

EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE MEZCLAS POLIMÉRICAS SOMETIDAS A UN CULTIVO ORGÁNICO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

¹**Aníbal Moisés Alvelázquez Sánchez.** Licenciado en Química, Lugar de trabajo: Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre (UNEXPO); Cargo: Docente de estudios generales, Sección de química. Dirección: Urb. Villa Asia. Final Calle China. Alta Vista Sur. Puerto Ordaz. Estado Bolívar. Teléfono: 0426 2955362. Correo: moisesalvelaez@gmail.com

²**Blanca Rojas de Gascue.** Doctora en Ciencias de los Materiales. Lugar de trabajo: Universidad de Oriente (UDO) núcleo de Sucre; Cargo: Docente-Investigador Instituto de Investigación de Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA). Dirección: Universidad de Oriente, Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas "Dra. Susan Tai" (IIBCA-UDO). Dpto. Ciencia de los Materiales, Lab. de Polímeros, Cerro del Medio. Cumana. Edo. Sucre. Telefono: 0414-8216979 y 0412-1892426 Correo: blanca_gascue@yahoo.com

Recibido (20/04/17), aceptado (25/02/18)

Resumen: Se investigaron las propiedades de las mezclas del biopolímero poli(3-hidroxitirato) PHB, con una poliolefina nacional, el polietileno lineal de baja densidad (PELBD), mezclado en proporciones (poliolefina/PHB) (25/75); y (poliolefina/PHB/AC) (22/72/6); Las mezclas de PELBD/PHB arrojaron por espectroscopia FTIR desplazamientos de la banda correspondiente al grupo C=O evidenciando interacciones de tipo puente de hidrógeno favorecidos en las mezclas por el agente compatibilizante (AC). A partir de los 20 días de estar sometidas las probetas del biopolímeros PHB al compost, se apreciaron diferencias en las propiedades térmicas. En las mezclas de PELBD/PHB (25/75), la fase dispersa del PELBD le confirió a la matriz de PHB un efecto nucleante que facilitó la formación de los cristales en la mezcla cuando ésta se enfrió desde el estado fundido. Al pasar el tiempo en el compost, los cristales en las mezclas de PELBD/PHB se reordenaron como producto de la degradación.

Palabras Clave: Polietileno lineal de baja densidad, poli(3-hidroxitirato) PHB, Agente compatibilizante, Mezclas poliméricas.

EVALUATION OF THE DEGRADATION OF POLYMER MIXTURES SUBMITTED TO AN ORGANIC CULTURE BY INFRARED SPECTROSCOPY AND DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

Abstract: The properties of blends of the poly (3-hydroxybutyrate) PHB biopolymer were investigated with a polyolefin domestic, linear low density polyethylene (PELBD), mixed in proportions (polyolefin/PHB) (25/75); And (polyolefin/PHB/AC) (22/72/6); The PELBD/PHB mixtures showed by FTIR spectroscopy displacements of the band corresponding to the C=O group evidencing hydrogen bonded interactions favored in the mixtures by the compatibilizing agent (AC). From the 20 days of subjecting the PHB biopolymers to compost, differences in thermal properties were observed. In the PELBD/PHB mixtures (25/75), the dispersed phase of the PELBD gave the PHB matrix a nucleating effect which facilitated the formation of the crystals in the mixture when it was cooled from the molten state. Over time in the compost, the crystals in the PELBD/PHB mixtures were rearranged as a product of degradation.

Key words: Low density linear polyethylene, poly (3-hydroxybutyrate) PHB, Compatibilizing agent, Polymer mixtures.

I. INTRODUCCIÓN

Un polímero biodegradable es un compuesto que presenta una alta masa molar que, mediante la acción de micro o macroorganismos, se degrada a compuestos de menor masa producto de la degradación, estas se dividen en exoenzimas, las cuales hidrolizan los grupos extremos de las macromoléculas, y en endoenzimas, que rompen los enlaces de las cadenas poliméricas [1]

Dentro de los polímeros naturales biodegradables se encuentran el poli(3-hidroxitirato) (PHB), el cual pertenece a la familia de los polihidroxicanoatos (PHAs), poliésteres alifáticos de origen microbiológico. Estos polímeros son generados dentro de las células por bacterias como reserva energética dentro de las mismas, cuando éstas son privadas de elementos esenciales (N, P, O) [2].

Entre los polímeros sintéticos más estudiados se encuentra el polietileno lineal de baja densidad (PELBD), el cual presenta excelentes propiedades, por lo que es utilizado en una amplia gama de productos finales, formados mediante procesos de extrusión o de inyección. El PELBD, es una poliolefina que se sintetiza vía adición con catalizadores de coordinación a partir del eteno. [3]

Mezclas a partir de poliolefinas y biopolímeros

Las mezclas poliméricas o polimezclas, se pueden definir como una mezcla física de dos o más polímeros, con el fin de lograr combinar las buenas propiedades de cada uno de los componentes de la mezcla, disminuyendo, de esta forma, sus limitaciones y generando un material nuevo con un menor costo económico. Las aleaciones de polímeros se definen, a su vez, como un tipo de polimezcla heterogénea por naturaleza con morfología y propiedades controladas como consecuencia de un proceso de compatibilización [1].

Las polimezclas, se pueden clasificar en mezclas miscibles, totalmente y parcialmente inmiscibles, de acuerdo con la morfología de las fases que se encuentran presentes en la misma. Las mezclas miscibles son aquellas que están formadas por una sola fase. Por el contrario, las mezclas totalmente inmiscibles son mezclas donde se encuentran dos o más fases separadas dependiendo de la proporción de los componentes. Finalmente, las mezclas parcialmente inmiscibles presentan una compatibilidad parcial entre los componentes puros que la conforman, por esta razón, se obtienen fases separadas parcialmente. Para favorecer la compatibilidad, se suelen funcionalizar las poliolefinas, obteniendo de esta forma agentes compatibilizantes [1].

Polímeros funcionalizados

Para compatibilizar las mezclas, se agregan polímeros modificados químicamente, mediante reacciones de funcionalización, que es el proceso químico mediante el cual se incorporan grupos funcionales reactivos a las cadenas poliméricas. Estos grupos funcionales por ejemplo, éster, ácidos carboxílicos, anhídridos etc, le otorgan a los polímeros comerciales como el PELBD diferente reactividad frente a distintos agentes e introducen nuevas propiedades o potencian propiedades ya presentes [4].

Degradación

Un material, sufre degradación cuando su estructura química presenta cambios significativos, que resultan en la pérdida de algunas propiedades tanto físicas como químicas. Estas variaciones en las propiedades del material se producen por la aplicación de ciertos agentes y condiciones medioambientales que varían en función del tiempo [4].

Compost

El compostaje es un proceso biológico, en el que intervienen muchos microorganismos de forma aeróbica y en el cual se descompone la materia orgánica, donde estos microorganismos actúan sobre la materia catalizando el proceso de degradación. El proceso de compostaje, se basa en la actividad de microorganismos que viven en el entorno, ya que son los responsables de la descomposición de la materia orgánica. Para que estos microorganismos puedan vivir y desarrollar su actividad degradadora se necesitan unas condiciones óptimas de temperatura, humedad y oxigenación [5].

En el presente trabajo, se desea aportar una solución al problema de la contaminación ambiental, ocasionada por los desechos plásticos. Para ello, se utilizó el biopolímero PHB mezclado con PELBD y agentes compatibilizantes. A manera de prueba piloto, las mezclas se evaluaron antes, durante y después de ser incubadas en un compost, el cual consistió en un cultivo de abono y desechos orgánicos análogos a los del relleno sanitario, donde se comparó la degradación de los polímeros por las bacterias y las enzimas.

II. METODOLOGÍA

Funcionalización del PELBD

El PELBD fue funcionalizado en un balón de tres bocas usando un sistema de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno, para evitar cualquier tipo de reacciones colaterales. Se agregaron 3,0 g del polímero y 67 ml de o-diclorobenceno en el balón, luego se dejó disolver el polímero en constante agitación a una temperatura de

150°C. Una vez que se disolvió el polímero, se agregó el iniciador DBPH y el monómero funcionalizante acrilamida (AAM). Transcurrido una hora y 7 minutos de reacción, el producto se precipitó en acetona fría y se filtró al vacío, lavándose varias veces. Para purificar el agente compatibilizante (AC), se colocó el producto en un sistema de extracción Soxhlet durante 9 horas con acetona. Posteriormente, el producto se secó al vacío a 60°C por 12 horas [6].

Mezclas de polímeros

Se realizaron mezclas del polímero en solución, colocando 1,5g de la poliolefina con PHB en proporciones poliolefina/PHB 25/75; y poliolefina/PHB/poliolefina-f-AAM 22/72/6. Se disolvió el polímero en 41 ml de o-diclorobenceno en un balón de tres bocas, provisto de un agitador magnético y en una atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura de 160°C. Después que se disolvió el polímero, se aumentó la temperatura a 180°C dejándolo por dos horas. Posteriormente, se precipitó la mezcla en 100ml de etanol frío, se filtró al vacío y se sometió a una purificación en un equipo Soxhlet con etanol en reflujo durante cinco horas. Finalmente, la mezcla se secó a 60°C en una estufa por 12 horas al vacío [7].

Incubación de los polímeros en compost

El compost fue preparado en una caja plástica, mezclando tierra abonada con diferentes desechos orgánicos: concha de cambur, mango, cascara de huevo, restos de pimentón, etc. La mezcla orgánica fue regada con agua durante 3 semanas y removiéndola diariamente para mantener los microorganismos vivos en el sistema [8]. A partir de los 10 días de estar sometidas las probetas del biopolímero PHB y las mezclas al compost con desechos orgánicos, las mismas fueron extraídas para ser analizadas, posteriormente se extrajeron replicas a los 20 y 30 días (Ver Figura 1)



Figura 1. Compost donde fueron sometidas las probetas del PHB y sus mezclas

Caracterización de los polímeros por espectroscopia infrarroja

El polímero de partida y funcionalizado, así como las mezclas, se caracterizaron mediante espectroscopia FTIR. Para ello, se realizaron películas a una presión de 1.10×10^7 Pa en una prensa hidráulica marca Carver, a una temperatura de 150°C para el PELBD y 185°C para el PHB. Las películas, fueron analizadas en un equipo de infrarrojo con transformada de Fourier, marca Perkin Elmer modelo PC 16, recolectando 24 barridos con una resolución de 2cm^{-1} . A partir de los espectros obtenidos se determinaron las bandas de absorción características de éstos materiales, en un rango de los espectros entre 450 y 4500 cm^{-1} [4].

Caracterización de las muestras por calorimetría diferencial de barrido

De la misma forma como se hizo para hacer las películas para el análisis IR, se colocaron los polímeros en una prensa hidráulica marca Carver pero con mayor cantidad de masa y a menor presión. A partir de la lámina obtenida, se troquelaron (9 ± 1) mg del polímero en forma de disco, el cual se colocó en la cápsula de aluminio, para analizarlo en el calorímetro diferencial de barrido (DSC) marca Perkin Elmer 7.

En el DSC, los polímeros se sometieron a barridos de calentamiento a una rapidez de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 150°C para el PELBD y hasta 185°C para el PHB. Para el polímero funcionalizado, se aplicó el mismo programa que el de la poliolefina original, y en las mezclas se aplicó el mismo ciclo que el del PHB [9].

III. RESULTADOS

Caracterización de mezclas PELBD/PHB mediante FTIR

En la Figura 2, se presenta el espectro infrarrojo de las mezclas PELBD/PHB con y sin agente compatibilizante, donde a 1726 cm^{-1} se pronuncia la banda de absorción del carbonilo. Entre $2932\text{--}2849\text{ cm}^{-1}$ resalta la banda del estiramiento del enlace C-H proveniente de ambos polímeros, la flexión del CH_2 se mantiene aproximadamente a 1464 cm^{-1} y entre $1284\text{--}1052\text{ cm}^{-1}$ se encuentran las bandas de absorción pertenecientes al enlace O-C-O del grupo éster del biopolímero, y el balanceo CH_3 presenta una banda entre 723 cm^{-1} aproximadamente.

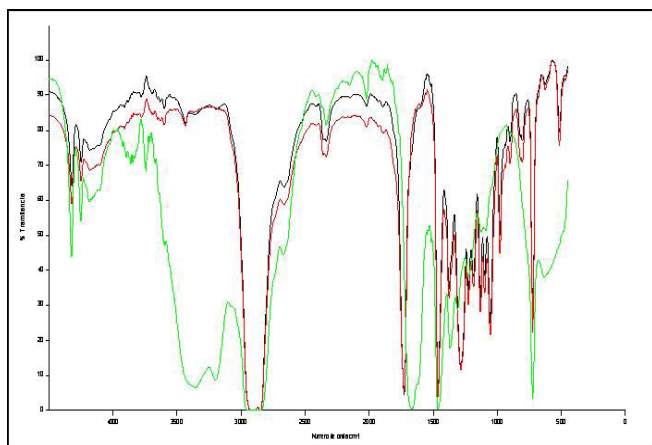


Figura 2: Espectros FT-IR ---- PELBD/PHB, ---- PELBD/PHB/PELBD-f-AAm, ---- PELBD-f-AAm.

No obstante, al superponer el espectro de las mezclas con el del PELBD-f-AAm se nota claramente el desplazamiento del C=O del AC infiriendo que ocurren interacciones de enlace tipo puente de hidrógeno para la mezcla con PELBD-f-AAm como se propone en la Figura 3.

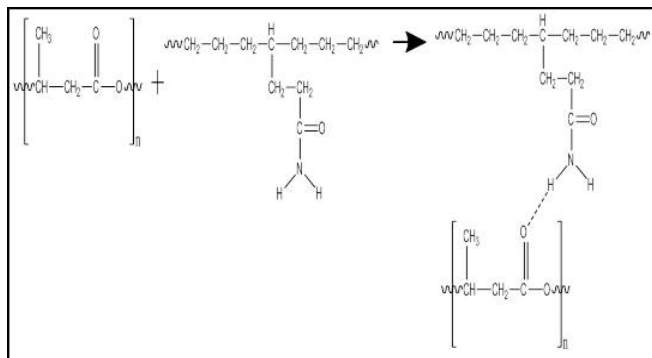


Figura 3: Enlace tipo puente de hidrógeno entre el PHB y el PELBD-f-AAm.

Caracterización de las mezclas PELBD/PHB/PELBD-f-AAm mediante FTIR después del compost

Las mezclas PELBD/PHB/PELBD-f-AAm al igual que las mezclas sin el agente compatibilizante permanecieron sin cambios apreciables, (Figura 4) excepto la banda de absorción del carbonilo, en la que se notó que al aumentar el tiempo en el compost se van formando dos picos más pronunciados como se muestra en la ampliación de la Figura 5, indicando claramente que en la mezcla se está formando ácido carboxílico, debido que el nuevo pico se estaría formando a longitudes correspondientes a los grupos carboxílicos, corroborando que el compost originó una degradación efectiva de la polimezcla.

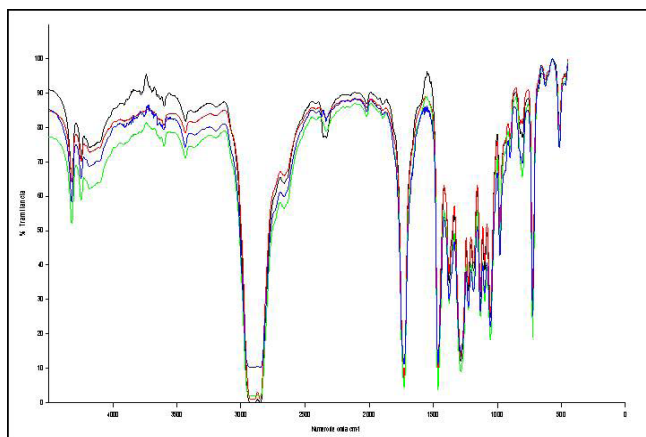


Figura 4: Espectros de la mezcla PELBD/PHB/PELBD-f-AAm después del compost _____ inicial, _____ 10 días, _____ 20 días, _____ 30 días.

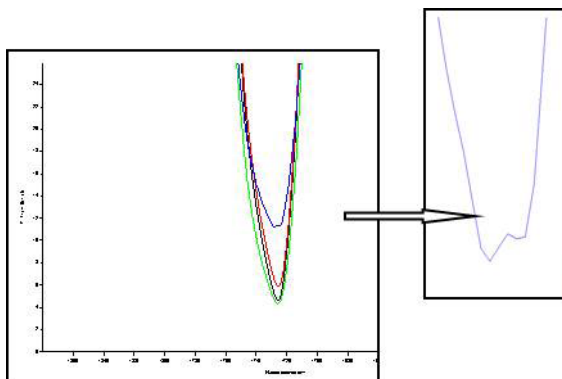


Figura 5: Espectros de la mezcla PELBD/PHB/PELBD-f-AAm indicando la deformación de la banda del carbonilo.

Caracterización del PHB y las mezclas poliméricas mediante DSC después del compost

Caracterización de PHB.

En la figura 6 se observan los barridos de enfriamiento del PHB donde se aprecian las exotermas desde antes de ser incubado en el cultivo orgánico hasta completar 10, 20 y 30 días, notando que hubieron ligeras variaciones tanto en la temperatura de cristalización como en la entalpía de cristalización. Estos resultados evidencian que el medio degradativo causó cambios en la estructura de las cadenas del biopolímero, lo que genera dichas variaciones en las propiedades térmicas entre el PHB original y las muestras después de 10 días de ser incubados.

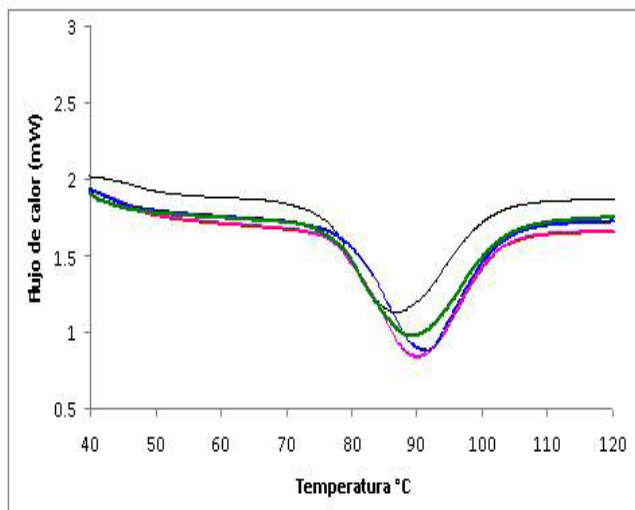


Figura 6. Exotermas de cristalización del PHB obtenidas en el DSC después de ser incubado en el compost, ____ 0 días; ____ 10 días; ____ 20 días; ____ 30 días.

En la figura 7 se observan los barridos de calentamiento del PHB donde se reflejan las endotermas de fusión del biopolímero PHB antes y después de haber sido incubado al cultivo orgánico. A partir de los 20 días de estar sometidos al compost se apreciaron diferencias en el ΔH_f . De la misma forma que la caracterización por espectroscopia infrarroja, la calorimetría diferencial de barrido corrobora que el PHB ha sufrido una ligera degradación producto de los microorganismos que se encuentran en el cultivo, tanto como en la primera, como en la segunda endoterma se presentaron variaciones que aseguran una variación en la cristalinidad global del PHB de 39,1% a 50,0%. Se propone que estos cambios se deben a que enlaces moleculares en la estructura del PHB se han ido rompiendo generando ácido carboxílico como se ha mencionado con anterioridad, lo cual ocurre en las zonas amorfas del polímero ya que son las primeras en ser afectadas por la degradación y es debido a estos rearrreglos en la estructura de las macromoléculas que se producen las variaciones en la entalpía de fusión. El aumento en la entalpía de fusión (Tabla I), se ha reportado con anterioridad en otros polímeros biodegradables y se ha atribuido al ataque que ocurre en de las zonas amorfas (Figura 8), ya que hay una mayor dificultad para el ataque de las zonas cristalinas del polímero [4]

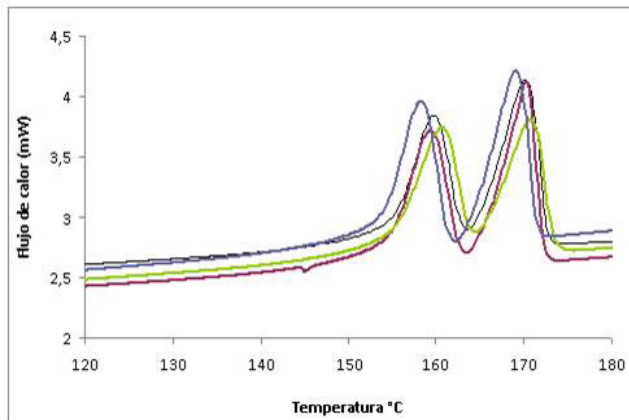


Figura 7. Endotermas de fusión del PHB obtenidas en el DSC después de ser incubado en el compost ____ 0 días; ____ 10 días; ____ 20 días; ____ 30 días.

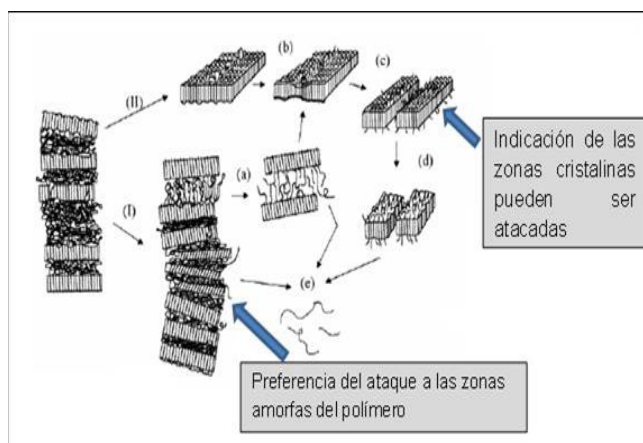


Figura 8. Ataque de los microorganismos a las zonas amorfas del polímero. [4]

Caracterización de la mezcla PELBD/PHB con y sin agente compatibilizante

Los barridos de enfriamiento de las mezclas PELBD/PHB (25/75) y PELBD/PHB/AC (22/72/6) se muestran en las Figuras 8(a,b) y 9 respectivamente, en ellas se aprecian dos picos, los cuales indican la heterogeneidad de las mezclas y su carácter bifásico con cristales de diferente tamaño.

Siendo la T_c del PHB puro $87,1^\circ\text{C}$ y la del PELBD 99°C , se puede apreciar en la Figura 5a que en la mezcla inicial PELBD/PHB (25/75) sin AC, la T_c del PHB se desplazó hacia la derecha. Este resultado indica que la fase dispersa del PELBD le confirió a la matriz de PHB un efecto nucleante que facilitó la formación de los cristales en la mezcla cuando esta se enfrió desde el estado fundido. Se puede notar además que al pasar el tiempo de degradación en la mezcla, la exoterma de cristalización del PHB se fue desplazando entre 3 y 4°C . De lo cual se podría inferir que los cristales de menor tamaño que cristalizan a esa temperatura se reordenaron

como producto de la degradación, que disminuye el tamaño de las macromoléculas, facilitando así su empaquetamiento desde el fundido.

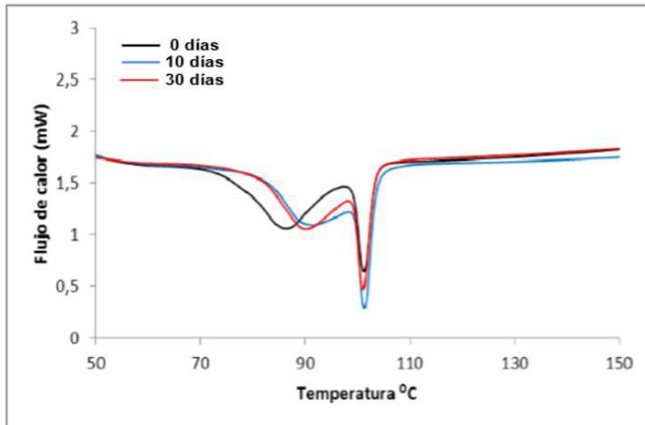


Figura 8a. Barridos de enfriamiento en el DSC para PELBD/PHB (25/75) a los 0 días y después del compost.

Por otra parte, la Figura 8b refleja una tendencia que se presentó en algunas probetas. Se puede apreciar que la exoterma correspondiente al PHB tiende a desaparecer y a unirse a la del PELBD. Podría postularse que la degradación favorece la cocrystalización, Podría especularse sobre la degradación casi total de la fase de PHB en la mezcla

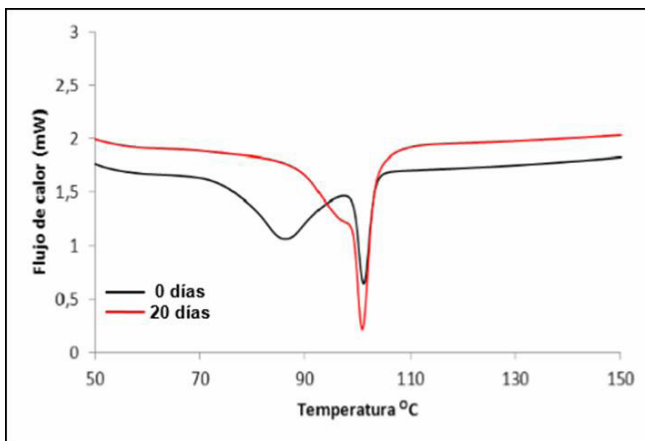


Figura 8b. Barridos de enfriamiento en el DSC para PELBD/PHB (25/75)

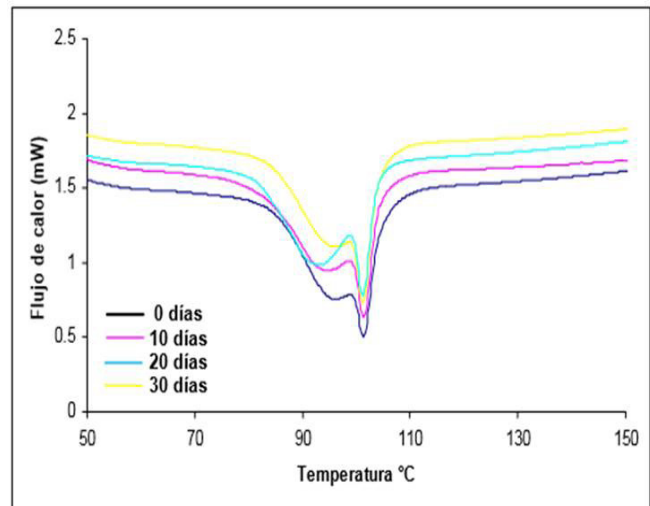


Figura 9. Exotermas de cristalización de las mezclas PELBD/PHB/AC (22/72/6) a los 0 días y después de ser incubadas en el compost.

En los barridos de calentamiento tanto en las mezclas poliméricas PELBD/PHB (25/75) y PELBD/PHB/AC (22/72/6) mostradas en las Figuras 10 y 11 respectivamente, se pudo notar la aparición de una endoterma aproximadamente a 118,03 °C correspondiente a la fase de PELBD, indicando que la fase dispersa (25 %) de PELBD posee en la mezcla cristales de menor tamaño que funden a una temperatura menor como se ha indicado antes.

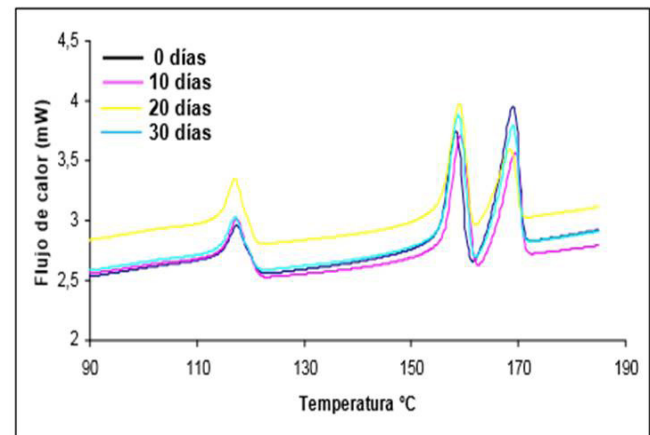


Figura 10. Endotermas de fusión de la mezcla PELBD/PHB (25/75) a los 0 días y después de ser incubadas en el compost.

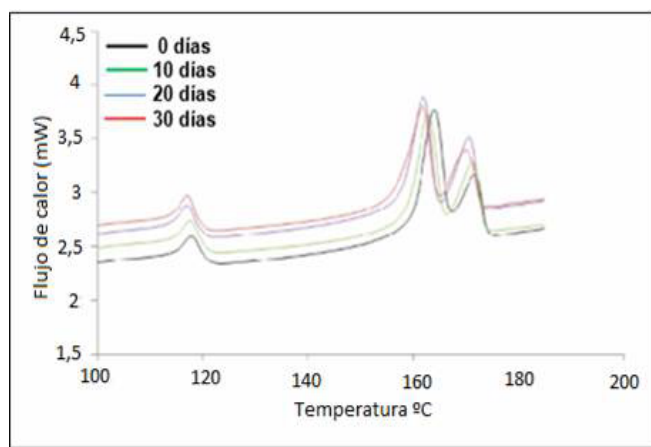


Figura 11. Endotermas de fusión de la mezcla PELBD/PHB/AC (22/72/6).

Por su parte la matriz (75 %) de PHB manifestó las dos endotermas que tenía originalmente. Comparando los barridos de calentamiento de las mezclas con y sin agente compatibilizante, se nota que las endotermas correspondiente al PHB de la mezcla con agente compatibilizante presentan los puntos de fusión más elevados como se aprecia en las Tablas I y II. Este incremento evidencia la degradación que ocurrió en el PHB desde los 10 días de incubación.

Tabla I. Propiedades térmicas de las mezclas PELBD/PHB (25/75)

PELBD/PHB (25/75)						
Días	T _f (°C)1 ^{era}	T _f (°C)2 ^{da}	T _f (°C)3 ^{era}	ΔH _{f1} (J/g)	ΔH _{f2} (J/g)	ΔH _{f3} (J/g)
0	117,4	158,2	169,0	21,5	31,0	26,8
10	117,4	159,2	169,4	27,8	28,7	19,4
20	117,0	158,9	168,4	31,0	25,2	13,3
30	117,0	158,7	169,0	23,2	31,9	20,9

T_f: Temperatura de fusión, ΔH_f: Entalpía de fusión

Tabla II. Propiedades térmicas de las mezclas PELBD/PHB/AC (22/72/6)

PELBD/PHB/AC (22/72/6)						
Días	T _f (°C)1 ^{era}	T _f (°C)2 ^{da}	T _f (°C)3 ^{era}	ΔH _{f1} (J/g)	ΔH _{f2} (J/g)	ΔH _{f3} (J/g)
0	117,9	164,0	171,7	13,9	20,5	6,31
10	117,7	162,9	171,2	16,2	21,5	10,3
20	117,0	161,9	169,9	16,7	21,9	10,7
30	117,0	162,0	170,7	15,5	24,0	14,3

T_f: Temperatura de fusión, ΔH_f: Entalpía de fusión

IV. CONCLUSIONES

En las mezclas de PELBD/PHB los espectros FTIR arrojaron claramente desplazamientos de la banda

correspondiente al grupo C=O evidenciando que ocurren interacciones de enlace tipo puente de hidrógeno favorecidos en la mezcla por el agente compatibilizante (PELBD-f-AAm).

En todas las mezclas PELBD/PHB (25/75), PELBD/PHB/AC (22/72/6) PP/PHB (25/75), PP/PHB/AC (22/72/6) se apreciaron dos picos en las propiedades térmicas, indicando el carácter bifásico de las mismas, con cristales de diferente tamaño.

En las mezclas de PELBD/PHB (25/75), la fase dispersa del PELBD le confirió a la matriz de PHB un efecto nucleante que facilitó la formación de los cristales en la mezcla cuando ésta se enfrió desde el estado fundido.

Al pasar el tiempo de degradación en las mezclas de PELBD/PHB, la exoterma de cristalización del PHB se fue desplazando indicando que solamente sus cristales se reordenaron como producto de la degradación, pues la poliolefina no varió.

V. REFERENCIAS

[1]Lorenzo, A. Caracterización de una polimezcla biodegradable a base de Poli(ε-caprolactona) y almidón de maíz. Trabajo de doctorado. Departamento de química, Universidad Simón Bolívar, Caracas. 2002.

[2]Lenz, R. y Robert, H. Bacterial polyesters: biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. Biomacromolecules, 6: (2005) 1-7.

[3]Perera, R; Albano, C; Sanchez, Y, Karam, A; Silva, P; Pastor, J. Changes in Structural Characteristics of LLDPE Functionalized with DEM Using Gamma-Irradiation. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 124, (2012).1106–1116.

[4]Sabino, M.; Morales, D.; Ronca, G. y Feijoo, J. Estudio de la degradación hidrolítica de un copolímero biodegradable. Acta científica venezolana. 54: (2003) 18-27.

[5]Kalil, S. Seguimiento del proceso de humificación en compost inoculado. Proyecto de grado. Facultad de ciencias, Pontificia universidad javeriana. Bogotá D.C. (2007).

[6]González, N.; Lorenzo, R.; Figuera, W.; Bracro, N. y Rojas, B. Copolimerización de polipropileno isotático de dietiléster del ácido maleico mediante reacciones de funcionalización. XII Coloquio venezolano de polímeros., 9(3). (2007).

[7]Figuera, W.; Rojas, B.; Prin, J.; Castillo, V. y Müller, A. Evaluación de las mezclas basadas en el polímero biodegradable polihidroxibutirato y polietileno funcionalizado con acrilamida y dietilmaleato. Revista iberoamericana de polímeros. 9(3). (2007).

[8]Lorenzo, A.; Sabino, M. y Müller, A. Estudio de la biodegradación de una polimezcla de poli(ϵ -caprolactona) y almidón de maíz (PCL/Alm) y su compatibilización con almidón plastificado. *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*. 23(2): (2005). 25-35.

[9]Avalos, F; Ramos, L; Espinosa, A; Guillermo, J; Ramirez, E; Sanchez, S; Ortiz, J; Martinez, E. Effect of Different Nucleating Agents on the Crystallization of Ziegler-Natta Isotactic Polypropylene. *International Journal of Polymer Science* Volume, Article ID 9839201, (2016). 9