre LLDPE puede realizarse por extrusión reactiva en la presencia de un peróxido catalizador de la reacción de funcionalización (Gaylord. 1992). El esquema en las ecuaciones que siguen describe alguna de las reacciones que pueden ser consideradas las responsables de los procesos de injerto y/o entrecruzamiento (Liu y col. 1990):

1ª)- formación de radicales primarios (RO•) por descomposición térmica del peróxido 2.5-dimetil-2.5 bis(terbutil peroxy) hexano (DBPH):



2ª)- Los radicales primarios RO• sustraen un átomo de hidrogeno de la cadena de polietileno (PE), para formar macroradicales de PE (PE•):



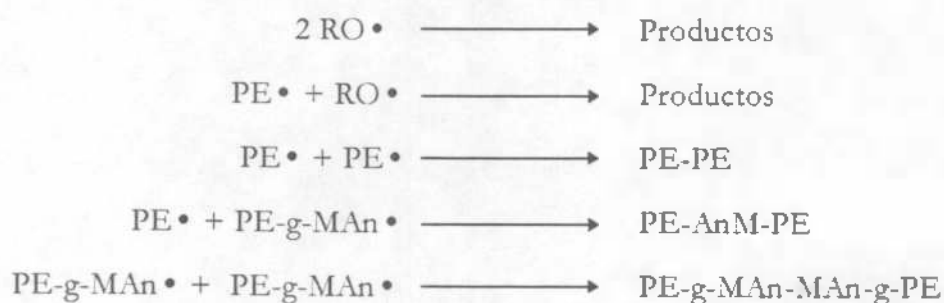
3^a)- Los macrorradicales de PE• reaccionan con el anhídrido maleico para producir macrorradicales de PE-g-MAn•. Estos macrorradicales por transferencia nuevamente generan PE• :



Experimentalmente, cuando las reacciones de injerto de MAn se realizan a temperaturas donde el polímero se halla fundido, no se han encontrado cadenas pendientes de homopolímero de MAn en la cadena de LLDPE, sino unidades individuales de MAn; esto hace presumir que la homopolimerización de MAn a PE-g-MAn• está ausente o se da en muy baja proporción. Esto puede deberse a la baja temperatura de homopolimerización del MAn (Russel y col. 1988) o a reacciones de transferencia de hidrógeno (Gaylord y col. 1992).

Otro de los productos obtenidos en la reacción de injerto es polímero de MAn; dado que tiene un alto peso molecular en mediciones de light-scattering y un bajo peso molecular en mediciones de viscosidad este polímero sería altamente ramificado (Gaylord y col. 1992).

4^a)- Los radicales libres pueden terminarse por alguna de las siguientes reacciones:



Estudios de FTIR en PE injertado con MAn no evidencian la presencia de enlaces dobles, por lo que se puede presumir que las reacciones de

terminación por desproporción de PE• y PE-g-MAn no ocurren o se dan en muy baja proporción (Liu y col. 1990).

I.3.5 Mezclas de LLDPE y almidón

El almidón es agregado como relleno a los plásticos sintéticos para se generen poros que incrementen la velocidad de degradación del plástico, cuando el mismo se encuentra en un medio biológicamente activo. Sin embargo, la naturaleza hidrofílica del almidón hace que éste no sea compatible con polímeros hidrofóbicos, tales como polietileno o poliestireno. Como consecuencia de ésta incompatibilidad, la mezcla presenta dos fases completamente separadas y las propiedades de la misma depende no sólo de las propiedades de cada polímero individual, sino también de la morfología de cada fase y de la adhesión interfacial entre las mismas.

Generalmente, las mejores propiedades se logran con un tamaño reducido en la fase dispersa y una buena adhesión interfacial.

En esta tesis en primer lugar se estudian las propiedades mecánicas de mezclas de almidón natural sin modificar, glicerina y LLDPE. Se analizan diferentes parámetros mecánicos obtenidos por ensayos de tracción en función del contenido de almidón y las características morfológicas por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Posteriormente se estudia una mezcla de LLDPE, glicerina y almidón gelatinizado. Estudios por microscopía electrónica de barrido (SEM) indican un aumento en la adhesividad entre almidón y LLDPE, debido principalmente a la modificación de la morfología de los dominios de almidón. Sin embargo, a pesar del incremento en la adhesión entre ambas fases, no se alcanza una buena dispersión del almidón en la matriz plástica.

Además, como el proceso de gelatinización del almidón requiere de un importante contenido de agua (> 60 %) y la misma es difícil de extraer, en el seno del material se presenta una alta densidad de burbujas empeoran

notablemente las propiedades mecánicas. Otro inconveniente en la preparación de estas mezclas, es que requiere de un número adicional de procesos para llegar al producto final.

Una alternativa interesante para mejorar la calidad de las mezclas de almidón con polímeros sintéticos es la inserción de grupos funcionales polares en la cadena del polímero sintético para incrementar la compatibilidad entre el almidón y el polímero. En éste trabajo se estudian mezclas preparadas con almidón granular y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) injertado con anhídrido maleico. El proceso de injerto del anhídrido maleico (MAAn) sobre LLDPE fue realizado exitosamente en un extrusor de doble tornillo en la presencia de peróxido como iniciador de la reacción de funcionalización. El proceso de injerto es estudiado por espectroscopia de infrarrojo (FTIR), cromatografía por permeación de geles (GPC) y análisis químico.

En éstas mezclas se encuentra un notorio incremento en las propiedades debido al aumento de la adhesión interfacial. Éste aumento en la adhesión interfacial se debe a que la presencia de grupos polares en la cadena de LLDPE generan centros de interacción con el almidón hidrofílico. La morfología de las mezclas de almidón/LLDPE-g-MAAn fueron estudiadas por microscopía (SEM) y comparadas con las mezclas de almidón/LLDPE. Se estudian además las propiedades mecánicas obtenidas mediante ensayos de tracción en una máquina de ensayos universal.

I.4 Bibliografía

1. Albertsson A. *Journal of Applied Polymer Science*, 22, 3419-3433, 1978
2. Albertsson A., Bánhidi Z. *Journal of Applied Polymer Science*, 25, 1655-1671, 1980
3. Albertsson A., Barensted C., Karlsson S. *Polym. Degr. Stab.*, 37, 163. 1992
4. Albertsson A., Barenstedt C., Karlsson S. *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 1097-1105, 1994

5. Bastioli C., Bellotti V., Caria M., Del Giudice L., Rallis A. *Presented at the 3rd international scientific workshop on biodegradable plastics and polymers*, November 9-11 Osaka (Japan), 1993b
6. Bastioli C., Bellotti V., Del Giudice L., Gilli G. *J. Environ. Polym. Degr.* 1: 181-191, 1993a
7. Bastioli C., Bellotti V., Gilli G., Rallis A. *Presented at the international workshop on plastics waste management*, December 9 - 12, New Orleans, LA, 1991b
8. Bastioli C., Bellotti V., Del Giudice L., Del Tredici G., Lombi R., Rallis A. *Int. Pat. WO 90/10671*, 1990
9. Bastioli C., Bellotti V., Rallis A. *Rheological Acta* 33: 307-316, 1994
10. Bastioli C., Montino A., Del Tredici G., Lombi R. *Int. Pat. PTC/EP 91/ 01373*, 1992
11. Bastioli C., Rallis A., Cangialosi F., La Mantia F. P., Titomanlio G., Piccarolo S. *Presented at the European regional meeting of the polymer processing society*, Sept 15-18, Palermo, Italy, 1991a
12. Benedetti E., D'Alessio A., Aglietto M., Ruggeri G., Vergamini P., Ciardelli F. *Polymer Eng. Sci.*, 26, 1, 9, 1986
13. Blanshard J., *Starch Properties and Potential. Critical Reports on Applied Chemistry.* 13, 16-53. Ed. por T. Galliard. John Wiley and Sons, 1987
14. Cimmino S., Coppola F., D'oracio L., Greco R., Maglio G., Malinconico M., Mancarella C., Martuscelli E., Ragosta G. *Polymer*, 27, 1874, 1986
15. Duvall J., Sellitti C., Topolkaev V., Hiltner A., Baer E. *Polymer*, 35, 18, 3948, 1994
16. Fanta G., Bagley E., in *Enciclopedia of Polymer Science*, H. Mark and N. Bikales, Eds., John Wiley & Sons, New York, 1970
17. Ferguson G., Hood M., Abbott K. *Polymer International*, 28, 35-40, 1992
18. Galliard T., Bowler P., *Starch Properties and Potential. Critical Reports on Applied Chemistry.* 13. 55-79. Ed. por T. Galliard. John Wiley and Sons, 1987
19. Gaylord N., Ender H., Davis L., Takahashi A. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 121, 469, 1980
20. Gaylord N., Mehta R., Kumar V., *Am. Chem. Soc. Prepr. Org. Coat. Appl. Polym. Sci.*, 46, 87, 1982

21. Gaylord N., Metha R. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 26, 1189-1198, 1988
22. Gaylord N., Metha R., Mohan D., Kumar V. *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 1941-1949, 1992
23. George E., Sullivan T., Park E. *Polym. Eng. Sci.*, 34: 17, 1994
24. Goheen S., Wool R. *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 2691-2701, 1991
25. Gomez M., Aguilera J. *Journal of Food Science*, 49, 1984
26. Gonsalves K., Patel S., Chen X. *Journal of Applied Polymer Science*, 43, 2, 405-415, 1991
27. Gould J., Gordon S., Dexter L., Swanson C. *ACS Symposium Series*, 433, 65-75, 1990
28. Griffin G. *Fillers and Reinforcements for Plastics (ACS Adv. Chem. Ser., 134)*. American chemical Society, Whashington DC, 156, 1974
29. Griffin G. *Polym. Degradation and Stability*, 45, 241-247, 1994
30. Griffin G., U. S. Pat. 4,983,651, 1991
31. Griffin G., U.S. Patent 4,016,117, 1977
32. Griffin G., U.S. Patent 4,021,388, 1977
33. Hocking P. J. *M. S. - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C32 (1), 35-54, 1992
34. Jane J., Schwabacher A., Ramrattan S., Moore J. U. S. Pat. 5,115,000, 1992
35. Lai L., Kokini J. *Biotechnol.*, 7, 251-266, 1991
36. Liu L., Baker W., Russell K. J. *Appl. Polym. Sci.*, 41,2285, 1990
37. Nwifo T., Griffin G. *Journal of Applied Polymer Science*, 23, 2023-2031, 1985
38. Otey F., Doane W. *Proc. of Symposium on Degradable Plastics. The Society of the Plastics Industry*. Washington D.C. June 10, 1987
39. Otey F., Mark A., Mehlretter L., Russell R. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 13, 1, 90-92, 1974
40. Otey F., Westhoff R. U. S. Patent 4,133,784, 1979
41. Otey F., Westhoff R. U. S. Patent 4,337,181, 1982
42. Otey F., Westhoff R., Doane W. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1659-1663, 1987
43. Otey F., Westhoff R., Doane W. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 19, 592-595, 1980

44. Otey F., Westhoff R., Russell C. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 16, 4, 1977
45. Peanasky J., Long J., Wool R. *J. Poly. Sci. Poly. Phys.*, 29, 565, 1991
46. Pettijhon, T. *Chemtech*, 627-629, 1992
47. Rojas B., Vivas M., Rosales C., Gonzalez J., Perera R. *Plásticos modernos*, 468, 555, 1995
48. Stone R., Sagar A., Ashford N. *Techology Review*, 49-56, 1992
49. Swift, Graham. *Acc. Chem. Res.*, 26, 105-110, 1993
50. Tomka, U. S. Patent 4,591,475, 1986
51. Vaidya U., Bhattacharya M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 617-628, 1994.
52. Vaidya U., Bhattacharya M., Zhang D. *Polymer*, 36, 1179, 1995
53. Waniska R., Gomez M. *Food Technology*, 112-123, 1992
54. Weigand C. "Thermoplastic processing of starch and starch-based systems". *Tesis de Master en Ciencia*. Department of Materials and Engineering. Massachusetts Institute of Technology. Junio, 1992.
55. Westhoff R., Otey F., Mehlretter L., Russell R. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 13, 2, 123-125, 1974
56. Willett J. *Proceedings of Corn Utilization Conference IV*, June 24-26. St. Louis, 1992
57. Willett J. U. S. Pat. 5,087,650, 1992
58. Wool R. *Second National Corn Utilization Conference*, Columbus, OH, November 17-18. 1988
59. Davis Phil. *Personal report*. Birmingham Friends of the Earth. Autumn 1994
<http://sun1.bham.ac.uk/C.M.Tarpey/phil.htm>
60. Hopper David. *Chemical Engineering*/ August 1989
61. Brunner C. *Chemical Engineering*/ October 1987
62. Lelievre J. *Journal of Applied Polymer Science*, 18, 293-296, 1973
63. Biliaderis C. *Food Technology*. /June 1992
64. Vergnes B., Villedaire J. *Rheologica Acta*. 26, 570-576. 1987
65. Bhattacharya M., Hanna M. *Journal of Food Technology*. 21, 167-174. 1986
66. Kirkman A., Kline C. *Chemtech*, /October 1991

Capítulo II

**MATERIALES Y EQUIPOS.
PREPARACIÓN DE MUESTRAS**

II. Materiales y equipos. Preparación de mezclas

II.1 Introducción

El objetivo de éste capítulo es describir la técnica experimental utilizada para la fabricación de materiales biodegradables compuestos por polietileno y almidón. Para obtener un material fácilmente procesable y con buenas propiedades es necesario establecer cuales son los parámetros de proceso más convenientes y cual es la composición óptima de la mezcla.

Como el almidón tiene bajo costo, es conveniente desde el punto de vista económico y de la biodegradabilidad, que el material desarrollado contenga un alto porcentaje del mismo. Como el incremento del contenido de almidón empeora las propiedades de la mezcla, debe encontrarse la solución de compromiso entre biodegradabilidad/costo y propiedades finales.

II.2 Materiales y equipos

Materiales

Los materiales de partida que fueron utilizados en éste trabajo son los siguientes: almidón granular, anhídrido maleico (MA_n) adquirido en MALEIC S. A., 2,5-dimetil-2,5-bis(terbutil peroxy)hexano (DBPH), glicerina de grado analítico y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) en polvo (en la primer etapa de este trabajo se trabajo con LLDPE en forma de pellets, sin embargo se encontró que se lograban mezclas más homogéneas y con mayor dispersión del almidón con LLDPE en polvo.) donado por POLISUR S.A.

El almidón granular utilizado contiene aproximadamente 10 % de agua, según fue determinado por análisis termogravimétrico (Figura II.1) y fue donado por Industrias de Maíz S. A.

El peróxido utilizado para iniciar la reacción de injerto es el 2,5-dimetil-2,5(-di-t-butil) peroxihexano (DBPH), conocido comercialmente por el nombre TRIGONOX 101, y su constante cinética, según ha sido reportado en la literatura (Tzoganakis y col. 1988) es $k_d(1/\text{seg}) = 1.98 \times 10^{12} e^{-29760/RT}$. El peso molecular del peróxido es 290.4 y su densidad 870 Kg/m³.

El anhídrido maleico (MA_n) en forma de briquetas tiene peso molecular 98.06 y peso específico a 20°C de 1.4 gr/cm³.

Equipos

Extrusor: La preparación de las distintas mezclas se realizó en un extrusor de doble tornillo marca Göettfer de 30 mm de diámetro y una relación longitud/diámetro de 15:1.

El equipo cuenta con control de la velocidad de rotación del tornillo y de temperatura en cinco zonas del extrusor. La boquilla de salida utilizada es de forma circular, con 3 mm. de diámetro.

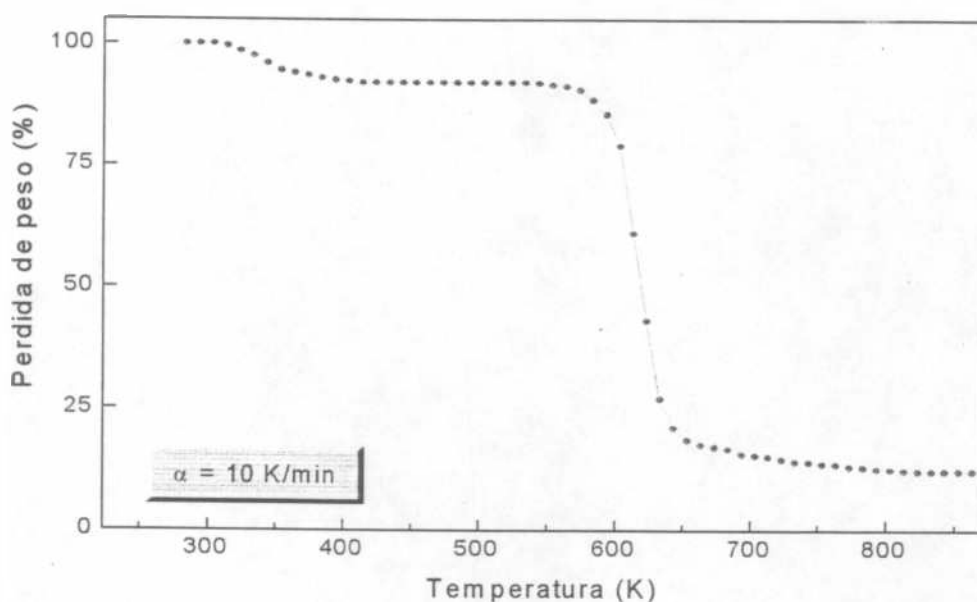


Figura II.1. Termograma de una muestra de almidón puro. La primer zona del termograma (hasta $\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$) representa la pérdida de agua en equilibrio.

Espectroscopia de Infrarrojo: La caracterización por espectroscopia de infrarrojo (FTIR) fue realizada con un equipo marca NICOLET; para la obtención de los espectros FTIR se realizaron 100 barridos por cada muestra. Como muestras se utilizaron films de aproximadamente $50 \mu\text{m}$ que se moldearon en una prensa a 160°C durante 3 minutos con una presión de 1 Kg/cm^2 .

Morfología: La estructura morfológica de las distintas mezclas fue determinada con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL 35 CF con detector de electrones secundarios. A superficie de análisis de las muestras para microscopía se les deposito mediante un *sputter coater* una capa de oro de aproximadamente 300 \AA de espesor.

Análisis térmico: Para la determinación del contenido de agua en equilibrio en el almidón se utilizó un equipo de análisis termogravimétrico Perkin-Elmer, modelo TGS-2, con unidad controladora de temperatura y tarjeta adquisidora Lab Master DMA, con conversor de 40 KHz y 12 bits. Las muestras de aproximadamente 10 mg. fueron ubicadas en el equipo y calentadas en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Espectro de RX: La caracterización por RX de la estructura del almidón y del almidón gelatinizado se realizó en un difractor de rayos X marca Philips PW 1710 con software APD 1700. Las muestras fueron preparadas por moldeo, a partir del almidón en polvo, con forma de pastillas circulares de 3 cm de diámetro y 2 mm de espesor.

GPC: La determinación de pesos moleculares se realizó con un cromatógrafo por permeación de geles (GPC) marca Waters, Modelo 150-C ALC/GPC de alta temperatura, operando en las siguientes condiciones:

Temperatura: 140 °C

Solvente: 1, 2, 4 triclorobenceno

Caudal: 1 ml/min.

Columnas: Polymer Laboratories Gel (PL Gel) 500, 10⁴, 10⁶ Å

Detector: Índice de refracción

La curva de calibración se construyó graficando el logaritmo del peso molecular frente al volumen de elución utilizando patrones de poliestireno monodispersos. Los pesos moleculares de los patrones varían entre 800 y 8.400.000. La curva de calibración para poliestireno se convierte a la de polietileno, utilizando las ecuaciones de Mark Houwink. Ésta curva cubre un rango de pesos moleculares para polietileno entre 350 y 2.700.000. Posteriormente se realizó un ajuste final con un patrón de polietileno polidisperso.

Ensayos mecánicos: Los ensayos mecánicos fueron realizados en una máquina de ensayos universal marca Instron, modelo 1122 a una temperatura de 23 °C y con una velocidad de deformación de 10 mm por minuto. Fueron ensayadas como mínimo 5 probetas por cada muestra y se determinaron los valores promedio de elongación, resistencia máxima y módulo. El módulo fue determinado de la pendiente de la zona lineal de la curva tensión deformación.

Como el almidón es altamente higroscópico y sus propiedades dependen del contenido de humedad que tenga (Willett. 1994), antes de los ensayos las muestras fueron acondicionadas al 60 % de humedad relativa durante por lo menos una semana.

II.3 Preparación de muestras

La preparación de las mezclas biodegradables de almidón, LLDPE, agua y glicerina consistió fundamentalmente en 2 etapas básicas:

1) Mezcla física de los componentes.

Esta etapa tiene dos procedimientos básicos: 1° mezcla del agua y la glicerina, a 60 °C, con el LLDPE y 2° agregado de almidón a la mezcla anterior. Mezclando en éste orden los componentes se logra una distribución más homogénea de la fase líquida que si se mezclaran todos juntos. Esta etapa es fundamental, porque si los plastificantes no están cuidadosamente dispersados, quedan zonas con alto contenido de líquidos que introducen inhomogeneidades que empeoran las propiedades mecánicas y producen burbujas durante el procesamiento.

2) Procesamiento en el extrusor con una determinada rampa de temperatura y velocidad de rotación del tornillo.

II.3.1 Condiciones de proceso

Dado el gran número de variables que intervienen en la preparación de mezclas (velocidad de rotación del tornillo, temperatura de las cinco zonas del extrusor y un sistema de cuatro componentes: agua, glicerina, almidón y polietileno), en la primera etapa del trabajo se buscaron las condiciones óptimas de proceso.

Inicialmente se determinaron para mezclas de prueba las condiciones de proceso para evitar la degradación termomecánica del almidón (Gomez y Aguilera. 1984; Lai y Kokini. 1991) y optimar diversos parámetros: propiedades mecánicas, calidad superficial, velocidad de producción, etc.

Como muestra de prueba se utilizó una mezcla con la siguiente composición: 27% de almidón, 63 % de LLDPE, y 10 % de plastificantes (7 % de agua y 3 % de glicerina). Si bien aquí se encontraron las condiciones de proceso para ésta muestra de prueba, debe tenerse en cuenta que todos los resultados obtenidos dependen del contenido de agua en las mezclas; cuando el contenido de agua en la mezcla crece, el almidón es más fácilmente procesado y tanto la presión en las distintas etapas del proceso de extrusión como el torque sobre los tornillos se ven reducidos en forma notoria.

En los puntos que siguen se muestra la influencia de distintos parámetros que intervienen en la preparación de las mezclas en las condiciones de proceso y en la morfología del material.

Perfil de temperatura: Fijando la velocidad de rotación del tornillo del extrusor y variando el perfil de temperatura se observa que cuando la temperatura crece, el torque y la presión en las distintas etapas disminuye. En la figura II.2 se muestra como disminuye la presión en la última etapa cuando la temperatura aumenta, para distintas velocidades de rotación.

Como la presión y el torque crecen de una manera muy brusca a temperaturas inferiores a los 130 °C, el rango de temperaturas para cada etapa del extrusor quedo determinado dentro del rango de 125 °C a 150°C, excepto en la primera etapa (alimentación) que puede ser reducida hasta 100 °C sin inconvenientes. El límite superior para las temperaturas de proceso se estableció en 150 °C porque a temperaturas superiores aparece una notoria degradación termomecánica del almidón. La degradación termomecánica puede detectarse fácilmente, porque cuando esta se produce, aparece un cambio de color en la mezcla y un olor intenso a la salida del extrusor.

Velocidad de rotación del tornillo del extrusor: Fijando el perfil de temperaturas y variando la velocidad del tornillo se observó que cuando la velocidad de rotación crece, el torque sobre el tornillo y la presión en las distintas etapas del extrusor también crecen. En la figura II.2 se muestran los resultados de las mediciones de presión en la última etapa del extrusor (boquilla de salida). Claramente, para cada temperatura, cuando la velocidad se incrementa la presión crece. Un comportamiento similar al de la presión se encuentra para el

torque sobre el tornillo. Como consecuencia de esto, se determinó que no puede procesarse el material a una velocidad de rotación superior a las 30 RPM porque el torque se vuelve tan grande que escapa a los límites admisibles por el equipo. Por otro lado, el límite inferior para la velocidad de rotación se fijó en 5 RPM porque a velocidades inferiores el tiempo de residencia del material en el extrusor es demasiado alto y la velocidad de procesamiento se vuelve demasiado baja. Un incremento en el tiempo de residencia implica además mayor degradación termomecánica del almidón.

Contenido de almidón: En la figura II.3 se muestran los resultados experimentales de la medición del torque sobre el tornillo para mezclas con diferentes contenidos de almidón. Las mezclas de LLDPE y almidón para este ensayo fueron extrudadas a 5 RPM y con un perfil de temperaturas de: 120°C en la alimentación y 130°C en las cuatro etapas siguientes; el contenido de glicerina se fijó en 10 % relativo al contenido en peso de almidón.

Un incremento en el contenido de almidón provoca un rápido crecimiento en el torque sobre el tornillo del extrusor. Este hecho debe tenerse en cuenta durante la determinación de las condiciones de proceso porque con altos contenidos de almidón se pueden llegar a alcanzar los límites admisibles por el equipo. Entonces, si se trabaja con altos contenidos de almidón, es conveniente incrementar el porcentaje de plastificantes para evitar degradación y condiciones de proceso críticas.

Plastificantes: Como la presión de vapor de agua a las temperaturas de proceso es muy alta, a la salida del extrusor se forman burbujas dentro del material que son claramente visibles a simple vista. Debido a que las burbujas reducen considerablemente las propiedades mecánicas del material, se optó por no agregar agua a la mezcla, dejando sólo la que el almidón tiene absorbida (~10 %). Para ayudar al procesamiento de la mezcla se incrementó el contenido de glicerina. La glicerina actúa como plastificante y a una determinada temperatura tiene una presión de vapor inferior a la del agua; además como es biodegradable (George y col. 1994), aumenta la cantidad de componentes en la muestra capaces de consumirse bajo la acción de microorganismos.

En las mezclas preparadas con glicerina como único plastificante se encontró una notoria mejoría en la morfología, debido a la disminución de la densidad de burbujas.

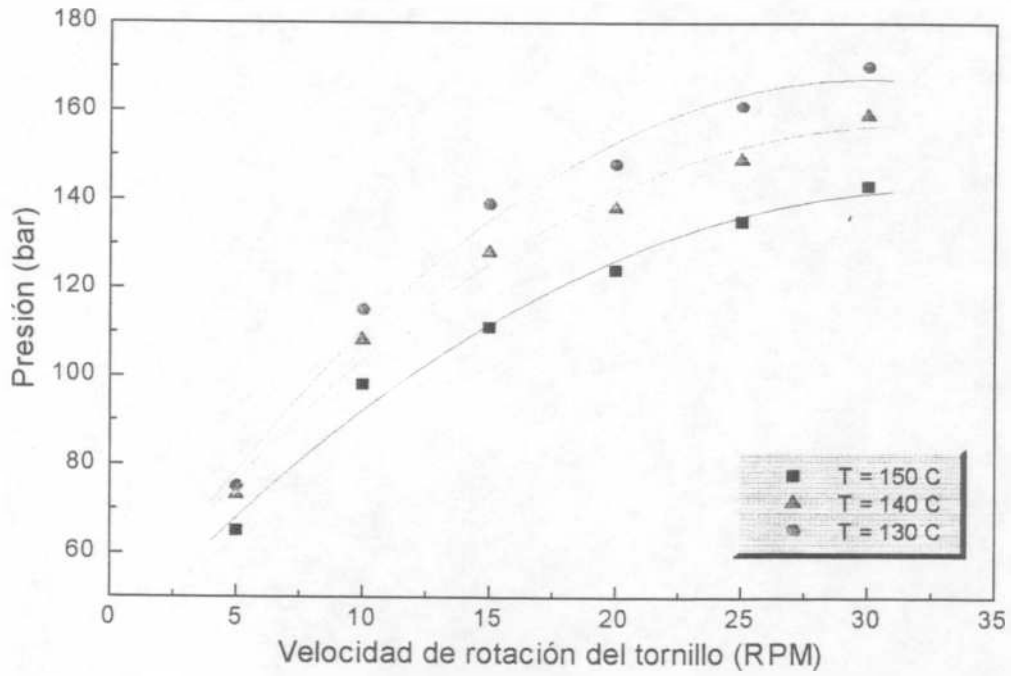


Figura II.2. Presión en la última zona del extrusor (boquilla de salida) en función de la temperatura y la velocidad de rotación del tornillo.

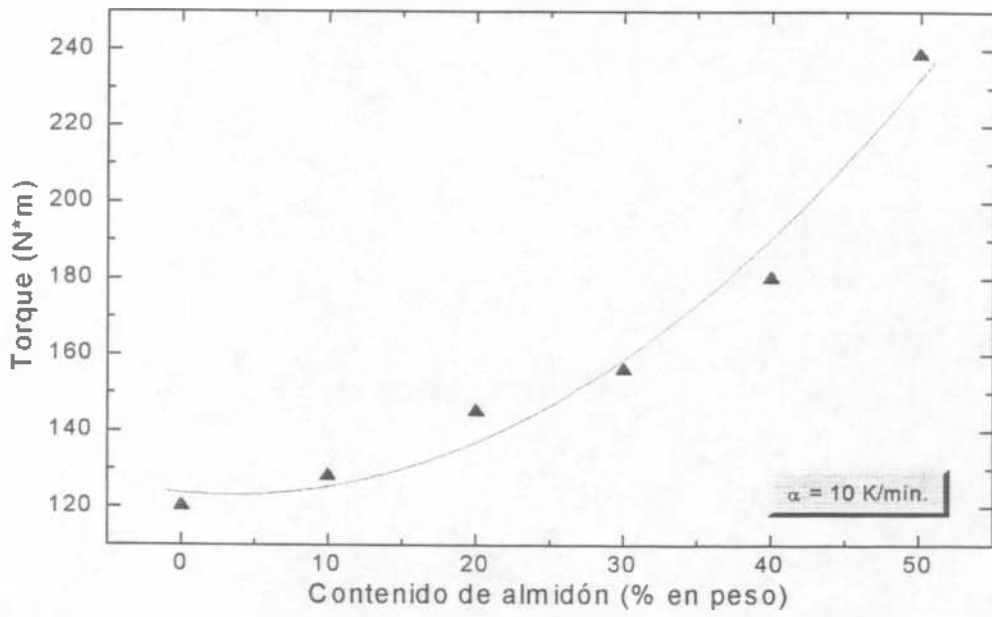


Figura II 3. Torque sobre el tornillo del extrusor para distintas concentraciones de almidón. Contenido de glicerina: 10 %. Velocidad: 5 RPM

Preparación de mezclas biodegradables

II.3.2 Mezclas en base Almidón granular y LLDPE

Las mezclas de LLDPE y almidón granular fueron preparadas en un extrusor a 5 RPM y con un perfil de temperaturas de: 120°C (alimentación), 130°C, 140°C, 130°C y 130°C en la boquilla de salida. Se prepararon mezclas con 10, 20, 30, 40 y 50 % de almidón (relativo al contenido en peso del LLDPE). A todas las mezclas se les agregó 15 % (relativo al contenido en peso de almidón) de glicerina como agente plastificante.

Antes del mezclado en el extrusor, los tres componentes se mezclaron físicamente. Para mejorar el proceso de mezclado físico de los componentes en primer lugar se mezcló la glicerina a 60 °C con el LLDPE y luego se agregó el almidón granular.

II.3.3 Mezclas en base Almidón gelatinizado y LLDPE

Proceso de Gelatinización: La gelatinización del almidón se realizó calentándolo hasta una temperatura de aproximadamente 80°C con un alto contenido de agua (~100 %). Posteriormente se procesó el almidón parcialmente gelatinizado en el extrusor a una temperatura de 100°C y 10 RPM para completar la gelatinización. El almidón gelatinizado fue secado en un horno a 70°C durante cuatro horas y peletizado.

Luego de gelatinizado, el almidón fue triturado en un molino para tenerlo nuevamente en forma de polvo.

Preparación de mezclas: Con las mismas condiciones de proceso utilizadas para preparar las mezclas con almidón granular se preparó una mezcla con 50 % de almidón gelatinizado y 15 % de glicerina. Para la preparación de la mezcla se siguió el mismo procedimiento de mezclado físico que para las mezclas con almidón granular.

II.3.4 Mezclas en base almidón granular y LLDPE-g-MAn

Reacción de injerto de MAn sobre LLDPE: El LLDPE fue modificado mediante reacciones de funcionalización en fundido. El agente funcionalizante utilizado fue anhídrido maleico (MAn). Como el MAn fue entregado en forma de briquetas, antes del mezclado fue pulverizado manualmente.

La reacción de injerto de MAn en LLDPE se realizó en un extrusor de doble tornillo a 20 RPM y con un perfil de temperaturas de: 150°C (alimentación), 170°C, 200°C, 180°C y 160°C en la boquilla de salida. Como iniciador de la reacción de injerto del MAn sobre el LLDPE se utilizó el peróxido 2,5-dimetil-2,5(-di-t-butil) peroxihexano. El tiempo de residencia de la mezcla en el extrusor es de aproximadamente 6 minutos; con este perfil de temperaturas se prevé que prácticamente todo el peróxido habrá reaccionado a la salida del extrusor (a 200 °C la vida media del peróxido es de 18 segundos). Bajo estas condiciones se procesan aproximadamente 4 kilogramos de mezcla por hora.

Para verificar que el entrecruzamiento en el LLDPE fuera despreciable, se compararon la presión en la última etapa de la extrusión y el torque en el tornillo para LLDPE puro y la mezcla reactiva. No se observaron cambios apreciables en ninguno de estos dos parámetros y sus valores se mantuvieron en 145 bar y 135 Nm respectivamente.

Antes del mezclado reactivo los tres componentes se mezclaron físicamente en las siguientes proporciones: 1 parte de DBPH, 20 partes de MAn y 2000 partes en peso de LLDPE.

Una vez realizada la extrusión reactiva, el extruido fue enfriado y peletizado. Éste porcentaje de MAn (~1 %) se eligió para evitar el entrecruzamiento del LLDPE. Porcentajes de MAn superiores al 2 % incrementan notablemente las reacciones de entrecruzamiento en el LLDPE (Liu y col. 1990).

Preparación de mezclas: La mezcla de LLDPE injertado con MAn (LLDPE-g-MAn) y almidón fue realizada en un extrusor a 5 RPM y con un perfil de temperaturas de: 120°C (alimentación), 130°C, 140°C, 130°C y 130°C en la boquilla de salida. El tiempo de residencia de la mezcla en el extrusor es de aproximadamente 15 minutos y procesa aproximadamente 1.1 kilogramos de mezcla por hora.

Antes del mezclado en el extrusor, los tres componentes se mezclaron físicamente en las siguientes proporciones en peso: 30 % de almidón, 15 % de glicerina (relativo al contenido de almidón) y 70 % LLDPE-g-MAn. Para optimar el proceso de mezclado físico de los componentes en primer lugar se mezcló la glicerina a 60 °C con el LLDPE-g-MAn y luego se agregó el almidón granular.

II.4 Bibliografía

1. George E., Sullivan T., Park E. *Polym. Eng. Sci.*, 34: 17, 1994
2. Gomez M., Aguilera J. *Journal of Food Science*, 49, 1984
3. Lai L., Kokini J. *Biotechnol.*, 7, 251-266, 1991
4. Liu L., Baker W., Russell K. *J. Appl. Polym. Sci.*, 41,2285, 1990
5. Tzoganakis , J. Vlachopoulos and A.E. Hamielec. *Polym.Eng.Sci.* 28,3, 170, 1988

Capítulo III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III. Resultados y discusión

En la primer parte de éste capítulo se estudian las propiedades mecánicas de mezclas de almidón natural sin modificar, glicerina y LLDPE. Se analizan diferentes parámetros mecánicos obtenidos por ensayo de tracción en función del contenido de almidón y las características morfológicas por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Posteriormente, se investigan por microscopía SEM las características de de la superficie de fractura de una mezcla de LLDPE y almidón gelatinizado.

Por último, se estudian mezclas preparadas con almidón granular y LLDPE injertado con anhídrido maleico (LLDPE-g-MAn). El proceso de injerto es estudiado por espectroscopia de infrarrojo (FTIR), cromatografía por permeación de geles (GPC) y análisis químico. Las mezclas de almidón/LLDPE-g-MAn fueron examinadas por microscopía (SEM) y comparadas con las mezclas de almidón/LLDPE. Se analizan además las propiedades mecánicas obtenidas mediante ensayos de tracción en una máquina de ensayos universal.

III.1 Mezclas de LLDPE y almidón granular

Las propiedades mecánicas obtenidas mediante ensayos de tracción en mezclas de LLDPE y almidón granular se muestran en las figuras III.1 y III.2, en donde se analiza la influencia de la concentración de almidón sobre la elongación y la tensión máxima que puede resistir el material. Todas las mezclas contienen como plastificante un 15 % de glicerina (% en peso relativo al contenido de almidón).

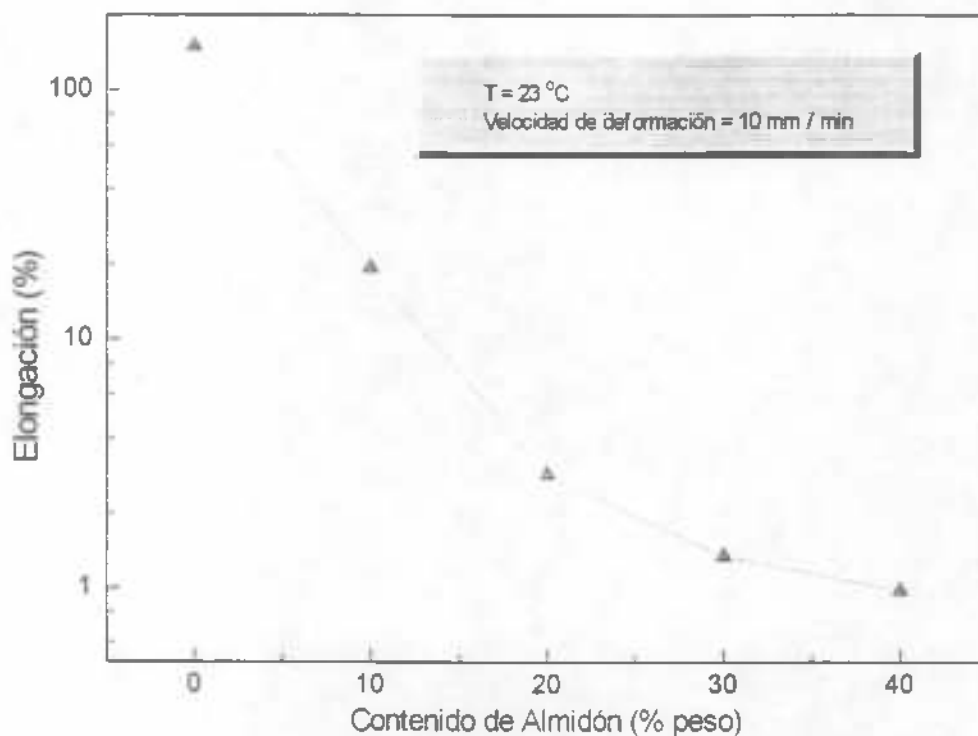


Figura III.1. Elongación a la rotura para mezclas con distintos contenidos de almidón. Velocidad de deformación: 10 mm/min.

Los resultados mostrados en estas dos figuras fueron obtenidos ensayando directamente las fibras que salen de la boquilla del extrusor. Estas fibras, de sección circular de aproximadamente 2 mm de diámetro, tienen el inconveniente de presentar inhomogeneidades en su superficie y un diámetro poco uniforme, por lo que los valores de elongación y tensión máxima que se

presentan en las figuras III.1 y III.2 están por debajo de los valores reales. Sin embargo, si bien los datos obtenidos no pueden ser utilizados como parámetros para caracterizar el material, permiten analizar el comportamiento cualitativo de las propiedades mecánicas en función del contenido de almidón.

En la figura III.1 puede verse que la elongación a la rotura cae bruscamente cuando el contenido de almidón crece. Como los gránulos de almidón tienen un módulo mucho mayor que el LLDPE (Willett, 1994) prácticamente se comportan como partículas rígidas y como no existe adhesión entre el almidón y la matriz de LLDPE, la matriz plástica confinada entre los gránulos debe soportar mayores deformaciones que las que recibe la mezcla macroscópicamente. Además, como la tensión aplicada no es transferida a las partículas de almidón, la tensión en la matriz plástica es mayor debido a la reducción en el área producida por las partículas de almidón (Willett, 1994).

En la figura III.2 se muestran los resultados para la tensión máxima que soporta el material en el ensayo de tracción. Puede observarse un lento crecimiento en la tensión máxima en función del contenido de almidón hasta que éste llega a un valor de aproximadamente 30 %. Sin embargo, cuando el contenido de almidón alcanza el 40 %, se produce una brusca caída en la tensión máxima.

En la fotografía que se muestra en la figura III.3 se muestra la superficie de fractura en un ensayo de tracción de una mezcla con 40 % de almidón; puede verse que no existe adhesión entre los gránulos de almidón y la matriz plástica y que a causa de la reducida transferencia de tensiones entre la matriz y el almidón los gránulos aparecen intactos.

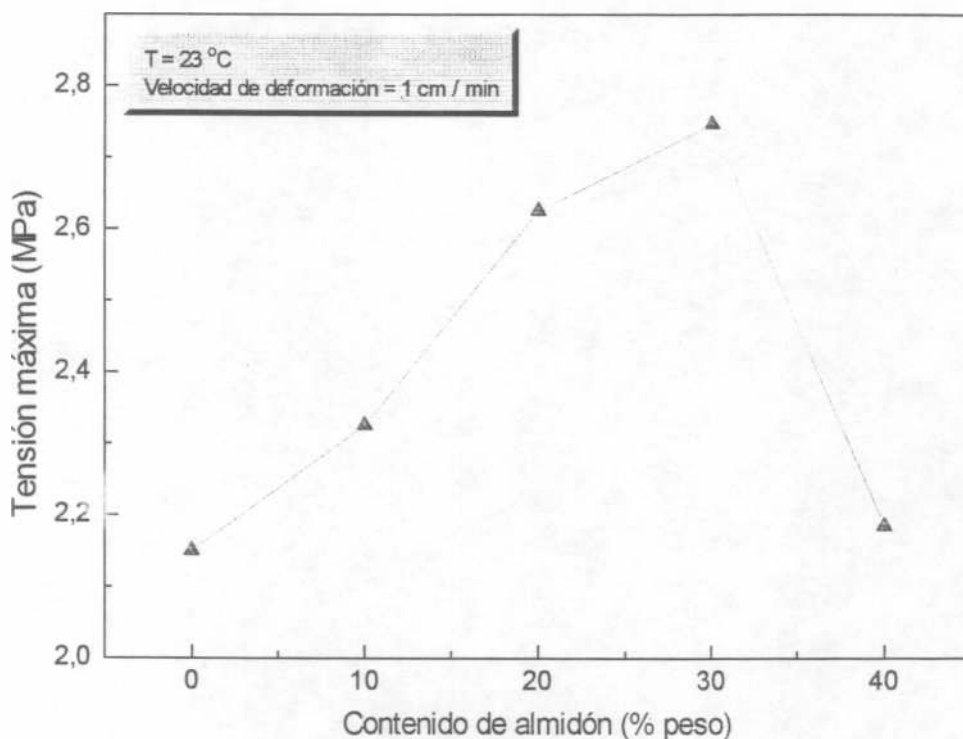


Figura III.2. Tensión máxima para mezclas con distintos contenidos de almidón.
Velocidad de deformación: 10 mm/min.

Como el almidón tiene mayor módulo que el LLDPE, es de esperar que la tensión máxima crezca cuando el contenido de almidón aumenta (Willett, 1994; He y Jiang, 1993; Hsu y Wu, 1993). A bajas concentraciones de almidón, los gránulos están bien separados unos de otros y las propiedades de la mezcla son dominadas por la matriz continua; un incremento en el contenido de almidón incrementa la tensión máxima que puede soportar el material. Cuando el contenido de almidón crece por encima de un determinado valor, los gránulos comienzan a interconectarse unos con otros y forman una red continua que alcanza a toda la mezcla. Como no existe adhesión alguna de los gránulos entre sí (Figura III.3), el material se vuelve completamente frágil cuando el contenido de almidón alcanza un valor crítico, suficiente para permitir la interconexión de los gránulos. La fracción crítica mínima de una fase para alcanzar la interconexión de los dominios es conocida como umbral de percolación (Peanasky y col. 1991; Wool. 1988). Cuando el contenido de almidón

alcanza dicho umbral, se forma una red continua de almidón que alcanza a toda la mezcla.

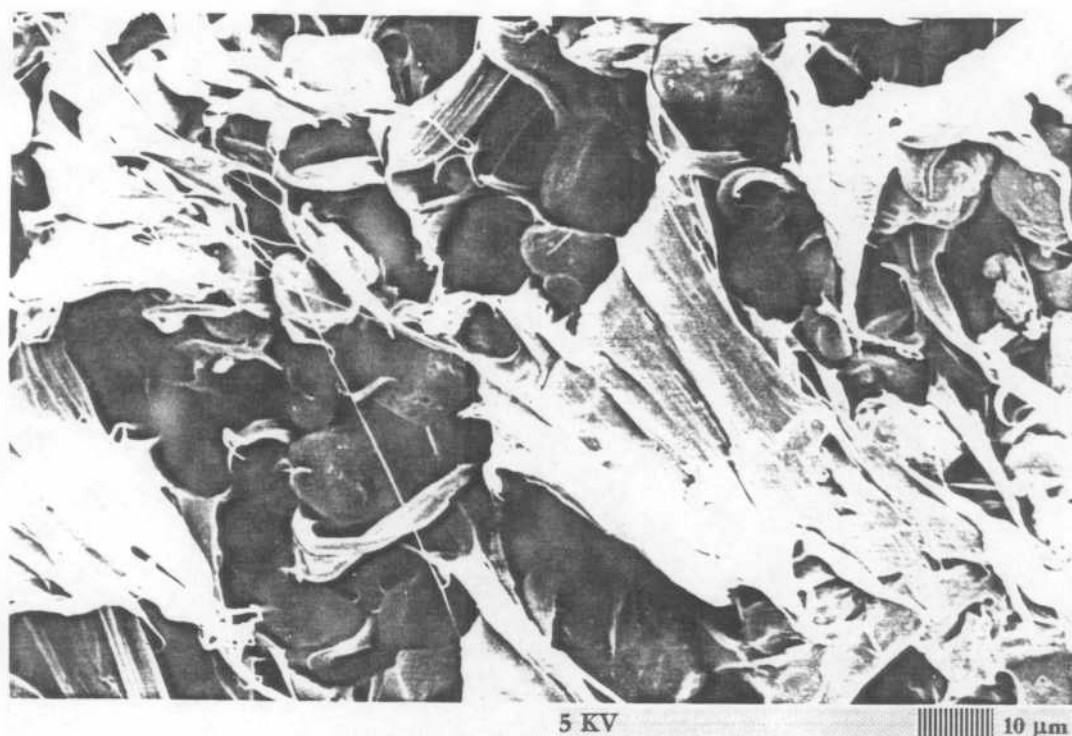


Figura III.3. Fotografía SEM de la superficie de fractura en un ensayo de tracción para una mezcla con 40 % de almidón granular.

Con el objetivo de predecir el valor crítico de composición para el cual se alcanza la interconexión entre los gránulos de almidón y relacionarlo al comportamiento de las propiedades mecánicas, se realizó una simulación por computadora de un arreglo que representa la distribución de dominios de almidón y LLDPE en la mezcla.

La simulación se realizó eligiendo un número entre 0 y 1 para cada sitio de la red. Éste número al azar fue comparado con la probabilidad de ocupación deseada (0.6 para el ejemplo de la figura III.4). Si el número al azar es mayor que la probabilidad deseada, el sitio se considera ocupado. Para que la simulación fuera representativa de la mezcla, se realizó un gran número de simulaciones para obtener un promedio de la distribución de dominios. El umbral de percolación puede evaluarse por simulación Montecarlo evaluando el segundo

momento de la distribución de tamaños de los dominios formados por contactos vía primeros vecinos (Peanasky y col. 1991; Wool. 1988). Esta simulación se realizó mediante un programa BASIC en una computadora personal PC 486/DX2.

En la figura III.4 se observa un esquema que muestra el resultado de una simulación Montecarlo bidimensional para la distribución de dominios en una mezcla de 60 % de almidón y LLDPE. En este esquema puede observarse que el contenido de almidón es suficiente como para permitir la interconexión entre la mayoría de los dominios de almidón. Como no existe adhesión de los dominios entre sí, una mezcla de este tipo debería ser completamente frágil. Los resultados mostrados en esta figura son consistentes con los resultados de las simulaciones en redes bidimensionales obtenidos por Peanasky, Long y Wool (1991).



Figura III.4. Simulación montecarlo de la distribución de dominios en una red bidimensional. Dimensión de la red: 100 x100 celdas

Actualmente se está trabajando en el programa de simulación con el objetivo de predecir el umbral teórico de percolación para redes tridimensionales

y relacionarlo con el comportamiento de las propiedades mecánicas. Según Hsu y Wu (1993) y He y Jiang (1993) las propiedades mecánicas dependen de manera crítica del valor del umbral de percolación.

Para redes tridimensionales, la composición a la cual se alcanza la interconexión entre dominios, es decir el umbral de percolación, tiene un valor teórico es 31.17 % en volumen (Peanasky y col. 1991; Wool. 1988). Como la densidad del almidón es aproximadamente 1.4 gr/cm^3 (Willett. 1994), en peso, el valor del umbral teórico es de 40 %; esto justificaría la brusca caída que presenta la tensión máxima del material cuando el contenido de almidón alcanza el 40 %.

III.2 Mezcla de LLDPE y almidón gelatinizado

III.2.1 Proceso de gelatinización

El almidón natural consiste principalmente de polímeros lineales y ramificados de unidades D-glucosa. Las cadenas de estos polisacáridos forman un continuo de arreglos amorfos y cristalinos dentro del gránulo. El carácter cristalino le da al gránulo de almidón propiedades de birefringencia y un patrón de rayos X con picos agudos bien definidos y características que dependen del tipo de almidón (Blanshard, 1987).

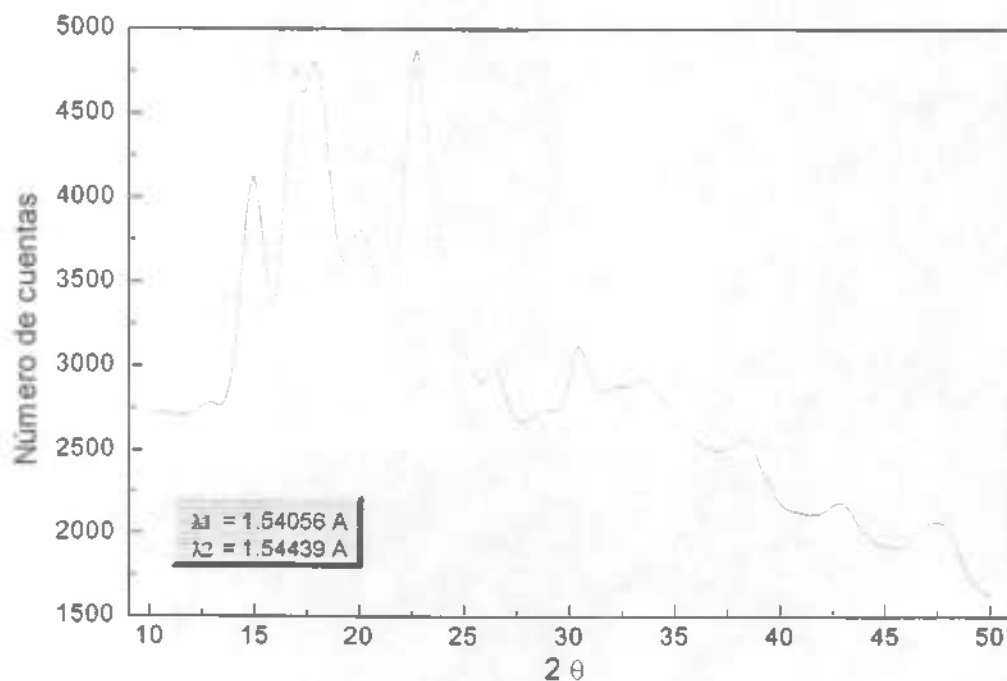


Figura III.5. Patrón de RX para almidón natural granular.

Si bien actualmente la estructura cristalina del almidón ha sido estudiada por diversos autores, todavía no está claro cuáles son los factores que influyen sobre la misma (Blanshard, 1987); sin embargo, está confirmado (Blansahrd.

1987) que cuando el almidón es completamente gelatinizado su patrón de RX se vuelve difuso (Lelievre. 1974) y dependiendo del tipo de almidón y las condiciones de proceso, presenta algunos picos amplios que denotan la existencia de distancias interatómicas características dentro de una estructura ampliamente desordenada (Blanshard. 1987).

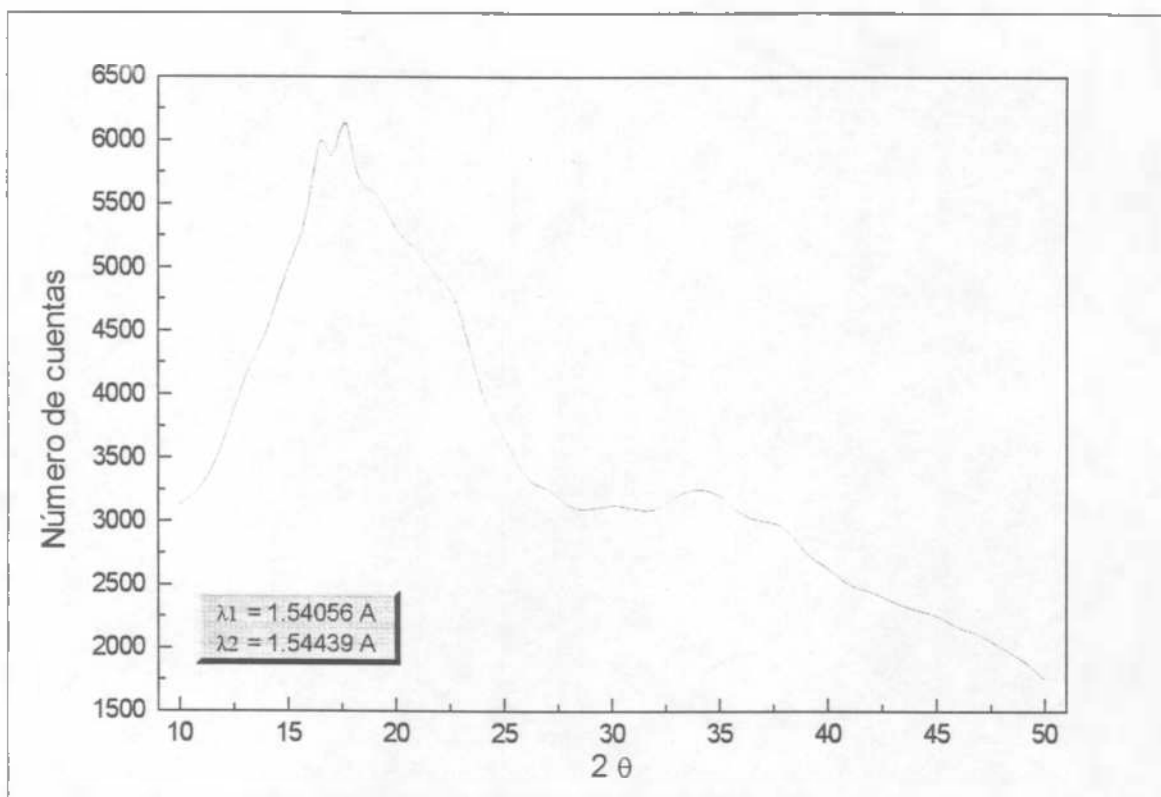


Figura III.6. Patrón de RX para almidón gelatinizado.

Para monitorear el proceso de gelatinización, en este trabajo se analizó el espectro de RX para el almidón, antes y después de la gelatinización. En la figuras III.5 y III.6 se muestran los patrones de RX para ambos almidones. Puede verse que el almidón granular tiene un patrón de RX con picos bien definidos, mientras que el almidón después de gelatinizado tiene un patrón difuso, con cuatro picos amplios a ángulos 2θ de: 16.5° , 17.7° , 22.7° y 33.9° . Éstos resultados son similares a los encontrados por Blanshard (1987) para otros tipos de almidón y con otros tratamientos.

Del análisis de la estructura del patron de RX para el almidón natural y el almidón modificado se determino que el proceso de gelatinización se había producido correctamente.

III.2.2 Mezclas con LLDPE

En la fotografía de la figura III.7 se muestra la superficie de fractura en nitrógeno líquido para una muestra de LLDPE y 50 % de almidón gelatinizado. Si se compara ésta fotografía con la superficie de la mezcla con almidón granular fracturada de la misma manera (figura III.8), puede apreciarse una notable diferencia en la morfología. Mientras que en las mezclas de almidón granular los dominios de almidón aparecen intactos, en las mezclas con almidón gelatinizado se pierde la estructura de gránulos y el almidón forma dominios de mayores dimensiones. Se puede apreciar también una mayor adhesión del almidón gelatinizado a la matriz de LLDPE.

En la fotografía de la figura III.7 puede verse además un elevado número de burbujas. Como el almidón gelatinizado se obtiene después de un tratamiento térmico en exceso de agua, es muy difícil reducir su contenido, aún cuando se lo seque al vacío durante varias horas a una alta temperatura. Durante el mezclado del LLDPE y el almidón gelatinizado el exceso de agua genera burbujas debido a la elevada temperatura de proceso (a la salida del extrusor la temperatura de la mezcla es de aproximadamente 130 °C) .

La aparición de burbujas y la formación de grandes dominios de almidón hacen que éstas mezclas sean tan frágiles que son casi imposibles de ensayar en tracción. Consecuencia de esto y del número adicional de etapas que se requieren para la obtención de muestras con almidón gelatinizado (gelatinización, secado y peletizado), se optó por otro tipo de procedimiento para mejorar las propiedades mecánicas de las mezclas biodegradables.

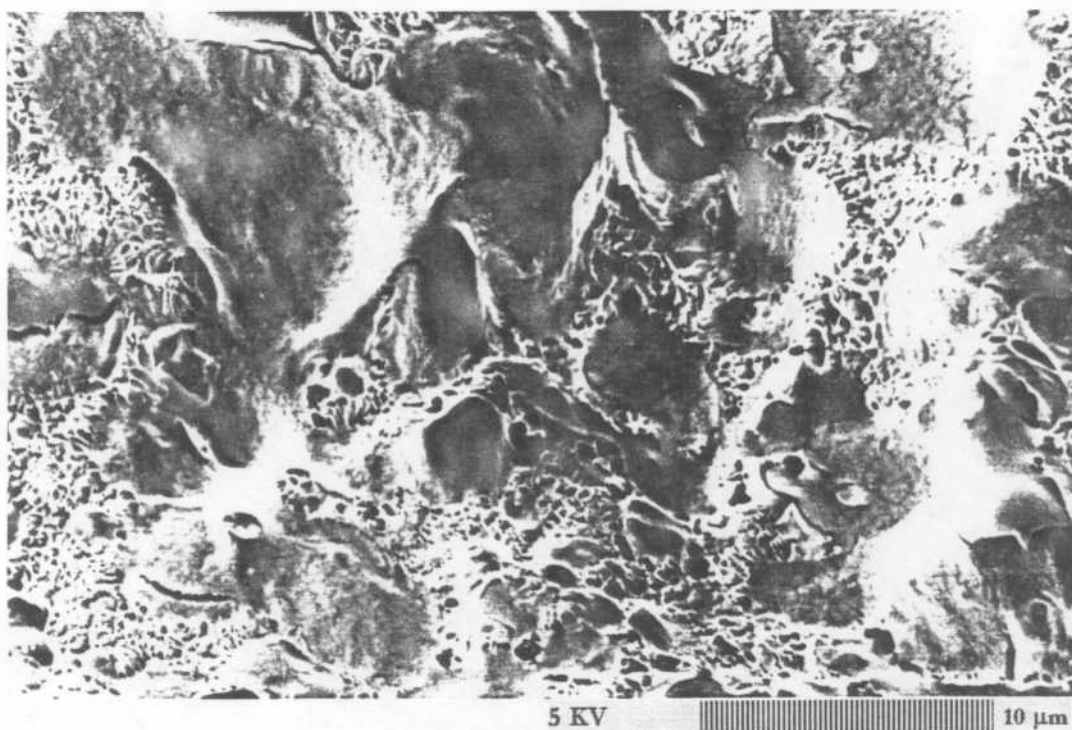


Figura III.7. Fotografía SEM de la superficie de fractura en nitrógeno líquido para una mezcla de LLDPE y almidón gelatinizado.

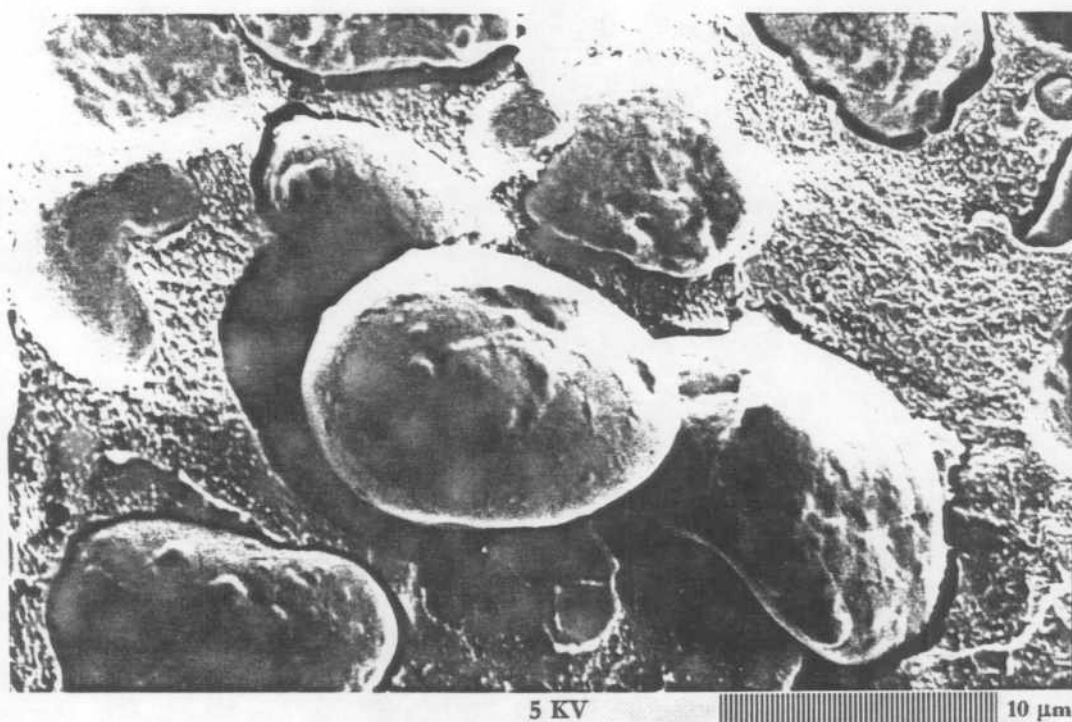


Figura III.8. Fotografía SEM de la superficie de fractura en nitrógeno líquido para una mezcla de LLDPE y almidón granular.

III.3 Mezclas de almidón y LLDPE funcionalizado

En este punto se estudian las propiedades de las mezclas obtenidas por extrusión de almidón granular sin modificar y polietileno funcionalizado con anhídrido maleico (LLDPE-gMAn). En primer lugar se analiza el proceso de injerto y posteriormente las propiedades mecánicas y morfológicas de la mezcla.

III.3.1 Caracterización del LDPE injertado

El proceso de funcionalización de MAn sobre LLDPE se realizó en un extrusor de doble tornillo según se describe en el punto 3.4 del segundo capítulo y se analizó por FTIR, GPC y análisis químico.

Para estudiar la eficiencia del proceso de funcionalización es necesario eliminar del producto de reacción todo el MAn que no se injerta al LLDPE. El MAn que no se injerta al LLDPE puede encontrarse dentro de la matriz plástica en forma de monómero o como un homopolímero altamente ramificado (Liu y col. 1990). El MAn que no reaccionó con el LLDPE puede ser eliminado lavando varias veces con metanol el producto, previamente disuelto en xileno y precipitado en metanol.

Para eliminar el MAn no injertado, una porción de 2 gramos del producto de reacción fue disuelta en 400 ml. de xileno a 120°C durante 5 minutos y precipitada en metanol. El producto fue filtrado, lavado varias veces con metanol y posteriormente secado al vacío a 60°C durante cuatro horas. La muestra lavada se analizó por FTIR, GPC y análisis químico.

Las figuras III.9 y III.10 muestran los espectros de FTIR del PE puro y del PE-g-MAn. El espectro del PE-g-MAn muestra un pico a 1791 cm^{-1} y otro a 1587 cm^{-1} que no aparecen en el espectro del LDPE; estos picos son característicos de los anillos de MAn.

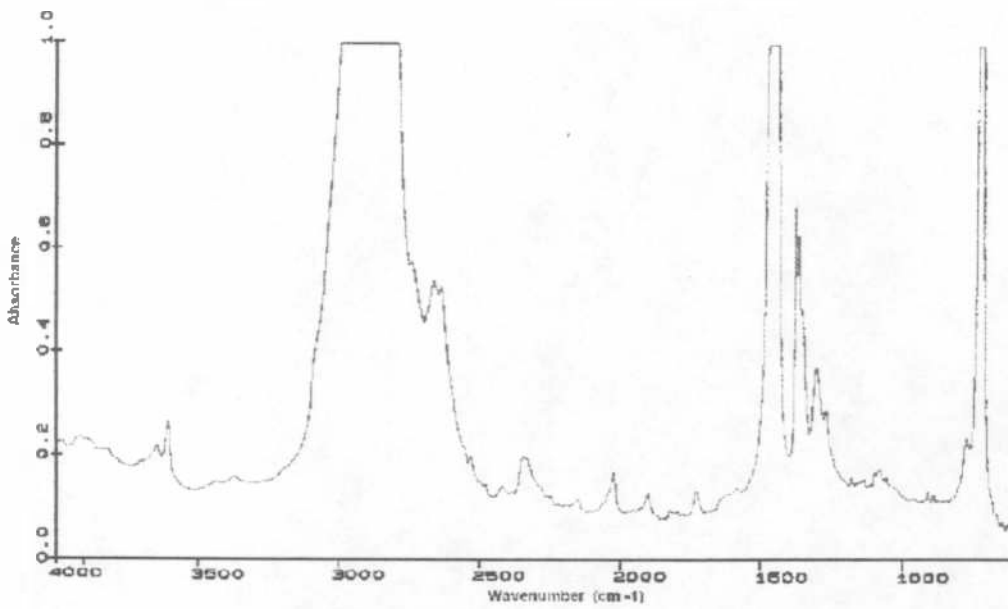


Figura III.9. Espectro FTIR para LLDPE

Como la muestra de LLDPE-g-MAn fue cuidadosamente lavada, es poco probable que la aparición de estos picos se deba a la presencia de monómero de MAn. Podemos concluir entonces que la absorbancia de la mezcla de LDPE y MAn se debe al injerto del MAn sobre el LDPE.

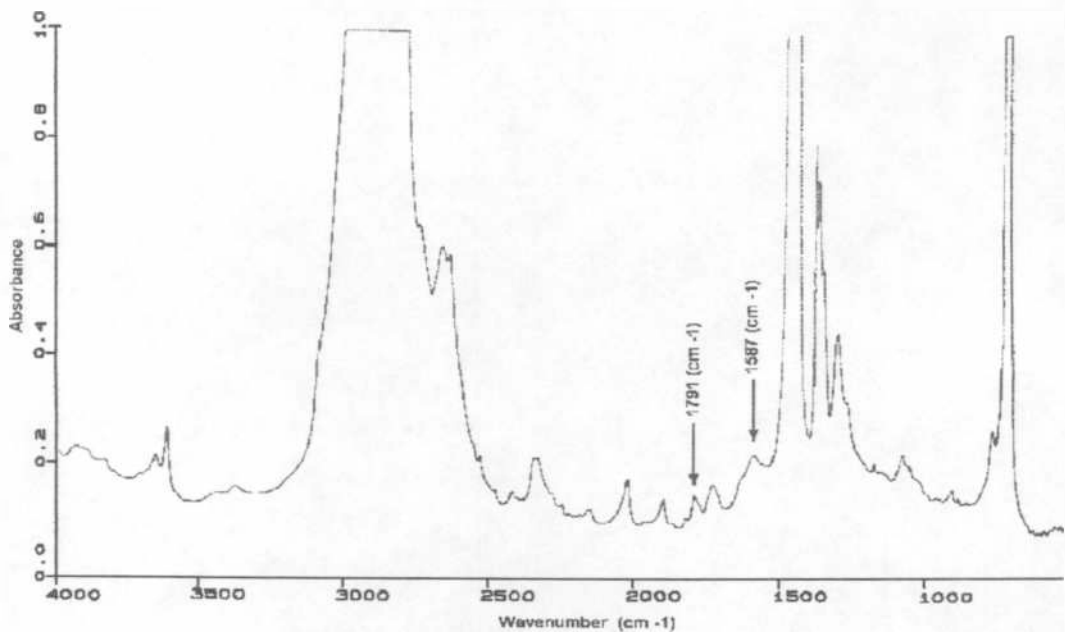


Figura III.10. Espectro FTIR para LLDPE funcionalizado con MAn

Análisis químico

Para verificar la efectividad del procedimiento de injerto, se realizó un análisis químico por titulación directa para determinar el contenido de MAn funcionalizado al LLDPE.

Deseo agradecer muy especialmente al Ing. Rodolfo Dionisi por su desinteresada colaboración para poner a punto la técnica de análisis químico y por la realización de la titulación de las muestras.

Preparación de reactivos

Xileno saturado en agua: La saturación del xileno en agua se realizó en ampollas de decantación mezclando xileno y agua en una relación de 40/60 en volumen. La mezcla fue agitada a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas y posteriormente se la dejó en reposo durante 16 horas. Se decantó la fase acuosa inferior y se almacenó la fase orgánica en un recipiente limpio y seco. Se verificó antes de decantar que se hubiere producido la separación de fases por completo simplemente observando que las fases no presenten un aspecto opalescente.

Solución etanólica de KOH 0.05N: La preparación de la solución etanólica se realizó disolviendo 2.8050 gramos de KOH en agua bidestilada. La disolución se deposita en un matrax aforado de 1000 ml. y se enrasa con metanol. Ésta solución se estandariza frente a biftalato de potasio disolviendo 0.300 gramos de reactivo en 25 ml. de agua bidestilada. Se agregan 3 o 4 gotas de solución etanólica de fenoftaleína al 1 % como indicador y se titula con KOH.

Solución de HCl isopropílico: Para preparar ésta solución se pipetea 4 ml. de HCl y se transfieren a un matrax aforado de 1000 ml. Se enrasa con alcohol isopropílico. Ésta solución se estandariza frente a la solución de KOH usando fenoftaleína etanólica al 1 % como indicador. Se transfieren 20 ml de la solución de HCl a erlenmeyers de 250 ml y se titula con el KOH.

Titulación

El método para la determinación del contenido de anhídrido maleico en el LLDPE injertado, consiste en el cálculo del número ácido (miligramos de KOH para neutralizar un gramo de sustancia)(Gaylord y Metha. 1988; Gaylord y col. 1992). El número ácido se puede obtener calentando una determinada cantidad de polímero en xileno saturado en agua. La solución es titulada en caliente con KOH etanólico en presencia de azul de timol al 1 % en dimetilformamida como indicador (3-4 gotas). Se titula hasta que se alcanza un color azul intenso. Luego se adiciona un exeso de KOH de 1 ml. Inmediatamente, se titula con una solución de HCl isopropanólico hasta alcanzar un color amarillo.

El número ácido puede transformarse a contenido de MAn mediante la siguiente expresión:

$$MA_n (\%) = \frac{\text{numero ácido (mg. KOH / gr)} \times 98}{2 \times 561}$$

Para la determinación del contenido de anhídrido maleico injertado, se realizaron 8 titulaciones de la muestra de LLDPE-g-MAn lavada con metanol y se determinó el valor promedio. Se utilizaron las mezclas lavadas para que la composición determinada sólo tenga en cuenta el MAn que se halla injertado al LLDPE. Además, para tener una referencia sobre la eficacia del método de titulación y determinar cuán uniforme había sido la distribución del anhídrido maleico durante la extrusión, se realizaron 8 titulaciones de distintos sectores de la mezcla tal como ésta salió del extrusor.

Como resultado del promedio de las 8 titulaciones en las muestras de LLDPE-g-MAn lavadas con metanol, se encontró que un 0.87 % de MAn se hallaba injertado a las cadenas de LLDPE. Según fue detallado anteriormente, el contenido de MAn en el LLDPE antes del mezclado reactivo en el extrusor fue de 1 % en peso. Puede verse entonces que el 87 % del MAn introducido antes de la extrusión reactiva se injerta a las cadenas de LLDPE, por lo que el procedimiento de funcionalización puede considerarse ampliamente satisfactorio.

La titulación del producto tal como sale del extrusor dio como resultado un valor de 0.99 % de MAn, con una dispersión de 0.02 %. Este valor es

aproximadamente igual al contenido de MAn introducido antes de la extrusión, lo cual es razonable porque en este caso la titulación evalúa el contenido de MAn que se injertó más el que no lo hizo. Por otra parte, la baja dispersión en los resultados de la titulación indican que la distribución de MAn es aceptablemente homogénea.

GPC

Para analizar los efectos que el proceso de extrusión reactiva tiene sobre la estructura molecular del LLDPE se determinaron las distribuciones de pesos moleculares por cromatografía por permeación de geles (GPC). En la figura III.8 se muestra la distribución de pesos moleculares para ambos polímeros. En el LLDPE se obtuvieron los siguientes datos: $M_n = 17.000$, $M_w = 45.000$ y $M_z = 140.000$ mientras que en el LLDPE-g-MAn se encontró: $M_n = 14.000$, $M_w = 35.000$ y $M_z = 90.000$.

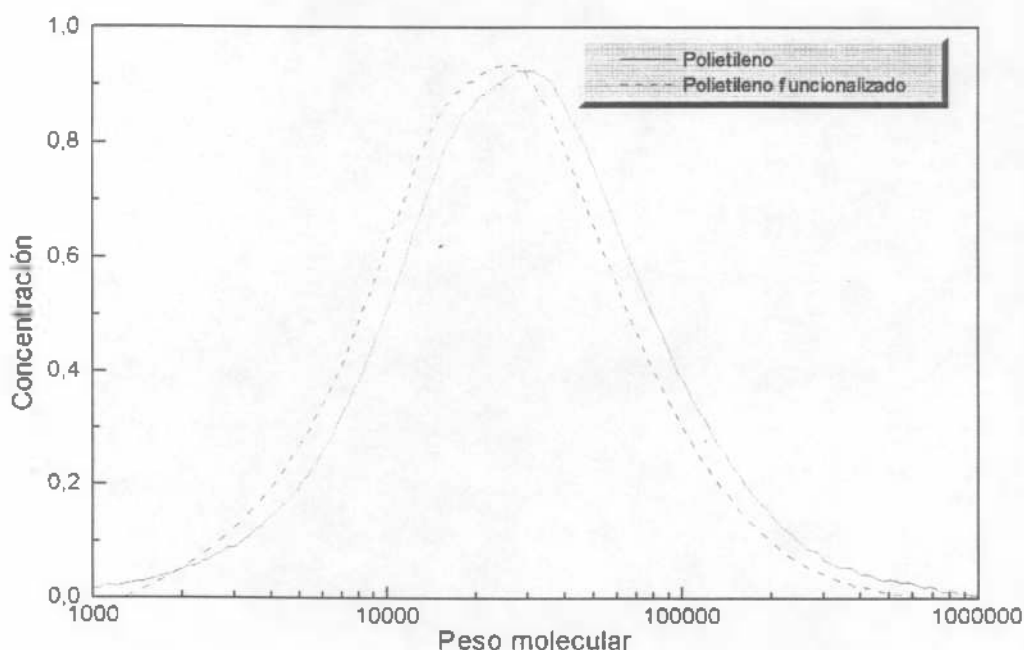


Figura III.11. Distribución de pesos moleculares obtenida por GPC para LLDPE y LLDPE-g-MAn

En la figura III.8 puede observarse que la curva del LLDPE-gMAN tiene el mismo aspecto que la del LLDPE pero desplazada hacia menores pesos moleculares. Para este desplazamiento, podrían darse dos causas que lo justifiquen: escisión o variación del volumen hidrodinámico por la inserción de grupos polares en la cadena de LLDPE.

Estos resultados son consistentes con los de Liu, Baker y Russell (1990), que indican que contenidos de MAN inferiores al 2 % no producen entrecruzamiento.

Para corroborar si el desplazamiento de la curva de GPC hacia menores pesos moleculares en el LLDPE-g-MAN es debida a escisión o a una disminución en el volumen hidrodinámico por la atracción entre los grupos polares injertados en la cadena de LLDPE sería necesario determinar el peso molecular absoluto por mediciones por dispersión de luz.

III.3.2 Caracterización de mezclas de almidón y LDPE-g-MA

Morfología de las mezclas

En las figura III.12 y III.13 se muestran las superficies de fractura de las mezclas de almidón/LDPE y almidón/LDPE-g-MAN en nitrógeno líquido. Las mezclas fueron preparadas en un extrusor de doble tornillo según se detalla en el punto 3.2 del segundo capítulo. Ambas muestras contienen 30 % de almidón y 15 % de glicerina (relativo al contenido en peso de almidón). En la figura III.12 se puede observar que no existe cohesión entre la matriz de LDPE y el almidón debido a la incompatibilidad entre ambos polímeros. En la figura III.13 se puede apreciar un notable incremento en la interacción entre almidón y la matriz de polietileno funcionalizado; en ésta fotografía se observa además que aparecen gránulos de almidón fracturados. Actualmente se está trabajando en la preparación de probetas para realizar los ensayos de impacto a baja temperatura;

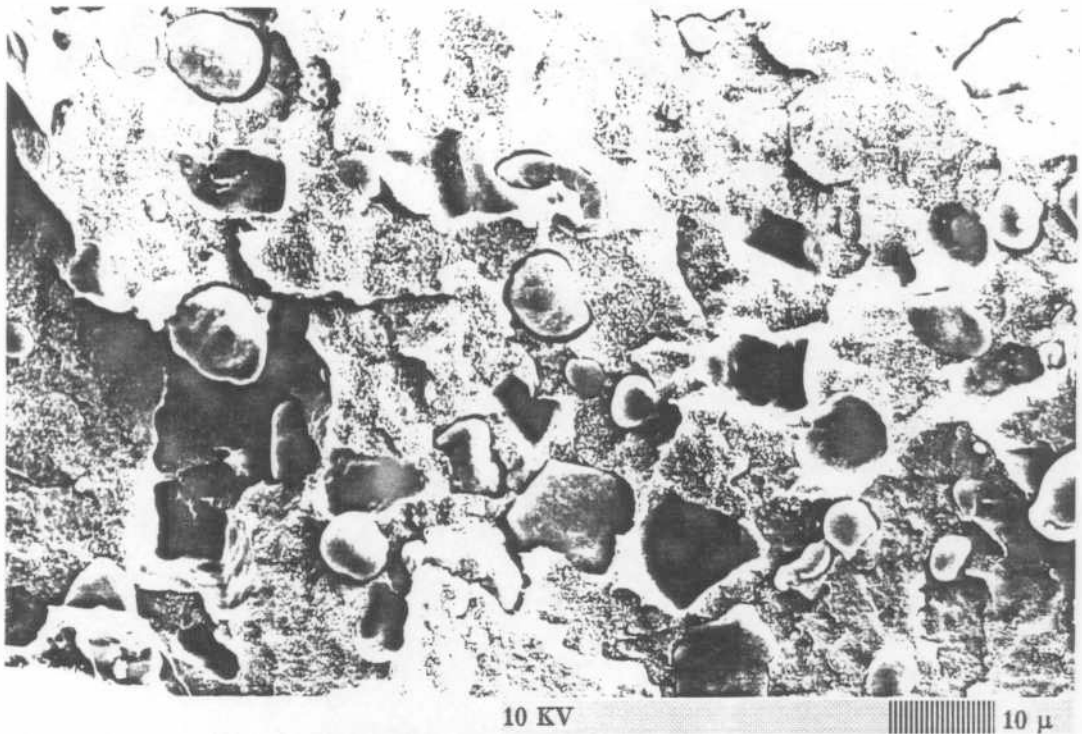


Figura III.12. Fotografía SEM de la superficie de fractura en nitrógeno líquido para una mezcla de LLDPE y almidón granular.

en base a lo observado en ésta fotografía se puede prever un incremento en la energía de impacto. Como en estas mezclas se incremento la adhesión entre ambas fases, a baja temperatura, la transferencia de tensiones es suficiente para fracturar los gránulos.

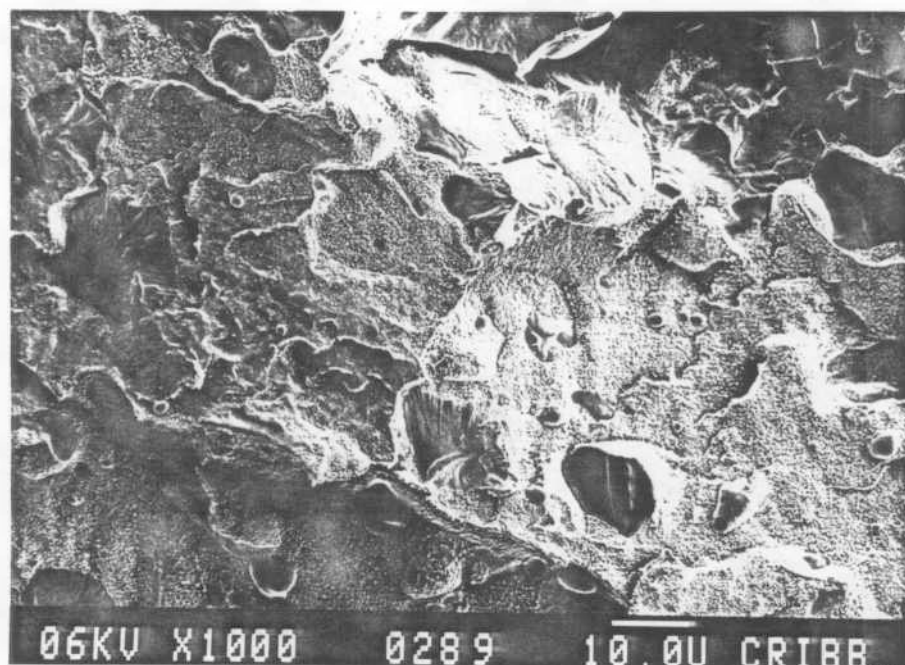


Figura III.13. Fotografía SEM de la superficie de fractura en nitrógeno líquido para una mezcla de LLDPE-g-MAn y almidón granular.

En la figura III.14 se muestra la fotografía de la superficie de fractura en nitrógeno líquido de la mezcla de almidón/LLDPE en la que se puede observar la morfología de un gránulo de almidón; se puede ver que la superficie del gránulo está prácticamente intacta. En la figura III.15 se muestra la superficie de fractura en nitrógeno líquido de la mezcla almidón/LLDPE-g-MAn; se puede apreciar que el gránulo está ligado a la matriz de LDPE-g-MAn debido a la interacción molecular entre los componentes de la mezcla.

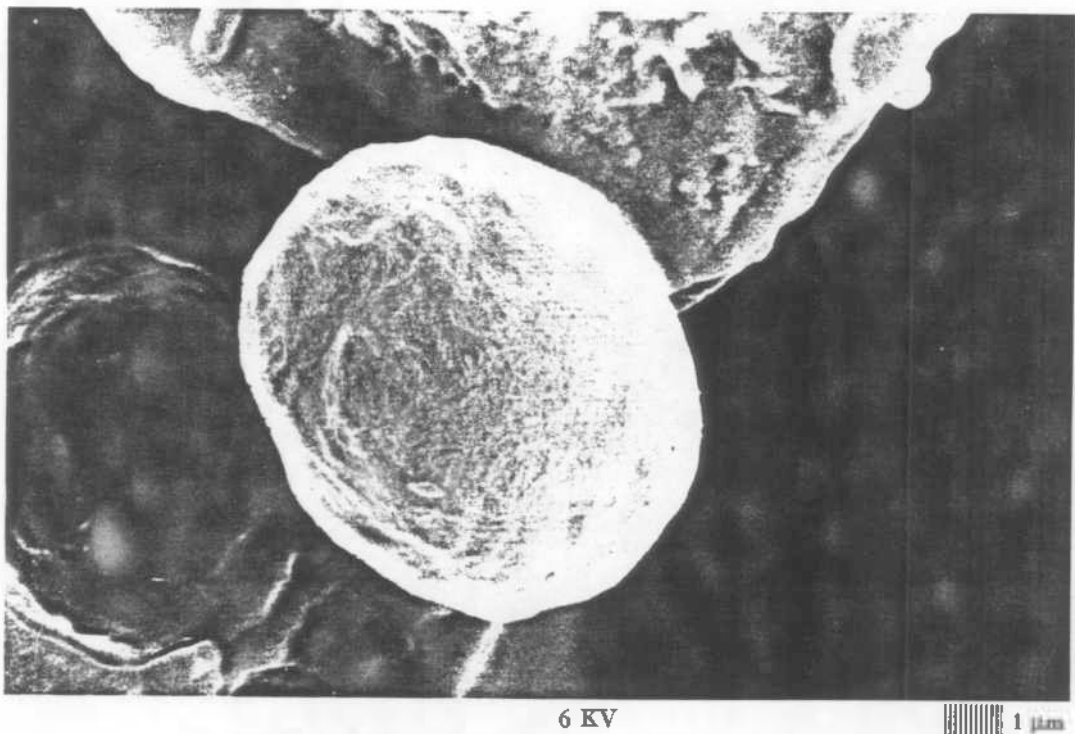


Figura III.14. Fotografía SEM de la superficie de fractura en nitrógeno líquido para una mezcla de LLDPE y almidón granular.

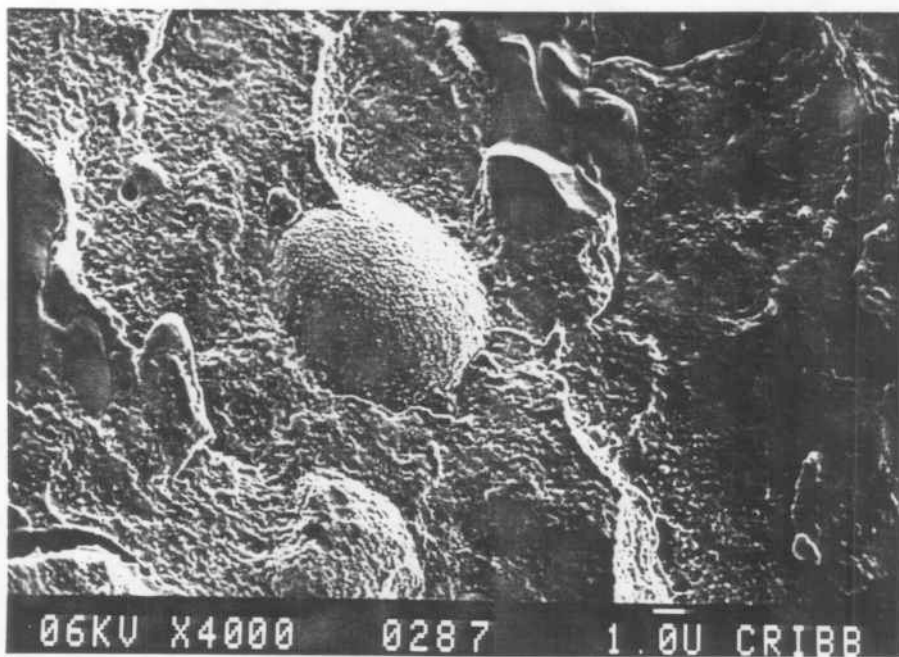


Figura III.15. Fotografía SEM de la superficie de fractura en nitrógeno líquido para una mezcla de LLDPE-gMAN y almidón granular.

En la figura III.16 y III.17 se muestran fotografías de la superficie de mezclas de almidón/LLDPE y almidón/LLDPE-g-MAN fracturadas en nitrógeno líquido y atacadas con ácido sulfúrico. En estas fotografías puede observarse la presencia de huecos en los lugares donde inicialmente había almidón y éste fue consumido por hidrólisis ácida. De estas imágenes puede concluirse que tanto en las mezclas de almidón/LLDPE como en las de almidón/LLDPE-g-MAN el almidón mantiene su naturaleza granular. Esto indicaría que la interacción entre el LLDPE-g-MAN y el almidón es sólo a nivel superficial.

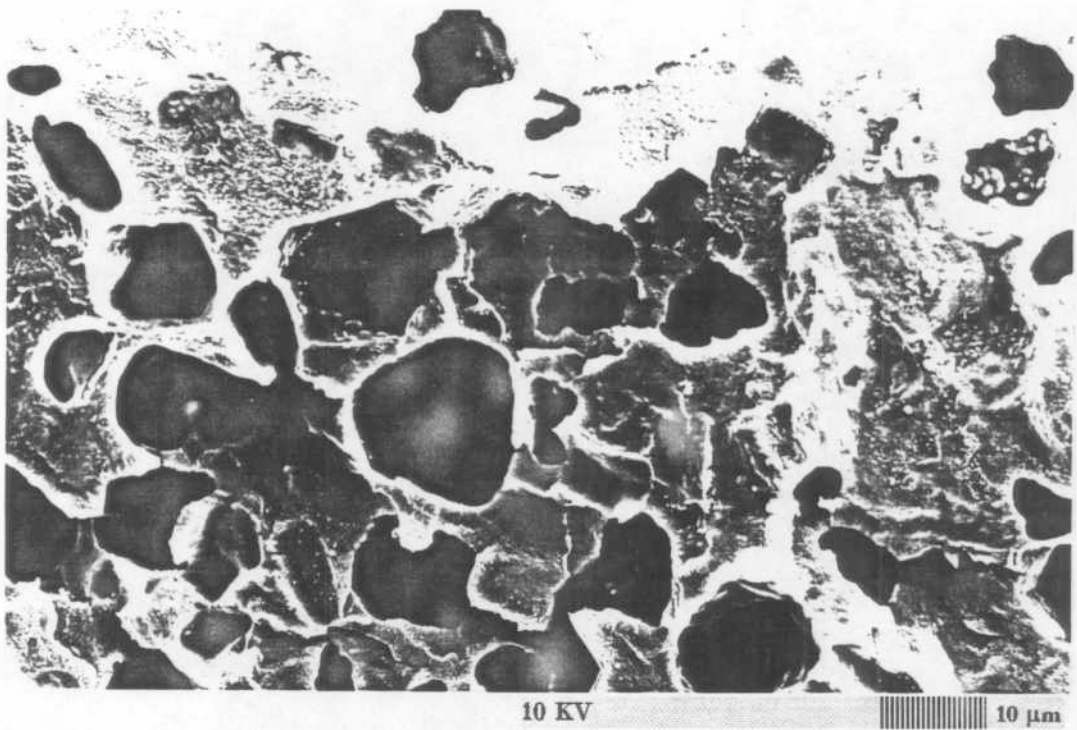


Figura III.16. Fotografía SEM de la superficie de una mezcla de LLDPE y almidón granular fracturada en nitrógeno líquido y tratada con ácido sulfúrico.

Si se compara la morfología de los huecos formados por la hidrólisis ácida en ambas muestras, se puede ver que en la fotografía III.17 los huecos tienen forma elipsoidal, mientras que en la fotografía III.16 tienen una estructura más simétrica, de forma esferoidal. Además, en la fotografía III.17 aparece un

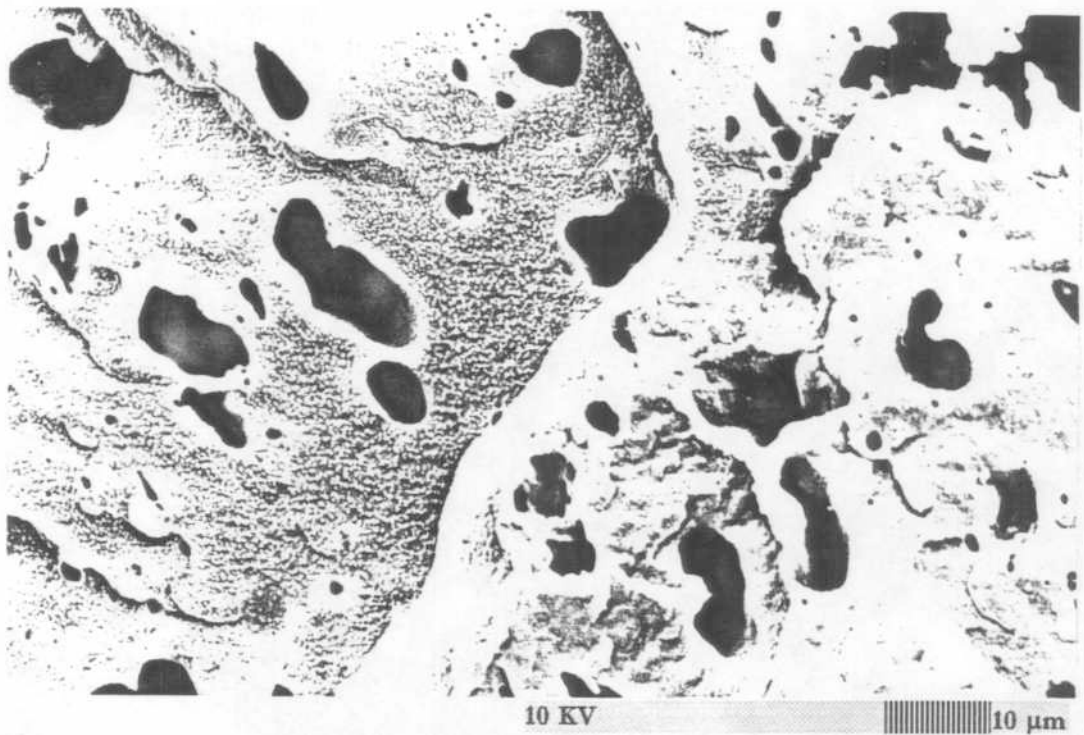


Figura III.17. Fotografía SEM de la superficie de una mezcla de LLDPE-g-MAn y almidón granular fracturada en nitrógeno líquido y tratada con ácido sulfúrico.

número mayor de huecos de dimensiones reducidas ($\sim 1 \mu\text{m}$) que en la fotografía de la mezcla de almidón sin funcionalizar. Esto estaría indicando que durante el proceso de extrusión, en las mezclas de LLDPE-g-MAn existe una mayor transferencia de tensiones desde la matriz plástica hacia los gránulos de almidón y una reducción en el tamaño de los gránulos, consecuencia de la interacción entre los grupos polares injertados al LLDPE y el almidón.

En la figuras III.18 y III.19 se muestran las superficies de fractura de ambas mezclas en un ensayo de tracción. Si se comparan las fotografías SEM para ambas mezclas, pueden observarse claramente las diferencias entre ellas. Mientras que en la figura III.18 los gránulos aparecen intactos y sin adhesión alguna con el LLDPE, en la figura III.19 aparecen filamentos desde una fase a otra debido al notable incremento en la adhesión. Al funcionalizar el LLDPE con anhídrido maleico, se reduce la naturaleza hidrofóbica del mismo (Vaiya y Bhattacharya. 1994) y se incrementa la interacción con el almidón. Del análisis

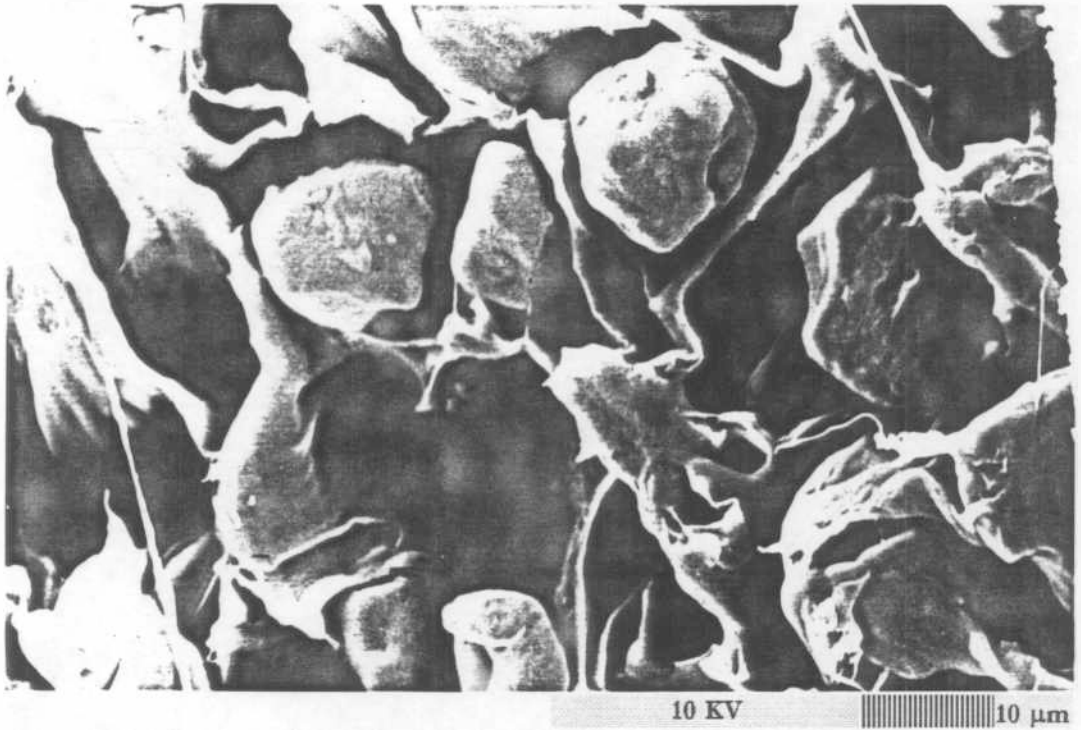


Figura III.18. Fotografía SEM de la superficie de fractura obtenida en un ensayo de tracción para una mezcla de LLDPE y almidón granular.

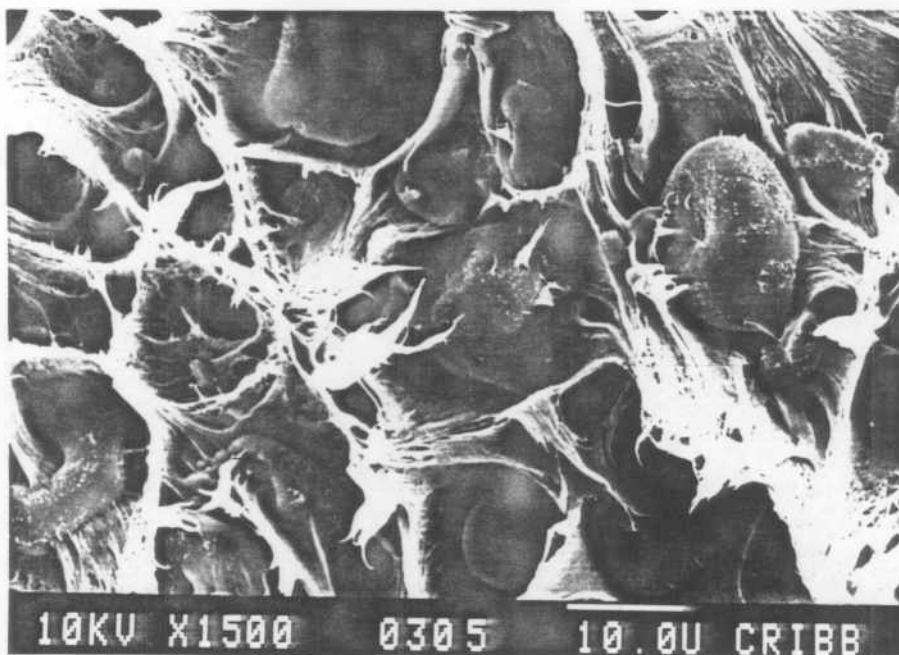


Figura III.19. Fotografía SEM de la superficie de fractura obtenida en un ensayo de tracción para una mezcla de LLDPE-g-MAN y almidón granular.

de las fotografías anteriores se puede prever un notorio incremento en las propiedades mecánicas de la mezcla.

Si se compara la morfología de la fase plástica en ambas fotografías, se ve que la mezcla con LLDPE funcionalizado presenta una estructura mucho más filamentosa que la mezcla con LLDPE. Este cambio en la morfología de la superficie de fractura de la fase plástica podría deberse a la presencia de almidón dentro de dicha fase o a la modificación de la superficie de fractura del LLDPE-g-MAn respecto a la del LLDPE. Para confirmar cual de estos posibles motivos produce la modificación de la superficie de fractura de la fase plástica sería necesario comparar la morfología que presentan las superficies de LLDPE y LLDPE-gMAn puros.

En las figuras III.20 y III.21 se muestran fotografías SEM de la superficie de fractura por tracción para la mezcla de almidón/LLDPE-g-MAn para distintas magnificaciones. En estas fotografías puede verse más claramente la adhesión entre ambas fases.

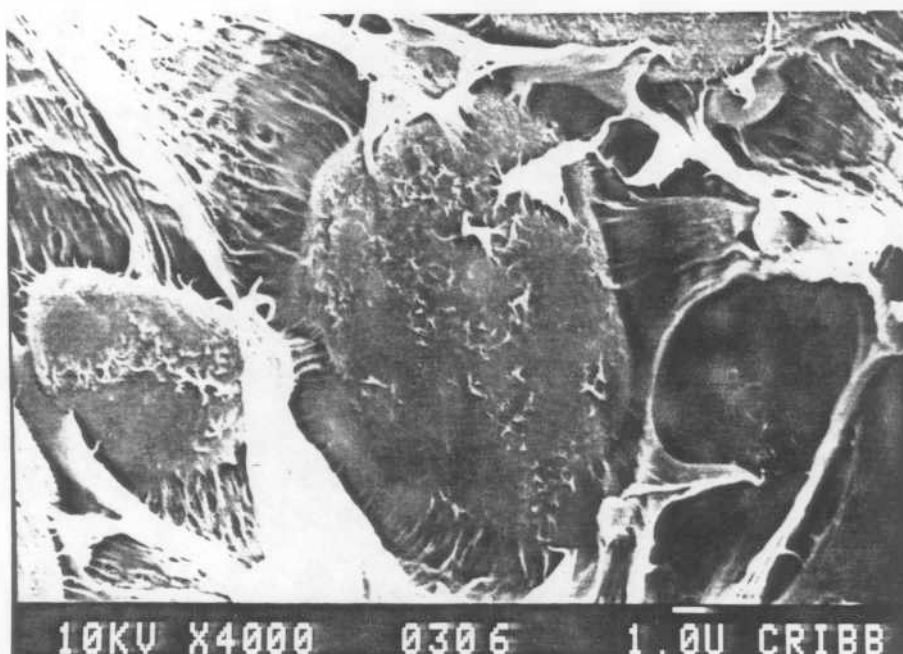


Figura III.20. Fotografía SEM de la superficie de fractura obtenida en un ensayo de tracción para una mezcla de LLDPE-g-MAn y almidón granular.

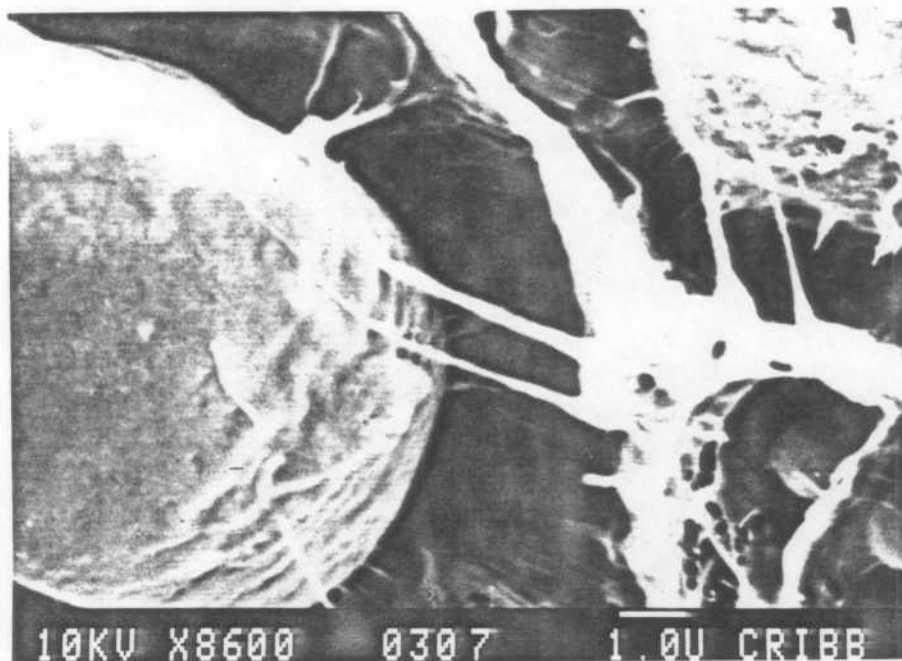


Figura III.21. Fotografía SEM de la superficie de fractura obtenida en un ensayo de tracción para una mezcla de LLDPE-g-MAN y almidón granular.

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las mezclas almidón/LLDPE-g-MAN fueron determinadas con una máquina de ensayos universal Instron según se detalla en el punto 2 del segundo capítulo y comparadas con las de las mezclas almidón/LLDPE.

Para la determinación de las propiedades mecánicas de estas mezclas, se utilizaron probetas de sección circular obtenidas por moldeo y posterior torneado; de esta manera se eliminaron los problemas de inhomogeneidades y variación de diámetro que presentaban las probetas utilizadas para los ensayos de tracción en la primer parte de este capítulo. Si bien los ensayos no fueron realizados bajo norma, los parámetros obtenidos son más representativos de las propiedades reales de las mezclas que los mostrados en el punto III.1.

En las mezclas de almidón/LLDPE se encontró una elongación a la rotura de 6 % y una tensión máxima de 10.9 MPa, mientras que en las mezclas

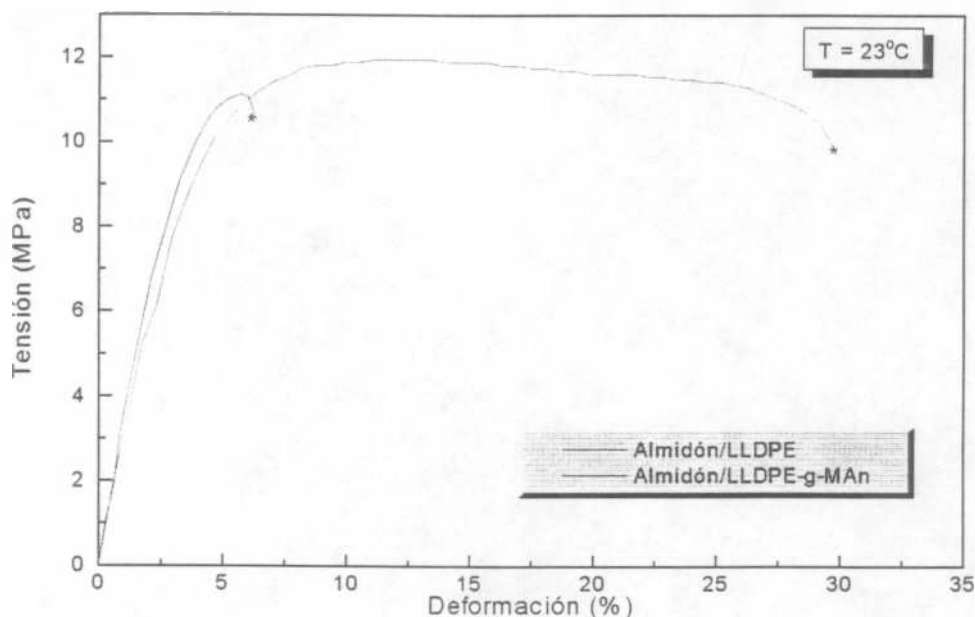


Figura III.22. Curvas tensión/deformación obtenidas por ensayos de tracción para mezclas de almidón/LLDPE y almidón/LLDPE-g-MAn. Velocidad de deformación: 10 mm/min.

de almidón/LLDPE-g-MAn se encontró 28 % y 12.2 MPa. El valor del módulo elástico para ambas mezclas prácticamente no varió; se encontró un valor de 241 MPa para la mezcla con LLDPE y de 243 MPa para la mezcla de LLDPE-g-MAn. Si se compara las energía de deformación para ambas mezclas se encuentra un valor de 317 MJ/m³ para la mezcla con polietileno funcionalizado y solamente 49 MJ/m³ para la mezcla con polietileno sin modificar. En la figura III.22 se muestran los resultados del ensayo de tracción para dos muestras representativas del comportamiento de las mezclas de almidón/LLDPE y almidón/LLDPE-g-MAn.

Éste drástico incremento en las propiedades mecánicas se debe al aumento en la adhesión entre los dominios de almidón y LLDPE-g-MAn. Como la interacción molecular entre el almidón y la matriz plástica crece, aumenta la compatibilidad entre ambas fases y existe una mayor transferencia de las tensiones aplicadas al almidón. Estas características conducen a un material con propiedades ampliamente superiores a las que presentan las mezclas de almidón/LLDPE.

III.4 Bibliografía

1. Blanshard J., *Starch Properties and Potential. Critical Reports on Applied Chemistry*, 13, 16-53. Ed. por T. Galliard. John Wiley and Sons, 1987
2. Gaylord N., Metha R., Mohan D., Kumar V. *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 1941-1949, 1992
3. Gaylord N., Metha R.. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 26, 1189-1198, 1988
4. He D., Jiang B. *Journal of Applied Polymer Science*, 49, 617-621, 1993
5. Hsu W., Wu S. *Polymer Engineering and Science*. 33, 5, 293-302, 1993
6. Lelievre J. *Journal of Applied Polymer Science*, 18, 293, 1973
7. Liu L., Baker W., Russell K. *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 2285, 1990
8. N. G. Gaylord, R. Mehta, D. R. Mohan, V. Kumar. *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 1941, 1992
9. Peanasky J., Long J., Wool R. *J. Poly. Sci. Poly. Phys.*, 29, 565, 1991
10. Vaidya U., Bhattacharya M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 617-628, 1994.
11. Willett J. L. *Journal of Applied Polymer Science*, 54, 1685, 1994
12. Wool R. *Second National Corn Utilization Conference*, Columbus, OH, November 17-18. 1988

Capítulo IV

**CARACTERIZACIÓN POR ANÁLISIS
TERMOGRAVIMÉTRICO**

IV. Caracterización por análisis termogravimétrico

IV.1 Introducción

En el estudio de las propiedades de polímeros biodegradables obtenidos por mezcla de almidón y algún polímero sintético, es importante contar con una técnica de caracterización que permita determinar la composición de la mezcla. Para la caracterización de mezclas biodegradables se utilizan métodos químicos (Gould y col. 1988), espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y análisis termogravimétrico (Nakatsuka y Andrady. 1992).

Ésta última técnica, en particular, tiene el inconveniente de introducir importantes errores cuando los componentes de la mezcla presentan superposición en sus rangos de temperatura de degradación térmica. Sin embargo, en aquellas muestras que no presentan tal superposición, la técnica es confiable en un amplio rango de composiciones; por ejemplo, las mezclas biodegradables de almidón y PE pueden caracterizarse con ésta técnica con

errores en la determinación de la composición del orden del 7 % (Nakatsuka y Andrady, 1992).

Durante la primera etapa del desarrollo de las tareas de investigación de esta tesis se estudiaron las propiedades térmicas de una mezcla biodegradable de almidón y un copolímero de etileno-(alcohol vinílico), desarrollada en los laboratorios del Massachusetts Institute of Technology. El análisis de las propiedades térmicas de estas muestras sirvió para familiarizarse con la técnica de análisis termogravimétrico y para tener un conocimiento más acabado del comportamiento térmico de mezclas biodegradables. Éstos estudios fueron realizados antes de que se comience con la preparación de muestras propias y los conocimientos adquiridos fueron posteriormente aplicados a las mezclas de almidón y LLDPE desarrolladas en nuestro laboratorio.

En éste capítulo, se estudia el análisis termogravimétrico como técnica de caracterización para mezclas cuyos componentes tienen superposición en sus rangos de temperatura de degradación térmica. Las mezclas biodegradables estudiadas están compuestas por almidón y copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH).

Como los componentes de éste tipo de mezclas presentan superposición en los rangos de temperatura de degradación, la técnica de análisis termogravimétrico no puede utilizarse directamente para obtener la composición de la mezcla.

En este trabajo se presenta un modelo para la degradación térmica que permite caracterizar mezclas de almidón y EVOH con un error inferior al 3%, aun cuando existe entre estos dos componentes una amplia superposición en sus rangos de temperatura de degradación térmica.

EXPERIMENTAL

IV.2 Materiales y equipos

Materiales: Las mezclas utilizadas en éste trabajo fueron preparadas en Novon (Warner-Lambert, Morris Plains NJ) con un extrusor de doble tornillo, corrotante, de 34 mm de diámetro. La alimentación seca del extrusor consistió en almidón en polvo, pelets de EVOH y glicéridos previamente mezclados en seco. Además, agua y glicerina fueron bombeados a través del puerto de líquidos del extrusor. La velocidad del extrusor fue fijada entre 110 y 160 RPM y la temperatura máxima del mismo alrededor de los 190°C. Después de la extrusión las mezclas fueron cortadas en pelets y enfriadas con una corriente de aire (George y col. 1994; Villar y col. 1995).

Los dos componentes principales de la mezcla fueron almidón de maíz (Melojel), con aproximadamente 30 % de amilosa y 70 % de amilopectina y poli-(etileno-co-alcohol vinílico) (EVAL E105) con 44 mol % de etileno. El contenido de glicerina fue de aproximadamente 15 % del peso total de la mezcla y se utilizó como agente plastificante. Además, durante el procesamiento se agregó aproximadamente un 10 % agua. Fueron también agregados agentes emulsificadores naturales en una cantidad inferior al 1 %.

Los pelets fueron acondicionados a temperatura ambiente (23 °C) y 65 % de humedad relativa durante al menos una semana. El contenido de agua de las muestras fue determinado por titulación Karl Fisher después de que las muestras fueron acondicionadas (George y col. 1994; Villar y col. 1995).

Análisis termogravimétrico: Para la obtención de los termogramas se utilizó un equipo de análisis termogravimétrico Perkin-Elmer, modelo TGS-2, con unidad controladora de temperatura. Para la medición, las muestras se obtuvieron cortando porciones de los pelets; el peso de cada muestra para TGA se fijó en aproximadamente 10 mg. Las muestras fueron ubicadas en el equipo y

calentadas en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Los datos presentan tres zonas distintas de pérdida de peso: la primera corresponde a los volátiles (agua y glicerina), la segunda a la pirólisis del almidón y la última a la pirólisis del EVOH. En la figura IV.1 se muestra un termograma típico para una mezcla con 70 % de almidón y 30 % de EVOH (en base seca). La curva de pérdida de peso de las muestras en función de la temperatura fue utilizada para determinar la composición de la mezcla.

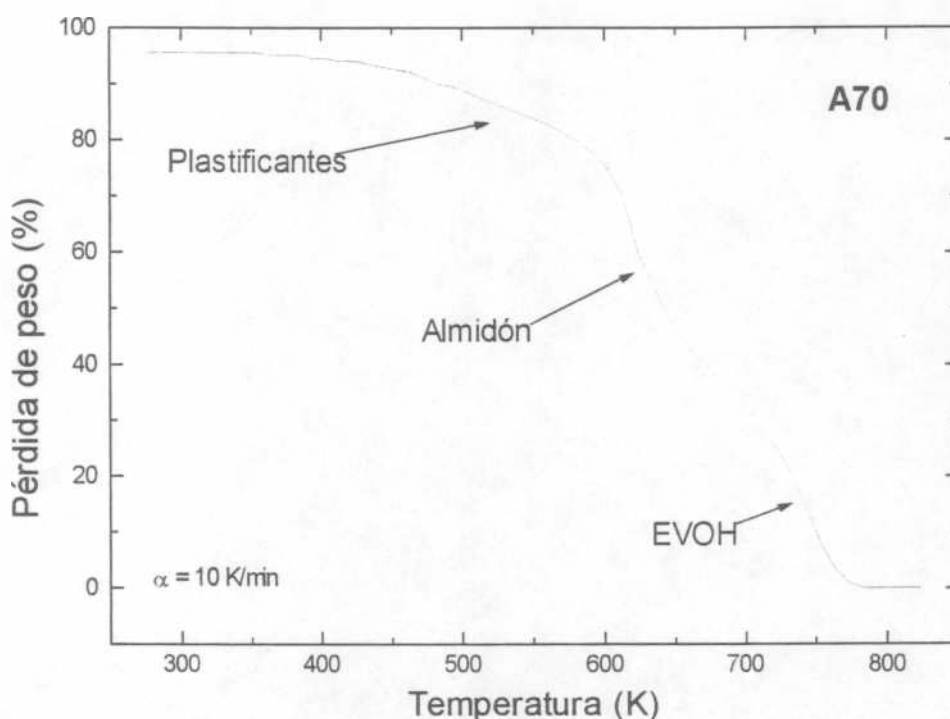


Figura IV.1. Pérdida de peso vs. temperatura para una muestra con 70 % de almidón y 30 % de EVOH (en base seca).

Adquisición de datos: Para agilizar la obtención y procesamiento de los datos obtenidos del equipo de análisis termogravimétrico se utilizó una tarjeta adquisidora Lab Master DMA, con convertor de 40 KHz y 12 bits. Debido a las características de la tarjeta y al tipo de señal de salida del equipo de TGA fue necesario realizar un circuito para adaptar el rango de tensiones de entrada a la tarjeta y salida del equipo (Apéndice I).

La tarjeta transforma la señal analógica de salida del equipo a una señal digital; una vez digitalizada la señal, los datos son enviados mediante un programa (Apéndice II) a un archivo y posteriormente procesados.

Los parámetros de ajuste del modelo para la degradación térmica fueron ajustados con la subrutina de cuadrados mínimos no-lineal de Levenverg-Marquardt (Press y col. 1992); en el Apéndice III se muestra un listado del programa de ajuste.

TEORÍA

IV.3 Caracterización por TGA

El análisis termogravimétrico (TGA) puede ser definido como un proceso continuo en el cual el peso de la muestra es medido en función de la temperatura o el tiempo, cuando la temperatura de reacción es modificada a una velocidad programada (Reich y Stivala. 1971).

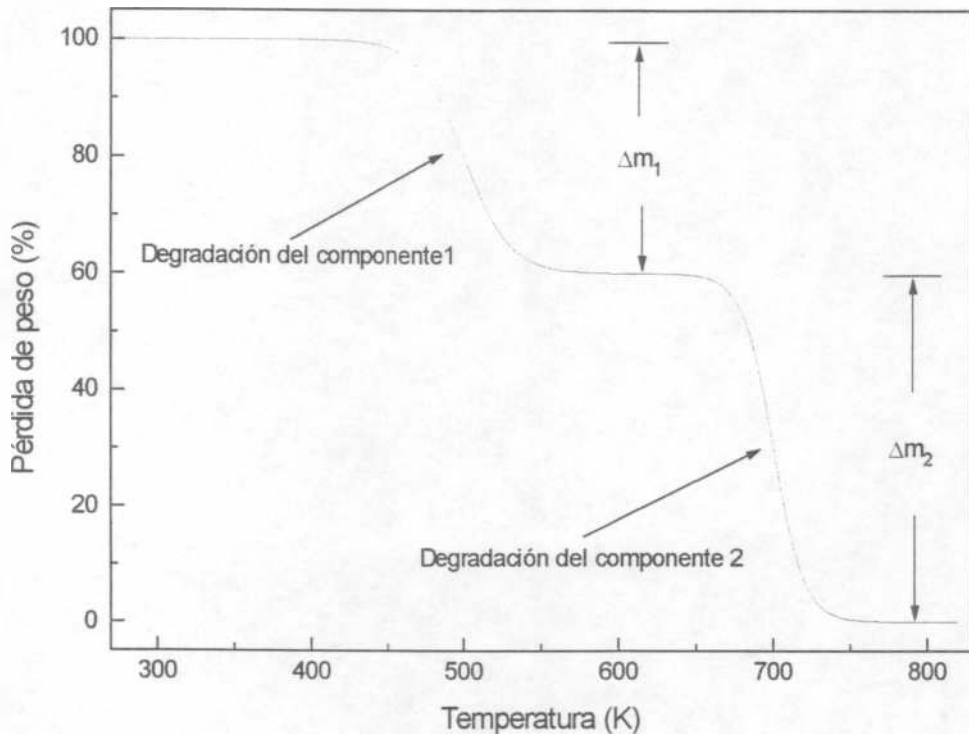


Figura IV.2. Esquema del termograma de una mezcla de dos componentes que no presentan superposición en sus rangos de temperatura de degradación

Cuando los rangos de temperatura de degradación térmica de los distintos elementos que componen una mezcla no se superponen, es posible utilizar directamente los datos del termograma para obtener peso de cada elemento en la mezcla. En la figura IV.2 se muestra el esquema de una curva de

TGA para una mezcla cuyos componentes tienen ésta característica. La composición puede determinarse directamente evaluando las caídas de peso Δm_1 y Δm_2 en cada rango de temperatura ; un ejemplo típico de mezclas que pueden ser caracterizadas de esta manera son las de almidón y polietileno. En estas muestras los rangos de temperatura de ambos elementos están bien separadas y puede observarse claramente la contribución del almidón y el polietileno a la pérdida de peso total (Nakatsuka y Andrady, 1992). Sin embargo, generalmente existe superposición del rango de temperatura de degradación de un elemento con el de otro y un análisis posterior es necesario.

IV.3.1 Método de análisis de la derivada

En mezclas cuyos componentes tienen superposición en los rangos de temperatura de degradación, el método corrientemente utilizado para la caracterización es el de la derivada primera (Perkin-Elmer. 1980). Como existe una zona del termograma en la que degradan simultáneamente más de un componente, es muy difícil establecer un criterio para determinar cual es la temperatura de inicio y fin de degradación para cada componente.

El criterio establecido en el método de la derivada para determinar las temperaturas de inicio y fin de la degradación de cada componente considera que un elemento comienza y termina de degradar a temperaturas en las cuales la derivada presenta un mínimo local.

Una forma sencilla y rápida de evaluar la derivada primera es mediante el método de interpolación por funciones Spline cúbicas (Greville. 1969). Si se interpolan los datos experimentales del termograma con funciones tipo spline cúbico, se obtiene el termograma en la forma de una función continua, con derivada continua. La interpolación puede realizarse de una manera muy sencilla con la subrutina de interpolación usual (Press y col. 1992) o con diversos software de aplicaciones matemáticas, tales como MathLab o MathCad. Tanto con la subrutina como con cualquiera de éstos programas, pueden obtenerse los coeficientes de interpolación y a partir de los mismos construirse una función

continua, para representar la pérdida de peso en función de la temperatura; la derivada de la función puede obtenerse también con cualquiera de estos dos programas.

En éste trabajo, se tomaron 55 puntos experimentales equiespaciados en temperatura (uno cada 10 °C) y fueron interpolados y derivados con el programa MathCad. En la figura IV.3 se muestran los datos experimentales interpolados por funciones Spline cúbico, con límites lineales, para una mezcla biodegradable con 70 % de almidón; en la figura IV.4 se muestra el termograma y su derivada (obtenida a partir de la función interpoladora) para la misma muestra.

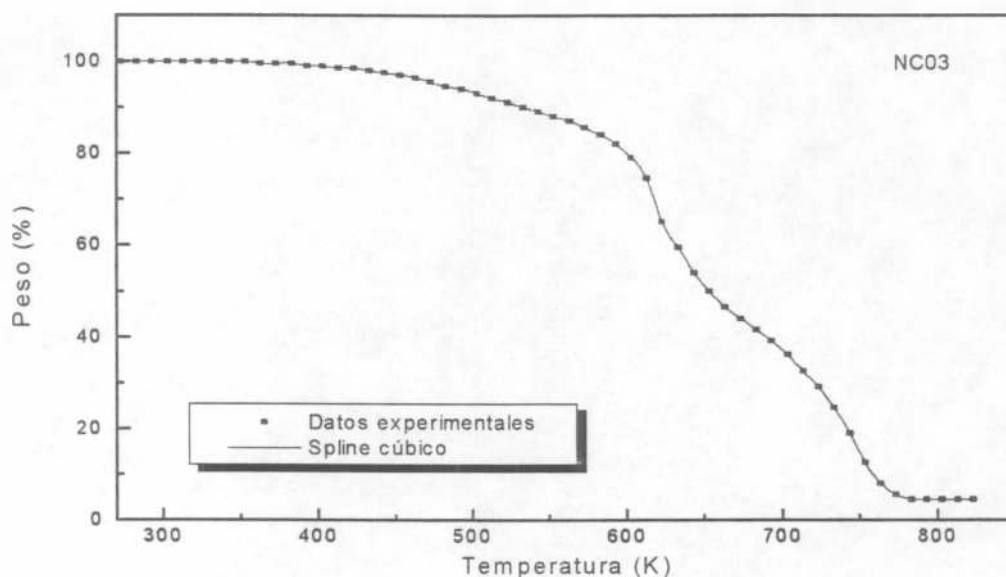


Figura IV.3. Datos experimentales interpolados con funciones tipo Spline para una muestra con 70 % de almidón y 30 % de EVOH (en base seca).

En la figura IV.4 se muestra el termograma de una mezcla biodegradable con 70 % de almidón y su derivada; aquí, según el criterio de la derivada, T1 representa la temperatura a la que dejan de degradar los plastificantes y comienza a degradar el almidón; en T2 termina de degradar almidón y comienza a hacerlo el copolímero y a la temperatura T3 termina la degradación del EVOH. Sin bien esto no es correcto porque a temperaturas por debajo de T1 existe degradación de almidón y a temperaturas por encima de T1 se siguen volatilizando los

líquidos, el error introducido se reduce porque generalmente la pérdida de peso de los plastificantes a temperaturas por encima de T1 es parcialmente compensada por la pérdida de peso del almidón a temperaturas por debajo de T1. Una situación similar se da a la temperatura T2 con el almidón y el EVOH.

Los principales inconvenientes de esta técnica surgen cuando no existe compensación total de las pérdidas de peso alrededor de los mínimos de la derivada y en la determinación las temperaturas de los mínimos; un error de pocos grados en la determinación de las temperaturas de los mínimos introduce errores importantes en la determinación de la composición. Por ejemplo, un error de dos grados en la determinación de la temperatura T2 para la mezcla de la figura IV.4 implica un error del 5 % en la composición.

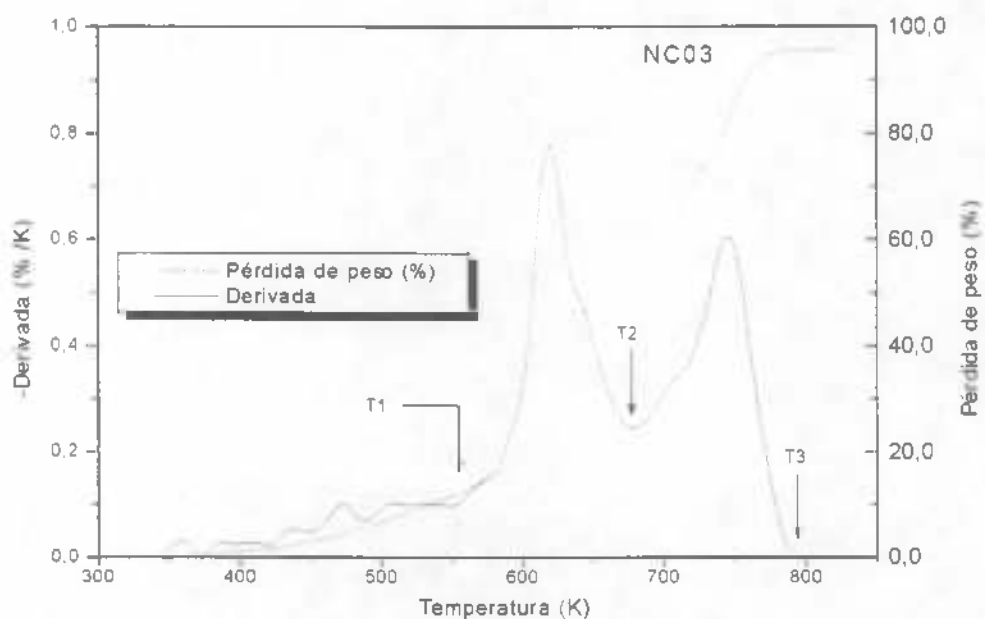


Figura IV.4. Termograma y derivada del termograma para una muestra con 70 % de almidón y 30 % de EVOH (en base seca).

IV.3.2 Modelo para la degradación térmica

En esta sección, se propone un modelo simple para el ajuste de datos experimentales de TGA que permite utilizar análisis termogravimétrico como

técnica de caracterización aun cuando sus elementos presentan una importante superposición en sus rangos de temperatura de degradación; como es el caso de las mezclas de almidón y EVOH.

En primer lugar se analizan los datos para un componente puro y se propone un modelo que consiste en suponer una cinética de degradación de segundo grado, posteriormente se generalizará dicho modelo para mezclas de varios componentes.

IV.3.2.1 Degradación térmica para los componentes puros

En la figura IV.5 se observa el comportamiento de la derivada de la pérdida de peso respecto a la temperatura para componente puro (almidón), en función de la pérdida de peso.

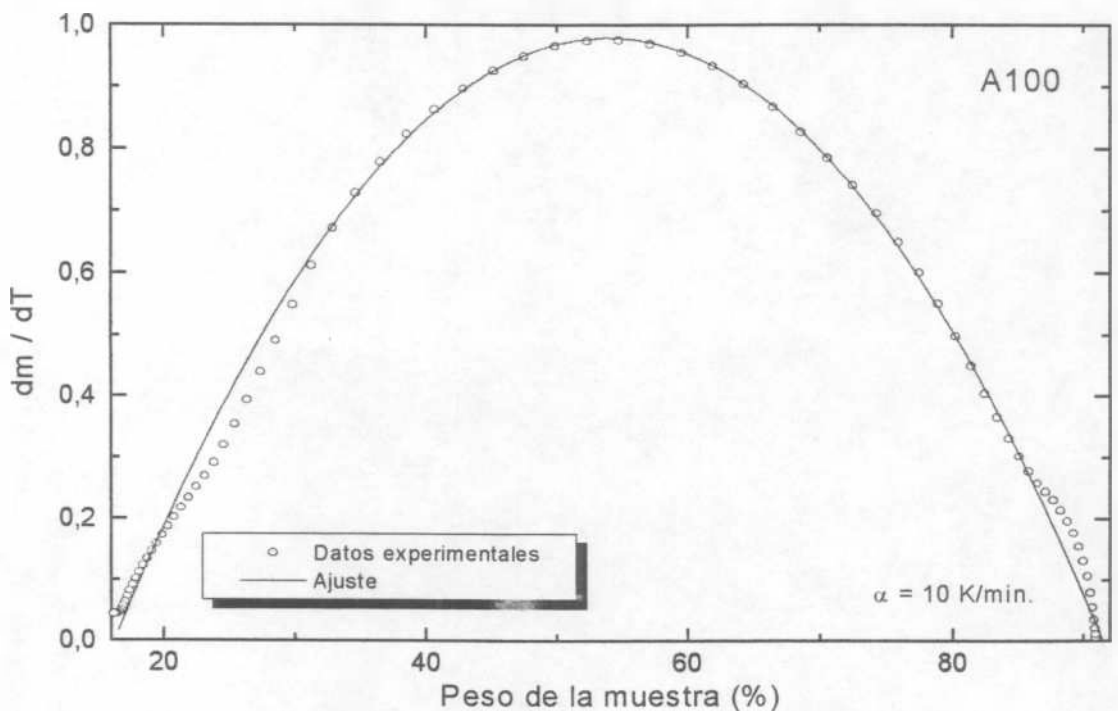


Figura IV.5. Velocidad de pérdida de peso vs. peso de la muestra para almidón puro.

El comportamiento en primera aproximación puede suponerse parabólico. Este comportamiento es el que se esperaría a priori porque cuando la temperatura es baja y la muestra no sufrió alteraciones y al final de la degradación, cuando el elemento ha degradado totalmente y sólo queda de éste un residuo sólido, la velocidad de degradación debe ser nula.

Si la masa inicial del componente es m_0 y la del residuo sólido a la temperatura final m_r , parece razonable suponer que la curva de la figura IV.5 pueda aproximarse con una función del tipo:

$$\frac{dm}{dt} = -K \cdot (m - m_r) \cdot (m_0 - m) \quad \text{IV.1}$$

Donde K es una constante con unidades de (1/gr seg).

La solución a la ecuación anterior esta dada por la siguiente expresión:

$$m(T) = m_r + (m_0 - m_r) \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{T - \theta_1}{\theta_2}\right) + 1} \quad \text{IV.2}$$

Donde θ_2 se relaciona con K , m_0 y m_r a través de la ecuación (3) :

$$\theta_2 = \frac{1}{K \cdot (m_0 - m_r)} \quad \text{IV.3}$$

y θ_1 representa la temperatura a la cual la velocidad de degradación es máxima, es decir, la temperatura para la cual se verifica que :

$$m = \frac{m_0 + m_r}{2} \quad \text{IV.4}$$

Parámetros de ajuste: Los datos experimentales fueron ajustados con una subrutina de mínimos cuadrados no-lineal basada en el método de Levenberg-

Marquardt (Press y col. 1992). Como en todo cálculo de cuadrados mínimos no lineal, para que el método tenga una rápida convergencia es necesario contar con buenos datos iniciales para los parámetros de ajuste. θ_1 y θ_2 fueron utilizadas como parámetros de ajuste y los valores iniciales de m_0 y m_r se estimaron del termograma. De los datos experimentales, un valor inicial para θ_1 fue obtenido del valor de temperatura al cual la velocidad de pérdida de peso es máxima. El valor inicial para θ_2 fue estimado a partir del valor de K , calculado utilizando la siguiente expresión:

$$K = \frac{4}{(m_0 - m_r)^2} \left| \frac{dm}{dT} \right|_{T=\theta_1} \quad \text{IV.5}$$

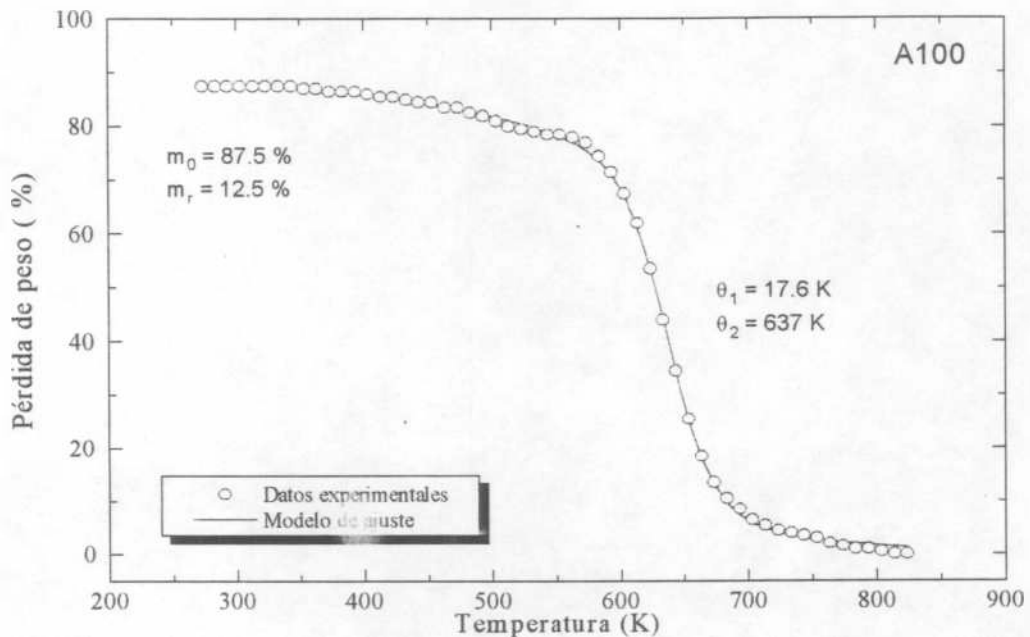


Figura IV.6. Termograma para una muestra de almidón puro. Datos experimentales y modelo de ajuste.

En la figura IV.6 se muestran los datos experimentales para una muestra de almidón puro y el resultado del ajuste por cuadrados mínimos no lineal

realizado mediante la función (IV.2) de los parámetros m_0 , θ_1 y θ_2 ; puede verse que el modelo ajusta muy bien los datos experimentales.

En la siguiente sección se generaliza el modelo para una mezcla multicomponente y se lo aplica a mezclas biodegradables de almidón y EVOH.

IV.3.2.2 Degradación térmica de mezclas de varios elementos

En el caso de tener una mezcla de varios componentes, podemos generalizar el comportamiento para componentes puros suponiendo que la pérdida de peso a una determinada temperatura es el resultado de la superposición de la pérdida de peso de cada elemento puro a esa temperatura, es decir:

$$m(T) = \sum_{i=1}^N m_i(T) \quad \text{IV.6}$$

Donde N es el número de componentes en la mezcla y m_i es la masa del elemento i a la temperatura T y esta dado por la siguiente expresión:

$$m_i(T) = m_r^i + (m_0^i - m_r^i) \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{T - \theta_1^i}{\theta_2^i}\right) + 1} \quad \text{IV.7}$$

Aquí m_0^i y m_r^i representan respectivamente la masa del elemento i antes y después de la degradación y θ_1^i y θ_2^i las temperaturas características del mismo elemento.

IV.4 Resultados y discusión

En este trabajo se ajustaron datos experimentales de muestras biodegradables, con distintos porcentajes de almidón, copolímero de etileno y vinil alcohol (EVOH), agua y glicerina. En la tabla IV.1 se comparan los resultados reales de las muestras, los obtenidos por análisis de la derivada primera con TGA y los resultantes del ajuste por cuadrados mínimos con el modelo.

Método de la derivada: Una vez determinados los puntos experimentales, se los interpoló con funciones Spline cúbicas, de límites lineales y se derivó. A partir de los mínimos locales de la derivada se determinaron las temperaturas características de inicio y fin de la degradación para cada componente. Con el valor de éstas temperaturas características y el termograma, se determinó la composición de las distintas mezclas. En la tabla IV.1 se muestran los resultados.

En el estudio de mezclas biodegradables de almidón y EVOH, el principal inconveniente del análisis de la derivada primera es la determinación de las temperaturas de inicio y fin de la degradación de los distintos componentes en la primer zona del termograma, donde se produce la volatilización de los plastificantes (agua y glicerina). Como los agentes plastificantes se volatilizan gradualmente y sólo representan un bajo porcentaje de la composición de la mezcla, la derivada en la zona de bajas temperaturas es pequeña y esto dificulta la determinación de las temperaturas de inicio y fin de la degradación. Además, como se mencionó anteriormente, para que el método no introduzca errores importantes, deben compensarse las pérdidas de peso de los componentes a temperaturas por encima y por debajo de la temperatura determinada a partir del mínimo de la derivada; en las mezclas estudiadas aquí, ésta compensación es parcial y esto incrementa los errores del método.

Por estas razones, el error en la determinación de la composición por éste método, en algunas situaciones supera el 10 % (Tabla IV.1). Por ejemplo, el contenido de almidón de la mezcla A100 es de 78 %, mientras que el valor que predice el método de la derivada es 89 %, un 11 % por encima del valor real.

Modelo de ajuste: En la figura IV.7 se muestra un ajuste mediante la ecuación IV.7 a datos experimentales de TGA para una mezcla con 19.5 % de plastificantes (agua y glicerina), 24.3 % de almidón y 56.2 % de poli(etileno-co-alcohol vinílico). Para éste ajuste se tomo $N=3$ y una función para representar la volatilización de plastificantes (agua y glicerina), otra para el almidón y otra para el copolímero. La pérdida de peso de los plastificantes fue representada por sólo una función debido a la gran superposición existente entre los rangos de degradación térmica del agua y la glicerina. El valor de m_i para el líquido y el copolímero se tomo nulo porque estos componentes no dejan residuo sólido al degradarse desde el estado puro; m_i para el almidón fue obtenido directamente desde el termograma. En la tabla IV.II se muestran los valores de las temperaturas características θ_1 y θ_2 del modelo para cada componente en las distintas muestras; estos valores fueron obtenidos mediante el programa de ajuste por cuadrados mínimos no lineal de la ecuación IV.7 a los datos experimentales de TGA.

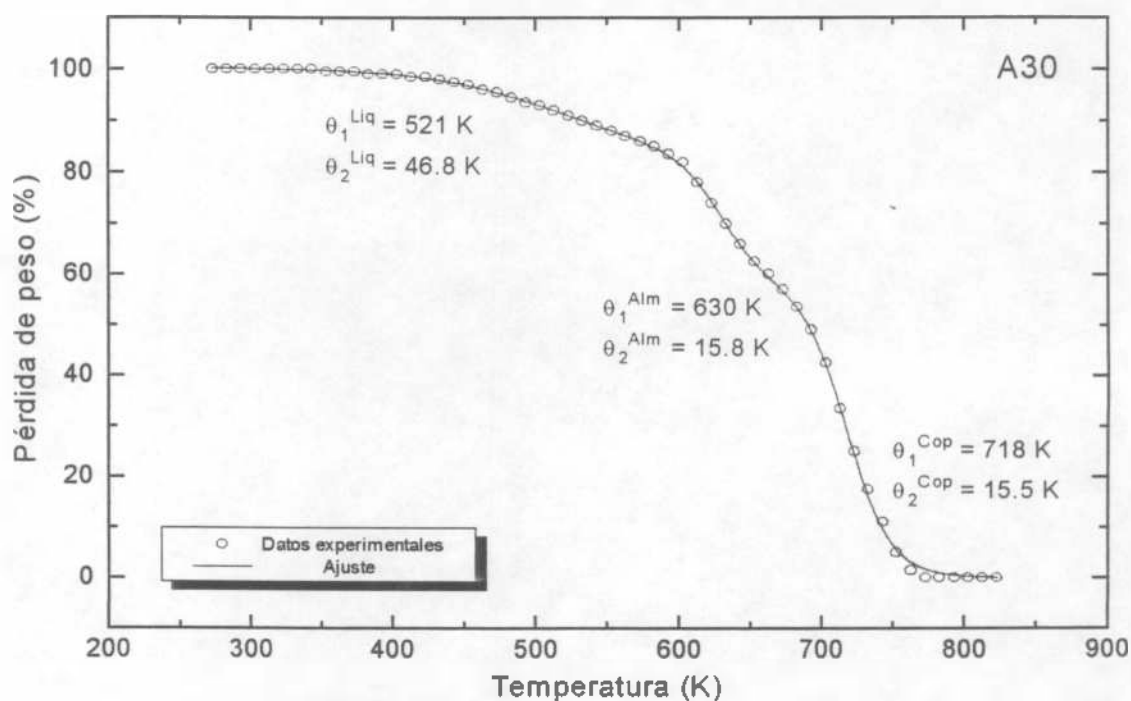


Figura IV.7. Termograma para una muestra con 30 % almidón y 70 % de EVOH (en base seca). Datos experimentales y modelo de ajuste.

En la tabla IV.1 se muestran los resultados obtenidos con el modelo de ajuste para cuatro mezclas distintas. En esta tabla puede observarse, por ejemplo, que para la muestra A70 el método de la derivada predice un valor de 16.6 % de plastificantes, un 10 % por debajo del valor real de 26.6 %, mientras que el modelo de ajuste indica un valor de 26.3 %, sólo 0.3 % por encima del valor real. Si se analiza el resto de la tabla se encuentra que los errores del modelo de ajuste no superan el 3 %, mientras que el método de la derivada en algunos casos supera el 10 % de error.

Componente ⇒	Plastificantes (%)		
Muestra ↓	<i>Medido*</i>	<i>Derivada primera</i>	<i>Modelo de ajuste</i>
A 100	22	11	23.1
A 70	26.6	16.6	26.3
A 50	23	15.2	20
A 30	19.5	14	18
Componente ⇒	Almidón (%)		
Muestra ↓	<i>Medido*</i>	<i>Derivada primera</i>	<i>Modelo de ajuste</i>
A 100	78	89	77.8
A 70	51.4	59	54.5
A 50	38.5	41	39.9
A 30	24	26	24.8
Componente ⇒	EVOH (%)		
Muestra ↓	<i>Medido*</i>	<i>Derivada primera</i>	<i>Modelo de ajuste</i>
A 100	-----	-----	-----
A 70	22.02	24.3	20
A 50	38.5	44	40.3
A 30	56.2	60	57.4

Tabla IV.1. Comparación entre los valores de composición medidos y obtenidos por el análisis de la derivada primera y el modelo de ajuste propuesto para mezclas de agua, glicerina, almidón y EVOH

<i>Componente</i> ⇒	<i>Plasificantes</i>		<i>Almidón</i>		<i>EVOH</i>	
<i>Muestra</i> ∩	$\theta_1^{Plas}(K)$	$\theta_2^{Plas}(K)$	$\theta_1^{Alm}(K)$	$\theta_2^{Alm}(K)$	$\theta_1^{EVOH}(K)$	$\theta_2^{EVOH}(K)$
A100	580	85.8	637	17.6	-----	-----
A70	541	62.5	631	10.1	700	28
A50	531	48.3	625	13.1	727	20
A30	521	46.8	630	15.8	718	15.5

Tabla IV.2. Parámetros de ajuste de la ecuación IV.7 obtenidos con la subrutina de Levenberg-Marquardt de cuadrados mínimos no lineal

IV.5 Bibliografía

1. George, Sullivan T., Park E. *Polym. Eng. Sci.*, 34: 17. 1994
2. Gould J., Gordon S., Dexter L., Swanson C. Microbial Degradation of Plastics Containing Starch. *Second National Corn Utilization Conference*, Columbus, OH, November 17-18. 1988
3. Greville T. N. E. "*Theory and Applications of Spline Functions*" Academic Press, Inc. USA. 1969
4. Nakatsuka S., Andradý A. J. *Appl. Polym. Sci.*, 54: 1685. 1994
5. Perkin-Elmer. *User manual for Thermogravimetric System TGS2*. Perkin - Elmer Corporation. Connecticut. USA. 1980
6. Press H., Teukolsky S., Vetterling W., Flannery B. *Numerical Recipes in Fortran*. Cambridge University Press. New York. 1992
7. Reich L., Stivala S. "*Elements of Polymer Degradation*" McGraw-Hill Book Company. USA. 1971
8. Villar M., Thomas E., Armstrong R. *Polymer*, 36: 1869. 1995

Capítulo V

**CONCLUSIONES
PROPUESTA PARA TRABAJOS FUTUROS**

V. Conclusiones. Propuesta para trabajos futuros

V.1 Conclusiones

Desarrollo de mezclas biodegradables: Los resultados de los ensayos mecánicos en mezclas de almidón granular y LLDPE indican que las propiedades mecánicas de la mezcla dependen fuertemente del contenido de almidón. Se encontró que la elongación disminuye cuando el contenido de almidón crece y que la tensión máxima tiene una reducción drástica cuando el contenido del mismo alcanza el 40 %. Cuando el porcentaje en peso de almidón supera el 40 % la mezcla se vuelve completamente frágil. La transición de la mezcla de un comportamiento dominado por la matriz de LLDPE a un comportamiento frágil, dominado por las propiedades del almidón, es una clara evidencia de la transición de percolación.

Los estudios por microscopía electrónica de barrido de las mezclas de LLDPE y almidón gelatinizado indican un incremento en la adhesión entre las

dos fases debido a modificaciones morfológicas en la distribución de dominios. Se pudo observar que los dominios de almidón tienen mayores dimensiones que los que presentan las mezclas de almidón/LLDPE y una alta densidad de burbujas en el seno del material. Estas dos características reducen notablemente las propiedades mecánicas de la mezcla, lo cual limita su aplicación práctica. Además, debido a la gelatinización, la preparación de las mezclas requiere un número adicional de etapas de proceso, por lo que éste método también tiene desventajas desde el punto de vista económico.

El proceso de injerto del anhídrido maleico (MAn) sobre LLDPE fue realizado exitosamente en un extrusor de doble tornillo en la presencia de peróxido como iniciador de la reacción de funcionalización.

La determinación de la distribución de pesos moleculares por cromatografía por permeación de geles de LLDPE y LLDPE funcionalizado indica que durante la extrusión reactiva el entrecruzamiento de las cadenas de LLDPE es despreciable. Los estudios por espectroscopia de infrarrojo señalan la presencia de grupos anhídridos injertados en la cadena de LLDPE y el análisis químico indica que el proceso es altamente eficiente; el 86 % del anhídrido maleico agregado antes del mezclado reactivo se injerta a las cadenas de LLDPE.

Estudios morfológicos de las superficies de fractura de mezclas de almidón/LLDPE señalan que las dos fases son totalmente incompatibles y que no existe adhesión alguna entre ellas. En las mezclas de almidón/LLDPE-g-MAn, sin embargo, se encuentra un drástico incremento en la adhesividad entre el almidón y el LLDPE funcionalizado con anhídrido maleico. Este incremento en la compatibilidad entre ambas fases se debe a que los grupos anhídridos injertados a la cadena de LLDPE reducen la hidrofobicidad del mismo y aumentan la interacción entre las dos fases.

Las propiedades mecánicas de las mezclas de almidón/LLDPE y almidón/LLDPE-g-MAn se determinaron por ensayos de tracción. Los resultados de estos ensayos señalan que el módulo de ambas mezclas aparece prácticamente inalterado; se encuentra sólo un pequeño incremento en la mezcla

de LLDPE-g-MAn. Sin embargo, las otras propiedades mecánicas tienen un incremento drástico en las mezclas que contienen LLDPE funcionalizado. La tensión máxima que puede soportar el material crece el 11 % y la elongación y la energía de deformación aumentan 5 y 6.5 veces, respectivamente.

Caracterización por TGA: Para la caracterización por análisis termogravimétrico de mezclas biodegradables en base almidón y EVOH, es importante tener en cuenta que los rangos de temperatura de degradación de los plastificantes, almidón y EVOH se encuentran superpuestos; como consecuencia, no puede determinarse con precisión la composición ni por análisis directo del termograma ni por análisis de la derivada primera.

Mediante el modelo propuesto puede ampliarse el uso de la técnica de análisis termogravimétrico a la caracterización de mezclas de elementos con rangos de temperatura de degradación con amplia superposición. El modelo permite además describir correctamente el comportamiento de la curva de degradación para aquellas muestras en las que la pérdida de peso presente simetría en su derivada respecto a la temperatura, de manera que una ecuación parabólica ajuste el comportamiento de la pérdida de peso con la temperatura; por otro lado, aun en aquellos casos en los que no exista gran simetría, éste modelo puede constituir una buena primera aproximación al comportamiento real, y podrían realizarse ajustes de curvatura y asimetría mediante correcciones de orden superior.

Una vez que se ajustaron los parámetros del modelo, observamos que a partir de los coeficientes de ajuste se obtiene la masa de cada elemento directamente. Esto hace que aun cuando en el modelo aparecen errores propios del mismo y del ajuste, estos no son tan graves como los introducidos en el análisis de la derivada primera.

De los resultados del ajuste con el modelo puede observarse que los errores introducidos en el análisis de la derivada primera en el TGA ($\sim 10\%$) son muy superiores a los del modelo ($\sim 3\%$).

V.2 Propuesta para trabajos futuros

En este trabajo se ha desarrollado un nuevo material, con propiedades mecánicas superiores a las que presentan otras mezclas biodegradables, preparadas con almidón gelatinizado o almidón natural. Sin embargo, para tener un conocimiento más acabado de este material, sería necesario realizar estudios sobre la influencia que tienen la composición y las condiciones de proceso sobre las propiedades mecánicas y morfológicas. Además, para tener un mayor conocimiento de la relación estructura-propiedades de la mezcla, sería importante analizar la naturaleza de la interacción entre el almidón y los grupos polares injertados al polietileno, por técnicas de resonancia magnética nuclear y espectroscopia de infrarrojo.

Debido a la reacción de injerto, la preparación de las mezclas de polietileno funcionalizado y almidón requiere de una etapa de proceso adicional; sería importante estudiar cuales son las características de las mezclas preparadas por extrusión reactiva de los cinco componentes juntos (almidón, glicerina, polietileno, peróxido y anhídrido maleico), dado que, de conseguirse un material con propiedades aceptables, se reduciría notablemente el tiempo de proceso y los costos del material.

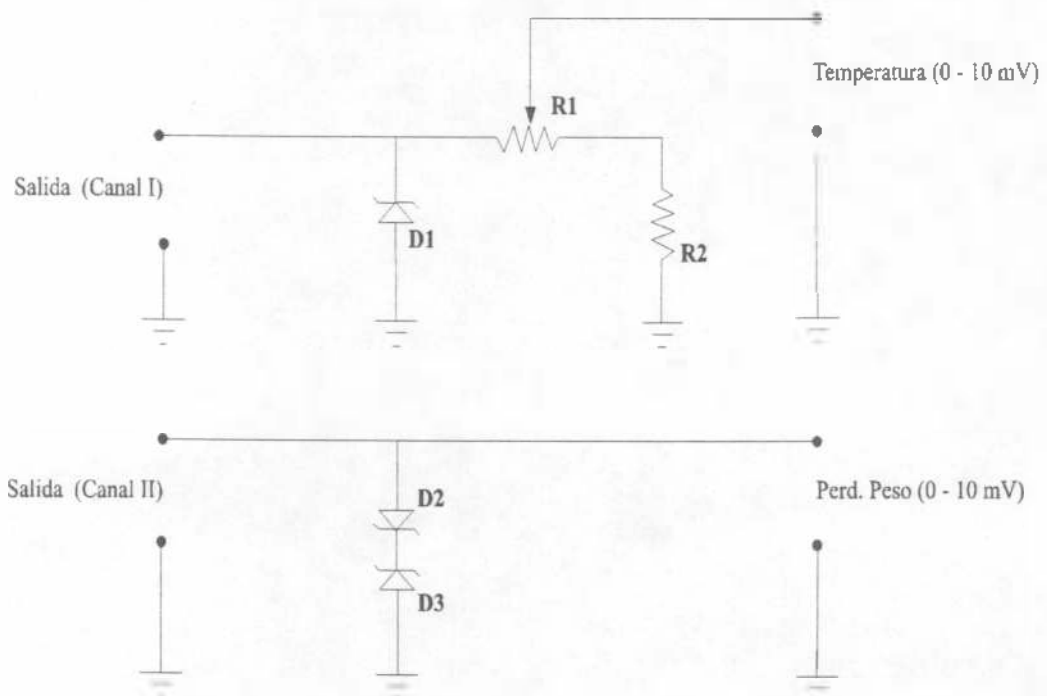
Por último, es importante señalar que sería de gran interés realizar estudios de biodegradación de las muestras para determinar cual es la influencia que puede tener la funcionalización del polietileno sobre la evolución de los procesos de degradación biológica.

Apéndices

CIRCUITO DE PROTECCIÓN Y ADAPTACIÓN DE GANANCIA

Debido a que la tarjeta adquisidora de datos de 12 bits con la que contábamos no tiene control independiente por hardware de la ganancia de cada canal, fue necesario realizar un circuito para adaptar las señales de salida del equipo de análisis termogravimétrico al rango de (0 - 10) mV. El circuito de adaptación se muestra en el esquema de abajo.

Además, se agregó una protección mediante un zener a la entrada del sensor de temperatura y un par de diodos 1N4148 para proteger de eventuales sobretensiones en el canal que registra la pérdida de peso.



Circuito de protección y adaptación de ganancia

R1 = 1 K Ω (presel multivuelta)

R2 = 68 K Ω

R3 = 560 Ω

D1 = Zener 3 V

D2 = D3 = 1N4148

Programa para Adquisición de Datos

Este programa permite realizar la conversión analógica digital de los canales 0 y 8 de una tarjeta adquisidora de datos Lab Master DMA, con conversor de 40 Khz 12 bit DAS.

La ganancia utilizada para ambos canales es de 1000 por lo que fue necesario agregar a la tarjeta "Daughter" un capacitor de 0.015 UF y una resistencia de 20.02 Ω .

Los resultados de temperatura y pérdida de peso están en el archivo (path por defecto): C:/DAN/DAN.PRN

ATENCIÓN: La ganancia seleccionada es de 1000, como la tarjeta esta configurada en el modo single ended, two complement en el rango de 0 a 10 volts la tensión en el canal 0 no debe exceder los 10 mv. El canal 8, gracias a un divisor resistivo permite ingresar señales en el rango de 0 a 1 volt; para este canal entonces no debe superarse 1 volt.

Recordar que a la entrada de la bornera deber conectarse el circuito con el divisor resistivo y la protección con diodos Zener, para evitar producir daños a la tarjeta ante eventuales sobretensiones.

Espere por lo menos 15 minutos antes de comenzar con las mediciones; éste es el tiempo mínimo requerido para que la tarjeta se estabilice.

“ La tarjeta debe ser recalibrada cada 6 meses. Debido a que la misma está configurada con una ganancia muy alta, se debe contar con un multímetro de por lo menos 6¹/₂ dígitos. No toque el preset que aparece con el resistor de ajuste de ganancia, éste ya fue calibrado con instrumentos de gran precisión”.

***** PROGRAMA *****

GANAN = 10

```
PRINT ""
1000 CLS
DEFINT I
PRINT "*****"
PRINT "***** CONVERSION ANALOGICO DIGITAL *****"
PRINT "***** PARA DSC O TGA *****"
PRINT "*****"
PRINT ""
PRINT ""
PRINT "ATENCION: Esperar por lo menos 15 minutos antes para empezar a medir"
PRINT ""
PRINT ""
PRINT "Ingrese el nombre del archivo y path donde desea enviar los datos"
PRINT "(El path por defecto es C:\DAN\DAN.PRN), si esta es su eleccion presione 1"
PRINT ""
INPUT path$
cam$ = path$
PRINT ""
PRINT ""
PRINT "Desea ver los resultados en un grafico en pantalla o en forma de tabla ?"
PRINT "Presione G para grafico o T para tabla. la eleccion por defecto es la tabla "
PRINT ""
INPUT graf$
grafi$ = graf$
IF cam$ = "1" THEN g = 1 ELSE g = 2
IF g = 1 THEN GOTO 30 ELSE GOTO 40
30 OPEN "C:\DAN\DAN.PRN" FOR OUTPUT AS #g
GOTO 50
40 OPEN cam$ FOR OUTPUT AS #g
50
IF grafi$ = "G" OR grafi$ = "g" THEN GOTO 80 ELSE GOTO 90
80 PRINT ""
PRINT ""
PRINT "Ingrese la temperatura maxima estimada "
PRINT ""
```

```
INPUT Tm
PRINT ""
PRINT ""
90 PRINT "Ingrese el intervalo entre lecturas sucesivas en segundos"
PRINT ""
INPUT intt
PRINT ""
PRINT ""
PRINT "Ingrese el tiempo máximo de conversión"
PRINT ""
INPUT Tmax
PRINT ""
PRINT ""
PRINT "Presione enter para comenzar y cualquier tecla para interrumpir"
PRINT ""
INPUT mn$
IF intt > Tmax THEN PRINT " Error en los datos ingresados"
IF intt > Tmax THEN GOTO 1500
CLS
IBASE = 1808
GOSUB 2000
q0 = TIMER
1100 q1 = TIMER
FOR k = 0 TO 1
  ICHAN(k) = k
  OUT CONT, 128
  OUT CHAN, ICHAN(k)
  OUT START, 0
1300 IF INP(CONT) < 128 THEN 1300
  LOW = INP(CHAN) AND 255
  HIGH = INP(START) AND 15
  MED = (256 * HIGH) + LOW
  IF HIGH > 7 THEN MED = MED - 4096
  MEDIC = MED + 2048
  RESULT(k) = GANAN * MEDIC / 4096
```

```
NEXT k
IF grafi$ = "G" OR grafi$ = "g" THEN GOTO 60
PRINT "Masa ="; RESULT(0), "Temp ="; RESULT(1)
GOTO 70
60  SCREEN 3
    LOCATE 19, 69
    PRINT "T"
    LOCATE 1, 4
    PRINT "m%"
    LINE (12, 0)-(12, 244)
    LINE (12, 244)-(604, 244)
    LOCATE 1, 2
    wq = 24
    we$ = CHR$(wq)
    PRINT we$
    LOCATE 18, 68
    wi = 26
    wa$ = CHR$(wi)
    PRINT wa$
    esc = 1
    x1 = 244 - 20 * RESULT(0)
    x2 = 12 + 50 * esc * RESULT(1)
    PSET (x2, x1)
70  WRITE #g, RESULT(0)
1400 q2 = TIMER
    dq = q2 - q1
    IF dq < intt THEN GOTO 1400
    w$ = INKEY$
    tf = q1 - q0
    IF w$ = "" AND tf < Tmax THEN GOTO 1100
    CLOSE #g
    PRINT "Desea realizar otra conversión. S/N"
    INPUT Z$
    IF Z$ = "S" OR Z$ = "s" THEN GOTO 1000
    IF Z$ = "N" OR Z$ = "n" THEN GOTO 1500
```

1500 END

2000 DA0 = IBASE + 0

DA1 = IBASE + 1

DA2 = IBASE + 2

DA3 = IBASE + 3

CONT = IBASE + 4

CHAN = IBASE + 5

START = IBASE + 6

TIMACK = IBASE + 7

TIMDATA = IBASE + 8

TIMCONT = IBASE + 9

PORTA = IBASE + 12

PORTB = IBASE + 13

PORTC = IBASE + 14

CO8255 = IBASE + 15

RETURN

PROGRAMA DE AJUSTE POR CUADRADOS MÍNIMOS NO LINEAL

Este programa realiza el ajuste por cuadrados mínimos no-lineal de datos experimentales mediante el uso de la ecuación IV.7, utilizando la rutina de Levenverg-Marquardt

PROGRAM fermitga

- C Ajuste mediante cuadrados mínimos (no lineal), de datos de TGA
- c con funciones functga

```
INTEGER NPT,MA
PARAMETER(NPT=111,MA=12)
INTEGER i,ia(MA),iter,itst,j,k,mfit,sino,nosi
REAL alambda,chisq,functga,ochisq,x(NPT),y(NPT),sig(NPT),
* a(MA),covar(MA,MA),alpha(MA,MA),gues(MA)
EXTERNAL functga
```

- c El archivo 1 contiene las temperaturas, el 2 las perdidas de
- c peso de la mezcla, el 3 los datos iniciales de las funciones y el 4
- c contiene valores finales de los coeficientes

```
OPEN(1,file='c:\daniel\datos\t.prn',status='old')
OPEN(2,file='c:\daniel\datos\linc01.prn',status='old')
OPEN(3,file='c:\daniel\datos\valorini.prn',status='old')
```

```
READ(1,*) (X(i),i=1,npt)
READ(2,*) (Y(i),i=1,npt)
READ(3,*) (gues(i),i=1,MA)
Write(*,*)'a',(gues(i),i=1,MA)
```

```
DO 210 i=1,npt
sig(i)=0.01+0.01*Y(i)
210 continue
```

```
mfit=MA
do 13 i=1,mfit
  ia(i)=1
13  continue
do 15 i=1,mfit,3
  ia(i)=0
  ia(i+1)=0
15  continue
      ia(2)=1

do 14 i=1,MA
  a(i)=gues(i)
14  continue

133  alamda=-1
      call mrqmin(x,y,sig,NPT,a,ia,MA,covar,alpha,
      *   MA,chisq,functga,alamda)
      k=1
      itst=0

1    ochisq=chisq
      call mrqmin(x,y,sig,NPT,a,ia,MA,covar,alpha,
      *   MA,chisq,functga,alamda)
      Write(*,*)'alamda',alamda

      Write(*,*)'A(i)',(a(i),i=1,ma)

      if (chisq.gt.ochisq) then
        itst=0
      else if (abs(ochisq-chisq).lt.0.1) then
        itst=itst+1
      endif
      if (itst.lt.4) then
        goto 133
      endif

      alamda=0.0
```

```
call mrqmin(x,y,sig,NPT,a,ia,MA,covar,alpha,
* MA,chisq,functga,alamda)

Write(*,*)'A(i)',(a(i),i=1,ma)

OPEN(4,file='c:\daniel\datos\acoeq.prm',status='old')
WRITE(4,*)(a(i),i=1,ma)
Close(4)

WRITE(*,*) DESEA REALIZAR OTRO CALCULO MANTENIENDO ALGUNA'
WRITE(*,*) CONSTANTE FIJA ? si=1, no=2'
READ(*,*) sino

if (sino.eq.1) then

write(*,*)'INGRESE UN VECTOR CUYAS COLUMNAS 0 SON LOS A(I) CTES.'
read(*,*) (ia(j),j=1,MA)

write(*,*)'INGRESE UN VECTOR CUYAS COLUMNAS TENGAN LOS A(I)'
read(*,*)(a(j),j=1,MA)

goto 133
end if

END

*****

SUBROUTINE functga(x,a,y,dyda,na)
INTEGER na,i
REAL x,y,a(na),dyda(na)

y=a(1)/(exp((x-a(2))/a(3))+1) + a(4)/
3 (exp((x-a(5))/a(6))+1)+ a(7)/(exp((x-a(8))/a(9))+1)+
4 a(10)/(exp((x-a(11))/a(12))+1)

do 10 i=1,10,3
```

dyda(i)=1/(exp((x-a(i+1))/a(i+2))+1)

dyda(i+1)=a(i)*((1/(exp((x-a(i+1))/a(i+2))+1))**2)
1*exp((x-a(i+1))/a(i+2))*(-1)/a(i+2)

dyda(i+2)=a(i)*((1/(exp((x-a(i+1))/a(i+2))+1))**2)
2*exp((x-a(i+1))/a(i+2))*(a(i+1)/a(i+2))**2)

10 continue

return

END

.....

SUBROUTINE mrqmin(x,y,sig,ndata,a,ia,ma,covar,alpha,nca,chisq,

*functga,alamda)

INTEGER ma,nca,ndata,ia(ma),MMAX

REAL alamda,chisq,functga,a(ma),alpha(nca,nca),covar(nca,nca),

*sig(ndata),x(ndata),y(ndata)

PARAMETER (MMAX=20)

INTEGER j,k,l,m,mfit

REAL ochisq,atry(MMAX),beta(MMAX),da(MMAX)

SAVE ochisq,atry,beta,da,mfit

if(alamda.lt.0.)then

mfit=0

do 11 j=1,ma

if (ia(j).ne.0) mfit=mfit+1

11 continue

alamda=0.001

call mrqcof(x,y,sig,ndata,a,ia,ma,alpha,beta,nca,chisq,functga)

ochisq=chisq

do 12 j=1,ma

atry(j)=a(j)

12 continue

endif

j=0

```
do 14 l=1,ma
  if(ia(l).ne.0) then
    j=j+1
    k=0
    do 13 m=1,ma
      if(ia(m).ne.0) then
        k=k+1
        covar(j,k)=alpha(j,k)
      endif
13    continue
    covar(j,j)=alpha(j,j)*(1.+alamda)
    da(j)=beta(j)
  endif
14 continue
  call gaussj(covar,mfit,nca,da,1,1)
  if(alamda.eq.0.)then
    call covsrt(covar,nca,ma,ja,mfit)
    return
  endif
  j=0
  do 15 l=1,ma
    if(ia(l).ne.0) then
      j=j+1
      atry(l)=a(l)+da(j)
    endif
15 continue
  call mrqcof(x,y,sig,ndata,atry,ja,ma,covar,da,nca,chisq,functga)
  if(chisq.lt.ochisq)then
    alamda=0.1*alamda
    ochisq=chisq
    j=0
    do 17 l=1,ma
      if(ia(l).ne.0) then
        j=j+1
        k=0
        do 16 m=1,ma
          if(ia(m).ne.0) then
```

```

        k=k+1
        alpha(j,k)=covar(j,k)
    endif
16  continue
    beta(j)=da(j)
    a(l)=atry(l)
    endif
17  continue
else
    alambda=10.*alambda
    chisq=ochisq
endif
return
END

```

```

*****
SUBROUTINE mrqcof(x,y,sig,ndata,a,ia,ma,alpha,beta,nalp,chisq,
*functga)
    INTEGER ma,nalp,ndata,ia(ma),MMAX
    REAL chisq,a(ma),alpha(nalp,nalp),beta(ma),sig(ndata),x(ndata),
*y(ndata)
    EXTERNAL functga
    PARAMETER (MMAX=20)
    INTEGER mfit,i,j,k,l,m
    REAL dy,sig2i,wt,ymod,dyda(MMAX)
    mfit=0
    do 11 j=1,ma
        if (ia(j).ne.0) mfit=mfit+1
11  continue
    do 13 j=1,mfit
        do 12 k=1,j
            alpha(j,k)=0.
12  continue
        beta(j)=0.
13  continue
    chisq=0.

```

```
do 16 i=1,ndata
  call functga(x(i),a,ymod,dyda,ma)
  sig2i=1./(sig(i)*sig(i))
  dy=y(i)-ymod
  j=0
  do 15 l=1,ma
    if(ia(l).ne.0) then
      j=j+1
      wt=dyda(l)*sig2i
      k=0
      do 14 m=1,l
        if(ia(m).ne.0) then
          k=k+1
          alpha(j,k)=alpha(j,k)+wt*dyda(m)
        endif
      14 continue
      beta(j)=beta(j)+dy*wt
    endif
  15 continue
  chisq=chisq+dy*dy*sig2i
16 continue
do 18 j=2,mfit
  do 17 k=1,j-1
    alpha(k,i)=alpha(j,k)
  17 continue
18 continue
return
END
```

```
SUBROUTINE covsrt(covar,npc,ma,ia,mfit)
  INTEGER ma,mfit,npc,ia(ma)
  REAL covar(npc,npc)
  INTEGER i,j,k
  REAL swap
  do 12 i=mfit+1,ma
```

```
      do 11 j=1,i
         covar(i,i)=0.
         covar(j,i)=0.
11      continue
12      continue
      k=mfit
      do 15 j=ma,1,-1
         if(ia(j).ne.0)then
            do 13 i=1,ma
               swap=covar(i,k)
               covar(i,k)=covar(i,j)
               covar(i,i)=swap
13          continue
            do 14 i=1,ma
               swap=covar(k,i)
               covar(k,i)=covar(j,i)
               covar(j,i)=swap
14          continue
            k=k-1
         endif
15      continue
      return
      END
```

```
SUBROUTINE gaussj(a,n,np,b,m,mp)
      INTEGER m,mp,n,np,NMAX
      REAL a(np,np),b(np,mp)
      PARAMETER (NMAX=50)
      INTEGER i,col,row,j,k,l,ll,indx(NMAX),indxr(NMAX),ipiv(NMAX)
      REAL big,dum,pivinv
      do 11 j=1,n
         ipiv(j)=0
11      continue
      do 22 i=1,n
         big=0.
```

```
do 13 j=1,n
  if(ipiv(j).ne.1)then
    do 12 k=1,n
      if (ipiv(k).eq.0) then
        if (abs(a(j,k)).ge.big)then
          big=abs(a(j,k))
          irow=j
          icol=k
        endif
      else if (ipiv(k).gt.1) then
        pause 'singular matrix in gaussj'
      endif
12    continue
    endif
13  continue
  ipiv(icol)=ipiv(icol)+1
  if (irow.ne.icol) then
    do 14 l=1,n
      dum=a(irow,l)
      a(irow,l)=a(icol,l)
      a(icol,l)=dum
14    continue
    do 15 l=1,m
      dum=b(irow,l)
      b(irow,l)=b(icol,l)
      b(icol,l)=dum
15    continue
  endif
  indxr(i)=irow
  indxc(i)=icol
  if (a(icol,icol).eq.0.) pause 'singular matrix in gaussj'
  pivinv=1./a(icol,icol)
  a(icol,icol)=1.
  do 16 l=1,n
    a(icol,l)=a(icol,l)*pivinv
16  continue
  do 17 l=1,m
```

```
      b(icol,j)=b(icol,j)*pivinv
17  continue
do 21 ll=1,n
  if(ll.ne.icol)then
    dum=a(ll,icol)
    a(ll,icol)=0.
    do 18 l=1,n
      a(ll,l)=a(ll,l)-a(icol,l)*dum
18  continue
    do 19 l=1,m
      b(ll,l)=b(ll,l)-b(icol,l)*dum
19  continue
  endif
21  continue
22  continue
do 24 i=n,1,-1
  if(indxr(i).ne.indxc(i))then
    do 23 k=1,n
      dum=a(k,indxr(i))
      a(k,indxr(i))=a(k,indxc(i))
      a(k,indxc(i))=dum
23  continue
  endif
24  continue
return
END
```

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C