



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLÍMERO BIODEGRADABLE BASE ALGINATO”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
**MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES**

P R E S E N T A
ING. ABIGAIL MORENO MARTELL

TUTOR(A) PRINCIPAL DE TESIS:

M. en I.Q. Alcía Del Real López
Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, CFATA

COMITÉ TUTOR:

Dr. Alfredo Maciel Cerda
Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM
Dr. Mario Enrique Rodríguez García
Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, CFATA

México. D. F. 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

RESUMEN

La copolimerización por injerto es un método eficaz para la modificación de las propiedades físicas y químicas de un polímero natural. En donde al polímero natural, que constituye la columna vertebral, se le unen numerosas moléculas correspondientes al polímero sintético. En el presente trabajo se sintetizó un polímero biodegradable a partir de poliacrilato de etilo (PAE) injertado en el alginato de sodio (AlgNa), mediante la polimerización por radicales libres. Los copolímeros sintetizados se prepararon con las siguientes composiciones (% en peso de AlgNa/%en peso de PAE): 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70 y 20/80. Las películas de los diferentes materiales sintetizados se caracterizaron por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (EITF), Análisis Termogravimétrico (ATG), Derivada Termogravimétrica (DTG), propiedades mecánicas, y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB). Además, se realizaron pruebas de biodegradabilidad al copolímero seleccionado. En los resultados de los análisis por EITF de los copolímeros, la presencia de la banda entre 1084 a 1093 cm^{-1} asignada a la vibración del enlace del grupo éter C-O-C, evidenció la unión entre el PAE y el AlgNa. Con respecto a los termogramas CDB, se determinó la Temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de descomposición de cada copolímero, identificándose un incremento en la temperatura de estos con respecto al AlgNa puro, lo que aportó mayor estabilidad térmica en los copolímeros sintetizados. Además, los termogramas de ATG y DTG permitieron identificar una transición térmica entre 262 a 394 $^{\circ}\text{C}$, la cual no se observó en los termogramas del AlgNa y PAE puros. Esta transición se debió a la descomposición del injerto. Las propiedades mecánicas de las películas del polímero injertado, se modificaron con el incremento en la concentración del PAE, lo que se reflejó en el incremento del % de elongación, como lo indica la disminución del módulo de Young. La microscopía electrónica de barrido (MEB) permitió observar el crecimiento del hongo *Alternaria sp.* sobre las películas en las pruebas de biodegradación, en donde la superficie total de las películas (1x1 cm), fue cubierta por el hongo en un tiempo aproximado de 2 meses. La actividad enzimática del hongo, se debió al consumo de los nutrientes presentes en la película del copolímero. Este hecho se confirmó mediante un análisis EITF dando como resultado la disminución en la intensidad de las bandas correspondientes al grupo éter (C-O-C), éster (O=C-O-C) y carbonilo (C=O), presentes en el copolímero de prueba.

Palabras claves: alginato de sodio, copolimerización por injerto, biodegradabilidad.

ABSTRACT

Graft copolymerization is a powerful method for modification of the physical and chemical properties of natural polymers. Grafting synthetic polymer chains to the natural polymer backbone, lead to the formation of novel types of tailored hybrid materials composed of natural and synthetic polymers. The objective of the current work was synthetize a biodegradable polymer of poly(ethyl acrylate) (PEA) and sodium alginate (NaAlg) by graft copolymerization using free radical polymerization. Copolymers synthetized were (% weight AlgNa/% weight PEA): 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70 y 20/80. Grafted copolymers films (NaAlg-g-PEA) were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG/DTG), Differential Scanning Calorimetric (DSC) and mechanical properties. Biodegradation tests of the selected copolymer were performed by inoculation with the fungus over the films. FTIR data of copolymers showed a new band between 1084 and 1093 cm^{-1} , which was attributed to C-O-C stretching vibrations of ether bond, which confirmed the grafting of the monomer. The DSC thermograms of the copolymers grafted showed that transition glass temperature (Tg) and decomposition temperature had an increment compared with NaAlg. It can be that the thermal stability of the polysaccharide increase with the grafting of PEA chains onto the polysaccharide backbone. Thermogravimetric curves from TG y DTG of copolymers showed a thermic transition between 262 a 394°C, which not appear on TG y DTG of sodium alginate and PEA. This transition was assigned to the decomposition of the graft. The mechanical properties of the copolymers films, showed an increase in % elongation and a decrease of Young Modulus when increase the concentration of PEA. For the biodegradation test, the growth of fungus over the surface of the films was observed using scanning electron microscopy SEM. The effect of specific extracellular enzymatic activity of *Alternaria sp.* fungus depends of the quantity of nutrients on the films. The FTIR data showed that la intensity of the bands correspond to the stretching vibration of C-O-C of sodium alginate and O=C-O-C, C=O of PEA decrease after of the inoculation with the fungus. This indicated that the copolymers synthetized are considerate biodegradable polymers.

Keywords: sodium alginate, graft copolymerization, biodegradation.

*Con admiración y gratitud a
mis padres Eduardo y Hortencia.*

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi máximo agradecimiento a mi creador que me ha permitido llegar hasta este momento de mi vida cumpliendo cada una de mis metas.

Además, deseo agradecer a todos aquellos que han hecho posible la realización de este trabajo y en particular quiero agradecerle:

A CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) por la oportunidad que me dieron para concluir mis estudios en la Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

A la M. en I.Q. Alicia del Real López del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, por la dirección y asesoría en el desarrollo del trabajo tesis.

Al Dr. Alfredo Maciel Cerda del Instituto de Investigaciones en Materiales y al Dr. Mario Enrique Rodríguez García del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, por sus aportaciones teóricas que han enriquecido este trabajo de tesis.

A la M. en I.Q. Alicia del Real López, al Dr. Mario Enrique Rodríguez García del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, y al Dr. Alfredo Maciel Cerda del Instituto de Investigaciones en Materiales, por ser parte de mi comité total y por todas sus aportaciones teóricas que han hecho posible la realización de este trabajo de investigación.

Al M. en B. José Gerardo Bernal Melo de la Universidad Autónoma de Querétaro, por su asesoría en la identificación del Hongo.

A la Dra. Ma. Concepción Méndez Gómez-Humarán y a la M. en C. Beatriz Álvarez Mayorga de la Universidad Autónoma de Querétaro, por su asesoría en el área de microbiología.

A la Dra. Genoveva Hernández Padrón del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, por su apoyo técnico en la elaboración de los espectros infrarrojos.

Al Dr. Miguel Ángel Canseco Martínez del Instituto de investigaciones en Materiales y al Dr. Rodrigo Velázquez Castillo de la Universidad Autónoma de Querétaro, por su apoyo técnico en la elaboración de los análisis térmicos.

Al I.Q. Ernesto Sánchez Colín del Instituto de Investigaciones en Materiales, por su apoyo técnico en la elaboración de las pruebas mecánicas.

A la M. en C.A. Carmen Leticia Peza Ledesma de la Universidad Autónoma de Querétaro, por compartir sus conocimientos y contribuir en mi formación académica.

A la Dra. Beatriz Marcela Millán Malo del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada por su apoyo técnico en la realización de los difractogramas de Difracción de Rayos X (DRX).

Al M.C. Guillermo Vázquez Sánchez del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada por su apoyo y asesoría en las cuestiones computacionales.

Al Dr. Domingo Rangel Miranda del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada por su apoyo en las cuestiones de instrumentación.

Al Dr. Juan Rafael Riesgo Escovar y a la Dra. María Teresa Peña Rangel del Instituto de Neurobiología por su apoyo en la realización de las pruebas de biodegradabilidad.

A la Dra. María de los Ángeles Cornejo Villegas, a la Dra. Elsa Gutiérrez Cortez de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, a la M. en I.Q. Alicia del Real López del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, al Dr. Rufino Nava Mendoza y a la M. en C.A. Carmen Leticia Peza Ledesma de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro, por sus comentarios y aportaciones para esta tesis.

Al QM. Antonio López Loeza y a la QFI. Ma. Concepción Arredondo de la Rosa del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, por su apoyo técnico en el desarrollo del proyecto.

A la Fis. Rosa Elena López Escalera y a la Lic. Paloma Adriana Calderón Barrera del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada por su apoyo y asesoría en las cuestiones administrativas.

A la Ing. Ma. de Lourdes Palma Tirado del Instituto de Neurobiología, por su apoyo en la preparación de muestras biológicas.

A la Ing. Elsa Nydia Hernández Ríos del Instituto de Neurobiología, por su asesoría para el uso del Microscopio Confocal.

Al Dr. Rubén Velázquez de la Universidad Tecnológica del Estado de Querétaro y a la Ing. Susana Alonso Sierra del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada por su apoyo y asesoría en el transcurso de mis estudios.

Al Sr. Rene Preza del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada por su apoyo, asesoría y trabajos realizados en el taller mecánico.

Y a todas las personas que de alguna forma contribuyeron en la realización de esta tesis.

ABREVIATURAS

AE	Acrilato de etilo
ADP	Agar Dextrosa y Papa
AIBN	Azo-iso-butironitrilo
AlgNa	Alginato de sodio
AlgNaCM	Alginato de sodio carboximetilado
AM	Acrilato de metilo
AN	Acrilonitrilo
ATG	Análisis Termogravimétrico
CDB	Calorimetría diferencial de barrido
-co-	Copolimerizado
DRX	Difracción de Rayos X
DTG	Derivada Termogravimétrica
% E	Porcentaje de elongación
EITF	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
IR	Infrarrojo
MAN	Metacrilonitrilo
NAC	Nitrato de amonio Cérico
P()	Poli
PAam	Poliacrilamida
PAE	Poliacrilato de etilo
PANa	Poliacrilato de sodio
PHBHV	Polihidroxibutirato/valerato
PMAN	Polimetacrilonitrilo
PVP	Polivinilpirrolidona

ÍNDICE GENERAL

CONTENIDO

RESUMEN.....	I
ABSTRACT.....	II
DEDICATORIA.....	III
AGRADECIMIENTOS.....	IV
ABREVIATURAS.....	VII
ÍNDICE GENERAL.....	1
LISTA DE FIGURAS.....	5
LISTA DE TABLAS.....	8
INTRODUCCIÓN.....	9
CAPÍTULO 1.....	13
FUNDAMENTO TEÓRICO.....	13
1.1 ANTECEDENTES SOBRE LOS INJERTOS EN EL AlgNa	13
1.2 CIENCIA DE LOS POLÍMEROS	15
1.3 MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN	18
<u>1.3.1 Polimerización por condensación o de reacción de etapas</u>	18
<u>1.3.2 Polimerización de adición o de reacción en cadena</u>	19
1.3.2.1 Polimerización por radicales libres.....	20
1.3.2.2 Polimerización iónica.....	24
1.3.2.3 Polimerización catiónica.....	24
1.3.2.4 Polimerización aniónica.....	25
1.4 POLÍMEROS BIODEGRADABLES	26
<u>1.4.1 Fotodegradación</u>	27
<u>1.4.2 Degradación térmica</u>	27
<u>1.4.3 Degradación hidrolítica</u>	28
<u>1.4.4 Biodegradación</u>	28
<u>1.4.5 Clasificación de los polímeros biodegradables</u>	29

1.4.5.1 Polímeros biodegradables naturales.....	29
1.4.5.2 Polímeros biodegradables sintéticos.....	42
1.4.5.3 Polímeros naturales modificados.....	48
1.4.5.4 Materiales compuestos.....	48
<u>1.4.6 Modos de biodegradación.....</u>	48
<u>1.4.7 Métodos de prueba y pruebas estándar para los polímeros biodegradables. 50</u>	
1.4.7.1 Método estándar en medio líquido.....	50
1.4.7.2 Método estándar en medio sólido.....	51
CAPÍTULO 2.....	53
TÉNICAS ANALÍTICAS.....	53
2.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	53
2.2 ANÁLISIS TÉRMICO.....	56
<u>2.2.1 Análisis termogravimétrico (ATG).....</u>	56
<u>2.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).....</u>	57
2.3 MICROSCOPIA.....	59
<u>2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....</u>	59
<u>2.3.2 Microscopio óptico.....</u>	61
2.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	62
<u>2.4.1 Ensayo de tracción.....</u>	62
CAPÍTULO 3.....	66
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	66
3.1 HIPÓTESIS.....	67
3.2 OBJETIVOS.....	67
<u>3.2.1 Objetivo general.....</u>	67
3.2.1.1 Objetivos particulares.....	67
3.3 DESCRIPCIÓN DE MATERIALES.....	68
3.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	69
<u>3.4.1 Modificación química del alginato de sodio mediante copolimerización por injerto.....</u>	69

<u>3.4.2 Síntesis del copolímero</u>	69
3.4.2.1 Metodología.....	70
3.5 PRUEBAS DE BIODEGRADACIÓN	77
<u>3.5.1 Aislamiento del hongo</u>	77
3.5.1.1 Metodología.....	77
<u>3.5.2 Identificación del hongo mediante el examen microscópico directo</u>	79
3.5.2.1 Metodología.....	79
3.6 PRUEBAS DE BIODEGRADACIÓN EN MEDIO SÓLIDO	80
<u>3.6.1 Petri Disch Screen</u>	80
3.7 MEDICIÓN DEL CRECIMIENTO DEL HONGO.....	81
<u>3.7.1 Metodología</u>	81
3.8 CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO	82
<u>3.8.1 Espectroscopía infrarroja</u>	82
<u>3.8.2 Análisis térmico</u>	83
3.8.2.1 Análisis termogravimétrico (ATG).....	83
3.8.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).....	83
<u>3.8.3 Pruebas mecánicas</u>	83
<u>3.8.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)</u>	84
CAPÍTULO 4	85
RESULTADOS Y ANÁLISIS	85
4.1 MODIFICACIÓN DEL ALGINATO DE SODIO	85
4.2 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (EITF)	88
4.3 PROPIEDADES MECÁNICAS	98
4.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)	102
4.5 ANÁLISIS TÉRMICO DEL ALGINATO DE SODIO, POLIACRILATO DE ETILO Y SUS COPOLÍMEROS	107
4.6 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	110
4.7 PRUEBAS DE BIODEGRADACIÓN	114
4.8 EVIDENCIA DE BIODEGRADACIÓN MEDIANTE IR	121

4.9 CRECIMIENTO DEL HONGO ALTERNARIA SP.....	123
CONCLUSIONES.....	127
PERSPECTIVAS.....	130
REFERENCIAS.....	131
GLOSARIO.....	139

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Homopolímero del cloruro de vinilo.....	16
Figura 1.2 Copolímero en bloque.....	16
Figura 1.3 Copolímero alternado de estireno y anhídrido maléico.....	17
Figura 1.4 Copolímero al azar.....	17
Figura 1.5 Copolímero de injerto.....	18
Figura 1.6 Reacción entre el etilenglicol y el ácido adípico.....	18
Figura 1.7 Polimerización del monómero de etileno.....	19
Figura 1.8 Reacciones para producir radicales libres.....	20
Figura 1.9 Mecanismo de reacción para la polimerización catiónica.....	24
Figura 1.10 Mecanismo de reacción para la polimerización aniónica.....	25
Figura 1.11 Polisacáridos naturales biodegradables.....	30
Figura 1.12 Estructura química del Almidón.....	31
Figura 1.13 Estructura química de la Celulosa.....	32
Figura 1.14 Bloques M, G y MG del alginato de sodio.....	34
Figura 1.15 Estructura química del alginato de Sodio.....	35
Figura 1.16 Reacción de oxidación.....	37
Figura 1.17 Reacción para la obtención del AlgNa sulfatado.....	38
Figura 1.18 Copolimerización por injerto del acrilato de sodio.....	40
Figura 1.19 Reacción de esterificación del alginato de sodio.....	42
Figura 1.20 Reacción de amidación.....	42
Figura 1.21 Polímeros biodegradables sintéticos.....	43
Figura 1.22 Estructura química del Poli(ácido láctico) y su copolímero.....	44
Figura 1.23 Estructura química de la policaprolactona (PCL).....	44
Figura 1.24 Estructura química de las poliamidas.....	45
Figura 1.25 Estructura química del poliuretano.....	45
Figura 1.26 Estructura química del PVA.....	46
Figura 1.27 Estructura química del poliacrilato de etilo.....	47
Figura 2.1 Movimiento vibracional de los enlaces en la molécula.....	54

Figura 2.2 Estiramiento simétrico y asimétrico de las moléculas.....	55
Figura 2.3 Vibraciones de flexión de las moléculas.....	55
Figura 2.4 Termograma diferencial y convencional.....	57
Figura 2.5 Transiciones térmicas presentes en el análisis de CDB.....	58
Figura 2.6 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.....	60
Figura 2.7 Componentes que constituyen el microscopio óptico.....	61
Figura 2.8 Curva esfuerzo-deformación de un material.....	62
Figura 2.9. Curvas típicas para ensayos de tracción-deformación: a) fractura frágil, b) fractura dúctil, c) formación de un cuello y d) deformación homogénea.....	64
Figura 2.10 Diagrama esfuerzo-deformación con sus distintas zonas.....	65
Figura 3.1 Cuadro metodológico del desarrollo experimental.....	66
Figura 3.2 Alginato de sodio disuelto en agua destilada.....	70
Figura 3.3 Equipo para polimerizaciones por radicales libres.....	71
Figura 3.4 Copolímero obtenido por injerto del PAE en el AlgNa.....	73
Figura 3.5 Moldes para películas forrados con PVC.....	74
Figura 3.6 Moldes con copolímero en solución.....	74
Figura 3.7. Película del copolímero de P(AlgNa-co-AE).....	75
Figura 3.8 Diagrama de flujo de la síntesis del P(AlgNa-co-AE).....	76
Figura 3.9. Esterilización del asa de siembra.....	78
Figura 3.10 Toma de muestra del hongo.....	78
Figura 3.11 Inoculación del hongo por picadura.....	79
Figura 3.12 Medidas de las probetas según la Norma ASTM D-1708-02a.....	84
Figura 4.1 Esquema de la reacción propuesta para el injerto.....	85
Figura 4.2 Mecanismo propuesto para la copolimerización por injerto (a) iniciación, (b) propagación y (c) Terminación.....	87
Figura 4.3 Espectro infrarrojo del alginato de sodio.....	88
Figura 4.4 Espectro infrarrojo del poliacrilato de etilo.....	90
Figura 4.5 Espectro infrarrojo del P(AlgNa80-co-AE20).....	92
Figura 4.6 Sección A del espectro del P(AlgNa80/AE20).....	93

Figura 4.7 (a) Puentes de hidrogeno intramoleculares y (b) puentes de hidrógeno intermoleculares.....	93
Figura 4.8 Sección B del espectro del P(AlgNa80/AE20).....	95
Figura 4.9 Enlace éter entre el AlgNa y PAE.....	96
Figura 4.10 Espectros infrarrojos de los distintos copolímeros.....	97
Figura 4.11 Curvas esfuerzo-deformación de los distintos copolímeros.....	99
Figura 4.12 Módulo de Young frente a la composición del copolímero.....	100
Figura 4.13 Termograma del poliacrilato de etilo (PAE).....	103
Figura 4.14 Termograma del alginato de sodio (AlgNa).....	104
Figura 4.15 Termogramas de los copolímeros sintetizados.....	105
Figura 4.16 Termograma de CDB del alginato de sodio (AlgNa).....	110
Figura 4.17 Termograma de CDB del poliacrilato de etilo (PAE).....	111
Figura 4.18 Termogramas de CDB de los copolímeros sintetizados.....	112
Figura 4.19 Micrografías de MEB mostrando la estructura del hongo <i>Alternaria sp.</i> . En a) se observan las hifas, en b) se observan las hifas con conidias, en c) se observan las conidias maduras y en d) se muestra un acercamiento de las conidias.....	116
Figura 4.20 Crecimiento del hongo a 1 semana. En a) se observa el lugar en donde se inoculó el hongo y en b) las hifas.....	117
Figura 4.21 Crecimiento del hongo a 2 semanas. En a) se observa el lugar en donde se inoculó el hongo y en b) las hifas.....	118
Figura 4.22 Crecimiento del hongo durante 3 semanas. En a) se observa el lugar en donde se inoculó el hongo y en b) las hifas.....	119
Figura 4.23 Crecimiento del hongo a 4 semanas.....	119
Figura 4.24 Crecimiento del hongo <i>Alternaria sp.</i> durante 2 meses. En a) y c) se observa el crecimiento del hongo y en b) y d) se detectan las hifas ancladas en la superficie.....	120
Figura 4.25 Espectro infrarrojo antes y después de la degradación enzimática del hongo <i>Alternaria sp.</i>	122
Figura 4.26 Pruebas comparativas del crecimiento del hongo <i>Alternaria sp.</i> a) Primera prueba, b) segunda prueba, c) tercera prueba y d) cuarta prueba.....	124

LISTA DE TABLAS

Tablas 1.1 Temperaturas de transición vítrea de los distintos homopolímeros de acrilato.....	48
Tabla 1.2 Estándar usado para las pruebas de resistencia de los polímeros.....	51
Tabla 1.3 Bacterias y hongos usados para las pruebas de resistencia al ataque microbiano.....	52
Tabla 1.4 Esquema de velocidad de crecimiento del microorganismo en forma visual, usado por la ISO 846.....	52
Tabla 2.1. Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo.....	54
Tabla 3.1 Concentraciones de cada reactivo para la síntesis de los copolímeros de AlgNa y AE.....	69
Tabla 3.2 Velocidad y temperatura de descomposición del AIBN.....	72
Tabla 4.1 Vibraciones correspondientes al alginato de sodio.....	89
Tabla 4.2 Vibraciones características del Poliacrilato de etilo.....	91
Tabla 4.3 Distintos tipos de puentes de hidrógeno.....	94
Tabla 4.4 Vibraciones del grupo éter.....	96
Tabla 4.5 Vibraciones características del grupo éter de cada copolímero de injerto.....	98
Tabla 4.6 Propiedades mecánicas de los copolímeros sintetizados.....	101
Tabla 4.7 Propiedades mecánicas de los polímeros biodegradables.....	102
Tabla 4.8 Descomposición térmica de los copolímeros sintetizados.....	108
Tabla 4.9 Temperatura de transición vítrea de los copolímeros.....	114

INTRODUCCIÓN

Los polímeros se han convertido en una parte importante en la vida diaria, a tal grado que han llegado a formar uno de los más atractivos dominios en la ciencia de los materiales [1]. Los materiales poliméricos son utilizados en la mayoría de las industrias manufactureras, desde los automóviles hasta la medicina [2]. Esto se debe principalmente a su bajo costo, reproducibilidad a gran escala y su durabilidad relacionada a su alta resistencia al envejecimiento físico y a los ataques microbiológicos. Además, se caracterizan por tener buena resistencia química y moldeabilidad, lo que los vuelve tan populares como materiales para empaquetamiento [3]. Pero lo que hace indeseable a la mayoría de los polímeros sintéticos, es la dificultad para su eliminación, y como consecuencia a este hecho, se han generado serios problemas de contaminación ambiental.

Cada año, varios cientos de millones de toneladas de polímeros sintéticos son arrojados en los ambientes marinos y se acumulan en las regiones oceánicas. Una alternativa para evitar esta contaminación, es la incineración, la cual ha sido una opción para la eliminación de estos polímeros, pero este procedimiento es caro y dañino para la salud y el medio ambiente, debido a que se desprenden gases como el cloruro de hidrógeno y el cianuro de hidrógeno durante el proceso. Otra alternativa es el reciclaje, el cual presenta algunas desventajas importantes, ya que es difícil clasificar la gran variedad de plásticos que se manufacturan en la actualidad [4]. Una alternativa para el cuidado ambiental es diseñar y sintetizar polímeros que sean biodegradables [5]. Lo que nos conlleva a reemplazar los polímeros convencionales no-biodegradables por polímeros biodegradables.

Los polímeros biodegradables representan una solución para reducir los residuos sólidos de los basureros a través de la acción enzimática de los microorganismos. Tales microorganismos como las bacterias y los hongos, están implicados en la biodegradación de los polímeros tanto sintéticos como naturales [6]. Los polímeros actúan como

substratos potenciales para el microorganismo heterotrófico, por lo que la estructura química del polímero determina la capacidad de biodegradación. Una regla general en la biodegradación, es que los polímeros sintetizados biológicamente son biodegradables en ambientes naturales mientras que los polímeros sintéticos son incluso menos biodegradables o degradados más lentamente, por lo cual es necesario que en la columna vertebral del polímero existan enlaces hidrolizables u oxidables. La accesibilidad de estos enlaces para las enzimas y la suficiente flexibilidad de las macromoléculas son requerimientos favorables para la biodegradación. Los polímeros con enlaces constituidos por grupos éster, pertenecen a la familia de los plásticos biodegradables sintéticos. Un amplio número de estos polímeros han sido reportados como completamente biodegradables [7]. Sin embargo, la velocidad de degradación es ampliamente afectada por la estructura química, el tipo de enlace, el peso molecular, las condiciones ambientales y el tipo de microorganismo utilizado [8].

Las mezclas de polímeros y los copolímeros de injerto presentan una significativa alteración en las propiedades físico-químicas de los componentes iniciales, debido a la unión de un polímero sintético dentro de la estructura química de un polímero natural [9]. Varios intentos por introducir un polímero sintético dentro de la estructura de un polímero natural de origen marino o de plantas, tales como el almidón [10] y la celulosa [11] han sido reportados en la literatura. El resultado de estos productos ha demostrado una aceptable biodegradabilidad de la fracción natural [12], lo que conlleva a la modificación química de la estructura del polímero natural.

Dentro de la gran variedad de polímeros naturales, el alginato de sodio (AlgNa) es un gran candidato para la síntesis de polímeros biodegradables. El alginato es un polisacárido natural abundante en la naturaleza, el cual se encuentra como un constituyente estructural de las algas pardas marinas. A nivel mundial, el alginato es el tercer polisacárido con mayor demanda en la industria de hidrocoloides. Además, el alginato posee la ventaja de ser un material no tóxico, biocompatible y biodegradable debido a

que es propenso a la degradación enzimática [13]. Sin embargo el alginato también tiene sus limitantes, las cuales son su alto grado de inflexibilidad y fragilidad. Para mejorar estas propiedades en el alginato de sodio, se ha optado por modificar químicamente su estructura. La modificación química en los polímeros naturales, como son los polisacáridos, es una manera de obtener nuevos materiales a partir de abundantes materias primas renovables.

Existen estrategias que involucran la unión de un polímero sintético a un polisacárido. La copolimerización por injerto es uno de los métodos más ampliamente usados para la modificación química de la estructura del polisacárido. Esta estrategia involucra la unión del polisacárido con otros polímeros [14]. El método de copolimerización por injerto es un método que permite sintetizar materiales poliméricos híbridos, constituidos por una parte natural y otra sintética [15]. La copolimerización por injerto de monómeros vinílicos en el alginato de sodio, es un método eficaz para mejorar las propiedades del alginato [16].

En este trabajo se describe la modificación química del alginato de sodio mediante el injerto de un monómero vinílico según el mecanismo propuesto [16]. El Acrilato de etilo es considerado un monómero vinílico no iónico que tiende a polimerizar en solución mediante radicales libres, obteniéndose un polímero con una temperatura de transición vítrea (T_g) teórica de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. El Poliacrilato de etilo (PAE) es un polímero usado en la manufactura de una gran variedad de polímeros y copolímeros [17]. Este polímero debido a sus propiedades, funciona como un buen candidato para injertarse en el alginato de sodio, por lo que se espera que el nuevo copolímero de injerto tenga una mayor resistencia al impacto y un menor módulo de Young en comparación con la matriz original [18]. Una de las características relevantes que presenta el PAE y el AlgNa, es que ambos contienen enlaces susceptibles a la degradación enzimática. Lo que favorece y permite la actividad enzimática del hongo *Alternaria sp.* en los copolímeros sintetizados.

Para el estudio de las propiedades del copolímero de injerto descrito en este trabajo, fue necesario realizar distintas caracterizaciones encaminadas al estudio estructural, térmico, mecánico, morfológico y de biodegradabilidad. Las técnicas empleadas para este fin fueron: Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (EITF), Análisis Termogravimétrico (ATG), determinación de las propiedades mecánicas y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 ANTECEDENTES SOBRE LOS INJERTOS EN EL AlgNa

La modificación química del alginato de sodio mediante el injerto de un polímero sintético en su estructura química con el fin de modificar sus propiedades físicas, químicas, térmicas y mecánicas, ha sido estudiada y una serie de artículos científicos han reportado los distintos injertos en el alginato de sodio.

Yinghai y colaboradores, polimerizaron por injerto un monómero vinílico en el alginato de sodio [15]. El monómero vinílico utilizado para este trabajo, fue el acrilato de metilo. Se obtuvieron resultados favorables demostrando mediante IR la unión por injerto del acrilato de metilo en el alginato de sodio. Y por ATG se encontró que el alginato de sodio era más estable térmicamente en el copolímero que en su forma natural sin copolimerización.

Isiklan y colaboradores, polimerizaron por injerto el poli(N-Vinil-2-Pirrolidona) (PVP) en el alginato de sodio (AlgNa) usando AIBN como iniciador [16]. Se caracterizó el copolímero por IR, donde se observó el enlace C-O del grupo éter entre el PVP y el AlgNa, lo que confirmó el injerto del monómero y un entrecruzamiento entre el AlgNa-co-PVP.

Sanchita y colaboradores, sintetizaron un copolímero de injerto usando poliacrilamida (PAam) y alginato de sodio (AlgNa) para fines de liberación de fármacos [19]. Este copolímero fue caracterizado mediante EITF, CDB y DRX. Los resultados obtenidos indicaron una buena interacción ente el PAam-co-AlgNa, obteniéndose un copolímero capaz de ejercer como un material adecuado para la preparación de comprimidos para fármacos.

Wenbo y colaboradores, sintetizaron un hidrogel superabsorbente compuesto de alginato de sodio (AlgNa) y poliacrilato de sodio (PANA) entrecruzado con polivinilpirrolidona (PVP). Este copolímero fue sintetizado mediante polimerización en solución por radicales libres, utilizando persulfato de amonio como iniciador [21]. Los resultados de infrarrojo revelaron que el PANA fue injertado en el AlgNa. La morfología de la superficie de los hidrogeles fue observada mediante MEB. El copolímero exhibió buenas propiedades de hinchamiento y sensibilidad al pH, por lo tanto, este copolímero puede ser usado para materiales absorbentes de agua y sistemas de administración de fármacos.

Patel y colaboradores, injertaron acrilato de metilo (AM) en el alginato de sodio carboximetilado (AlgNaCM) usando nitrato de amonio cérico (NAC) como iniciador redox en medio acuoso. En este trabajo se determinó el porcentaje de injerto al variar la concentración de ácido nítrico, NAC, AlgNaCM y AM, en donde se determinó que la estabilidad térmica del AlgNaCM decreció como resultado del injerto [22]. Además se evidenció el injerto mediante los espectros infrarrojos de los copolímeros.

Sadeghi y colaboradores, sintetizaron un biocopolímero basado en alginato de sodio (AlgNa) y polimetacrilonitrilo (PMAN) [23]. El injerto del metacrilonitrilo (MAN) dentro del alginato de sodio se llevó a cabo usando nitrato de amonio cérico (NAC) como un iniciador eficiente. El biocopolímero sintetizado se caracterizó mediante espectroscopía infrarroja.

Síntesis similares de polímeros mediante copolimerización por injerto se reportan en la literatura [24 - 25]. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para modificar químicamente las propiedades finales del copolímero.

1.2 CIENCIA DE LOS POLÍMEROS

El término polímero ha sido utilizado desde la década de 1855, cuando Berthelot reconoció por primera vez el primer polímero sintético de estireno. Sin embargo, el concepto de cadena polimérica como ahora lo entendemos, fue completamente aceptado hasta 1953 con los trabajos de Staudinger (Premio Nobel de Química) [27].

Un polímero es una molécula constituida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples llamados “monómeros”. El número de unidades de monómeros que constituye una cadena polimérica es conocido como el grado de polimerización. En algunos casos la repetición es lineal, de forma semejante a como una cadena la forman sus eslabones. En otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales [28]. Las cadenas con un pequeño número de unidades monoméricas son llamadas oligómeros, y regularmente su grado de polimerización varía de dos a menos de diez unidades. Los polímeros sintéticos son obtenidos por reacciones de polimerización, las cuales transforman simples moléculas de tamaño pequeño llamados monómeros en una unión covalente de varias unidades monoméricas. A éste proceso se le conoce con el nombre de polimerización. Cuando un polímero es obtenido de la polimerización de diferentes moléculas monoméricas, exhiben diferente estructura molecular, y es conocido como copolímero [27].

Dos categorías de polímeros resultan de la polimerización de uno o varios monómeros.

A) Homopolímeros: Polímeros constituidos por una unidad monomérica repetitiva (Figura 1.1).

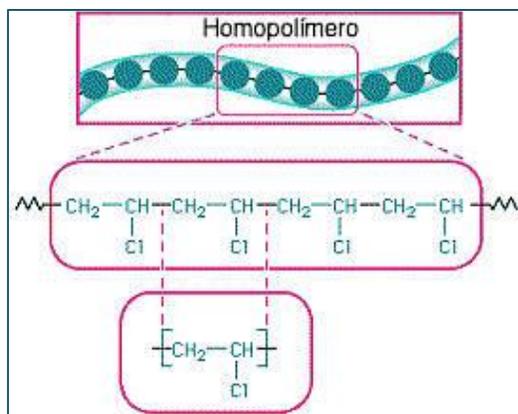


Figura 1.1 Homopolímero del cloruro de vinilo [27].

Cuando estas unidades monoméricas son unidas una después de otra de acuerdo con un proceso regio selectivo, el polímero es llamado regular. Este tipo de estructura es llamada cabeza-cola. Caso opuesto, tenemos los polímeros irregulares. Para este tipo de estructura tenemos el tipo cabeza-cabeza y cola-cola [27].

B) Copolímeros: son obtenidos de la polimerización de dos o más diferentes monómeros. Las propiedades de los copolímeros dependen de los monómeros y tipo de configuración; estos pueden ser divididos en cuatro categorías: copolímeros de bloque, alternados, al azar y de injerto.

Copolímeros en bloque: son una categoría de copolímeros que exhiben largas secuencias de monómeros, las secuencias se siguen unas a otras a lo largo de la cadena principal del polímero (Figura 1.2) [28].

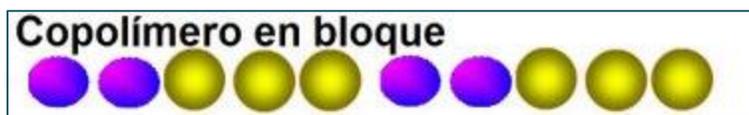


Figura 1.2 Copolímero en bloque [28].

Copolímeros alternados: Las unidades monoméricas se van alternando en las posiciones de la cadena (Figura 1.3).

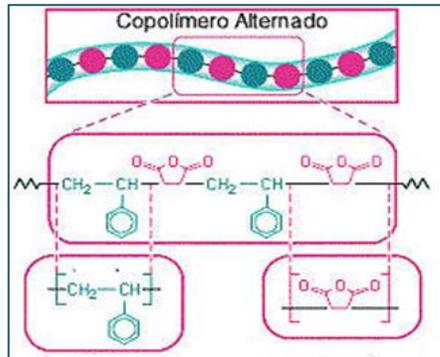


Figura 1.3 Copolímero alternado de estireno y anhídrido maléico [28].

Copolímeros al azar: En estos copolímeros, los monómeros tienen secuencia desordenada a lo largo de la cadena (Figura 1.4).

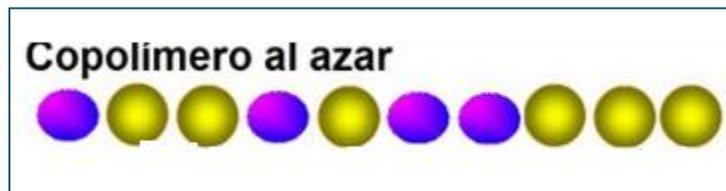


Figura 1.4 Copolímero al azar [28].

Copolímero de injerto: las secuencias de un monómero están injertadas a la "espinas dorsal" del segundo tipo de monómero (Figura 1.5). El injerto puede ser distribuido regularmente o al azar a lo largo del esqueleto. La mayoría de los copolímeros de injerto se forman por polimerización de radicales libres [28].

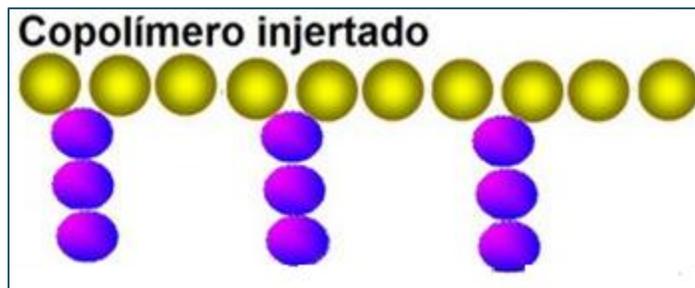


Figura 1.5 Copolímero de injerto [28].

1.3 MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN

Nuevos polímeros se pueden obtener mediante la modificación química de los polímeros existentes o a través de la polimerización de simples moléculas (llamados monómeros). Tal conversión de los monómeros en polímeros puede ser obtenida mediante las reacciones de polimerización por condensación o adición. Existen dos tipos de categorías de polimerización: polimerización de condensación o de reacción por etapas y la polimerización de adición o de reacción en cadena.

1.3.1 Polimerización por condensación o de reacción de etapas

Es la formación de polímeros por mediación de reacciones químicas intermoleculares que normalmente implican más de una especie monomérica y generalmente se origina un subproducto de bajo peso molecular, como el agua, que se elimina. Las sustancias reactivas tienen fórmulas químicas diferentes de la unidad que se repite, y la reacción intermolecular ocurre cada vez que se forma una unidad repetitiva. Por ejemplo, al considerar la formación de un poliéster a partir de la reacción entre el etilenglicol y el ácido adípico (Figura 1.6).

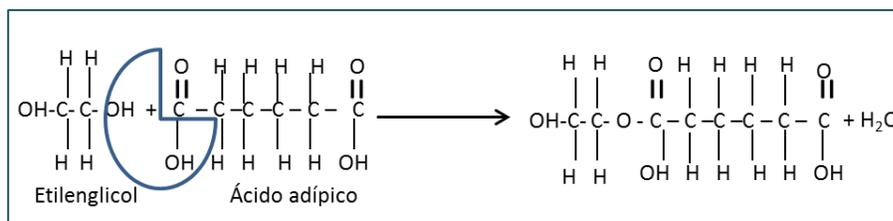


Figura 1.6 Reacción entre el etilenglicol y el ácido adípico [29].

Este proceso por etapas se repite sucesivamente y se produce, en este caso, una molécula lineal. Los tiempos de reacción para la polimerización por condensación son generalmente mayores que los de la polimerización por adición. Las reacciones de condensación forman a menudo monómeros trifuncionales capaces de generar polímeros entrecruzados y reticulados [29].

1.3.2 Polimerización de adición o de reacción en cadena

Decimos que una polimerización es por adición, si la molécula entera de monómero pasa a formar parte del polímero, por lo que no se forman subproductos. Tal y como se presenta en la polimerización del monómero de etileno que se muestra en la figura 1.7.

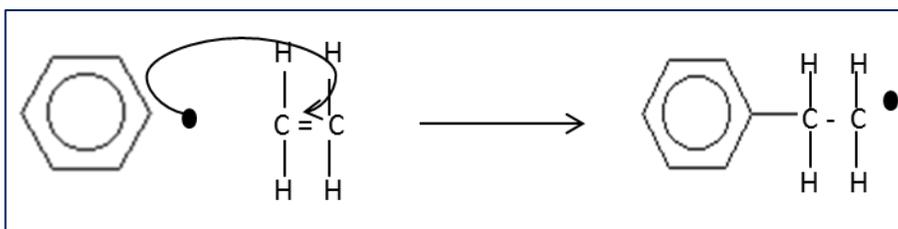


Figura 1.7 Polimerización del monómero de etileno [29].

Las polimerizaciones en cadena presentan reacciones de iniciación, propagación y terminación.

La iniciación de una polimerización en cadena puede ser inducida por calor, por agentes químicos (iniciadores) o por radiación (ultravioleta y rayos X). La iniciación por calor o radiación proporciona una homólisis (rompimiento de un enlace químico resultando la formación de dos radicales libres) del doble enlace del monómero, mediante un mecanismo de reacción vía radicales libres (átomo o grupo de átomos que poseen un electrón sin pareja, o sea, un electrón libre), mientras que la iniciación química (la que se emplea en la mayoría de las industrias), se consigue con iniciadores, los cuales son sustancias que pueden provocar tanto la homólisis, como la heterólisis (rompimiento de

enlace químico resultando en dos iones de cargas opuestas) del doble enlace. Por tanto, la polimerización puede ocurrir a través de radicales libres, por vía catiónica o por vía aniónica.

Si la polimerización es iniciada por un iniciador radicalario se llama polimerización radicalaria o de radicales libres, mientras que si el iniciador es un catión se denomina catiónica y si es un anión, la polimerización se considera aniónica. Las polimerizaciones de reacción en cadena son distinguidas unas de otras, dependiendo del tipo de centro activo que inicia y propaga el proceso de polimerización [27]. Por lo tanto cuatro familias de polimerización en cadena son consideradas:

1.3.2.1 Polimerización por radicales libres

Su centro activo de propagación involucra radicales libres. Se emplea para sintetizar polímeros a partir de monómeros vinílicos, los cuales son pequeñas moléculas con dobles enlaces carbono-carbono (C=C). Los radicales libres pueden obtenerse mediante la descomposición térmica de los peróxidos orgánicos, hidroperóxidos o compuestos azo o diazo. [30] Dos reacciones comúnmente usadas para producir radicales libres, son la descomposición térmica o fotoquímica del peróxido de benzoílo, y del azobisisobutironitrilo (Figura 1.8)

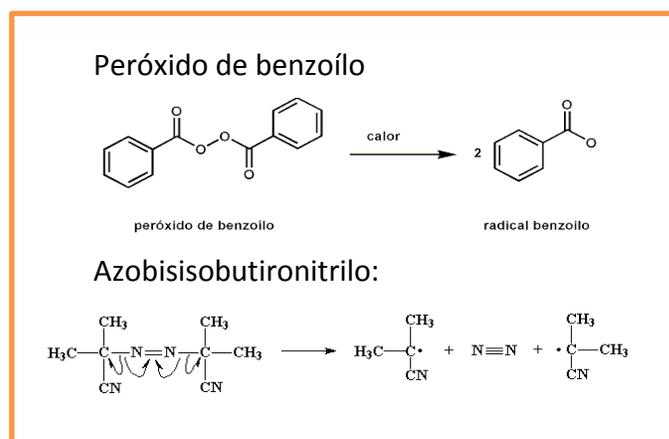


Figura 1.8 Reacciones para producir radicales libres [30].

La estabilidad de los radicales libres varía ampliamente. Los radicales primarios son menos estables y más reactivos que los radiales secundarios, los cuales a su vez son menos estables que los terciarios.

La cinética de reacción de la polimerización por radicales libres, describe la etapa de iniciación de una molécula (iniciador I), liberando radicales libres por ruptura homolítica de un enlace covalente (reacción de disociación).

Iniciación: Cuando se generan radicales libres en presencia de un monómero vinílico, el radical se adiciona al doble enlace con la producción de otro radical.

Activación



Entonces



Con



La mayor parte de los iniciadores en las polimerizaciones vinílicas, tienen una eficacia de 0-6 a 1.0, es decir, entre el 60y el 100% de los radicales libres generan cadenas poliméricas. La baja eficacia de los radicales libres, se debe a la recombinación e inactivación de los estos mismos antes de comenzar la polimerización [28].

Propagación: La cadena radical formada en la etapa de iniciación es capaz de adicionar monómeros sucesivos para propagar dicha cadena:



Terminación: La propagación podría continuar hasta que el suministro de monómero se agote sino fuera por la fuerte tendencia de los radicales para reaccionar en pares formando un enlace covalente de electrones apareados con pérdida de la actividad del radical. La etapa de terminación puede tener lugar de dos formas:

Por Combinación o acoplamiento:



o por desproporción:



❖ *Procesos utilizados para la polimerización por radicales libres*

La polimerización por radicales libres es un método versátil de polimerización que es extensamente utilizado en la industria para la preparación de una gran variedad de materiales poliméricos. Esta técnica puede ser aplicada a una gran variedad de monómeros vinílicos. Para la síntesis de polímeros mediante polimerización por radicales libres, existen cinco técnicas que son comúnmente utilizadas [16]:

a) *Polimerización en masa:* Es el proceso más barato porque este no requiere solvente ni emulsificante y permite obtener polímeros de alta pureza. Sin embargo su efecto gelificante, con sus consecuencias (alta viscosidad, baja velocidad de difusión y baja conductividad de calor), hace difícil su control y muy pocos son los monómeros que pueden ser polimerizados en masa. Los iniciadores deben ser solubles en la mezcla monomérica, y los peróxidos orgánicos son los más comúnmente utilizados.

- b) *Polimerización en solución.* La polimerización en solución es frecuentemente usada en los laboratorios de investigación, porque tienen un rendimiento elevado que puede ser alcanzado sin enfrentarse con la dificultad del asociado efecto gel. Los solventes que son usados para este fin, deben de ser solubles en el polímero formado. Al final de la polimerización, el polímero sintetizado debe de ser recuperado por evaporación del solvente o por precipitación en un solvente en donde no se solubilice el polímero.
- c) *Polimerización por dispersión.* En esta polimerización, el medio de reacción inicial (monómero, solvente, iniciador, y aditivos) son homogéneos, pero el polímero formado es insoluble y precipita progresivamente cuando está polimerizando. Cuando se está formando el polímero, este se recupera continuamente para mantener constante la viscosidad del medio.
- d) *Polimerización en suspensión.* El monómero es agitado en agua, formándose así gotas del mismo. Posteriormente, se añaden agentes de suspensión para evitar que las gotas se peguen entre sí y se forme un recubrimiento protector sobre las gotas. Más tarde se introduce un iniciador que sea soluble en el monómero, de tal manera que se forman perlas no contaminadas de polímero. Este proceso disminuye el problema de la eliminación del calor durante la polimerización.
- e) *Polimerización por emulsión.* La mayoría de las polimerizaciones en emulsión se llevan a cabo en agua como medio de reacción. En la polimerización por emulsión se obtienen partículas de tamaño entre 0.05 y 5 μm . La polimerización por emulsión acuosa de monómeros hidrófobos es iniciada mediante iniciadores solubles en agua ($\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$, H_2O_2), en donde emulsifica el polímero con ayuda de compuestos que activan su superficie (emulsionantes). La reacción puede controlarse bien. Sin embargo, los productos tienen residuos de los emulsionantes (que afectan a la conductividad y a la transparencia) [30].

1.3.2.2 Polimerización iónica

La reacción de polimerización en cadena puede darse mediante iones en lugar de radicales libres y estos pueden ser cationes o aniones, dependiendo del iniciador que se emplee. Las polimerizaciones iónicas son muy sensibles a la presencia de agua y sustancias extrañas en el medio de reacción, por lo tanto requieren de reactivos muy puros y se llevan a cabo mediante polimerización en masa o en presencia de un disolvente.

1.3.2.3 Polimerización catiónica

La polimerización vinílica catiónica es una forma de obtener polímeros a partir de moléculas pequeñas, o monómeros, que contengan dobles enlaces carbono-carbono. Como iniciadores (o catalizadores) catiónicos puede usarse el ácido sulfúrico, fosfórico, perclórico, los denominados ácidos de Lewis, que son compuestos que, debido a su estructura molecular, forman compuestos iónicos de coordinación en presencia de HCl, H₂O, etc. y los protones libres, que se adicionan al doble enlace. Todos son aceptores fuertes de electrones. En la polimerización catiónica se hace intervenir al ion carbonio como portador de la cadena. Este ión reacciona con el monómero dando lugar a la regeneración de un ion carbonio al final de cada paso (Figura 1.9).

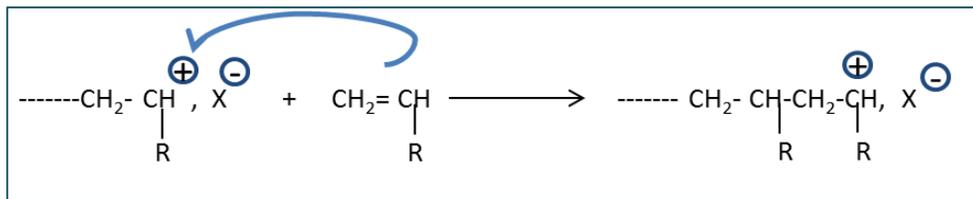


Figura 1.9 Mecanismo de reacción para la polimerización catiónica [31].

Donde Mn^+ representa una carga positiva o polarizada que es transportada por el crecimiento de la cadena y A^- representa un contraión (o una especie polarizada negativamente) que neutraliza la carga positiva.

La adición “cabeza- cola” del monómero, es la única forma posible de propagación, debido a sus consideraciones energéticas. La reacción de terminación puede tener lugar por reordenamiento del par iónico en donde se obtiene un polímero con insaturación terminal [31].

1.3.2.4 Polimerización aniónica

Esta polimerización requiere de especies nucleófilas para iniciar la polimerización. Los catalizadores típicos de la polimerización aniónica incluyen a los metales alcalinos, las amidas, los alcóxidos, los alquilos, los arilos, los hidróxidos y los cianuros. El método convencional de iniciación de las cadenas iónicas comprende la adición de un ion negativo al monómero, con la apertura de un enlace o anillo y el crecimiento por un extremo (Figura 1.10).

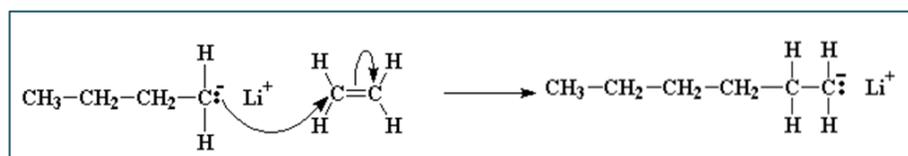


Figura 1.10 Mecanismo de reacción para la polimerización aniónica [31].

Donde ---Mn⁻ representa una carga negativa o una especie polarizada transportada por el crecimiento de la cadena y Met⁺ es un contra ion (o una especie polarizada), generalmente un catión metálico. La propagación en la polimerización aniónica puede ser convencional o más compleja, como la eliminación de CO₂ de los N-carboxianhidridos. Y la terminación es siempre unimolecular, habitualmente por transferencia [31].

1.4 POLÍMEROS BIODEGRADABLES

La principal propiedad que permite que los polímeros puedan competir con otros materiales como el vidrio y los metales es su resistencia química, física y mecánica. Por este motivo las investigaciones en este campo siempre han ido encaminadas a aumentar la vida de ciertos polímeros. No obstante, la longevidad puede derivar en serios problemas. En los últimos años, los residuos poliméricos sintéticos han aumentado su porcentaje de producción dando como resultado, un aumento en los desechos sólidos [32]. En vista de esta problemática, los científicos se han interesado en la síntesis de polímeros degradables. Los polímeros pueden ser degradados por el efecto de la temperatura (**degradación térmica**), o por el contacto con el agua (**degradación hidrolítica**), o mediante efectos medioambientales como la luz solar (**fotodegradación**) o por microorganismos (**biodegradación**).

La definición de **degradabilidad** no siempre es clara y está abierta a una gran variedad de interpretaciones. En el contexto del presente trabajo, entenderemos por degradación de un polímero a los cambios significativos que experimenta el polímero en su estructura química (pérdida de uno o más átomos de carbono) bajo determinadas condiciones medioambientales, resultando una pérdida de propiedades del material [33].

Las reacciones que tienen lugar pueden ser de oxidación o de hidrólisis y generalmente presentan una disminución del grado de polimerización del material. Como consecuencia de la degradación, el polímero experimenta cambios físicos y químicos. Los cambios físicos pueden consistir en la decoloración, pérdida del brillo superficial, formación de grietas, superficie pegajosa, erosión superficial y pérdida de propiedades como la resistencia a la tracción y el alargamiento. Los cambios químicos consisten en la rotura de cadenas, aparición de reacciones de entrecruzamiento, entre otras [34].

1.4.1 Fotodegradación

Existen dos maneras de obtener polímeros fotodegradables:

1. Introduciendo en el polímero grupos funcionales sensibles a la radiación ultravioleta, como los grupos carbonilo, mediante la modificación del polímero y por copolimerización con monómeros portadores del grupo carbonilo, tales como cetonas vinílicas.
2. Introduciendo aditivos fotosensibles, catalizadores y peroxidantes que aceleren el proceso de degradación. La fotodegradación empieza con la producción del macro-radical (P') en las regiones amorfas del substrato polimérico. Este radical reacciona rápidamente con el oxígeno para dar el radical peróxido (POO'), que extrae un átomo de hidrógeno de la cadena principal del polímero para producir un grupo hidroperóxido ($POOH$). Este grupo está fuertemente adherido de manera que se producen los radicales altamente reactivos que permiten continuar el ciclo de degradación de la cadena en el polímero. El ciclo termina cuando se combinan dos radicales.

1.4.2 Degradación térmica

En la síntesis de polímeros interviene de forma muy directa el calor, y por este motivo la degradación térmica es de gran importancia. El proceso está acompañado por la ruptura homolítica de los enlaces covalentes de la cadena o de los grupos laterales como consecuencia del aumento de la temperatura. Dependiendo de la reactividad de cada radical se producirán unas reacciones u otras. Tanto la fotodegradación como la degradación térmica, presentan los mismos mecanismos de degradación, basados en los mismos principios. La única excepción es que la fotodegradación tiene lugar a una velocidad más rápida que la degradación térmica y que los hidroperóxidos están térmicamente adheridos a los radicales reactivos en la degradación térmica [34].

1.4.3 Degradación hidrolítica

La degradación hidrolítica de un polímero se produce como consecuencia del contacto del material con un medio acuoso. La penetración del agua dentro de la matriz provoca el hinchamiento de las moléculas, la ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares, la hidratación de las moléculas y finalmente la hidrólisis de los enlaces inestables. La rotura de los grupos funcionales por hidrólisis, puede suceder tanto en los grupos situados en la cadena principal como en los sustituyentes laterales.

El concepto de degradación de un polímero se asocia con el decrecimiento del peso molecular, por este motivo, es necesario que la cadena principal se rompa en diferentes puntos. Por tanto, la degradación implica la hidrólisis de los grupos funcionales que estén situados en la cadena principal.

1.4.4 Biodegradación

Un gran número de polímeros biodegradables han sido sintetizados recientemente y algunos microorganismos y enzimas son capaces de degradarlos. En algunos países desarrollados, la contaminación ambiental por polímeros sintéticos ha provocado serios problemas ambientales. Como resultado de esto, los intentos por resolver esta problemática, han llevado a incluir polímeros biodegradables en nuestra vida cotidiana.

La Norma ASTM D-5488-94d define "biodegradable" como "capaz de presentar descomposición a dióxido de carbono, metano, agua, compuestos inorgánicos o biomasa, siendo el mecanismo predominante la acción enzimática de microorganismos, que puede medirse mediante ensayos estándar, en un período especificado de tiempo, que refleja las condiciones de eliminación disponibles" [35].

Y en forma general la biodegradación, es un proceso mediante el cual las bacterias, hongos, levaduras y sus correspondientes enzimas consumen una sustancia como una

fuelle de alimento de modo que su forma original desaparece. Bajo apropiadas condiciones de humedad, temperatura y disponibilidad de oxígeno, la biodegradación es relativamente un proceso rápido. Más precisamente la biodegradabilidad de un polímero se presenta en dos etapas: [36].

- A. **Biodegradabilidad primaria** o biodegradabilidad parcial, es la alteración en la estructura química. Esta esta etapa, se presenta la pérdida de las propiedades específicas del polímero. La medición de esta, es importante para los polímeros que son usados en aplicaciones duraderas (para construcciones y artefactos para vehículos) [37].

- B. **Biodegradabilidad final** o biodegradabilidad total, se refiere a la mineralización total: en donde el material es totalmente degradado por microorganismos con producción de dióxido de carbono (bajo condiciones aeróbicas) o metano (bajo un ambiente anaeróbico), agua, sales minerales y nuevos constituyentes celulares microbianos (biomasa). Sin embargo, en algunos casos, la mineralización no es completa porque algunos productos finales son resistentes a la degradación y permanecen como oligómeros. Es interesante medir este tipo de biodegradabilidad para los polímeros que tienen un corto tiempo de vida (ejemplo: los empaques) [37].

1.4.5 Clasificación de los polímeros biodegradables

Atendiendo a su origen los polímeros biodegradables pueden clasificarse en cuatro categorías [37]:

1.4.5.1 Polímeros biodegradables naturales

Los biopolímeros son polímeros formados en la naturaleza durante los ciclos de crecimiento de todos los organismos, los cuales son conocidos como polímeros naturales.

❖ Polisacáridos

Para aplicaciones en materiales, los principales polisacáridos de interés son la celulosa y el almidón, aunque en la actualidad se han investigado una serie de polisacáridos con distintas características, entre estos tenemos el quitosano, la quitina y el alginato, entre otros (Figura 1.11). Estos polímeros generalmente contienen más de un tipo de carbohidrato y en muchos casos estos polímeros tienen arreglos estructurales con estructuras ramificados.

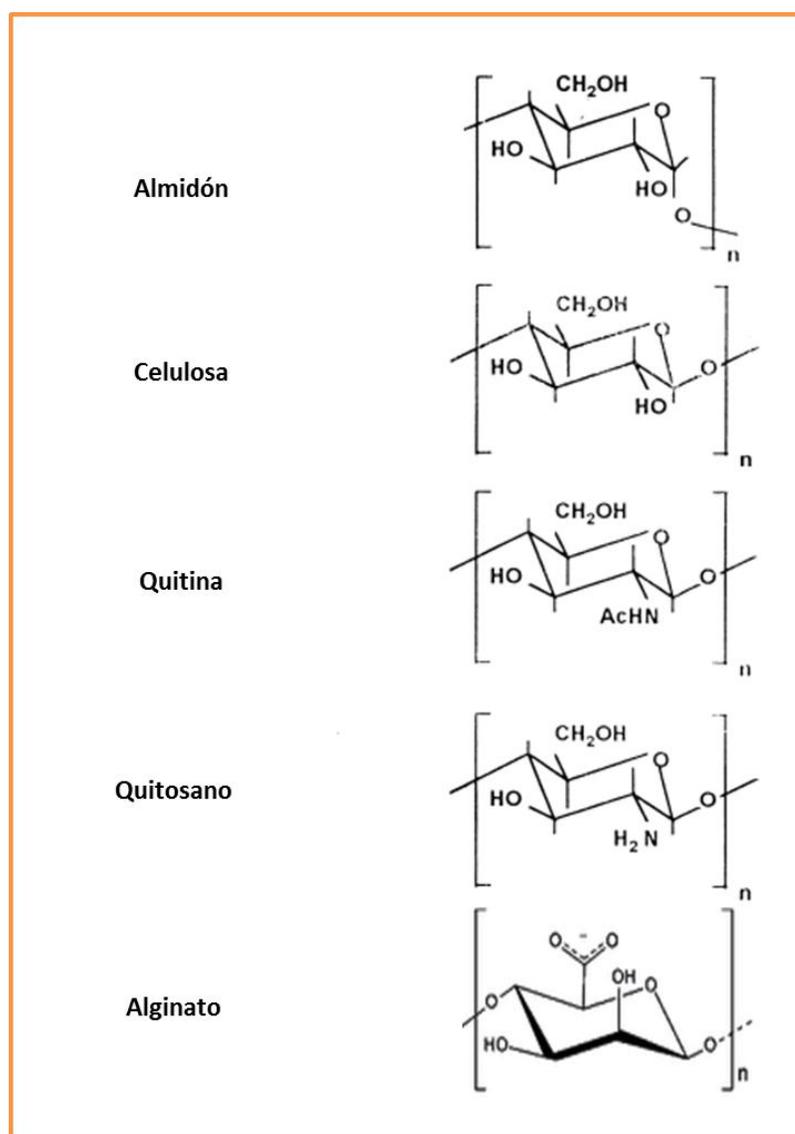


Figura 1.11 Polisacáridos naturales biodegradables [36].

i) Almidón

El almidón es un polímero que se produce en las plantas (figura 1.12).

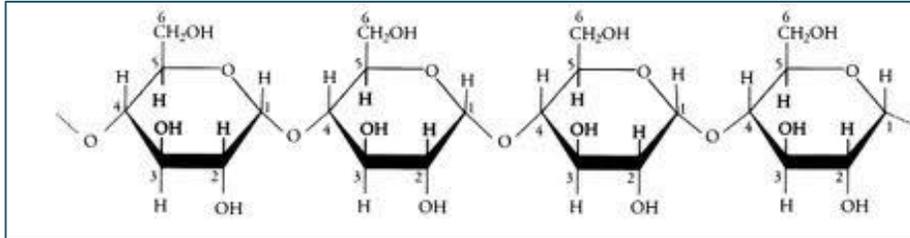


Figura 1.12 Estructura química del Almidón [37].

Los principales alimentos que contiene almidón son la papa, el maíz y el arroz. En todas estas plantas, el almidón es producido en forma de gránulos, lo cual varía de tamaño y en composición dependiente de donde sea extraído. El almidón está constituido por dos tipos de polímeros, la amilosa y la amilopectina. Este ha sido ampliamente utilizado como materia prima para la producción de polímeros que se degradan en productos no dañinos cuando se colocan en contacto con microorganismos. En su aplicación como plástico biodegradable, el almidón es físicamente mezclado o se hace reaccionar con un apropiado polímero sintético. La molécula de almidón tienen dos grupos funcionales importantes, el grupo -OH que es susceptible a la reacción de sustitución y el enlace C-O-C que es susceptible a la ruptura de la cadena. La posibilidad de hacer reaccionar químicamente al almidón con polímeros comerciales, ha llevado a mejorar sus propiedades, asemejándose estas a las propiedades de los plásticos comerciales [37].

ii) Celulosa

La celulosa es el polímero natural más abundante, por lo que esta y sus derivados han sido ampliamente investigados para materiales biodegradables.

La celulosa difiere de los otros polisacáridos que se obtienen de las plantas, en su conformación, ya que la celulosa tiene una cadena molecular muy larga con una sola unidad de repetición (figura1.13).

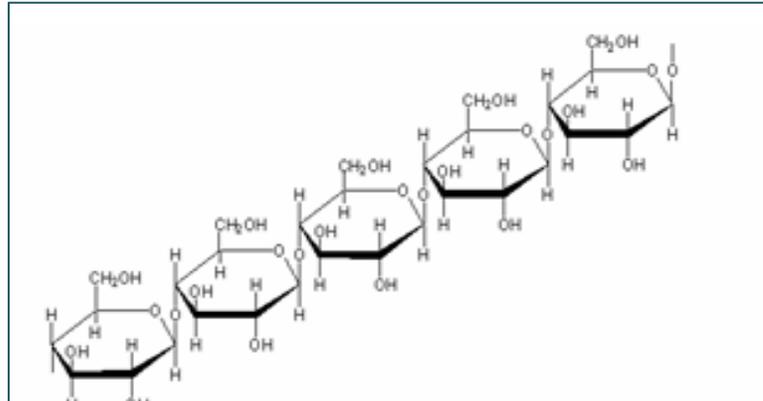


Figura 1.13 Estructura química de la Celulosa [37].

A pesar de que la celulosa natural no puede ser procesada con facilidad, puede convertirse en un material biodegradable mediante la modificación química de su estructura.

La biodegradación de la celulosa es complicada, debido a que está unida a la lignina en las paredes celulares de la madera. Por tal motivo es necesaria la acción enzimática de dos tipos de hongos para que se logre la degradación de la celulosa. El hongo de raíz blanca que secreta peróxidos exocelulares que degradan a la lignina, y el hongo de raíz café que secreta enzimas para degradar a la celulosa [37].

iii) Quitina y Quitosano

La quitina es una macromolécula que se encuentra en los caparazones de las langostas, cangrejos, camarones e insectos. Las fibras de quitina han sido

utilizadas para hacer piel artificial y suturas absorbibles. La quitina es insoluble en agua en su forma natural, mientras que el quitosano es soluble en agua. Estos materiales son biocompatibles y tienen actividad antimicrobiana. Además tienen aplicaciones en la industria de los cosméticos debido a su habilidad de retención del agua y humectación [38].

iv) Alginatos

El algín (la sal sódica de ácido algínico), o la algina (que engloba al ácido algínico, sus sales y derivados) proceden de las algas marrones. El alginato es uno de los hidrocoloides más utilizados en la industria alimenticia. Fue descubierto por el químico galés Stanford en 1881, y es muy abundante en la naturaleza. Presenta un amplio intervalo de polimerización (entre 100 y 3000 monómeros), que da lugar a pesos moleculares comprendidos entre 20.000 y 600.000 daltons [39-40]. Hasta el año 1955 se pensaba que el alginato extraído de distintas algas marrones era químicamente idéntico, y sólo se diferenciaban en sus propiedades físicas debido a sus diferentes pesos moleculares. El descubrimiento de residuos de ácido L-gulurónico y de D-manurónico en el alginato, ha sido necesario revisar la definición de dicho ácido [41]. Actualmente se sabe que el alginato es un biopolímero que es considerado biocompatible, no tóxico, no inmunogénico y biodegradable [42]. Este puede ser caracterizado como un copolímero aniónico compuesto de unidades de ácido manurónico (M) y ácido gulurónico (G) con un arreglo en bloques irregulares con proporciones variables de GG, MG y MM [43]. El ácido manurónico forma un enlace β (1 \rightarrow 4), lo que hace que los bloques M muestren una conformación lineal y flexible, mientras que el ácido gulurónico da lugar a enlaces α (1 \rightarrow 4), los cuales sirven para introducir un impedimento estérico alrededor del grupo carboxilo. Por esta razón los bloques G proveen una conformación rígida y plegable que es responsable de la pronunciada

rigidez de la cadena polimérica. En la figura 1.14 se muestran los bloques M y G del alginato con su respectiva secuencia.

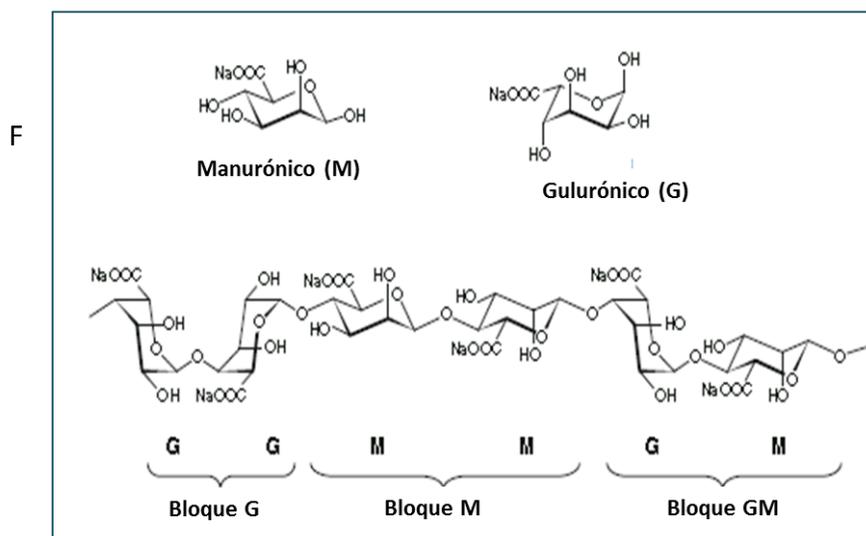


Figura 1.14 Bloques M, G y MG del alginato de sodio [43].

La secuencia y ordenamiento de ambos ácidos, depende principalmente del tipo de alga utilizada, de la parte del alga en donde se extrae el alginato y de la vejez de las algas [44], ya que las epimerasas que realizan esta transformación (de M a G) son enzimas que se presentan sobre todo en las algas de mayor edad, lo que significa que en las algas más maduras el contenido de grupos G es mayor que en algas jóvenes, lo que repercute en su poder gelificante. Las propiedades del alginato vienen dadas por las proporciones relativas de ácido D-manurónico y ácido L-gulurónico y de su secuencia en la cadena. Los residuos monoméricos M y G se unen en secciones homopoliméricas de bloques M (MMMMMM) y bloques G (GGGGGG), o bloques heteropoliméricos con cadenas alternantes (MGMGMG). Los monómeros tienden a encontrar la estructura energética más favorable dentro de la cadena del polímero.

Junto con el propio ácido algínico, los alginatos comerciales más utilizados son el alginato sódico, el alginato potásico, el alginato amónico, el alginato cálcico y las sales mixtas de amonio-calcio de ácido algínico, así como alginato de propilenglicol. Tanto el alginato sódico como el amónico son aglomerantes aniónicos solubles en agua, muy similares a muchas carboximetilcelulosas, y han sido muy utilizados en la síntesis de polímeros biodegradables. Son polisacáridos hidrofílicos que absorben humedad del ambiente. La estabilidad del alginato durante su almacenamiento en forma de polvo, es excelente a 25 °C y a temperaturas inferiores, en un lugar seco.

🚦 Alginato de sodio

El alginato de sodio es también conocido como la sal sódica del ácido algínico, y su fórmula empírica es $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$ [45] (figura 1.15).

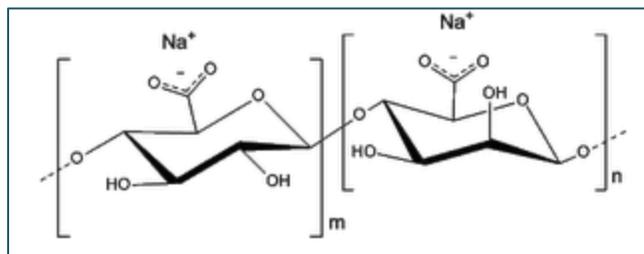


Figura 1.15 Estructura química del alginato de Sodio [46].

Al igual que todas las sales monovalentes del alginato, el alginato de sodio es altamente soluble en agua debido a la contribución entrópica favorable de los contraiones libres [46]. Las características micro estructurales del alginato de sodio demuestran que es un copolímero binario biocompatible sin ramificaciones que ha sido ampliamente usado como un tipo de biomaterial. Distintos polímeros y copolímeros de alginato de sodio se han sintetizado para distintas aplicaciones, como lo son para la inmovilización de células [47], la

liberación de drogas, [48] la inmovilización de microorganismos [49] y para la industria alimenticia. [50]

El alginato de sodio tiene un grupo $-\text{COO}^-$ a lo largo de la cadena, este le confiere diferente densidad de carga de acuerdo al pH en el que se encuentra. Los grupos hidrófilos e hidrófobos a lo largo de la cadena de la molécula pueden ser alterados por la protonación y desprotonación del grupo carboxílico [51]. Además el alginato de sodio tiene un número de grupos hidroxilo y carboxilo que se distribuyen a lo largo de la cadena, por lo tanto es un candidato ideal para la funcionalización química, lo que le permite que sus propiedades como la solubilidad, hidrofobicidad y características biológicas, puedan ser modificada [52].

Los alginatos son usados en la industria alimenticia como aditivos, por sus propiedades espesantes, emulsionantes (aceite-agua), estabilizantes y texturizantes; en la industria farmacéutica, son usados como agentes fijadores y emulsificantes para la formulación de comprimidos y como principios activos; en la industria textil, son utilizados como impermeabilizantes de tejidos, espesantes para el estampado, y estabilizadores en pinturas de agua; además el alginato se usa para prótesis e impresiones dentales y como fundente de electrodos .

Modificación química del alginato de sodio

Recientemente, la modificación de polímeros naturales ha recibido mucha atención para la producción de nuevos biomateriales con propiedades específicas. Sin embargo, varios polímeros naturales, especialmente la clase de polisacáridos, tienen algunas desventajas, como lo es la baja resistencia mecánica, absorción de agua no controlada, y contaminación microbiana. Para eliminar esta problemática, se ha optado por modificar químicamente el

polímero natural por injerto o por mezcla con otros polímeros. [54]. Varios intentos por modificar químicamente el alginato de sodio para variar sus propiedades fisicoquímicas han sido reportados y gracias a los esfuerzos de muchos grupos de investigación, la modificación química del alginato de sodio ha sido lograda usando técnicas como la oxidación, sulfatación, esterificación, injerto de un polímero sintético, amidación y métodos de copolimerización.

✚ Modificación química del grupo hidroxilo

➤ Oxidación.

Los alginatos oxidados presentan mayor cantidad de grupos reactivos y una rápida degradación cuando estos son usados en soportes para la liberación de fármacos [55]. La reacción de oxidación de los grupos $-OH$ en las posiciones C-2 y C-3 de las unidades urónicas del alginato de sodio se lleva a cabo con peryodato de sodio como se muestra en la figura 1.16. Esto conduce a la formación de dos grupos aldehídos en cada unidad monomérica debido a la ruptura del enlace carbono-carbono. Por lo tanto, nuevos grupos reactivos a lo largo de la cadena son obtenidos.

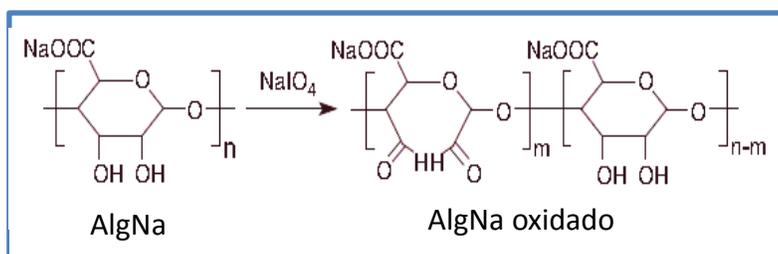


Figura 1.16 Reacción de oxidación [55].

Gómez y colaboradores [57] sintetizaron alginatos oxidados en solución acuosa a temperatura ambiente durante 24 h, usando peryodato de sodio. La oxidación de la cadena del polímero produce un decrecimiento en la rigidez del polímero al romperse los enlaces C-2 y C-3 de la cadena.

➤ *Sulfatación*

La sulfatación de los polisacáridos, debido a la acción enzimática de la naturaleza, y a la producida por los métodos químicos, proporciona compatibilidad con la sangre y una actividad anticoagulante. [56]. Cuando el alginato es sulfatado, presenta una estructura similar a la heparina. La Heparina es el polisacárido sulfatado más ampliamente usado por su habilidad de prevenir la coagulación sanguínea. Ronghua y colaboradores [58] reportaron la preparación del alginato de sodio sulfatado a través de la reacción de ClSO_3H en formamida, como se muestra en la figura 1.17.

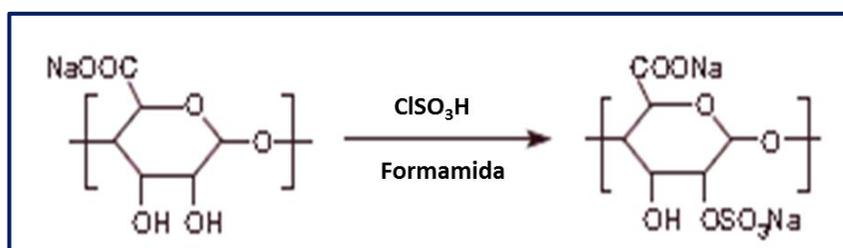


Figura 1.17 Reacción para la obtención de AlgNa sulfatado [58].

Se concluyó que la actividad anticoagulante del alginato sulfatado es comparable con la heparina. Los alginatos sulfatados mostraron tener una gran influencia en la actividad coagulante.

➤ *Copolimerización por injerto*

Un método eficaz para la modificación química de los polímeros naturales con el fin de sintetizar polímeros base natural, es polimerizar por injerto monómeros vinílicos en la cadena principal del polímero natural en presencia de agentes de reticulación.

Un copolímero de injerto es una cadena macromolecular con una o más especies de bloques conectados a la cadena principal como cadena(s) lateral [60]. Por lo tanto la estructura principal del polímero, comúnmente

referida como el polímerotronco, tiene ramas de otra cadena polimérica que emanan de los diferentes puntos a lo largo de su longitud [61].

El injerto de polímeros vinílicos dentro de los polisacáridos es principalmente logrado por polimerización por radicales libres. Estos copolímeros de injerto son preparados primeramente por la generación de radicales libres en la cadena del biopolímero y entonces estos radicales se usan como macro iniciadores para la generación de radicales libres en los monómeros vinílico [62].

El injerto de distintos monómeros en la cadena principal del polisacárido, puede ser llevada a cabo con diferentes sistemas de iniciadores [64]. La copolimerización por injerto de monómeros vinílicos dentro de los polisacáridos y proteínas usando iniciadores por radicales libres ha atraído un gran interés. Hasta ahora, considerables trabajos han sido dedicados al injerto de monómeros vinílicos dentro de algunos sustratos [64]. El método de copolimerización por injerto ha incrementado su empleo, debido a los efectos de modificación permanente que presentan al ser sometidos a este proceso [65].

El injerto de monómeros vinílicos como el acrilato de metilo, la acrilamida y el acrilonitrilo dentro del alginato ha ganado considerable atención debido a que se ha demostrado que estos nuevos materiales poliméricos tienen propiedades especiales y una amplia gama de utilización [53]. De estos monómeros injertados, el acrilonitrilo (AN) ha sido el más frecuentemente usado, debido a su alta eficiencia [66] y sus excelentes resultados promoviendo la mejora de la resistencia térmica del copolímero de injerto [64].

Otros monómeros usados para la síntesis de copolímero por injerto en alginato de sodio, son el acrilato de etilo y metacrilato de metilo (MMA), los cuales reaccionan en presencia de Ce^{+4} [22].

La copolimerización por injerto es un método eficaz y establecido para el desarrollo de polímeros híbridos natural-sintético. En previos estudios, el N-vinil-2-pyrrolidona fue injertado dentro del alginato de sodio usando el Azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador. Este copolímero fue sintetizado para el estudio de la liberación controlado de la indometacina [16].

Liu y Colaboradores [68], sintetizaron un copolímero superabsorbente de alginato de sodio con acrilato de sodio, el cual es resistente a las soluciones salinas. Esta reacción se llevó a cabo en el grupo hidroxilo como se observa en la Figura 1.18 [68]:

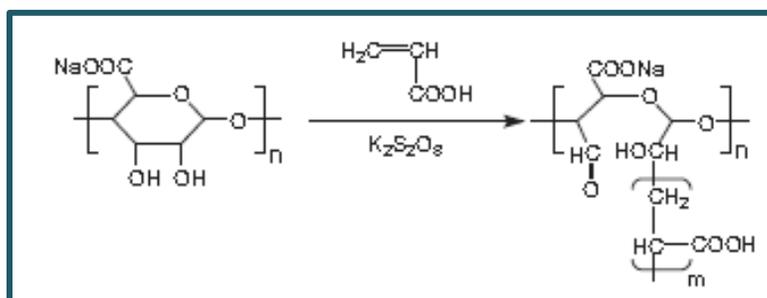


Figura 1.18 Copolimerización por injerto del acrilato de sodio [60].

Sen y colaboradores [60], reportaron la síntesis de varios copolímeros de injerto a diferentes concentraciones de acrilamida y alginato de sodio por irradiación de microondas. Su experimento mostró que cuando el copolímero tenía más alto porcentaje de injerto y peso molecular, este se comportaba como un mejor floculante de carbono, en comparación con otros de grado menor y con la misma concentración de alginato.

Trivedi y colaboradores [70], reportaron que mediante el nitrato de amonio de cerio (CAN) como iniciador, se produjo el injerto del poli(acrilonitrilo) (PAN), Poli (metacrilato de metilo) (PMMA), y poli(acrilato de metilo) dentro del alginato de sodio. El homopolímero residual fue separado por extracción del solvente. De los resultados obtenidos, los tres diferentes monómeros acrílicos mostraron que la eficiencia en el injerto fue más alta para el acrilonitrilo, seguida del acrilato de metilo y por último el metacrilato de metilo. Mientras que la fracción de homopolímero formada mostró lo contrario, en donde el metacrilato de metilo polimerizado tuvo mayor cantidad de homopolímero comparada con los polímeros de acrilato de metilo y acrilonitrilo [70].

Modificación química mediante el grupo carboxilo

➤ *Esterificación*

La esterificación es un simple método por el cual los grupos alquilo son unidos a las moléculas. Este método fue exitosamente usado por investigadores que modificaron el alginato natural, incrementando su naturaleza hidrófoba por adición de grupos alquilo a la cadena del alginato [71]. El alginato de sodio puede ser modificado por esterificación directa con varios alcoholes en presencia de un catalizador. El alcohol debe estar en exceso para asegurar el equilibrio en favor de la formación del producto. En la figura 1.19 se muestra la reacción de esterificación del alginato de sodio con un alcohol.

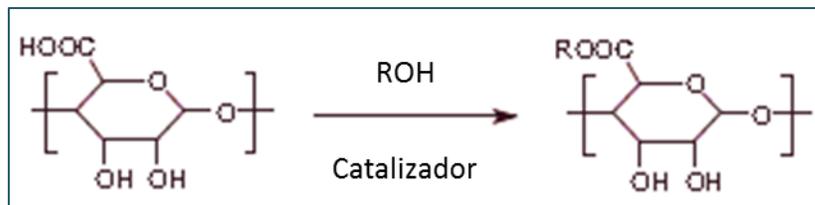


Figura 1.19 Reacción de esterificación del alginato de sodio [71].

➤ *Amidación*

Galant y colaboradores [72], reportaron que el alginato fue hidrofólicamente modificado mediante un agente acoplante 1-etilo-3-(3-dimetilaminopropileno) carbodiimida (EDC-HCl) para formar enlaces amido entre las moléculas que contiene aminas, tal y como se presenta en la figura 1.20.

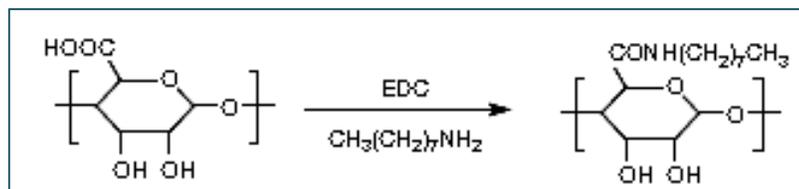


Figura 1.20 Reacción de amidación [72].

1.4.5.2 Polímeros biodegradables sintéticos

Los polímeros sintéticos (Figura 1.21) ofrecen mayores ventajas que los naturales, ya que pueden ser modificados dando un rango más amplio de propiedades y una homogeneidad más predecible.

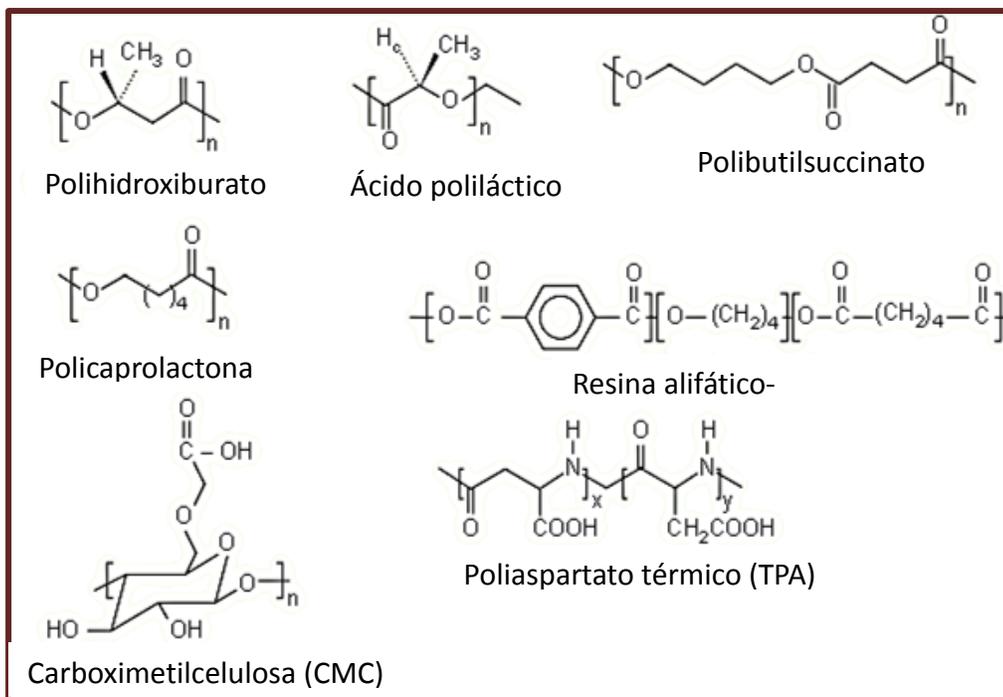


Figura 1.21 Polímeros biodegradables sintéticos [73].

➤ *Polímeros con estructura hidrolizable*

Los polímeros con estructura hidrolizable son susceptibles a la biodegradación. Los poliésteres alifáticos son casi los únicos compuestos químicos sintéticos con alto peso molecular que han demostrado biodegradación. Este es el resultado de una fuerte y extremadamente estructura hidrolizable de estos compuestos. Los poliésteres son fácilmente degradados por hongos (*Aspergillus niger* y *Aspergillus favus*). Para que el polímero sintético sea degradado por catálisis enzimática, la cadena polimérica debe ser capaz de producir actividad enzimática. Esta es una razón por la que un poliéster alifático es degradable, mientras que los poliésteres aromáticos no lo son.

A continuación se mencionan una serie de polímeros susceptibles a la degradación:

- a) El **poli(ácido glicólico) (PAG)**, es el más simple de los polímeros alifáticos lineales en conjunto con su copolímero el ácido poli(láctico-glicólico) (PL/PG) (figura 1.22). Estos son usados para suturas degradables y absorbibles.

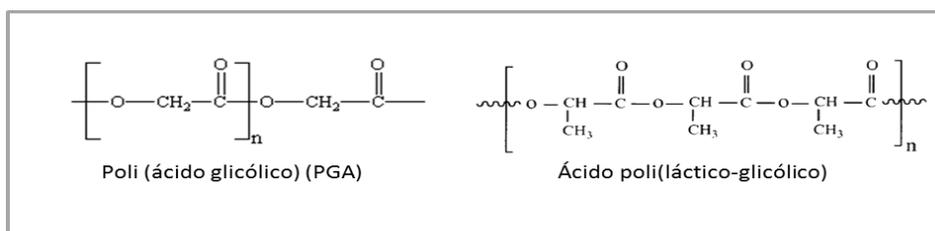


Figura 1.22 Estructura química del Poli(ácido glicólico) y su copolímero [73].

- b) La **policaprolactona (PCL)** ha sido usada como un sustrato para la biodegradación y como matriz para la liberación controlada de fármacos. La estructura química de la policaprolactona se presenta en la figura 1.23.

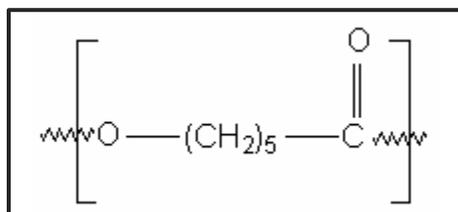


Figura 1.23 Estructura química de la policaprolactona (PCL) [73].

- c) Las **poliamidas** contienen el mismo enlace amido (Figura 1.24) que se encuentra en los polipéptidos, pero su velocidad de biodegradación es más lenta, y por esta razón son reportadas como no degradables. Sin embargo, la degradación por enzimas y microorganismos para oligómeros constituidos de poliamida con bajo peso molecular ha sido reportada [43]. La introducción de sustituyentes como lo son el bencilo, hidroxilo y metilo, mejoran ampliamente la biodegradación de las poliamidas.

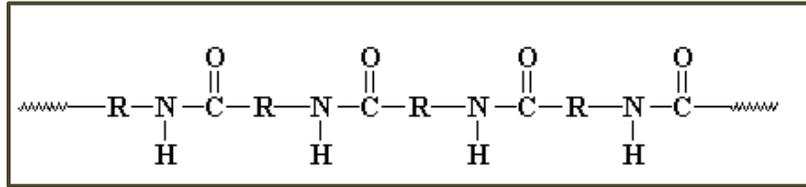


Figura 1.24 Estructura química de las poliamidas [73].

d) **Los poliuretanos** pueden ser considerados como una combinación de compuestos con características estructurales del poliéster y de las poliamidas. En la figura 1.25 se muestra la estructura molecular de los poliuretanos. Su susceptibilidad a la biodegradación es considerada la misma que la de los poliésteres y poliamidas, con diferencia en la velocidad de degradación. En general la biodegradabilidad de los poliuretanos depende si el pre-polímero es un poliéster o un poliéter. Muchos microorganismos (*Aspergillus niger*, *Aspergillus funeigatus*, *Fusarium salanii*, *Cryplococcus lacirentii*, etc.) y enzimas (papain, subtilisin, etc.) son efectivas en la degradación de los poliuretanos.

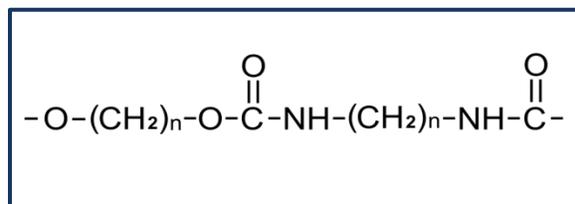


Figura 1.25 Estructura química del poliuretano [73].

➤ *Polímeros con carbón en su estructura*

Los polímeros vinílicos, con excepción de algunos, son generalmente no susceptibles a la hidrólisis. Su biodegradación, si esta ocurre totalmente, requiere de un proceso de oxidación, y la mayoría de los polímeros vinílicos

biodegradables contienen un grupo funcional fácilmente oxidable. Para mejorar la biodegradabilidad en polímeros vinílicos, con frecuencia se adicionan catalizadores para fomentar la oxidación o foto-oxidación.

a) **Poli(alcohol vinílico) (PVA)** (Figura 1.26), es el más fácilmente biodegradable de los polímeros vinílicos. La degradación microbiana y enzimática del PVA fue estudiada bajo la influencia de bacterias extraídas de la tierra, *Pseudomonas*. Lo que demostró que el primer paso de la biodegradación en el polialcohol vinílico es la oxidación de los grupos -OH secundarios y la hidrólisis de las cetonas.

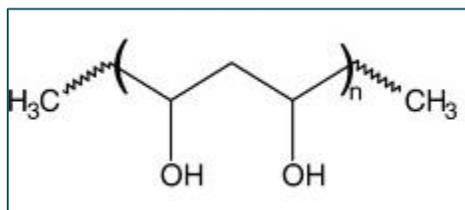


Figura 1.26 Estructura química del PVA [73].

b) **Poliacrilatos y policianoacrilatos**, generalmente son resistentes a la biodegradación. La mayoría de los estudios de foto-oxidación para inducir la degradación de los polímeros acrílicos y metacrilatos, han sido llevados a cabo con radiación Ultravioleta de 254 nm. Mientras que la degradación por microorganismos de los copolímeros de etileno y propileno con ácido acrílico, acrilonitrilo y acilamida, se ha reportado una pérdida de masa [72].

Poliacrilato de etilo (PAE)

Es un poliéster acrílico, el cual tiene la siguiente unidad estructural ($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) (figura 1.27).

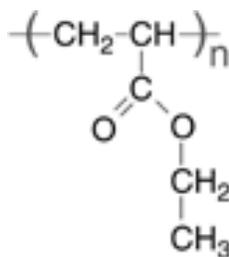


Figura 1.27 Estructura química del poliacrilato de etilo [73].

Este polímero generalmente es sintetizado por polimerización de radicales libres en solución y por emulsión. Se considera que este polímero es resistente a la biodegradación, aunque se ha reportado en la literatura la degradación de este mediante irradiación de luz ultravioleta. El poliacrilato de etilo cuando se irradia a 254 nm a bajo vacío, experimenta ruptura de los grupos éster, con la formación de moléculas volátiles y un extenso entrecruzamiento. Este entrecruzamiento ocurre por la recombinación de los macroradicales, y es favorecido mientras más baja es la temperatura de transición vítrea.

El poliacrilato de etilo presenta una Tg baja, lo cual lo hace un buen candidato como monómero de injerto para los polisacáridos, los cuales presentan una Tg alta. Con esto, supondríamos que al injertarse el PAE en el alginato de sodio, las propiedades características del alginato de sodio cambiarán y el copolímero sintetizado presentará propiedades tanto del alginato de sodio como del PAE.

En la tabla 1.1 se presentan las temperaturas de transición vítrea de algunos homopolímeros de acrilato.

Tablas 1.1 Temperaturas de transición vítrea de los distintos homopolímeros de acrilato [73].

Homopolímeros de acrilato		
Polímero	Tg °C	Densidad 20 °C g/cm ³
Polimetacrilato de metilo	6	1.22
Poliacrilato de etilo	-24	1.12
Poliacrilato de propilo	-45	---
Poliacrilato de isopropilo	-3	1.08

1.4.5.3 Polímeros naturales modificados

Se obtienen mediante la modificación biológica y/o química del polímero natural. Algunos de ellos son el acetato de celulosa y los polialcanoatos, de los cuales destaca el copolímero polihidroxitirato/valerato (PHBHV).

1.4.5.4 Materiales compuestos

Combinan partículas biodegradables (como el almidón) con polímeros sintéticos biodegradables. Un ejemplo de este tipo de materiales, es el copolímero de almidón con alcohol vinílico.

1.4.6 Modos de biodegradación

Los agentes biológicos tales como las bacterias, hongos y enzimas, se alimentan del sustrato en el que se encuentran, haciendo de este su fuente de alimentación, lo que origina que desaparezca la forma original del sustrato. Bajo ciertas condiciones de

humedad, temperatura y cantidad de oxígeno, la biodegradación es un proceso relativamente rápido.

- **Microorganismos**

Los hongos y las bacterias son de particular interés para la biodegradación de los polímeros naturales y sintéticos [9].

- a) Hongos**

Los hongos son microorganismos que provocan la degradación de los materiales. Estos, son organismos nucleados, aclorófilos y formadores de esporas, los cuales se reproducen sexualmente y asexualmente. La mayoría de ellos poseen filamentos, estructuras somáticas y su pared celular está constituida de quitina y/o celulosa. Más de 80 000 especies son conocidas. Las enzimas que generan los hongos, se alimentan del sustrato, lo que provoca el deterioro de este. Ciertas condiciones ambientales son esenciales para el óptimo crecimiento del hongo y para su actividad degradativa. Esto incluye una temperatura óptima, la presencia de nutrientes en el material y una alta humedad [9].

- b) Bacterias**

Las bacterias son microorganismos unicelulares de tamaño microscópico (entre 0,5 y 5 μm , por lo general) de diversas formas tales como esferas (cocos), barras (bacilos) y hélices (espirilos). Además son organismos unicelulares, sin núcleo ni clorofila. La bacteria es el más simple y abundante de los organismos que puede vivir en tierra, agua, materia orgánica, plantas y animales. Las bacterias presentan la capacidad de anclarse a determinadas superficies y formar un agregado celular en forma de capa denominado biopelícula o biofilme, a través de la cual existen multitud de canales que facilitan la difusión de nutrientes. Las bacterias tienen la capacidad de degradar una gran variedad de compuestos orgánicos, por lo que son utilizadas en el reciclaje de basura y en la biorremediación. Además, las bacterias

son capaces de degradar a los hidrocarburos y frecuentemente se utilizan en la limpieza de los vertederos de petróleo [9].

1.4.7 Métodos de prueba y pruebas estándar para los polímeros biodegradables

Hace más de 10 años que el primer plástico biodegradable se introdujo en el mercado sin una aceptación inmediata, debido a sus escasas evidencias de biodegradabilidad. A partir de entonces, la biodegradabilidad debe ser cuidadosamente demostrada y comprobada, creándose diversos comités para la estandarización de ensayos de degradación. Entre estos pueden citarse las normas norteamericanas (ASTM D5209-92, D5210-92, D5247-92, D5338-92 y D5271-93), japonesas (JIS K6950-94) y, europeas (CENT TC61/SC4/WG2). En general, los ensayos pueden clasificarse en dos categorías, según el medio en el que se realicen.

1.4.7.1 Método estándar en medio líquido

Regularmente la fuente en donde son extraídos los microorganismos es de los lodos activos, de vertederos y de plantas de tratamiento de aguas residuales. El material que es probado debe de tener una fuente de carbono en el medio ya que a través de la acción de los microorganismos y en presencia de oxígeno, el carbono es convertido en biomasa, CO₂, polímero residual, oligómeros, y carbón inorgánico disuelto. La biodegradación es generalmente evaluada por el consumo de oxígeno y producción de dióxido de carbono por el microorganismo. Más precisamente, el criterio que se toma, es la cuantificación de la cantidad de O₂ consumido o la cantidad de CO₂ producido, dividido por la máxima cantidad teórica de oxígeno o dióxido de carbono que debería haber sido consumido o producido por el microorganismo, siempre y cuando se conozca la cantidad de carbón en el material.

1.4.7.2 Método estándar en medio sólido

Pocos métodos han sido establecidos en medio sólido, pero el más sobresaliente es el método Petri dish Screen.

Esta prueba es usada en Estados Unidos (ASTM G21-70, G22-76, G29-75), Alemania (DIN 53739), Francia (ANFOR X 41-514-81 y X-41-517-69) y por el comité internacional (ISO 846). Es una prueba usada para verificar la resistencia de los polímeros a la biodegradación. En la tabla 1.2 se citan algunas normas utilizadas para estas pruebas [9].

Tabla 1.2 Estándar usado para las pruebas de resistencia de los polímeros [9].

Título	Estándares y miembros
Determinación del comportamiento de los plásticos bajo la acción de hongos o bacterias	ISO 846 NFX41-514
Resistencia de los plastificantes a la acción de los microorganismos	NFX41-513
Determinación de la resistencia de los plásticos a los hongos y bacterias	DIN53 739
Práctica estándar para la determinación de la resistencia de los materiales poliméricos a las bacterias	ASTMG22-76
Práctica estándar para la determinación de la resistencia de los materiales poliméricos sintéticos a los hongos	ASTM G21-70

El principio de esta prueba es colocar un pedazo de membrana polimérica de 2.5 x 2.5 cm² en la superficie de un cultivo con sales minerales sin ninguna fuente de carbón adicional. El material de prueba y la superficie de agar son inoculadas con el hongo o bacteria. En la tabla 1.3 se muestran los distintos hongos y bacterias que se utilizan para las pruebas de biodegradación. Las cajas de Petri son incubadas entre 28 a 30°C durante un lapso de tiempo de 21 a 28 días. Los resultados de la

prueba son examinados mediante la observación de la cantidad de crecimiento del hongo o bacteria en la superficie y se le asigna una calificación (Tabla 1.4).

Tabla 1.3 Bacterias y hongos usados para las pruebas de resistencia al ataque microbiano [9].

Microorganismo	Numero de colección	Estándar
<i>Aspergillus niger</i>	IMI 17454	BS 2011 Part 2.1
	IMI 45551	ISO 846
	IMI 91855	ASTM G21-70
<i>Chaetomi Unglobosum</i>	IMI 45550	ASTM G21-70 ISO 846
<i>Paecilomyces variotii</i>	IMI 108007	BS 2011 Part 2.1J ISO 846
<i>Alternaria sp.</i>	IMI45553	BS 2011 Part 2.1J

Tabla 1.4 Esquema de velocidad de crecimiento del microorganismo en forma visual, usado por la ISO 846 [9].

Inspección visual	Niveles	Evaluación
No aparente crecimiento bajo el microscopio	0	El material no es un medio nutritivo para el microorganismo.
Crecimiento difícil de observar sin microscopio	1	El material contiene nutrientes.
Lento crecimiento. La superficie presenta un crecimiento del hongo menor del 25%.	2	El material no es resistente al ataque fúngico.
Crecimiento del hongo en la superficie, mayor del 25%.	3	Buen material que tiende a degradarse.

La validez de este tipo de pruebas y el uso de la evaluación visual por sí sola, han sido cuestionadas, por lo tanto se recomienda complementar la evidencia de degradación mediante otras técnicas de caracterización.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopía infrarroja tiene casi 125 años de existencia. El primer espectro de vibración molecular fue observado en 1881 por Abney y Festing, quienes prepararon emulsiones fotográficas sensibles al infrarrojo cercano y fotografiaron el espectro de absorción de 48 líquidos orgánicos. Encontraron bandas características en estos espectros, las cuales las asociaron con la presencia de hidrógeno en las moléculas estudiadas. En 1892, Julius obtuvo el espectro infrarrojo de 20 compuestos orgánicos, encontrando que todos los compuestos que contienen metilo (CH_3) exhiben una banda de absorción de $3.45 \mu\text{m}$, lo cual se debió a las ondas caloríficas que se asociaban al movimiento intramolecular. El espectrómetro infrarrojo es una de las herramientas más útiles para el estudio de las vibraciones fundamentales de las moléculas.

Principios básicos de funcionamiento del IR

La espectroscopía infrarroja es una técnica de caracterización, mediante la cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio. Las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibracionales), como al igual, los enlaces químicos tienen movimientos vibracionales con frecuencias dentro del rango del infrarrojo (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo

Infrarrojo	cm ⁻¹
Lejano	10 a 650
Medio (IR)	650 a 4000
Cercano	4000 a 1250

Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de infrarrojo, lo que produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. En el espectro infrarrojo se manifiestan bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares. Cada una de estas bandas corresponde a un movimiento de vibracional de los enlaces dentro de la molécula (Figura 2.1). Cada compuesto tiene un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojo. La absorción de energía en la región infrarroja es consecuencia de la excitación debida a la vibración del enlace, ya sea por tensión o estiramiento (ν) o por flexión (δ).

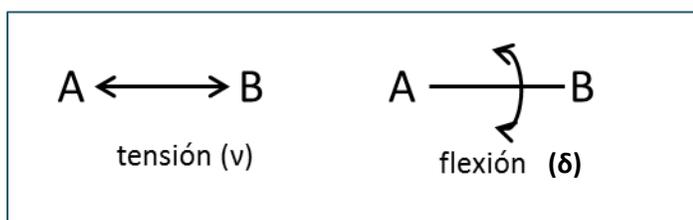


Figura 2.1 Movimiento vibracional de los enlaces en la molécula [76].

Las vibraciones de tensión son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan alargando y acortando la distancia de los mismos sin modificar el eje ni el ángulo de enlace. Existen dos tipos de vibraciones por tensión o estiramiento; estiramiento asimétrico (ν_{as}) y estiramiento simétrico (ν_s). Estas vibraciones se ilustran en la figura 2.2.

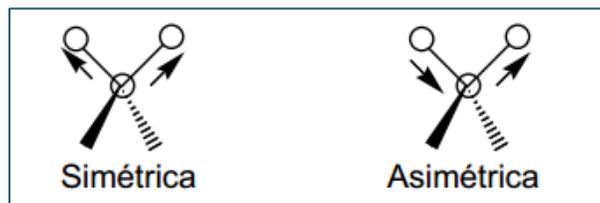


Figura 2.2 Estiramiento simétrico y asimétrico de las moléculas [76].

Las vibraciones de flexión son aquellas que modifican continuamente el ángulo de enlace. Las vibraciones de flexión se presentan fuera y dentro del plano y se dividen en asimétricas y simétricas. Las vibraciones de flexión simétricas y asimétricas en el plano son: scissoring o "tijera" y rocking (ρ), respectivamente, y las flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano son: wagging (w) y **twisting** o aletéo (τ), respectivamente. En la figura 2.3 se muestran las vibraciones de flexión para una molécula.

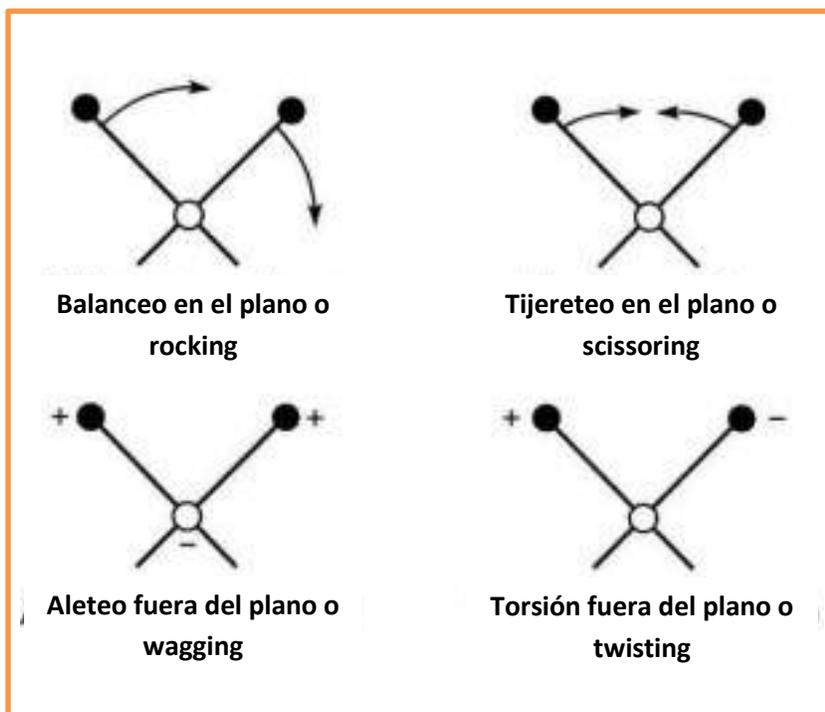


Figura 2.3 Vibraciones de flexión de las moléculas [76].

La cantidad de energía requerida para excitar los modos de tensión y flexión dependen de la masa de los átomos o grupos A y B, y de la distribución del enlace A-B (hibridación de los átomos que componen el enlace). En general la energía requerida para la excitación

crecerá con un aumento de instauración del enlace (simple → doble → triple), y también con el aumento del carácter s de los orbitales componentes del enlace [76].

2.2 ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico estudia el cambio de las propiedades físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura o del tiempo. La ICTAC (Confederación Internacional para el Análisis Térmico y la Calorimetría), lo define como “conjunto de técnicas mediante las cuales el cambio de una propiedad física o química de un material es medida en función del tiempo, controlando la temperatura”.

En el campo de los polímeros, las técnicas más usadas son: el análisis termogravimétrico (ATG) y la calorimetría diferencial de barrido (CDB).

2.2.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

La técnica ATG permite medir la pérdida de masa de la muestra mientras se somete a un programa térmico (isotérmico o en rampa) en atmósfera controlada. Normalmente, a esta técnica se le denomina termogravimetría, llamándose termogramas a los gráficos resultantes (figura 2.4).

Se puede utilizar un método dinámico si se estudia el comportamiento de la muestra mientras es sometida a un programa de temperaturas con una determinada velocidad de calentamiento. Si, por el contrario, se mantiene fija la temperatura y se estudia la variación de la masa con el tiempo, se hablará de método isoterma. En cualquier caso, siempre es posible reflejar el cambio de masa de la muestra como una serie temporal, ya que, aún en el caso dinámico, se conoce la evolución de la temperatura con el tiempo.

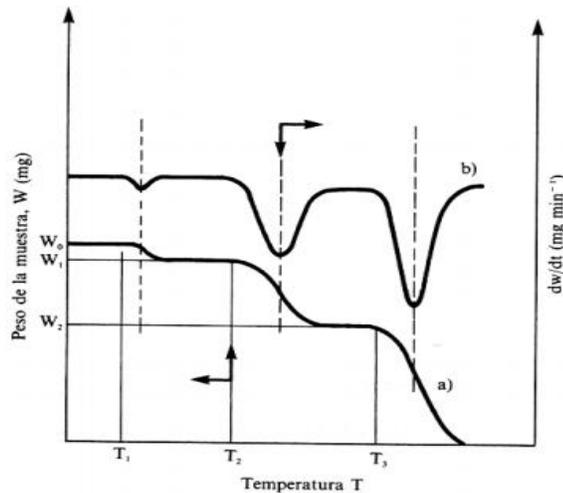


Figura 2.4. Termograma diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo) [62].

La curva que representa la velocidad de variación de masa, es la derivada de la curva ATG, y se denomina DTG (Derivada termogravimétrica). Es también de gran interés, ya que permite determinar puntos críticos, como son los instantes de velocidad máxima de pérdida de masa. Las aplicaciones más típicas de esta técnica incluyen la determinación cualitativa de componentes que se volatilizan a cierta temperatura, tales como la humedad. También es un método idóneo para evaluar la estabilidad térmica de materiales [62].

2.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)

La calorimetría diferencial de barrido permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación de la entalpía, como puede ser la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden. El equipo para CDB puede trabajar en un intervalo de temperatura que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas. La familia de materiales que precisamente presentan

todas sus transiciones térmicas en ese intervalo, son los polímeros. Por esta razón, el DSC se emplea fundamentalmente para la caracterización de estos materiales.

Mediante CDB, se pueden determinar transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m), temperatura de cristalización (T_c) (figura 2.5) y se pueden hacer estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado. Cualquier reacción polimérica que es acompañada por un cambio en la entalpía, puede ser seguida por CDB. Esta técnica es ampliamente utilizada para el estudio de polimerizaciones, especialmente en sistemas basados en resinas epoxi y monómeros acrílicos. La reacción para la formación de un polímero tiene lugar con desprendimiento de calor, y la velocidad con la que se desprende este calor está relacionada con el desarrollo de la reacción, lo que permite el estudio de la cinética de polimerización.

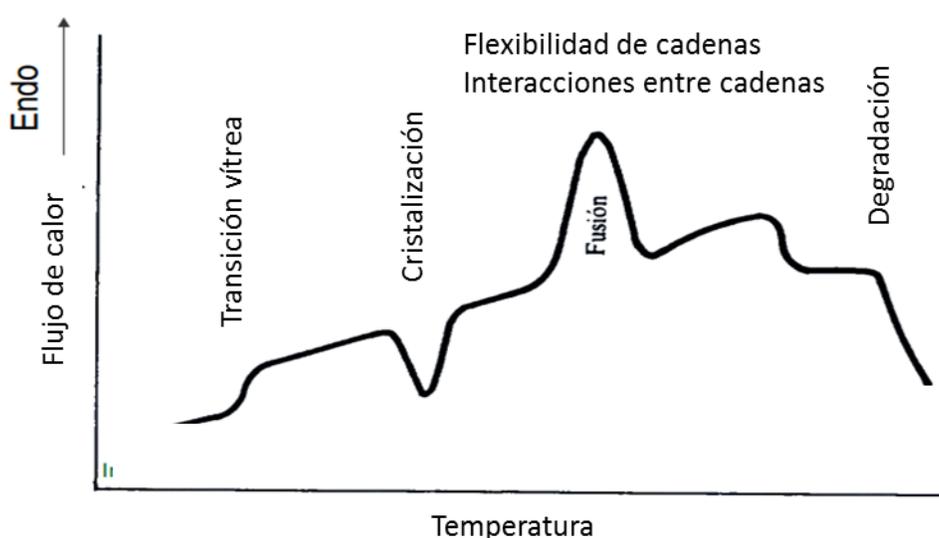


Figura 2.5 Transiciones térmicas presentes en el análisis de CDB [64].

En los materiales poliméricos, las transiciones térmicas más importantes son la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_f). En los polímeros

amorfos, la T_g es la única transición que se registra y aparece como un cambio abrupto de la línea base, y en los muy cristalinos, la T_g es difícil de observar debido a la baja proporción de la parte amorfa en el polímero. Los procesos de fusión/cristalización dan información cualitativa sobre la temperatura del pico de fusión y cuantitativa sobre la cristalinidad del polímero (área del pico). La fusión se manifiesta en un pico endotérmico con subida más o menos gradual y regular. Si la línea base se mantiene tras la fusión, puede decirse que el material es estable para ser procesado por fusión, pero si no se mantiene estable, es indicio de descomposición y debe estudiarse con más detalle por análisis termogravimétrico [64]. La finalidad de la calorimetría diferencial de barrido es registrar la diferencia en el cambio de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa con control de temperatura. La muestra y la referencia se alojan en dos portamuestras idénticos que se calientan mediante resistencias independientes, esto hace posible emplear el principio de “balance nulo” de temperatura. Cuando en la muestra se produce una transición térmica (un cambio físico o químico que da lugar a una liberación o absorción de calor), se adiciona energía térmica, ya sea a la muestra o a la referencia, con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía térmica es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición.

2.3 MICROSCOPIA

2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido, conocida como SEM por sus siglas en inglés o MEB por sus siglas en español, es una técnica para la obtención de imágenes de superficies con alta resolución. En 1983, Ardenne Von M. construyó el primer microscopio electrónico de barrido, cuyo principio se basaba en un haz de electrones que focalizaba y rastreaba la

superficie del espécimen, de tal manera que los electrones no atravesaban la muestra, sino que eran absorbidos por la superficie de la misma, lo que producía una emisión secundaria de electrones que eran captados por un sistema integrador y transductor de imagen, para hacer que la imagen se pudiera observar en un monitor similar a los empleados en la televisión convencional. El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos. Básicamente, un haz de electrones barre la superficie de la muestra, y los electrones que se emiten de la muestra debido a la interacción con el haz original, dan como resultado una imagen de la superficie (figura 2.6) [77].

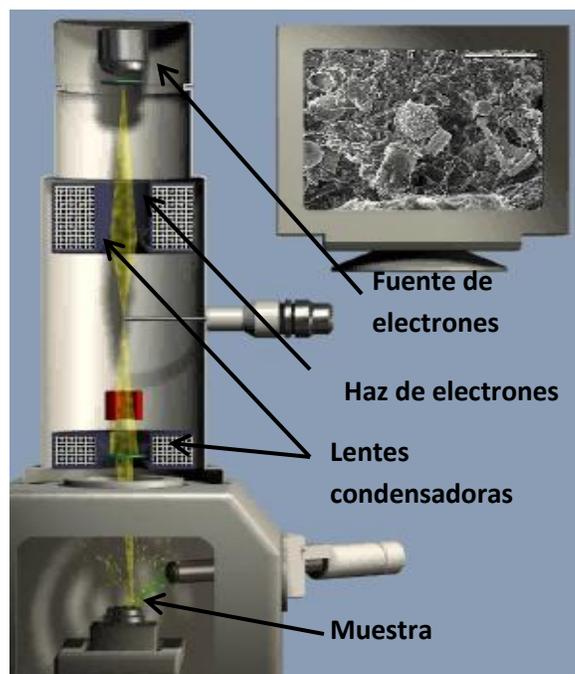


Figura 2.6 Esquema de un microscopio electrónico de barrido [77].

Es conveniente que las muestras sean eléctricamente conductoras, al menos en la superficie, y eléctricamente aterrizadas para evitar la acumulación de carga electrostática en la superficie. Las muestras no conductoras son cubiertas por una capa muy fina de un

material eléctricamente conductor, comúnmente oro, depositado por evaporación al vacío o recubrimiento por rocío.

2.3.2 Microscopio óptico.

También conocido como microscopio de luz, (que utiliza luz o "[fotones](#)") o microscopio de campo claro. Este [microscopio](#) está basado en [lentes ópticas](#) que nos permiten observar objetos de pequeño tamaño. El desarrollo de este aparato suele asociarse con los trabajos de [Anton Van Leeuwenhoek](#). Los microscopios ópticos compuestos (Figura 2.7), suelen ser más complejos, con varias lentes en el objetivo como en el ocular. El objetivo de éstas lentes es el de reducir la [aberración cromática](#) y la [aberración esférica](#). En estos microscopios, el espejo se sustituye por una lámpara que ofrece una iluminación estable y controlable.

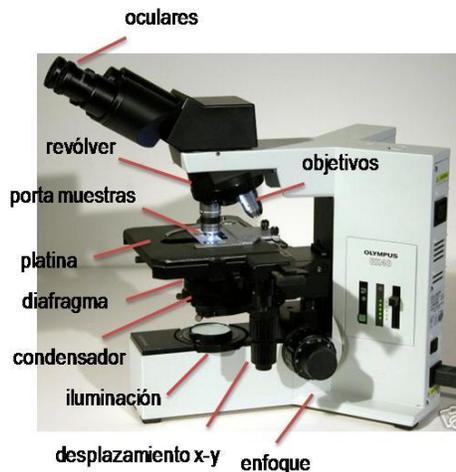


Figura 2.7 Componentes que constituyen el microscopio óptico [77].

Los microscopios compuestos se utilizan para estudiar especímenes delgados, puesto que su [profundidad de campo](#) es muy limitada. Por lo general, se utilizan para examinar cultivos, preparaciones trituradas o una lámina muy fina del material. Normalmente depende de la [luz](#) que atraviese la muestra desde abajo y usualmente son necesarias técnicas especiales para aumentar el [contraste](#) [77].

2.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Una de las características más importantes de los materiales en general, son aquellas relacionadas con su uso final. En este sentido el estudio de las propiedades mecánicas es una de las más interesantes, pues restringe la aplicación específica de un material. El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a la respuesta de un cuerpo cuando se le somete a una fuerza externa, la cual genera relaciones del tipo tensorial con la deformación que sufre este material (en general válidas para la zona elástica). De los diferentes ensayos existentes, el más empleado es el ensayo de tracción en una dimensión, el cual entrega la mayoría de los datos relevantes para un primer estudio mecánico de materiales [76].

2.4.1 Ensayo de tracción

Este ensayo consiste en someter al material (moldeado en una forma estandarizada llamada probeta) a una velocidad de deformación constante, para medir la fuerza necesaria en cada deformación y esto se realiza generalmente hasta que el material se fractura. Finalmente, se entrega una curva donde en el eje de las abscisas se muestra la deformación del material y en el eje de las ordenadas la tensión requerida (Figura 2.8).

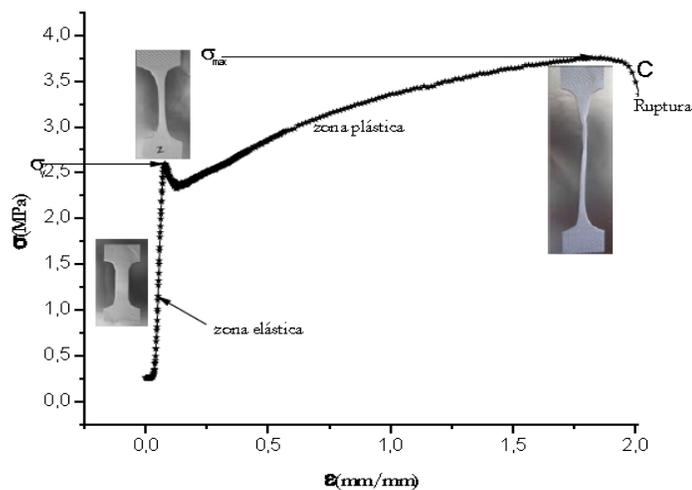


Figura 2.8 Curva esfuerzo-deformación de un material [79].

Es importante señalar que para independizarse de las dimensiones particulares de cada probeta, en vez de trabajar con la fuerza (F), se utiliza la tensión o carga (σ , en inglés “stress” o “load”), la cual se define como la fuerza aplicada dividida por el área transversal a la deformación (A):

$$\sigma = \frac{F}{A(t)} \quad (2.1)$$

Se utiliza el término A (t) para mostrar explícitamente la dependencia del área con la deformación que presenta el material. Para el cálculo de la deformación (en inglés “strain”), se utiliza generalmente la deformación nominal o de ingeniería:

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2.2)$$

Donde l_0 es la longitud inicial y l la longitud final.

Una de las grandes dificultades que presentan los polímeros desde el punto de vista mecánico, es la gran dependencia que tienen sus propiedades con la temperatura y la velocidad de deformación, debido a su comportamiento viscoelástico, que en primera aproximación es producto de los altos tiempos de relajación de los procesos microscópicos, debido al alto peso molecular de ellos. En la Figura 2.9 se muestran los distintos tipos de comportamiento mecánico de los materiales poliméricos, los cuales se pueden tener para un mismo material [79].

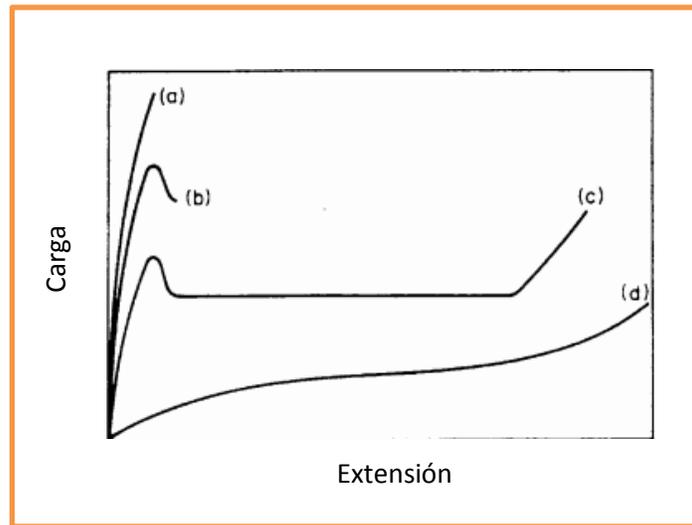


Figura 2.9 Curvas típicas para ensayos de tracción-deformación: a) fractura frágil; b) fractura dúctil; c) formación de un cuello (punto de fluencia) y d) deformación homogénea (comportamiento tipo goma) [79].

A bajas deformaciones se dice que el material presenta una deformación elástica, término que manifiesta un proceso reversible, o sea el material almacena energía, por lo que cuando se cesa la fuerza externa, el material en esa zona es capaz de volver a su estado (o longitud) inicial, “expulsando” la energía acumulada. En general esta zona elástica coincide con la zona lineal de la curva de tracción deformación, por lo que se emplea la siguiente relación (análoga a la ley de Hooke), válida sólo para la zona elástica-lineal:

$$\sigma = E\varepsilon \tag{2.3}$$

La constante E se denomina Módulo de Elasticidad o de Young, y es la constante que relaciona, en la zona elástica-lineal, la tensión con la deformación. Con lo anterior su cálculo resulta directo y es la pendiente a bajas deformaciones en la curva esfuerzo-deformación. Un material con un módulo alto es un material rígido, el cual no se deforma fácilmente, mientras que un módulo pequeño, corresponde a materiales fácilmente deformables.

Cuando la curva se desvía de la recta inicial, el material alcanza el punto de fluencia y desde aquí el material comienza a adquirir una deformación permanente, es decir, parte de la energía que se le entrega al material para ser deformado no se recupera. A partir de este punto deja de ser válida la fórmula $\sigma = E\varepsilon$ y comienza la zona plástica del ensayo de tensión. El punto de transición, es decir el límite entre los procesos elásticos y los plásticos, se denomina punto de fluencia (“yield point”) y queda caracterizado por una tensión (σ_y) y una deformación de fluencia (ε_y). Luego del punto de fluencia, sigue una parte inestable, que depende de cada material, para llegar a su máximo en $\sigma = \sigma_{\max}$, en este punto, la probeta se alarga en forma permanente. En y $\sigma = \sigma_{\max}$ la probeta muestra su punto débil, y la deformación se concentra en una zona en la cual se forma un cuello. La deformación en la zona del cuello, provoca que la carga deje de subir y al adelgazarse la probeta la carga queda aplicada en menor área y así se induce a la ruptura del material [66]. En la figura 2.10 se muestran el diagrama curva esfuerzo- deformación en sus distintas facetas.

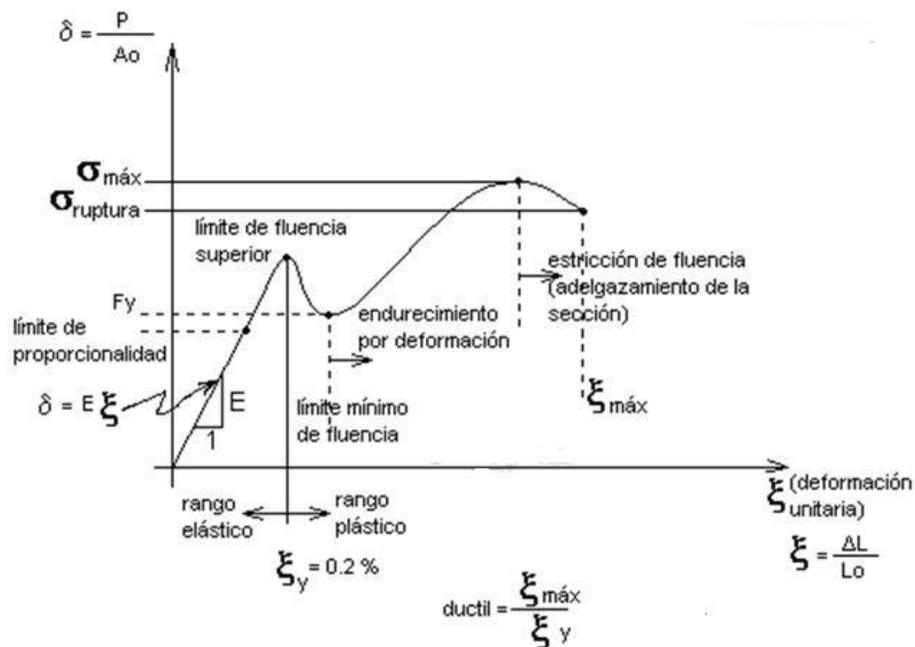


Figura 2.10 Diagrama esfuerzo-deformación con sus distintas zonas [66].

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

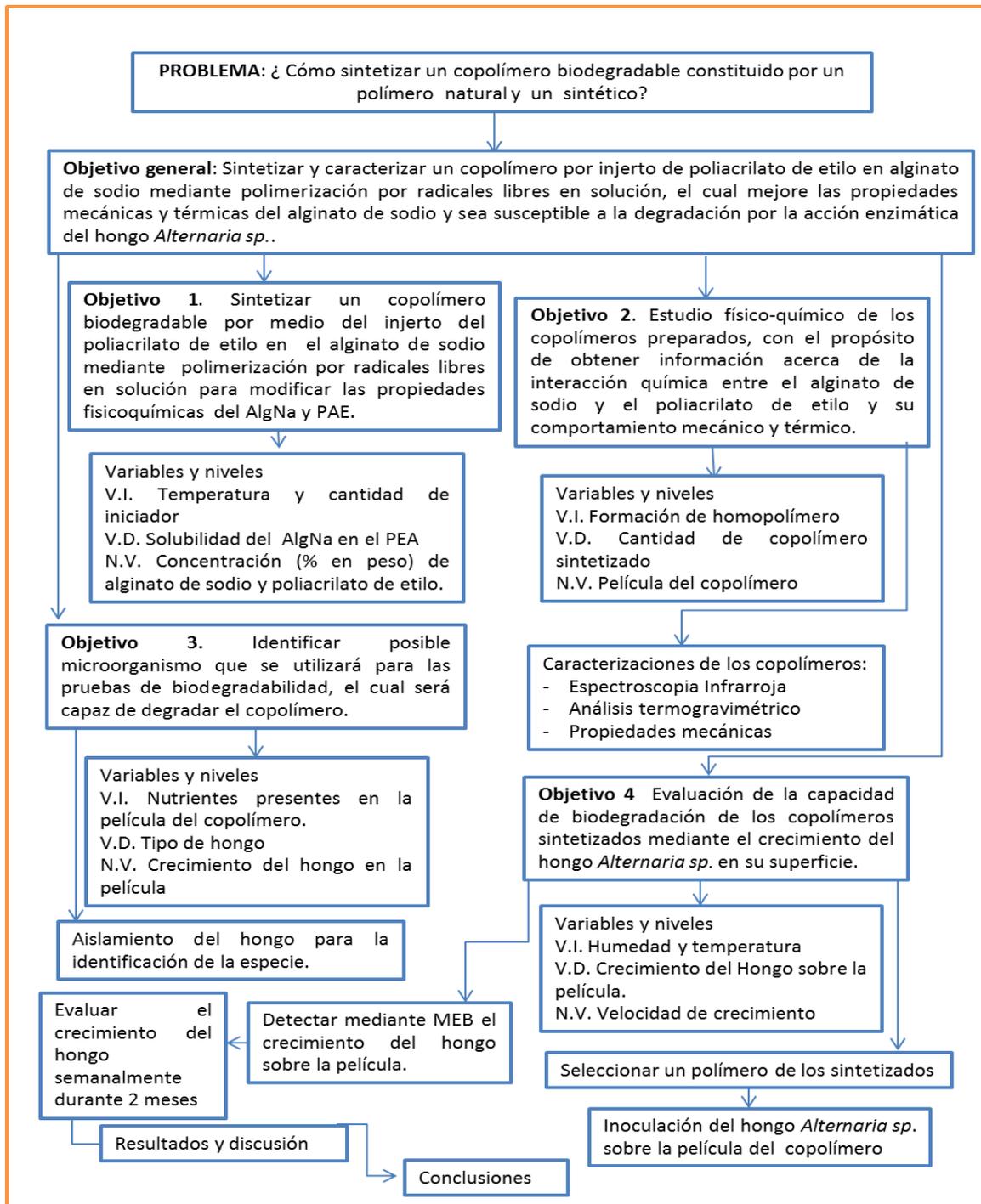


Figura 3.1 Cuadro metodológico del desarrollo experimental.

3.1 HIPÓTESIS

Entre los diversos métodos para la modificación química del alginato de sodio, la copolimerización por injerto del acrilato de etilo en el alginato de sodio, promoverá una interacción química a través de la formación de un enlace tipo éter, que conducirá a la obtención de un copolímero con buenas propiedades de resistencia mecánica y térmica, y con una alta capacidad de biodegradación. Mediante esta técnica de modificación, se estarán sintetizando una serie de copolímeros por injerto con aplicaciones potenciales para el cuidado del medio ambiente.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar un copolímero por injerto de poliacrilato de etilo en alginato de sodio mediante polimerización por radicales libres en solución, el cual mejore las propiedades mecánicas y térmicas del alginato de sodio y sea susceptible a la degradación por la acción enzimática del hongo *Alternaria* sp..

3.2.1.1 Objetivos particulares

1. Desarrollo de la metodología experimental para la preparación de los copolímeros de alginato de sodio y poliacrilato de etilo mediante polimerización por radicales libres.
2. Estudio físico-químico de los copolímeros preparados con el propósito de obtener información acerca de la interacción química entre el alginato de sodio y el poliacrilato de etilo y su comportamiento mecánico y térmico.

Lo anterior se determinará mediante las siguientes caracterizaciones: espectroscopía IR, propiedades mecánicas y análisis térmico ATG y CDB.

3. Evaluación de la capacidad de biodegradación de los copolímeros sintetizados mediante el crecimiento del hongo *Alternaria sp.* en su superficie.

Para lo cuál será indispensable identificar el microorganismo capaz de degradar los copolímeros preparados e identificar mediante microscopía electrónica de barrido el crecimiento del hongo en la superficie de películas delgadas de los copolímeros.

3.3 DESCRIPCIÓN DE MATERIALES

Para la síntesis del copolímero se utilizó alginato de sodio (Polimannuronato de Sodio)(GOLDEN BELL®) grado USP, acrilato de etilo (Sigma-Aldrich, USA) y como iniciador el 2,2-Azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) (Sigma-Aldrich, USA) con pureza del 98%.

Para la preparación de los medios de cultivo se utilizó agar de dextrosa y papa (DPA) (BIOXON), agar bacteriológico (BIOXON), citrato de trisodio pentahidratado (MERCK), fosfato de potasio monofásico anhidro (MERCK), fosfato de potasio monobásico anhidro (BAKER), sulfato de cobre (II) pentahidratado (Sigma-Aldrich, USA), sulfato de manganeso monohidratado, ácido orto-bórico anhidro (BAKER), cloroformo (Sigma-Aldrich, USA), sulfato de magnesio heptahidratado (MERCK), sacarosa (Sigma-Aldrich, USA) y glicerol al 99.5% de pureza (Sigma-Aldrich, USA).

Se usaron como disolventes: Tetrahidrofurano (THF) (Sigma-Aldrich, USA), acetona (BAKER), Alcohol etílico (Sigma-Aldrich, USA) e hipoclorito de Sodio (cloro) de uso comercial (CLORALEX). Todos los reactivos se usaron sin un tratamiento previo.

3.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.4.1 Modificación química del alginato de sodio mediante copolimerización por injerto

La modificación química del alginato de sodio, se llevó a cabo mediante el injerto de un monómero vinílico en los grupos hidroxilos del alginato de sodio. En este caso se eligió como monómero vinílico, el acrilato de etilo, debido a que presenta una Tg baja de -12 °C en comparación con la Tg del alginato de Sodio de 102 °C. El injerto del acrilato de etilo a la cadena del alginato de sodio se llevó a cabo mediante polimerización por radicales libres en solución, en donde se empleó el Azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador.

3.4.2 Síntesis del copolímero

Se sintetizaron 7 diferentes copolímeros de alginato de sodio (AlgNa) con acrilato de etilo (AE) a diferentes concentraciones. En la tabla 3.1, se presentan las respectivas concentraciones de cada reactivo para la síntesis de los 7 copolímeros. Estas concentraciones se obtuvieron teóricamente mediante cálculos matemáticos.

Tabla 3.1 Concentraciones de cada reactivo para la síntesis de los copolímeros de AlgNa y AE.

Copolímero (% en peso AlgNa/% en peso PAE)	Cantidad de alginato de sodio (g)	Cantidad de acrilato de etilo (g)	Cantidad de iniciador (g). Relación 200:1
P(AlgNa80/AE20)	10	2.5	0.020
P(AlgNa70/AE30)	8.75	3.75	0.030
P(AlgNa60/AE40)	7.5	5	0.040
P(AlgNa50/AE50)	6.25	6.25	0.051
P(AlgNa40/AE60)	5	7.5	0.061
P(AlgNa30/AE20)	3.75	8.75	0.071
P(AlgNa20/AE80)	2.5	10	0.081

3.4.2.1 Metodología

1. De acuerdo al copolímero a sintetizar (del AlgNa80/AE20 al AlgNa20/AE80), se colocó en un matraz de 3 bocas de 500 mL, la cantidad correspondiente de alginato de sodio disuelto en 300 mL de agua destilada hirviendo a 95 °C (esto para facilitar la disolución del alginato de sodio en el agua) (figura 3.2).

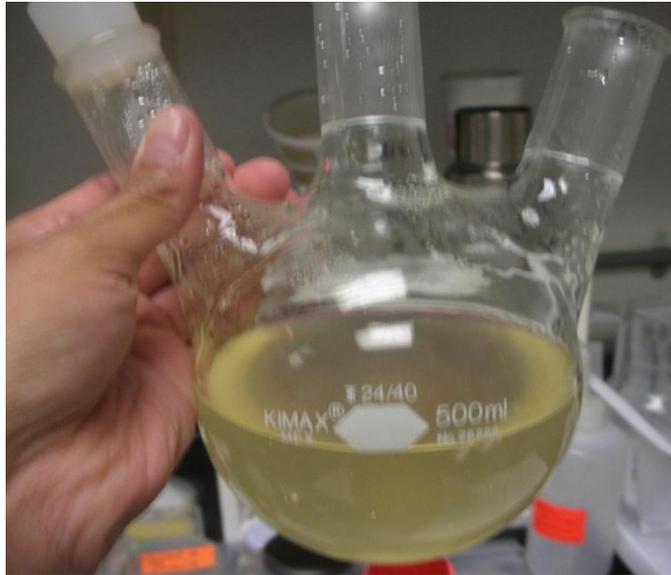


Figura 3.2 Alginato de sodio disuelto en agua destilada.

2. Se colocó el matraz en un baño de aceite y se puso la solución en agitación mecánica durante 3 horas para así asegurar la homogeneidad en la disolución. En una boca lateral se colocó el termopar conectado a un controlador de temperatura, en la otra boca lateral, se colocó el refrigerante y en la boca central se colocó el agitador mecánico, como se muestra en la figura 3.3.

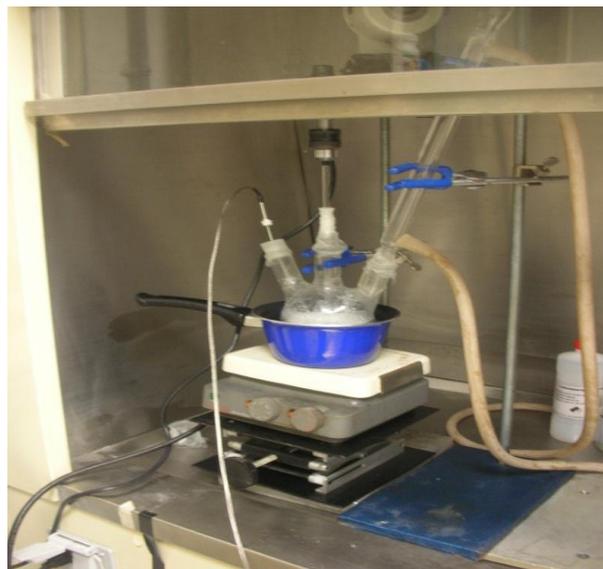


Figura 3.3. Equipo para polimerizaciones por radicales libres.

3. Al tener bien disuelto el alginato de sodio en agua (sin grumos), se agregó la cantidad correspondiente de acrilato de etilo de acuerdo al copolímero a sintetizar y se comenzó a calentar la solución hasta una temperatura de 75 °C con agitación continua.
4. A los 75 °C se detuvo la agitación mecánica para burbujear una corriente de argón dentro de la solución, esto con el fin de eliminar y desplazar el oxígeno, debido a que este tiende a inhibir la polimerización dejando en la superficie una capa inhibidora. Esta corriente de argón provocó una disminución en la temperatura de la solución a aproximadamente 73 °C, por lo que se esperó a estabilizar de nuevo la temperatura a 75 °C. A esta temperatura, se agregó la cantidad correspondiente de AIBN disuelta en 5 mL de acetona. En este momento se comenzó la polimerización.

Como la temperatura a la que se agregó el iniciador fue de 75 °C, se calculó la vida media del iniciador a 70 °C con los correspondientes datos mostrados en la tabla 3.2. La vida media ($t_{1/2}$), es el mejor indicador de la actividad del iniciador, y nos da a conocer el tiempo requerido para reducir el contenido original de iniciador al

menos un 50 %. Asumiendo una descomposición cinética de primer orden, la cual es la más usual para la mayoría de los radicales libres de los iniciadores orgánicos, la vida media ($t_{1/2}$) está relacionada con la velocidad de descomposición del iniciador (K_d) como sigue [62].

$$t_{1/2} = \ln 2 / K_d \quad (3.1)$$

Tabla 3.2. Velocidad y temperatura de descomposición del AIBN.

Iniciador	Solvente	T (°C)	K_d (s ⁻¹)
2,2'-Azobisisobutironitrilo (AIBN)	Benceno	50	2.2×10^{-6}
		70	3.2×10^{-6}
		100	1.5×10^{-3}

Haciendo el cálculo para una temperatura de 70 °C y tomando como disolvente el benceno se tiene:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{3.2 \times 10^{-5}} = 21,660s = 361 \text{ min} = 6.01 \quad (3.2)$$

- Mediante estos cálculos, se determinó que a una temperatura de 70 °C, el tiempo de vida media del AIBN corresponde a 6.01 horas, que es el tiempo necesario para que la concentración del iniciador disminuya la mitad de su valor original. Por lo que se mantuvo la polimerización durante 6 horas a una temperatura entre 75 a 80 °C.
- Después de las 6 horas de reacción, se retiró el copolímero de injerto del reactor (figura 3.4) y se lavó 3 veces con abundante acetona para eliminar el homopolímero residual y precipitar el copolímero.



Figura 3.4 Copolímero obtenido por injerto del PAE en el AlgNa.

7. Todo el copolímero obtenido de cada polimerización, se colocó en su respectivo recipiente, etiquetado y cerrado herméticamente para evitar la contaminación por microorganismos.

Este mismo procedimiento se realizó para todas la polimerizaciones en sus distintas concentraciones.

❖ *Preparación de las películas*

Para preparar las películas del copolímero, se utilizaron como moldes las cajas de Petri cuadradas forradas con una película de PVC auto adherible tal y como se presenta en la figura 3.5. El PVC se colocó en los moldes para facilitar la extracción de las películas al momento de secarse.



Figura 3.5 Moldes para películas forrados con PVC.

1. En un vaso de precipitado de 250 mL, se agregaron 5 g del copolímero y 50 mL de agua destilada hirviendo a 95 °C. Dentro del vaso de precipitado se colocó un agitador magnético y se mantuvo la solución en agitación durante 2 horas hasta verse disuelto el copolímero en el agua.
2. Se vació la solución del copolímero en su respectivo molde (Figura 3.6) y se colocó en la campana de extracción de gases para su secado durante 24 horas. Para obtener películas uniformes en tamaño y forma, los moldes deben de colocarse en una superficie nivelada y estable.



Figura 3.6 Moldes con copolímero en solución.

La cantidad de copolímero y agua que se agregó para formar las películas del copolímero, fueron las adecuadas para obtener películas con un grosor aproximado de 0.125 ± 0.003 (figura 3.7), que es el grosor mínimo necesario que deben de tener las películas para ser ensayadas mecánicamente bajo la norma ASTM D 1708-02a.



Figura 3.7. Película del copolímero de P(AlgNa-co-AE).

Para la caracterización de los copolímeros obtenidos, las películas se colocaron en la estufa al vacío a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ con 20 KPa. durante 6 horas, esto para eliminar el agua residual.

En la figura 3.8 se muestra un diagrama de flujo en donde se resume el método de síntesis de los copolímeros P(AlgNa-co-AE).

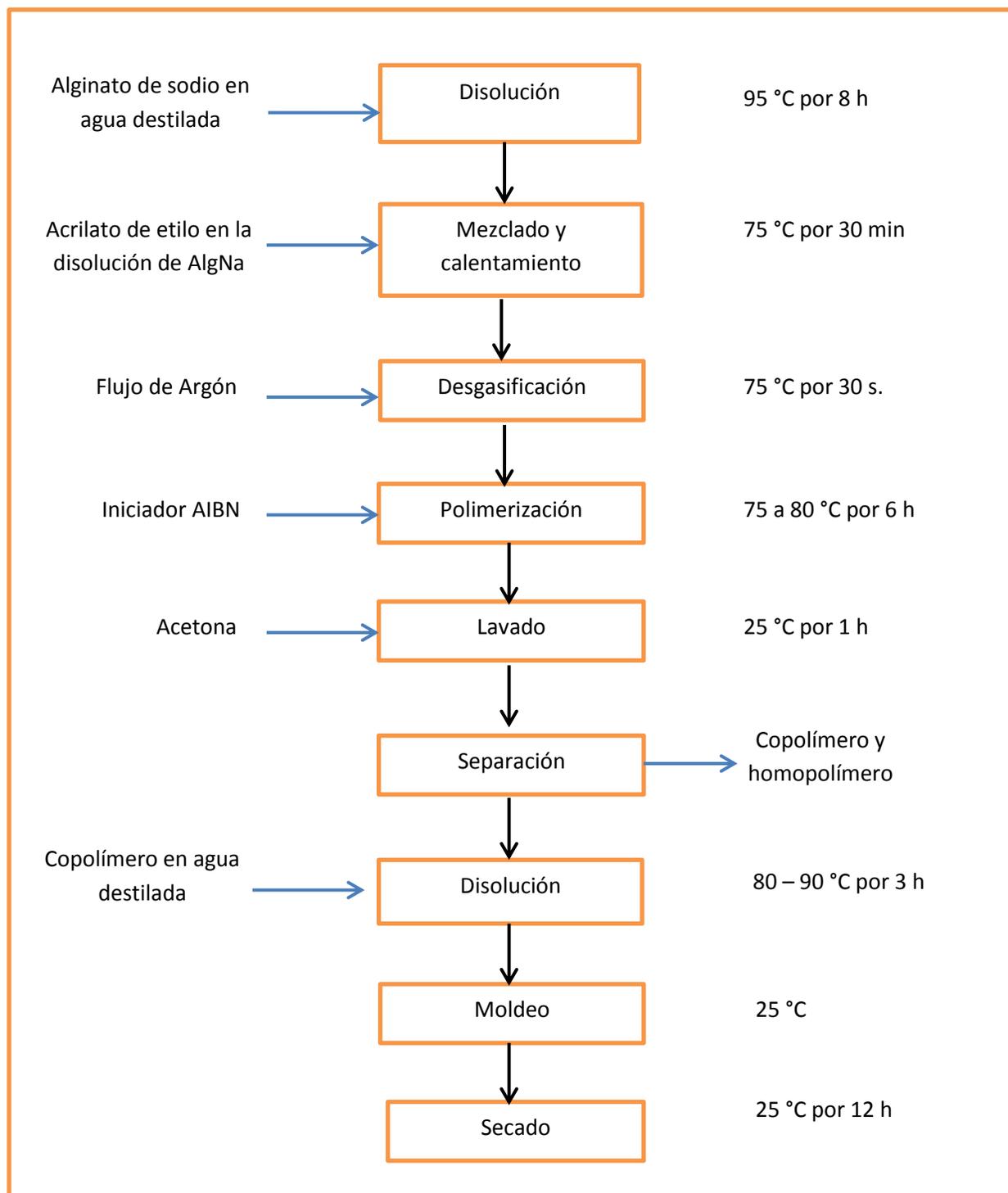


Figura 3.8 Diagrama de flujo de la síntesis del P(AlgNa-co-AE).

3.5 PRUEBAS DE BIODEGRADACIÓN

Las pruebas de biodegradación se realizaron en medio sólido, utilizando el método Petri Dish Screen, y el método descrito en la norma **UNE-EN ISO 846:1998, “Evaluación de la acción de los microorganismos”** [9], con la que se evaluó la acción del microorganismo en el copolímero sintetizado.

Para las pruebas de biodegradación, fue necesario seleccionar un microorganismo capaz de degradar la membrana polimérica y en este caso, el microorganismo responsable de la biodegradación fue un hongo.

Cuatro tipos de hongos crecieron en la polimerización de P(AlgNa60/EA40), la cual se dejó destapada a temperatura ambiente durante 1 semana. Estos hongos se aislaron de la solución polimérica y se hicieron crecer para su identificación

3.5.1 Aislamiento del Hongo

Para la identificación de la especie del hongo, fue necesario aislar cada hongo en su respectiva caja de Petri, para así, evitar la contaminación con otro hongo e impulsar su crecimiento.

3.5.1.1 Metodología:

1. Para asegurar las condiciones estériles del área de trabajo, fue necesario limpiar la cámara de flujo laminar con cloro y alcohol etílico para prevenir la contaminación con otros microorganismos. Mientras se trabajó dentro de la cámara de flujo laminar, se mantuvo un mechero Bunsen encendido para preservar el área estéril. Todo el material utilizado fue debidamente esterilizado en la autoclave durante 1 hora a una temperatura de 139°C y con una presión de 2.5 bar.

2. Para la recolección del hongo, se utilizó un asa de cromo-níquel, la cual se esterilizó flameándola en el mechero, tal y como se presenta en la figura 3.9. El tiempo de flameado se determinó cuando el asa al estar directamente expuesta al fuego cambió de color a un rojo vivo.

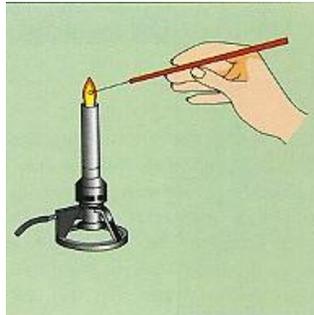


Figura 3.9. Esterilización del asa de siembra.

3. Pasado 10 segundos después del flameado, se introdujo el asa en la polimerización en donde crecieron los hongos y se tomó una pequeña muestra de cada uno de ellos (figura 3.10).

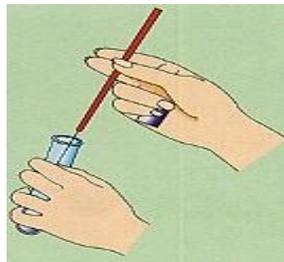


Figura 3.10. Toma de muestra del hongo.

4. Se inoculó la muestra del hongo en el centro de las placas de Petri con agar de dextrosa y papa (PDA) mediante la técnica de picadura, tal y como se presenta en la figura 3.11.

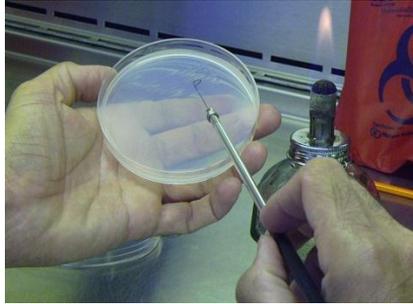


Figura 3.11 Inoculación del hongo por picadura.

5. Se etiquetó cada placa de Petri y se colocaron en la incubadora a una temperatura entre 25 a 30 °C durante 1 semana, lo que permitió que el hongo creciera formando colonias visibles.

3.5.2 Identificación del hongo mediante el examen microscópico directo

El examen microscópico directo es de gran utilidad para la identificación de estructuras fúngicas (hongos). La identificación de los hongos se basa en la observación de sus características macroscópicas y microscópicas de las hifas, micelios, conidias y de su morfología en general.

3.5.2.1 Metodología

Para la identificación del hongo, fue necesario esterilizar una serie de portaobjetos y cubreobjetos, los cuales se utilizaron para inocular la muestra de hongo que se iba a observar por el microscopio.

1. Pasada la semana de incubación, se revisó el crecimiento del hongo para observar su morfología por el microscopio óptico.

2. Del hongo que se aisló en las placas de Petri, se tomó una pequeña cantidad de muestra para incubarlo en el centro del portaobjetos. Para la distribución uniforme de la muestra del hongo en el portabojetos, fue necesario colocar una gota de agua sobre el hongo para después cubrirlo con un cubreobjetos.
3. Se colocó el portaobjetos en el microscopio óptico para su observación morfológica.
4. Se localizaron las hifas y conidias correspondientes al hongo.
5. Se observó la estructura, pigmento, textura, forma y aspecto de las hifas y conidias y se compararon con las hifas características de cada hongo, las cuales se encontraron en el manual para la identificación de hongos, lo que facilitó su correcta identificación.
6. Se identificaron las conidias e hifas en el manual, y se les asignó una especie.

3.6 PRUEBAS DE BIODEGRADACIÓN EN MEDIO SÓLIDO

3.6.1 Petri Dish Screen

Con esta técnica se observó el crecimiento semanal del hongo mediante el microscopio electrónico de barrido. El crecimiento del hongo sobre la película polimérica demostró que la membrana funge como fuente de nutrientes para el hongo.

Para esta prueba se utilizaron 18 muestras de membranas poliméricas con dimensiones de 1 x 1 cm². Estas membranas fueron esterilizadas exponiéndolas a la luz ultravioleta durante 4 horas.

3.6.1.1 Metodología:

1. Dos membranas esterilizadas de 1 x 1 cm² se colocaron sobre un portaobjetos, dejando una distancia de 3cm entre cada una de ellas. Cada portaobjetos se colocó dentro de una cámara de humedad. Esto con el fin de conservar la humedad en el medio. Se prepararon un total de 9 cámaras de humedad, dejando una cámara para el patrón.
2. En una de las esquinas de cada membrana, se inoculó el hongo. Así se hizo para todas las membranas, excepto para la membrana patrón, en donde no se inoculó el hongo.
3. Se incubaron las cámaras de humedad a 30 °C durante 2 meses. Y se observaron los resultados semanalmente con el microscopio electrónico de barrido.

3.7 MEDICIÓN DEL CRECIMIENTO DEL HONGO

Para medir el crecimiento del hongo *Alternaria sp.* en el copolímero sintetizado, se incubó el hongo en dos distintos medios de cultivo para comparar visualmente su crecimiento. Los dos cultivos utilizados fueron: el medio mínimo de Vogel's y la membrana polimérica semi-sólida. Se prepararon 7 cajas de Petri para cada solución, y se incubó el hongo a 30°C durante un periodo de tiempo de 20 a 30 días, que fue el tiempo necesario que requirió el hongo para que creciera hasta llenar la caja de Petri.

3.7.1 Metodología:

1. Se preparó un medio de cultivo con sales minerales llamado medio mínimo de Vogels y un medio semisólido del copolímero.

2. Se vació cada medio de cultivo en 7 cajas de Petri.
3. Se inoculó el hongo en cada caja de Petri y se incubaron a 30 °C.
4. Cada 24 horas, se observó el crecimiento del hongo en los dos medios y se realizó un comparativo entre el medio mínimo de sales y el medio semisólido del copolímero. Diariamente se marcó con un plumón el crecimiento del hongo. La medición del crecimiento del hongo tuvo su término al momento en el que un medio de cultivo (ya sea el medio mínimo o el del copolímero) presentó su máximo crecimiento (caja de Petri completamente llena del hongo).
5. Se midió el crecimiento total del hongo en cada medio, se realizó un comparativo entre ellos y se determinó el porcentaje de crecimiento del hongo.

3.8 CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO

Todas las caracterizaciones de los copolímeros se realizaron sobre las películas sintetizadas a distintas concentraciones.

3.8.1 Espectroscopía Infrarroja

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , con un espectrómetro ATR-FTIR Bruker vector 33. En cada prueba se aplicaron 32 barridos, con un suavizado de los espectros. Con esta técnica se determinaron los grupos funcionales de cada compuesto y la vibración del grupo que conforma el enlace del injerto.

3.8.2 Análisis térmico

Se utilizaron dos técnicas para el análisis térmico: el análisis termogravimétrico (ATG) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).

3.8.2.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

Los análisis termogravimétricos fueron llevados a cabo con un equipo TGA Q5000IR serie Thermal Analysis System. Las muestras de 5 mg aproximadamente fueron sometidas a calentamiento desde 25 hasta 600 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. Con esta técnica se determinó la pérdida de masa en cada transición térmica, la descomposición del copolímero y la estabilidad térmica de cada una de las muestras de Poli(AlgNa-co-AE).

3.8.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)

La temperatura de transición vítrea (T_g) de los copolímeros de poli(AlgNa-co-AE) fueron determinadas por esta técnica de calorimetría diferencial de barrido en un equipo DSCQ100 TA Instrument. Las muestras fueron sometidas a un calentamiento en un intervalo de -50 a 230 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno.

3.8.3 Pruebas mecánicas

Para realizar las pruebas de tracción, se utilizó un equipo INSTRON 5500R con una celda de carga de 0.5 kN. Las probetas fueron cortadas en una prensa manual con un troquel afilado. Las medidas de las probetas fueron las establecidas en la norma ASTM D-1708-02a (Figura 3.12).

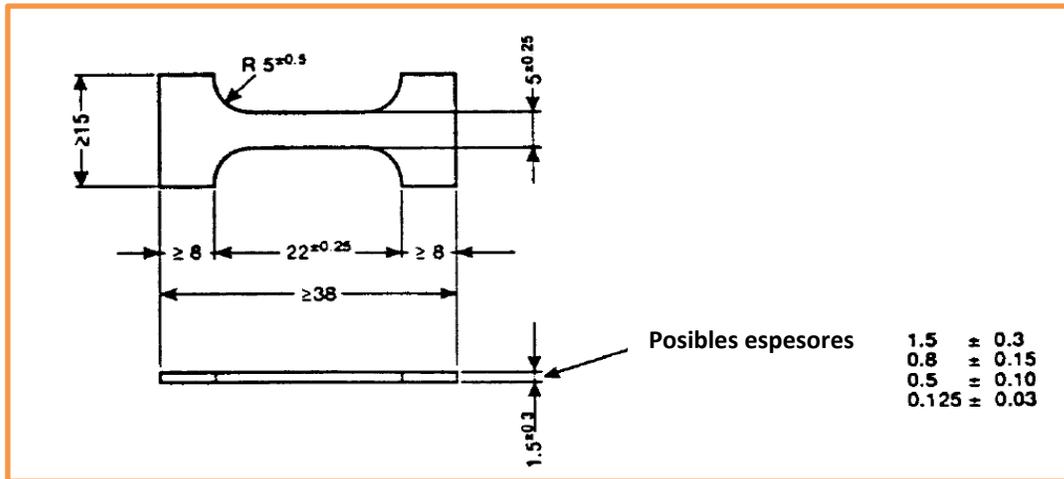


Figura 3.12 Medidas de las probetas según la Norma ASTM D-1708-02a [82].

La elongación se midió en mm y la carga en kgf. Las películas fueron montadas entre las mordazas con una separación de 30 mm. La velocidad de la prueba fue establecida a 1 mm/min para las películas de los copolímeros y para las de AlgNa, mientras que para las películas de PAE, la velocidad de la prueba se estableció a 10 mm/min, esto debido a que el PAE presenta mayor elongación y el tiempo de prueba es mayor. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (25 °C).

3.8.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología de las películas del copolímero de injerto y la de los hongos fueron observadas mediante esta técnica con un microscopio marca JEOL-JSM-6060LV, con una capacidad de resolución de 20 a 200,000X. Cada muestra se observó en aumentos de 25 a 5,000X, empleando un voltaje de 20 KV, distancia de trabajo de 10 mm, señal de retrodispersos y Spotsize de 50.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 MODIFICACIÓN DEL ALGINATO DE SODIO

La copolimerización por injerto del poliacrilato de etilo en el alginato de sodio se discute en esta sección. El efecto del tipo de iniciador y la concentración deben de tenerse en cuenta para garantizar el éxito del injerto. Para satisfacer estos criterios, se seleccionó como iniciador el azobisisobutironitrilo (AIBN), el cual es considerado un buen iniciador para inducir el injerto con excelentes resultados, según se reporta en la literatura [22]. El AIBN se caracteriza por tener un enlace nitrógeno-nitrógeno débil, y por lo tanto es susceptible de presentar homólisis por calentamiento para así iniciar una reacción en cadena por radicales libres.

La reacción propuesta para el injerto del poliacrilato de etilo en la cadena del alginato de sodio se presenta en la figura 4.1.

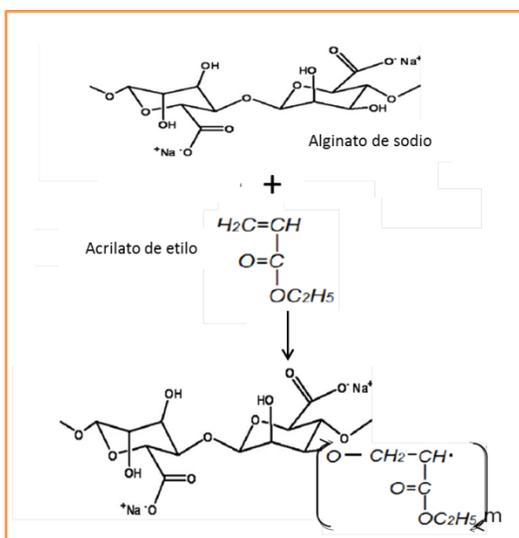


Figura 4.1 Esquema de la reacción propuesta para el injerto.

La reacción propuesta ocurre en tres etapas: iniciación, propagación y terminación. En la primera etapa (iniciación) (Figura 4.2 (a)), el AIBN presenta una ruptura homolítica, generando 2 radicales libres. Estos radicales formados pueden reaccionar tanto con el alginato de sodio como con el acrilato de etilo. En este caso, se propuso que uno de ellos sustrae un hidrógeno de la cadena polimérica del alginato de sodio y da lugar a la formación de un radical en la cadena del alginato de sodio. Entonces, para que suceda la reacción de injerto, el radical, generado en el alginato de sodio reacciona con el monómero del acrilato de etilo, formando el poliacrilato de etilo, el cual queda unido a la cadena del alginato de sodio. Otra posible reacción se da entre el acrilato de etilo, en donde el radical libre reacciona con el doble enlace del acrilato de etilo generando un sitio activo, y este en vez de unirse al alginato de sodio, se une a otra molécula de acrilato de etilo, generando en este caso, un homopolímero de poliacrilato de etilo.

En la segunda etapa (propagación) (Figura 4.2 (b)), el radical libre generado en el poliacrilato de etilo al injertarse en el AlgNa, puede reaccionar con más moléculas de acrilato de etilo, o con otra molécula de alginato de sodio. Y en el caso del homopolímero de poliacrilato de etilo, en esta etapa, éste sigue reaccionando con las otras moléculas de acrilato de etilo presentes. La etapa de propagación continua hasta que la actividad de los radicales libres haya terminado, lo que implica la última etapa (terminación) (Figura 4.2 (c)). Generalmente, la terminación en las polimerizaciones por radicales libres, se presenta por recombinación de los radicales disponibles.

Además de la reacción de injerto, el radical en la cadena del alginato de sodio se enfrenta a dos reacciones secundarias: entrecruzamiento y homopolimerización. El entrecruzamiento puede ocurrir cuando el radical en la cadena del alginato de sodio reacciona con el acrilato de etilo por una reacción de adición y este se une a la cadena del polímero, pero el radical generado en el acrilato de etilo se propaga para formar un injerto de poliacrilato de etilo colgante y largo. La segunda posible reacción secundaria, es la homopolimerización del acrilato de etilo, que puede competir con el injerto del acrilato de

etilo en el alginato de sodio. Aunque este trabajo no profundiza en los detalles de la cinética de reacción, es de gran utilidad conocer las cuestiones pertinentes del injerto de acrilato de etilo. En la figura 4.2 se muestra el mecanismo propuesto de reacción en sus tres etapas: Iniciación, propagación y terminación.

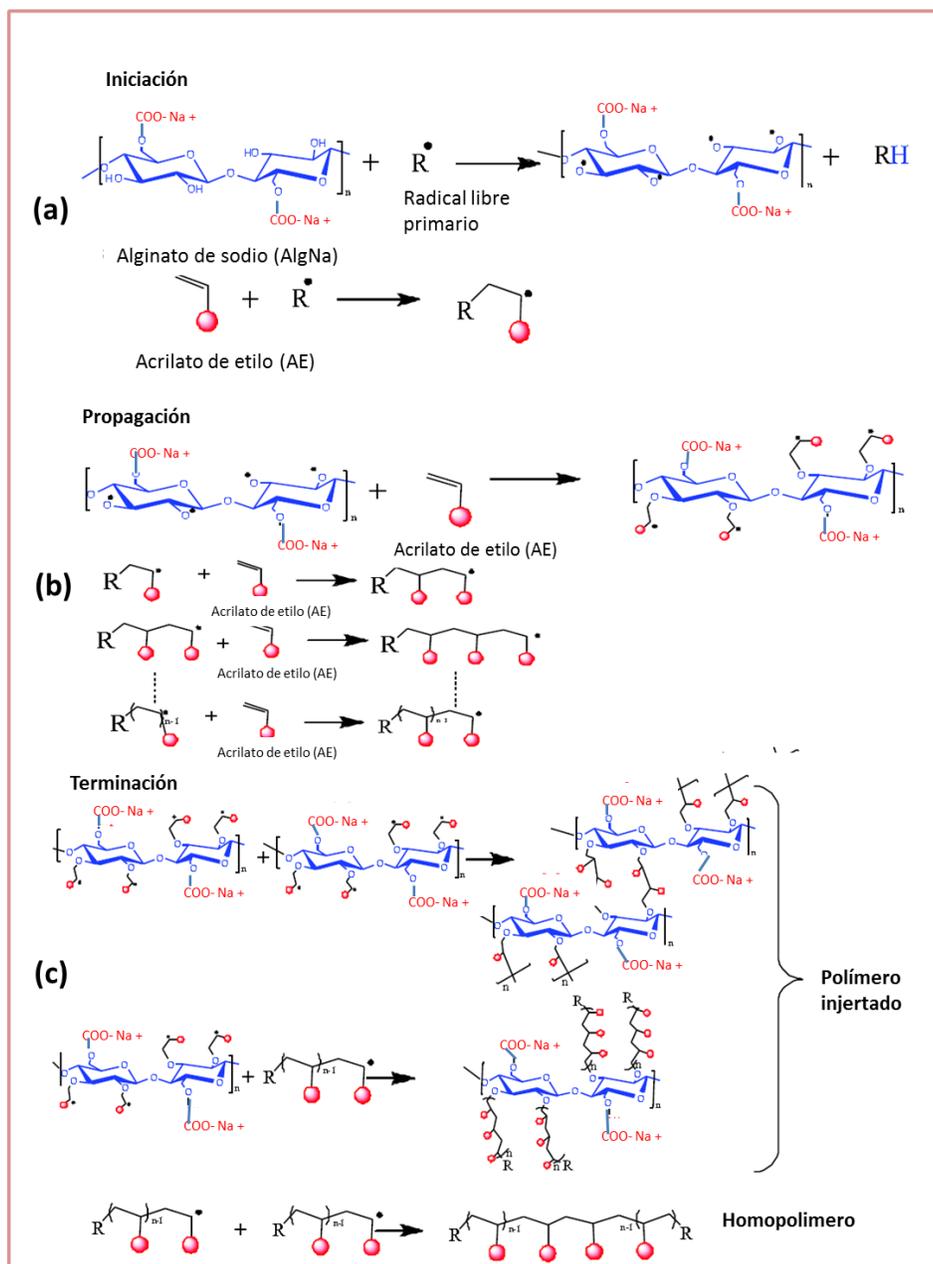


Figura 4.2 Mecanismo propuesto para la copolimerización por injerto (a) Iniciación, (b) Propagación y (c) Terminación [83].

4.2 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (EITF)

El espectro IR del alginato de sodio se presenta en la figura 4.3 con sus respectivas bandas características descritas en la tabla 4.1.

Figura 4.3. Espectro infrarrojo del alginato de sodio.

En la región de los 3600 a 1400 cm^{-1} aparecen 3 bandas características del alginato de sodio: una banda amplia centrada a 3252 cm^{-1} asignada al estiramiento del enlace O-H, otra banda a 1598 cm^{-1} y la banda a 1407 cm^{-1} que corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico del carboxilato ($\text{COO}^{-}\text{Na}^{+}$) [84-85]. Las bandas en 1124 y 1026 cm^{-1} se deben al estiramiento asimétrico y simétrico del C-O-C de los enlaces glucosídicos.

Tabla 4.1. Vibraciones correspondientes al alginato de sodio [85].

Vibración	Número de onda cm^{-1}
v OH	3650 - 3000
v C-H	2929
$\nu_{\text{as}} \text{COO}^- \text{Na}^+$	1598
$\nu_{\text{s}} \text{COO}^- \text{Na}^+$ y δ C-OH	1407
δ C-C-H y δ O-C-H	1292
ν_{as} C-O-C enlace glucosídico	1124
v C-O y v C-C (anillo)	1080
ν_{s} C-O-C enlace glucosídico	1026
v C-O y v C-C-H	944
δ C1-H y δ C-O del enlace glucosídico del ácido manurónico	890.8
δ C-O-C (enlace glucosídico), δ C-C-C, δ C-C-O (anillo) y residuos de ácido manurónico	815
δ C1-H del ácido gulurónico	720

Las bandas débiles en 1292 y 1080 cm^{-1} pueden ser asignados a la deformación del C-C-H, O-C-H y al estiramiento del enlace C-O y C-C de los anillos respectivamente [86].

La región conocida como huella dactilar es la más discutida en los polisacáridos. En esta región, el espectro muestra una banda en 944 cm^{-1} que es asignada al estiramiento C-O y C-C de los anillos que constituyen el polisacárido. En 890.8 cm^{-1} se encuentra otra banda designada a la deformación del C1-H del enlace glucosídico del ácido manurónico. La banda en 815 cm^{-1} parece ser característica de los residuos del ácido manurónico y la banda en 720 cm^{-1} es característica de los residuos del ácido gulurónico [85].

El espectro IR del poliacrilato de etilo es presentado en la figura 4.4 y sus bandas características son descritas en la tabla 4.2

Figura 4.4 Espectro infrarrojo del poliacrilato de etilo.

La banda que se localiza en 2979 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico y asimétrico del C-H. En 1726 cm^{-1} se localiza la banda característica del poliacrilato de etilo, que corresponde al estiramiento C=O del grupo carbonilo. Las bandas que se localizan en 1459 y 1374 cm^{-1} son asignados a la deformación del CH_3 y CH_2 , respectivamente. Las bandas que se localizan en 1257 y 1160 cm^{-1} , corresponde al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo éster que se localiza en el poliacrilato de etilo (O=C-O-C). Las bandas que se localizan en 1100 y 1015 cm^{-1} son debidas al estiramiento asimétrico y simétrico del O-C-C. La vibración rocking del CH_2 presenta una adsorción en 797 cm^{-1} [87].

Tabla 4.2 Vibraciones características del Poliacrilato de etilo.

Vibración	Número de onda cm^{-1}
v C-H	2979
v C=O	1726
δ CH ₂	1459 y 1374
v _{as} C-O	1257
v _s C-O	1160
v _{as} O-C-C	1100
v _s O-C-C	1015
CH ₂ rocking	797

Las muestras utilizadas para el análisis infrarrojo de los copolímeros sintetizados, fueron las siguientes: P(AlgNa80/AE20), P(AlgNa70/AE30), P(AlgNa60/AE40), P(AlgNa50/AE50), P(AlgNa40/AE60), P(AlgNa30/AE70) y P(AlgNa20/AE 80).

En la figura 4.5 se muestra el espectro del copolímero de P(AlgNa80-co-AE20) comparado con el PAE y el AlgNa puros. Esto con el fin de identificar el enlace correspondiente al injerto y las interacciones intermoleculares debidas a la formación de puentes de hidrógeno.

Este espectro del copolímero de P(AlgNa80/AE20), muestra claramente los picos característicos del alginato de sodio y poliacrilato de etilo. Además revela las vibraciones del enlace de injerto, las cuales se presentan en cada copolímero sintetizado.



Figura 4.5 Espectro infrarrojo del P(AlgNa80-co-AE20).

Para un mejor análisis, el espectro infrarrojo se dividió en dos secciones; sección A y sección B.

La sección A (Figura 4.6), presenta la región del espectro en el intervalo de 4000 a 2000 cm^{-1} , mientras que la sección B muestra la región en el intervalo de 2000 a 500 cm^{-1} .

Figura 4.6 Sección A del espectro del P(AlgNa80/AE20).

En la sección A, mostrada en la figura 4.6, se observa el espectro del copolímero P(AlgNa80/AE20), el cual presenta un ensanchamiento en la banda de estiramiento del grupo O-H, lo que se debe a la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares (Figura 4.7 (a)) o intermoleculares (Figura 4.7 (b)) entre los grupos hidroxilos del alginato de sodio y los grupos carbonilos del poliacrilato de etilo

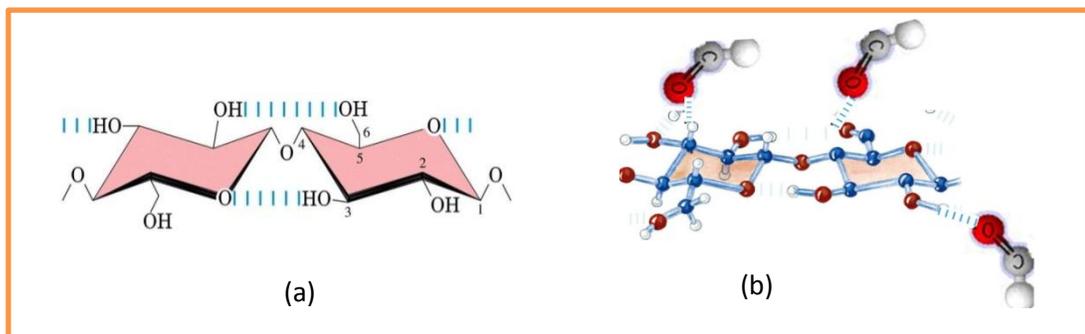


Figura 4.7 (a) puentes de hidrógeno intramoleculares y (b) puentes de hidrógeno intermoleculares.

Esta interacción se debe a la gran cantidad de grupos OH presentes en el alginato de sodio. De acuerdo con la literatura, la generación de puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo (OH) y carbonilo (O=C), es considerada una interacción fuerte (Tabla 4.3) [88].

Tabla 4.3 Distintos tipos de puentes de hidrógeno [88].

	Muy fuertes	Fuertes	Débiles
Energía de enlace (Kcal/mol)	15 - 40	4 - 15	< 4
Ejemplo	[F---H---F] ⁻	O – H---O=C	C-H---O
Desplazamiento relativo IR	< 25%	5-25%	< 5%

Además, en el espectro infrarrojo, se observa una disminución en la intensidad de la banda C-H característica del poliacrilato de etilo. Esta disminución se asocia a la baja cantidad de poliacrilato de etilo presente en el copolímero.

La sección B del espectro infrarrojo del P(AlgNa80-co-AE20) (figura 4.8), permite identificar las bandas características del alginato de sodio y del poliacrilato de etilo en el copolímero, lo que verifica la presencia de ambos componentes en el copolímero.

Figura 4.8 Sección B del espectro del P(AlgNa80/AE20).

Además se advierte la ausencia de las bandas correspondientes a la deformación del CH₂ del PAE, presentes en 1459 y 1374 cm⁻¹, esto se debe a la disminución de los grupos CH₂ debido a la baja concentración de poliacrilato de etilo unido al alginato de sodio en el copolímero, y como la concentración de alginato de sodio es mayor, la banda correspondiente al ν_s COO⁻Na⁺ que se localiza en 1407 cm⁻¹ tiende a ensancharse, lo que provoca que se empalme sobre las bandas del CH₂. Se puede pensar que al injertar el PAE en el alginato de sodio, la vibración de deformación del CH₂ del PAE se ve limitada en movimiento al estar unido a una molécula de mayor peso molecular y con un arreglo geométrico complejo, lo que da como resultado una disminución en la intensidad de las bandas. De igual manera sucede para la vibración rocking del CH₂ que se localiza en 797 cm⁻¹. La banda en 1256 cm⁻¹ que corresponde al estiramiento asimétrico (ν_{as}) del O=C-O-C del copolímero y del PAE, tiene una disminución en la intensidad, lo que se debe a la baja concentración de PAE en el copolímero. Una nueva banda en 1086 cm⁻¹ que corresponde

al vibración del grupo éter, se visualiza en el espectro del copolímero, la cual se le atribuye al enlace éter, formado entre el alginato de sodio y poliacrilato de etilo, lo que puede demostrar la unión generada por el injerto (figura 4.9).

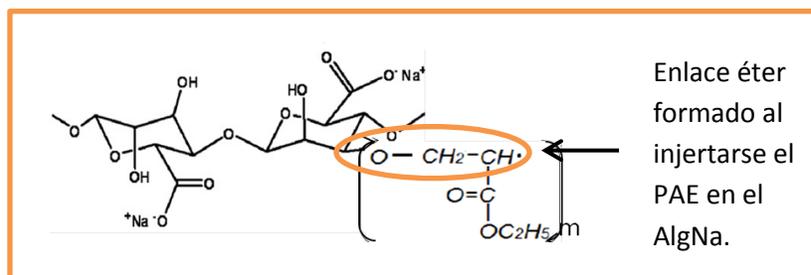


Figura 4.9 Enlace éter entre el AlgNa y PAE.

Esta banda corresponde al estiramiento asimétrico del O-CH₂-C, la cual es una de las bandas característica de los grupos éteres, junto con otra banda en 945 cm⁻¹. En la tabla 4.4 se describen las 2 bandas características de los grupos éteres.

Tabla 4.4 Vibraciones del grupo éter [75].

Grupo funcional	Región		Intensidad		Comentario
	cm ⁻¹	μm	IR	Raman	
Etér alifático saturado, C-O-C	1150-1060	8.70 – 9.43	vs	w	Estiramiento asimétrico
	1140-820	8.77-12.20	v	s,p	Estiramiento simétrico, usualmente débil

Vs: muy fuerte, w: débil, v: variable, s: fuerte y p: polarizado

De igual manera para los espectros de los otros copolímeros sintetizados, se presentan estas bandas atribuidas al enlace éter formado por el injerto. En general, estas bandas se localizan en todos los copolímeros en los intervalos de 1093 a 1085 cm⁻¹ y 945 a 946 cm⁻¹.

En la figura 4.10 se muestran los espectros infrarrojos de los copolímeros en sus distintas concentraciones: P(AlgNa70/AE30), P(AlgNa60/AE40), P(AlgNa50/AE50), P(AlgNa40/AE60), P(AlgNa30/AE70) y P(AlgNa20/AE80).

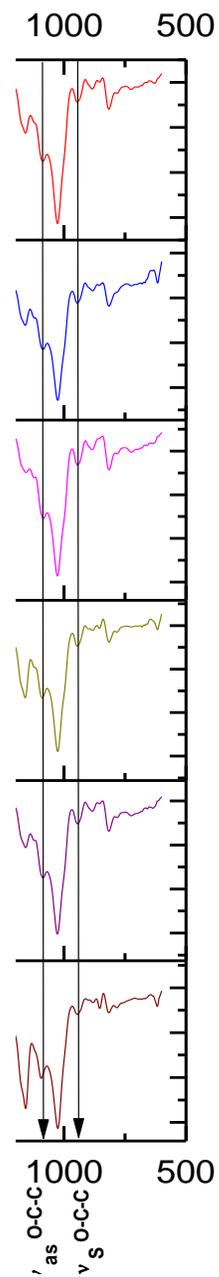


Figura 4.10 Espectros infrarrojos de los distintos copolímeros.

Estos espectros muestran con claridad las señales debidas a las vibraciones de los enlaces éter, las cuales evidencian la unión del injerto. Además se observa la desaparición de las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento del grupo CH₃ y CH₂, debido a que la banda de estiramiento del grupo carboxilato del AlgNa se superpone a estas bandas, evitando que se observen con claridad. En la tabla 4.5 se presentan las vibraciones del enlace éter de cada copolímero y se comparan con las que se encuentran presentes en el alginato de sodio y poliácido acrílico de etilo, en donde se puede probar que la vibración del enlace éter de los copolímeros es diferente a la del PAE y AlgNa.

Tabla 4.5 Vibraciones características del grupo éter de cada copolímero de injerto.

<i>Copolímero</i>	<i>Enlace éter O-CH₂-C 1150-1060 cm⁻¹</i>	<i>Enlace éter O-C-C 1140-820 cm⁻¹</i>
P(AlgNa80/AE20)	1086	945
P(AlgNa70/AE30)	1087	946
P(AlgNa60/AE40)	1086	946
P(AlgNa50/AE50)	1084	945
P(AlgNa40/AE60)	1090	946
P(AlgNa30/AE70)	1086	945
P(AlgNa20/AE80)	1093	943
AlgNa	1128, 1124	817
PAE	1156, 1097	

4.3 PROPIEDADES MECÁNICAS

La resistencia a la tensión y el porcentaje de deformación, son parámetros importantes para las propiedades mecánicas de las películas sintetizadas, las cuales dependen de sus características microestructurales del material [90]. El injerto o entrecruzamiento de un polímero o monómero en otro polímero, mejora las propiedades mecánicas del copolímero sintetizado. Invariablemente, estas propiedades dependen de la naturaleza de la base y del polímero injertado, como al igual del modo y extensión del injerto. El injerto

de un polímero flexible en un polímero rígido mejora la resistencia al impacto y reduce la dureza y flexibilidad. En este trabajo se injertó un polímero sintético (polímero flexible) como el poliacrilato de etilo en un polímero natural (polímero rígido), el cual fue el alginato de sodio.

La resistencia a la tensión, es el máximo esfuerzo soportado por la película antes de la ruptura y el porcentaje de elongación (%E), es la máxima elongación de la película antes de la ruptura [76]. En este caso, la resistencia a la tensión se calculó con la máxima carga requerida para romper la probeta dividida por el área seccional de la probeta. El % de elongación fue calculado dividiendo la elongación final de la película menos la longitud inicial entre la longitud inicial, multiplicado el resultado por 100. El módulo de Young se calculó dividiendo la resistencia a la tensión entre el % de elongación. Para este fin, se utilizaron 5 probetas de cada muestra de copolímero y se calculó el promedio de los resultados obtenidos en cada ensayo. Finalmente se graficaron las curvas de esfuerzo contra deformación para todas las muestras P(AlgNa80/AE20 a AlgNa20/AE80). En la figura 4.11 se muestran las curvas esfuerzo-deformación de los distintos copolímeros sintetizados.

Figura 4.11 Curvas esfuerzo-deformación de los distintos copolímeros.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas de tracción, el injerto de poliacrilato de etilo en el alginato de sodio provocó un aumento en el % de elongación de 6.3% en el AlgNa puro a 9.7% en el copolímero P(AlgNa20-co-AE80). Esto se debió a la baja temperatura de transición vítrea (-12 °C) que presenta el PEA, lo que provocó un cambio en la flexibilidad al AlgNa. Caso contrario se presentó para el valor del módulo de Young de los copolímeros, los cuales presentaron un decremento al aumentar la concentración de poliacrilato de etilo de 2446.43 MPa correspondiente al copolímero de P(AlgNa80-co-AE20) a 1352.381 MPa del copolímero P(AlgNa20/AE80) (Figura. 4.12)

Figura 4.12 Módulo de Young frente a la composición del copolímero.

Sin embargo, los copolímeros con altas cargas de alginato (80 a 40 % en peso de algNa) presentan un módulo de Young prácticamente constante. En los extremos se puede apreciar que la presencia del 20 % en peso de cualquiera de los dos componentes, modifica de manera importante este valor del módulo.

Con respecto a los valores de la resistencia a la tensión, se obtuvieron altos valores para los copolímeros de P(AlgNa80-co-AE20), P(AlgNa70-co-AE30), P(AlgNa60-co-AE40) y P(AlgNa50-co-AE50) con respecto al AlgNa puro. Lo que se podría asociar a la existencia de un injerto acompañado de un entrecruzamiento, lo que incrementó la resistencia mecánica de las películas, haciéndolas más resistentes y por consiguiente se necesita mayor fuerza para su fractura. Este fenómeno se puede explicar al suponer que se forma una estructura más rígida en el polímero que resulta de la interacción entre los grupos carboxilos del PAE con los grupos hidroxilos del AlgNa, o de la interacción entre los grupos carboxilos del AlgNa con los grupos hidroxilos del mismo AlgNa [91].

Mientras que los valores de la resistencia a la tensión para los copolímeros de P(AlgNa40-co-AE60), P(AlgNa30-co-AE70) y P(AlgNa20-co-AE80) fueron más bajos con respecto al valor del AlgNa puro. Esto se puede asociar a la reducción de las fuerzas intermoleculares o intramoleculares a lo largo de la cadena polimérica, incrementando la flexibilidad y la movilidad en las cadenas, por lo tanto el PAE en este caso actuó como un plastificante, reduciendo la resistencia a la tensión. En la tabla 4.6 se muestra el módulo de Young, resistencia a la tensión y % de deformación de cada copolímero.

Tabla 4.6 Propiedades mecánicas de los copolímeros sintetizados

Composición	Resistencia a la tensión (MPa)	% Deformación	Modulo de Young (MPa)
AlgNa	93.26	6.348	3226.382
P(AlgNa80/AE20)	105.871	7.018	2515.351
P(AlgNa70/AE30)	92.231	7.19	2446.438
P(AlgNa60/AE40)	97.923	7.77	2435.671
P(AlgNa50/AE50)	93.562	8.31	2360.424
P(AlgNa40/AE60)	68.555	8.94	2211.101
P(AlgNa30/AE70)	77.123	9.25	1756.626
P(AlgNa20/AE80)	49.81	9.78	1352.381
PAE	-0.585		0.006

De acuerdo a estas características, se considera que los copolímeros P(AlgNa80/AE20 a AlgNa40/AE60), presentan las mejores propiedades mecánicas, tan similares a los polímeros biodegradables reportados en la literatura (Tabla 4.7) [92].

Tabla 4.7 Propiedades mecánicas de los polímeros biodegradables [92]

Polímero	Resistencia a la tensión (MPa)	% Deformación	Módulo de Young (MPa)	Aplicaciones	Referencias
Poli(L- Láctido-co-D,L-glicólido) 75/25-		3-10	1.9	Implantes ortopédicos y dentales.	[92]
Poli(D, L- Láctido-co-glicólido) 85/15-		3-10	2.0	Anclajes de sutura	[92]
Poli(D, L- Láctido-co-glicólido) 75/25-		3-10	2.0	Placas, mallas, tornillos, y tachuelas para implantes y material para liberación de fármacos.	[92]
Poli(D, L- Láctido-co-glicólido) 50/50-		3-10	2.0	--	[92]

4.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

El injerto de un polímero sintético en un natural mejora la estabilidad térmica del polímero natural [93]. En este caso, el injerto del poliacrilato de etilo en el alginato de sodio, provocó un cambio en la estabilidad térmica del alginato de sodio, promoviéndose un cambio en las propiedades térmicas del alginato.

Los termogramas obtenidos del análisis termogravimétrico del alginato de sodio y PAE con sus respectivos derivatogramas muestran la temperatura de descomposición de cada compuesto.

La Temperatura de descomposición del PAE (Figura 4.13) es mayor en comparación con la del alginato de sodio, esto se puede deber al arreglo estructural que presenta el PAE, lo cual le da una estabilidad térmica más alta y por tanto es necesario aplicar mayor energía para que se lleve a cabo la descomposición del compuesto.

Figura 4.13 Termograma del poliacrilato de etilo (PAE).

La temperatura de descomposición del alginato de sodio (Figura 4.14) es menor a la del PAE, esto se puede atribuir a la disminución de la estabilidad térmica como consecuencia de la posible disminución del grado de polimerización.

Figura 4.14 Termograma del alginato de sodio (AlgNa).

De acuerdo con los resultados obtenidos en los termogramas ATG y DTG del alginato de sodio, se detectó una pérdida de masa en el rango de 31 a 155 °C, que correspondió a la pérdida de humedad por evaporación. En los termogramas de los copolímeros (figura 4.15) se detectó esta pérdida de masa en el rango de temperatura de 25 a 169 °C, lo que indicó una mejora en las propiedades de retención de humedad por parte del alginato de sodio.

Figura 4.15 Termogramas de los copolímeros sintetizados.

Continuación de la figura 4.15

La pérdida de masa correspondiente a la descomposición o degradación térmica del AlgNa se presentó entre los 170 a 300 °C, mientras que en los copolímeros se presentó entre 176 a 318 °C, asignando esta pérdida de masa a la formación y desprendimiento de Na_2CO_3 y CO_2 respectivamente. En este intervalo de temperatura, también se presentó el rompimiento de los enlaces glucosídicos del alginato de sodio. Otra pérdida de masa se

presentó en el rango de temperatura de 261 a 383 °C, indicando que la descomposición del alginato de sodio se había combinado con la descomposición del PAE, lo cual se consideró como una evidencia del injerto del poliacrilato de etilo en el alginato de sodio. Esta pérdida de masa no se localiza en la curva de los termogramas de ATG y DTG del alginato de sodio y PAE.

En el intervalo de temperatura de 353 a 547°C, la pérdida de masa pudo ser causada por la descarboxilación de los grupos COO^- presentes en el alginato de sodio, la pérdida de los grupos hidroxilo presentes en el polisacárido y por la depolimerización del PAE debido a la descomposición de los grupos alquilo.

El injerto del PAE en el alginato de sodio, influyó en los copolímeros sintetizados incrementando la estabilidad térmica de estos y de sus componentes por separado (AlgNa y PAE puros). La relación con respecto a la concentración del AlgNa y PAE en cada copolímero, no presentó una relación lineal en el aumento de la estabilidad térmica, simplemente se demostró que el injerto aumentaba la estabilidad térmica de los copolímeros independientemente de la cantidad de AlgNa y PAE en cada copolímero sintetizado.

Es evidente en los termogramas y derivatogramas de los copolímeros sintetizados que en el rango de temperatura de 261 a 383 °C, se presenta un evento térmico que no se muestra en el termograma y derivatograma del poliacrilato de etilo y alginato de sodio, lo cual es una característica particular sólo de los copolímeros, lo que evidencia una interacción entre el alginato de sodio y el poliacrilato de etilo, permitiendo asignar este evento térmico al injerto del poliacrilato de etilo en el alginato de sodio.

4.5 ANÁLISIS TÉRMICO DEL ALGINATO DE SODIO, POLIACRILATO DE ETILO Y SUS COPOLÍMEROS

Los polímeros sintéticos o naturales con grupos hidrofílicos, usualmente presentan una fuerte interacción con el agua y el contenido de humedad, lo cual tiene gran influencia en

sus propiedades y es una importante característica que debe ser determinada. La termogravimetría es una técnica que puede dar información acerca de la humedad y de los contenidos en las cenizas de manera rápida y eficaz. En la tabla 4.8 se presenta un análisis de la descomposición del AlgNa, PAE y de sus correspondientes copolímeros sintetizados.

Tabla 4.8. Descomposición térmica de los copolímeros sintetizados.

Compuesto	Velocidad de calentamiento °C/min	Atribución	ATG		CDB	
			$\Delta T/^\circ\text{C}$	Pérdida de Masa %	$^\circ\text{C}$	pico
AlgNa	10	Deshidratación	32.20-177.02	9.64	103.41	Endotérmico
		Descomposición y ruptura de los enlaces glucosídicos	177.02-354.18	46.62	205.58	Exotérmico
		Formación de Na_2CO_3	354.18-532.95	8.31		
		Residuo de Na_2CO_3	776.17	20.92		
AlgNa80/EA20	10	Deshidratación	28.71-180.54	10.02	109.93	Endotérmico
		Descomposición y ruptura de los enlaces glucosídicos	180.54-278.71	38.55	206.82	Exotérmico
		Descomposición del copolímero	278.71-351.23	5.21		
		Formación de Na_2CO_3 y depolimerización del PEA	351.23-531.18	9.86		
		Carbonización	≈ 780	≈ 16.00		
AlgNa70/EA30	10	Deshidratación	25.78-180.35	9.02	117.04	Endotérmico
		Descomposición y ruptura de los enlaces glucosídicos	180.35-271.12	33.88	214.14	Exotérmico
		Descomposición del copolímero	271.12-364.26	12.47		
		Formación de Na_2CO_3 y depolimerización del PEA	364.26-548.17	11.83		
		Carbonización	≈ 780	≈ 16.00		
AlgNa60/EA40	10	Deshidratación	30.18-183.21	12.92	116.74	Endotérmico
		Descomposición y ruptura de los enlaces glucosídicos	183.21-262.86	26.88	210.26	Exotérmico
		Descomposición del copolímero	262.86-375.72	20.27		
		Formación de Na_2CO_3 y depolimerización del PEA	375.72-554.81	11.17		
		Carbonización	767.46	15.31		

Continuación de la tabla 4.8

Compuesto	Velocidad de calentamiento °C/min	Atribución	ATG		CDB	
			$\Delta T/^\circ\text{C}$	Pérdida de Masa %	$^\circ\text{C}$	pico
AlgNa50/EA50	10	Deshidratación	31.86-182.07	9.88	117.93	Endotérmico
		Descomposición y ruptura de los enlaces glucosídicos	182.07-274.97	38.16	210.27	Exotérmico
		Descomposición del copolímero	274.97-358.03	6.62		
		Formación de Na_2CO_3 y depolimerización del PEA	358.03-560.79	9.53		
		Carbonización	763.84	17.03		
AlgNa40/EA60	10	Deshidratación	26.70-176.87	9.81	118.23	Endotérmico
		Descomposición y ruptura de los enlaces glucosídicos	176.87-272.58	36.71	208.92	Exotérmico
		Descomposición del copolímero	272.58-355.46	8.12		
		Formación de Na_2CO_3 y depolimerización del PEA	355.46-550.56	9.33		
		Carbonización	767.92	15.74		
AlgNa30/EA70	10	Deshidratación	34.58-179.99	9	112.3	Endotérmico
		Descomposición y ruptura de los enlaces glucosídicos	179.99-268.18	32.09	214.41	Exotérmico
		Descomposición del copolímero	268.18-375.45	15.98		
		Formación de Na_2CO_3 y depolimerización del PEA	375.45-551.84	10.23		
		Carbonización	≈ 780	≈ 16.00		
AlgNa20/80	10	Deshidratación	31.65-175.59	9.27	116.15	Endotérmico
		Descomposición y ruptura de los enlaces glucosídicos	175.59-269.10	30.61	214.8	Exotérmico
		Descomposición del copolímero	269.10-390.48	19.69		
		Formación de Na_2CO_3 y depolimerización del PEA	390.48-546.16	9.59		
		Carbonización	≈ 780	≈ 16.00		
PEA	10	Depolimerización del PEA	260-573	92.3	-12.7	Endotérmico
					384.98	Exotérmico

La presencia de Na_2CO_3 y residuos carbonosos fueron confirmados mediante un análisis Infrarrojo, en donde previamente la membrana polimérica se calentó en un horno a una temperatura superior a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Durante el calentamiento, se detectó una vigorosa liberación de CO_2 , mientras que las películas se volvían opacas y carbonosas.

4.6 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (CDB)

Con esta técnica se determinó la temperatura de transición vítrea del alginato de sodio, poliacrilato de etilo y de sus respectivos copolímeros. La figura 4.16 muestra el termograma del alginato de sodio. Con respecto a los resultados de DSC para el alginato de sodio, se aprecia un pico endotérmico a $103\text{ }^\circ\text{C}$ y un pico exotérmico a $244\text{ }^\circ\text{C}$. El primer pico se relacionó con la temperatura de transición vítrea del polímero y la pérdida de agua absorbida por el polímero. El segundo pico se relacionó con la temperatura de descomposición del alginato.

Figura 4.16 Termograma de CDB del alginato de sodio (AlgNa).

En la figura 4.17 se muestra el termograma del PAE, el cual mostró un pico endotérmico a $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondiente a la temperatura de transición vítrea y un pico exotérmico a $384\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se asignó a la temperatura de descomposición del PAE.

Figura 4.17 Termograma de CDB del poliacrilato de etilo (PAE).

En los termogramas correspondientes a los copolímeros (Figura 4.18) se observó un corrimiento en el pico endotérmico de $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $118\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que correspondió al incremento en la temperatura de transición vítrea de los copolímeros con respecto al alginato de sodio. Este incremento se debe a la disminución del movimiento de las cadenas de AlgNa que se produce al tener un enlace covalente entre el alginato de sodio y el poliacrilato de etilo y a la formación de enlaces de hidrógeno entre el PAE y el AlgNa, ya que la movilidad de las cadenas decrece debido a la presencia de enlaces de hidrógeno que actúan como un entrecruzamiento.

Figura 4.18 Termogramas de CDB de los copolímeros sintetizados.

Continuación de la figura 4.18

Cuanto mayor es la T_g , mayor es la restricción en el movimiento de las cadenas, lo que nos indica que la T_g depende fuertemente de la movilidad de cadenas poliméricas. Con respecto al pico exotérmico que se observó en los termogramas de los copolímeros, se

detectó un corrimiento de 205 °C a 214 °C, el cual se atribuye a la temperatura de descomposición de los copolímeros con respecto al alginato de sodio. Este incremento da como resultado una mayor estabilidad térmica en los copolímeros debido al injerto del PAE. Finalmente la descomposición a carbono del alginato de sodio se presenta por arriba de los 500 °C, mientras que para los copolímeros se presenta por encima de los 700 °C.

En la Tabla 4.8 se presenta la temperatura de transición vítrea de cada copolímero

Tabla 4.9 Temperatura de transición vítrea de los copolímeros.

Muestra	Tg (°C)
AlgNa	103.4
PAE	-12.70.
P(AlgNa90/AE10)	116.74
P(AlgNa80/AE20)	109.93
P(AlgNa70/AE30)	117.04
P(AlgNa60/AE40)	116.74
P(AlgNa50/AE50)	117.93
P(AlgNa40/AE60)	118.23
P(AlgNa30/AE70)	112.30
P(AlgNa20/AE80)	116.15

4.7 PRUEBAS DE BIODEGRADACIÓN

El microorganismo seleccionado para las pruebas de biodegradación, fue un hongo que creció y se desarrolló en la polimerización del P(AlgNa60-co-AE60) en medio líquido.

Sobre esta polimerización crecieron 3 tipos de hongos. Para su identificación se inocularon los hongos en los cultivos de Agar Dextrosa y Papa (ADP) hasta lograr la condición axénica para la identificación mediante la morfología microscópica de cada uno de los

microorganismos. Se aislaron 3 diferentes hongos y mediante un estudio para la tipificación del hongo, se logró identificar la especie de cada hongo con sus respectivas características. Para esto, se obtuvieron los siguientes resultados

- 1) *Fusarium* sp. (cepa 1), **características macroscópicas:** colonia de color blanca, hifas aéreas abundantes, el crecimiento se encontró sobre las colonias de otro hongo. En medio de cultivo (ADP) no difunde pigmentos y el crecimiento es radial.
Características microscópicas: Hifas hialinas, presencia de macroconidias y microconidias de color hialino.
- 2) *Alternaria* sp., **características macroscópicas:** colonia única creciendo sobre el polímero, crecimiento radial, de color oscuro sin desarrollo de hifas aéreas, sin embargo en ADP fue abundante el desarrollo de las hifas aéreas. Tanto al medio de cultivo (ADP) como al polímero, el hongo difunde un pigmento café oscuro.
Características microscópicas: hifas y conidias pigmentadas, estas últimas son dictiosporas y presentan apéndices característicos de este género.
- 3) *Cladosporium* sp., **características macroscópicas:** colonias verdes oliváceas, de lento crecimiento, producción de esporas abundantes, motivo por el cual se dispersa con mayor facilidad. Su crecimiento es radial y difunde pigmentos al medio de cultivo (ADP) y al polímero.
Características microscópicas: micelio hialino y esporas pigmentadas. Las esporas son blastosporas

Los 3 hongos se inocularon sobre las membranas del copolímero de injerto para elegir una sola especie para las pruebas de biodegradación.

El microorganismo elegido para las pruebas de biodegradación del copolímero P(AlgNa-co-AE), fue el hongo *Alternaria* sp. Una de las más importantes características de este hongo,

fue que este, tendió a crecer sobre las membranas poliméricas, debido a que los constituyentes de estas le sirvieron como fuente de alimento, lo que favoreció y promuevió la acción enzimática del hongo sobre las membranas.

En la figura 4.19 se muestran las micrografías tomadas por MEB de la estructura del Hongo *Alternaria sp.* a diferentes aumentos.

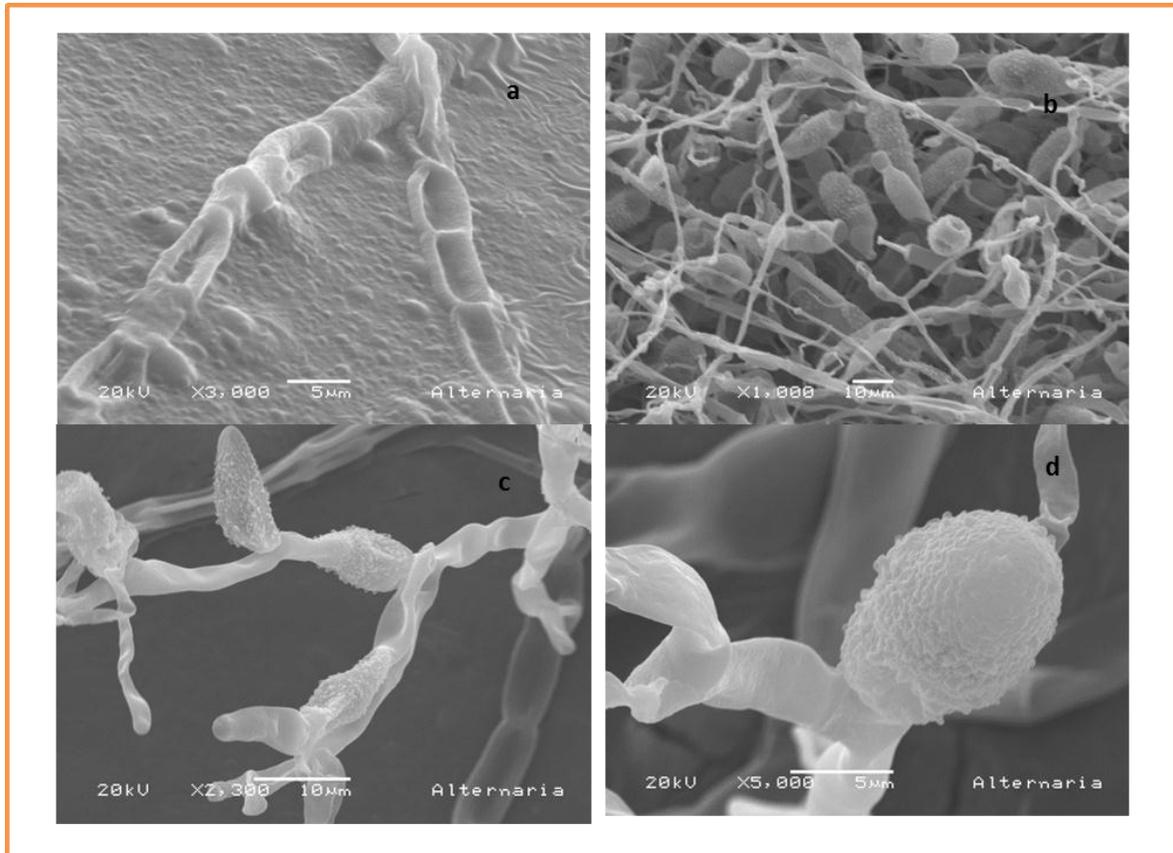


Figura 4.19. Micrografías de MEB mostrando la estructura del hongo *Alternaria sp.* En a) se observan las hifas sobre la membrana a 3000x, en b) se observan las hifas con conidias con un crecimiento de 2 meses a 1000x, en c) se observan las conidias maduras a 2,300x y en d) se muestra un acercamiento de las conidias a 5000x.

En estas micrografías se pueden observar las hifas (Figura 4.19 a y b), esporas, y conidias (Figura 4.19 c y d) características del hongo *Alternaria sp.*.

Las pruebas de biodegradación se realizaron en medio sólido. Para llevar a cabo esta prueba, se incubó el hongo *Alternaria sp.* sobre la membrana polimérica P(AlgNa60/AE40). Este copolímero fue el elegido para las pruebas de biodegradación, porque fue la polimerización en donde crecieron los hongos. El crecimiento del hongo sobre las membranas poliméricas se inspeccionó cada semana durante 4 semanas y al final durante 2 meses, para detectar de esta manera, la evolución del hongo y la afinidad de éste por las películas. La detección del crecimiento del hongo se realizó visualmente mediante microscopia electrónica de barrido (MEBG). La manera en cómo se llevó a cabo y se determinó la degradación del copolímero, fue mediante la inspección visual del crecimiento del hongo sobre la membrana polimérica. Este método visual se encuentra reportado en la norma ISO 846 [24], en donde se evalúa la rapidez del crecimiento del hongo sobre la superficie, por lo que si el hongo crece, quiere decir que se está alimentando de los nutrientes de la película, lo que quiere decir que la membrana es su fuente de alimento y de esta manera mediante la acción enzimática del hongo se comienza a degradar la película.

En las figura 4.20 se aprecia el crecimiento del hongo *Alternaria sp.* sobre la superficie de la membrana en la primera semana de incubación

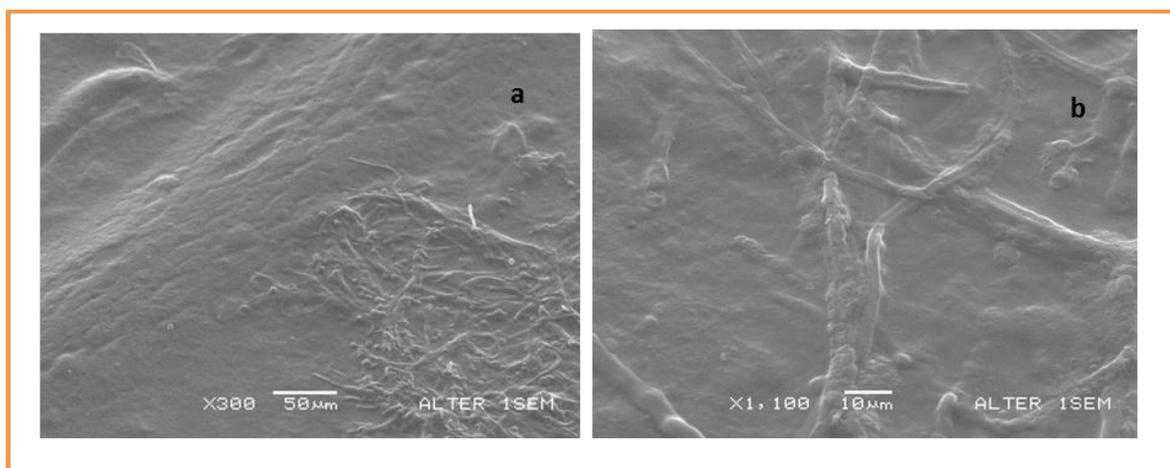


Figura 4.20. Crecimiento del hongo a 1 semana. En a) se observa el lugar donde se inoculó el hongo a 300 x y en b) las hifas a 1100x.

En estas micrografías se observa el lugar en donde se inoculó el hongo, en donde se detecta que este se incubó satisfactoriamente, ya que comenzó su crecimiento, extendiéndose sobre la película, aunque su estructura aún no está totalmente definida (Figura 4.20 a) y para observarlo más de cerca, en la figura 4.20 b se hace un acercamiento a 1000x, en donde se visualiza como las hifas están ancladas o adheridas sobre la membrana.

En la figura 4.21 se muestran las micrografías a 2 semanas de incubación.

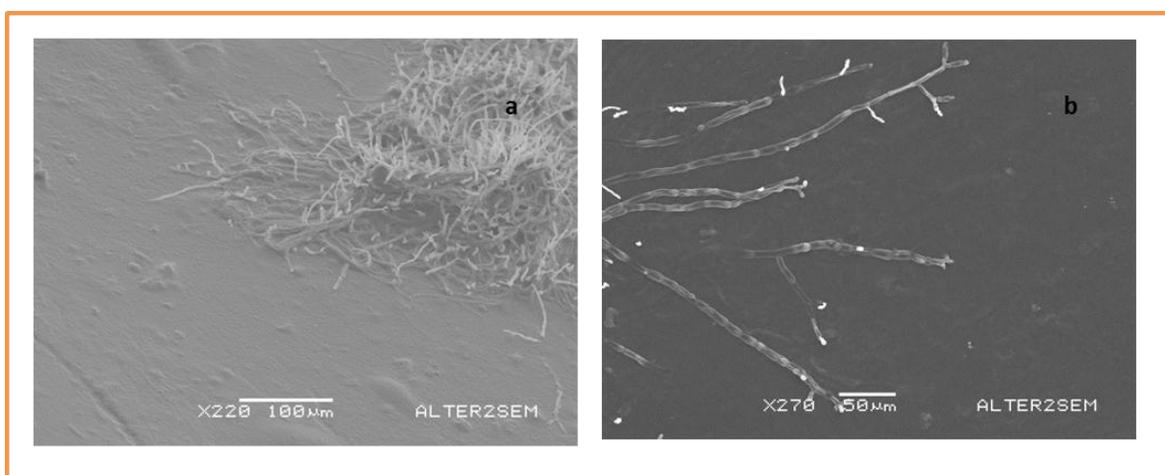


Figura 4.21. Crecimiento del hongo a 2 semanas. En a) se observa el lugar en donde se inoculó el hongo a 220x y en b) las hifas a 270x.

El crecimiento del hongo en la superficie es evidente (Figura 4.21 a), ya que se visualiza un aumento en la cantidad de hifas sobre la membrana. En la figura 4.21 b, se observan las hifas maduras, en donde se identifica una estructura mejor definida, en comparación con las hifas de solo una semana, lo que se debe al mayor tiempo de incubación.

Las micrografías de la figura 4.22 permiten seguir el crecimiento del hongo a las 3 semanas de la incubación.

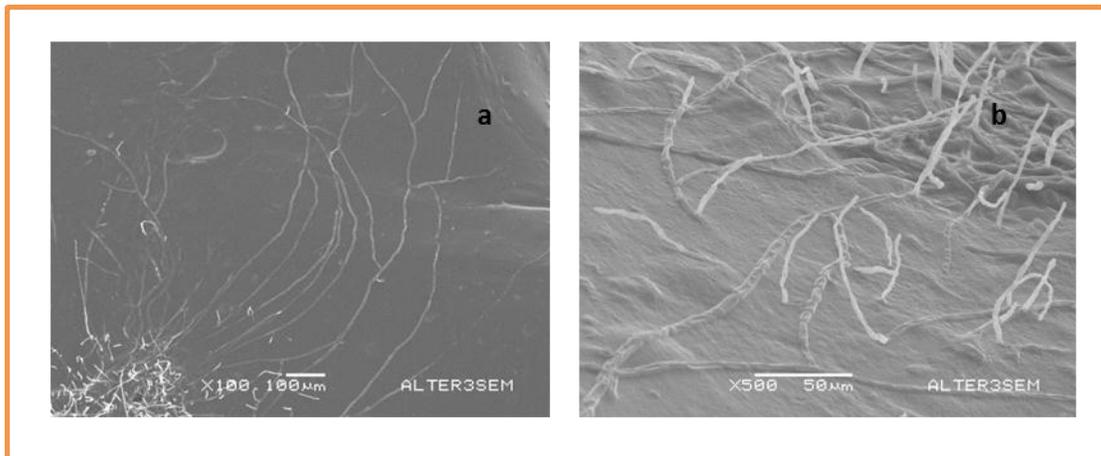


Figura 4.22 Crecimiento del hongo durante 3 semanas. En a) se observa el lugar en donde se inoculó el hongo a 100x y en b) las hifas a 500x.

La cantidad de hongo crecido en tan solo 3 semanas, nos da una idea de la moderada acción enzimática que está generando el hongo sobre la película biodegradable (Figura 4.22 a) y en la figura 4.22 b, se pueden apreciar las hifas totalmente maduras y bien definidas.

En la figura 4.23 se muestra la imagen en donde se aprecia el crecimiento del hongo a las 4 semanas

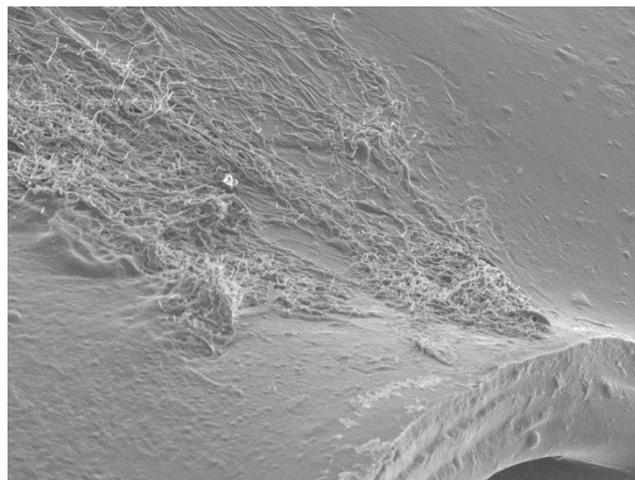


Figura 4.23 Crecimiento del hongo a 4 semanas. Micrografía a 300x.

En esta micrografía se detecta que el crecimiento del hongo es tan amplio que se desplaza hasta las orillas de la película biodegradable, lo que demuestra que los nutrientes que se encuentran en el material (copolímero), son los idóneos para la actividad enzimática del hongo.

En la figura 4.24 se muestran las micrografías de MEB, en donde se visualiza el crecimiento del hongo durante 2 meses.

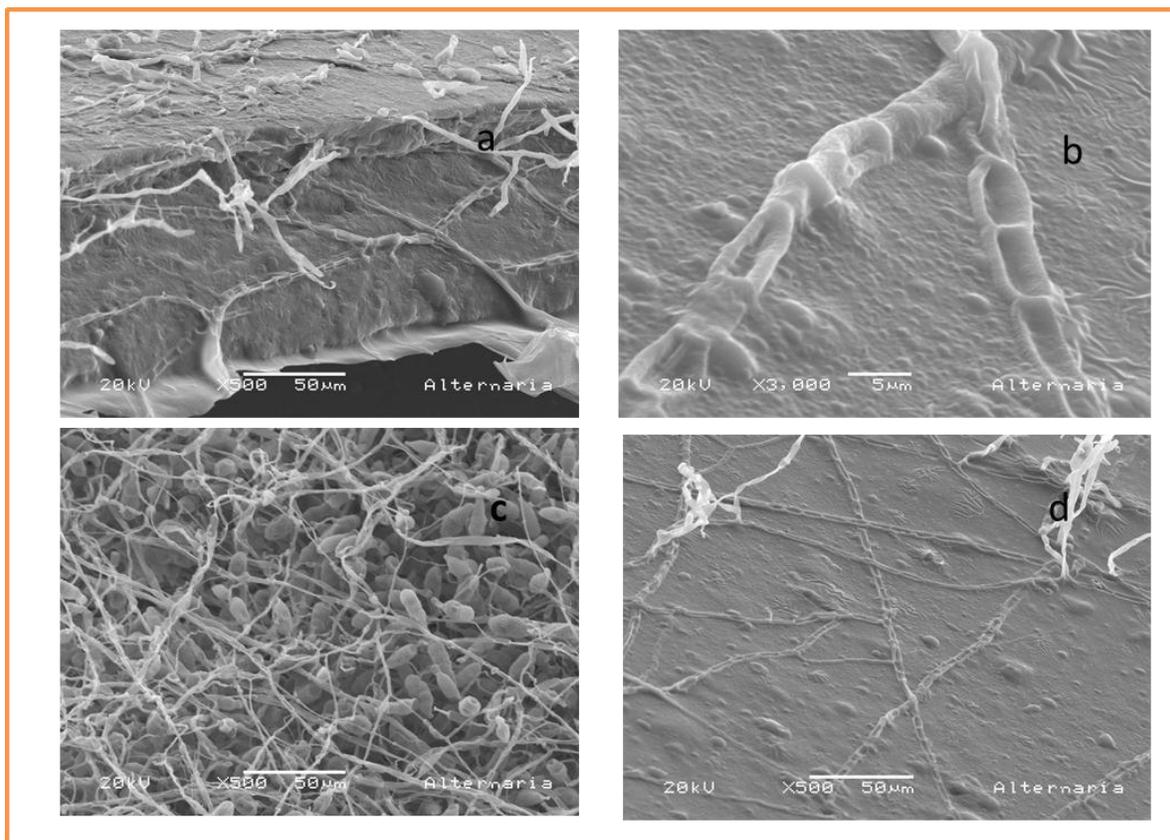


Figura 4.24 Crecimiento del hongo *Alternaria sp.* durante 2 meses. En a) y c) se observa el crecimiento del hongo y en b) y d) se detectan las hifas ancladas en la superficie de la membrana.

En las imágenes de la figura 4.24 a y b, se observa claramente el crecimiento del hongo *Alternaria sp.* sobre toda la superficie de la membrana, de tal manera que se detecta que el hongo se ha extendido hasta los bordes de la película del copolímero. Además se

aprecia como las hifas están ancladas en la superficie como si fueran parte de la película (Figura 4.24 b y d). Mediante las imágenes de MEB se pudo demostrar que el sustrato (copolímero) sirvió como fuente de alimento y mediante los nutrientes que se encuentran en la superficie se promovió satisfactoriamente el crecimiento del hongo *Alternaria sp.*

4.8 EVIDENCIA DE BIODEGRADACIÓN MEDIANTE IR

La degradación enzimática es el mecanismo de degradación de los hongos, en donde sus células secretan enzimas extracelulares que degradan las posibles fuentes de alimento, las cuales son absorbidas por la colonia de hongos. Las enzimas celulasas (Endoglucanase and β -glucosidase), que produce *Alternaria sp.* provocan la hidrólisis de los enlaces glucosídicos presentes en el alginato de sodio y la escisión de la estructura del poliacrilato de etilo, promoviendo de esta manera a la formación de moléculas de menor tamaño.

Para evidenciar la biodegradabilidad de las películas de los copolímero de P(AlgNa-co-AE), se realizó un estudio por espectroscopia infrarroja de las películas de P(AlgNa40/AE60), para identificar los cambios estructurales que sufrió la película durante el periodo de incubación. La elección de la película de P(AlgNa40/AE60) para las pruebas de biodegradabilidad, se debió a que estas, constituyen una composición intermedia entre todos los copolímeros sintetizados, y debido a que los espectros infrarrojos de los copolímeros, muestran una gran similitud entre ellos, se eligió esta composición para llevar a cabo tales pruebas.

En la Figura 4.25 se muestra el espectro infrarrojo de la película del P(AlgNa40/AE60) antes y después de la degradación. El espectro del P(AlgNa40/AE60), muestra los picos característicos del alginato de sodio y del poliacrilato de etilo. Una de las bandas características del alginato de sodio se localiza entre 3650 a 3000 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento del grupo OH. Las bandas a 1031 y 954 cm^{-1} corresponden al estiramiento del grupo éter C-O-C de los enlaces glucosídicos y las bandas a 1598 y 1412 cm^{-1} corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo carboxilato COO^- , respectivamente. La banda característica del PAE se localiza en 1726 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento del

grupo C=O carbonilo. Las bandas a 1248 y 1157 cm^{-1} corresponden al estiramiento del C-O del grupo éster. Y la banda característica de los copolímeros, se localiza entre 1090 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del O-CH₂-C del injerto.

Figura 4.25 Espectro infrarrojo antes y después de la degradación enzimática del hongo *Alternaria sp.*

Es posible detectar significantes cambios ocurridos en la composición química después de la incubación del hongo *Alternaria sp.* sobre la membrana. El efecto de las enzimas sobre la membrana, se puede identificar por un decrecimiento en la intensidad de los picos a 1031 y 954 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del grupo éter C-O-C de los enlaces glucosídicos. Las bandas localizadas en 1248 y 1157 cm^{-1} que corresponden al estiramiento del C-O del grupo éster del PAE, presentan un significante decrecimiento de

la intensidad. Otra banda que presenta un decrecimiento en su intensidad debido a la degradación, se localiza en 1721 cm^{-1} , la cual es asignada al estiramiento del grupo carbonilo.

Estos decrecimientos en la intensidad de las bandas características del copolímero P(AlgNa40/AE60), muestran los efectos de la degradación enzimática del hongo *Alternaria sp.* sobre las membranas, lo que muestra la biodegradabilidad del copolímero.

4.9 CRECIMIENTO DEL HONGO *ALTERNARIA SP.*

Para medir el crecimiento del hongo *Alternaria sp.* en el copolímero, se incubó el hongo en dos distintos medios de cultivo para comparar su crecimiento. Los cultivos utilizados fueron: el medio mínimo de Vogel's y la membrana polimérica semi-sólida.

Los resultados obtenidos, mostraron que el crecimiento en el medio mínimo de Vogel's es mayor, en comparación con el medio preparado del copolímero, pero analizando el crecimiento del hongo en el medio del copolímero, se puede observar que su crecimiento es proporcional, ya que tiene una tendencia a incrementar con el tiempo.

En la figura 4.26 se muestran las gráficas comparativas del crecimiento del hongo en los dos medios de cultivo. Se realizaron siete pruebas, y debido a la similitud en los resultados, solo se reportan cuatro de ellas.

a)

b)

.

c)

d)

Figura 4.26 Pruebas comparativas del crecimiento del hongo *Alternaria sp.* a) Primera prueba, b) segunda prueba, c) tercera prueba y d) cuarta prueba

En la figura 4.26 en los cuatro casos (a,b,c y d), se muestra una clara evidencia del crecimiento del hongo sobre las membranas poliméricas y sobre el medio mínimo de Vogel's. En la mayoría de los casos, el hongo *Alternaria sp.* tiene un crecimiento continuo

en ambos medios. Con respecto a las membranas poliméricas, este crecimiento muestra que el hongo se está alimentando de los nutrientes que le aporta la superficie de la membrana lo que conlleva al aumento en la cantidad de hongos en la superficie.

Para cuantificar el porcentaje de crecimiento del hongo sobre la membrana polimérica con respecto al crecimiento de este en el medio mínimo de Vogel's, es necesario aplicar la siguiente relación matemática:

$$\% \text{ de crecimiento} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (4.1)$$

En donde M_1 es el medio mínimo de Vogel's y M_2 es el medio del copolímero

Para la primera prueba (Figura 4.26 a)), tenemos el siguiente resultado:

$$\% \text{ de crecimiento} = \frac{51.4 - 33.2}{51.4} \times 100 = 35\% \quad (4.2)$$

Para la segunda prueba (Figura 4.26 b)), tenemos el siguiente resultado:

$$\% \text{ de crecimiento} = \frac{52.15 - 21.6}{56.15} \times 100 = 61\% \quad (4.3)$$

Para la tercera prueba (Figura 4.26 c)), tenemos el siguiente resultado:

$$\% \text{ de crecimiento} = \frac{55.5 - 26.4}{55.5} \times 100 = 52\% \quad (4.4)$$

Para la cuarta prueba (Figura 4.26 d)), tenemos el siguiente resultado:

$$\% \text{ de crecimiento} = \frac{52.7 - 15.6}{52.7} \times 100 = 70\% \quad (4.5)$$

Con esta evidencia mediante MEB y la medición comparativa del crecimiento del hongo *Alternaria sp.*, se pudo evaluar la velocidad de crecimiento del hongo *Alternaria sp.*, y de acuerdo a los datos establecidos en la norma ISO 846 [24], que muestran los parámetros para la evaluación de la velocidad de crecimiento del hongo, (Tabla 1.4), se demostró que el hongo presenta un crecimiento mayor del 25% sobre la superficie, lo que permite clasificarlo como un buen material degradable, que entra en el nivel tres de la tabla de materiales biodegradables. Esto se pudo confirmar al calcular el % de crecimiento del hongo en la película del copolímero, al realizar las pruebas comparativas de crecimiento del hongo en los dos medios, en donde se obtuvo que el crecimiento máximo del hongo en la película fue del 70%, lo que reafirmó que el copolímero de P(AlgNa-co-AE) puede ser clasificado como un material biodegradable.

CONCLUSIONES

Los copolímeros sintetizados se analizaron por diferentes técnicas de caracterización en donde se observó la estructura y los cambios en las propiedades físicas, químicas y térmicas de cada copolímero al aumentar o disminuir la cantidad de acrilato de etilo y alginato de sodio. Lo cual dió lugar a las siguientes conclusiones

- El poliacrilato de etilo se injertó al alginato de sodio mediante una reacción por radicales libres. Dando como resultado un enlace éter visible mediante espectroscopia infrarroja.
- La copolimerización por radicales libres, fue el mecanismo para injertar el poliacrilato de etilo en el alginato de sodio, para generar un copolímero de P(AlgNa-co-AE), pero a la vez se generó la formación del homopolímero del poliacrilato de etilo, el cual fue eliminado al momento precipitar el copolímero mediante los lavados con acetona.
- Los IR de los copolímeros mostraron la presencia de una nueva banda entre 1150-1060 cm^{-1} asignada al estiramiento O-CH₂-C del nuevo enlace producido por el injerto del PAE en el alginato de sodio. Además todas las bandas características del PAE y AlgNa se presentan en los espectros de los copolímeros, lo que demuestra que los copolímeros si están constituidos de una parte sintética y otra natural. El pico que se presenta en 3299 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del grupo OH, tiende a aumentar su intensidad debido a la interacción y formación de puentes de hidrógeno intra e intermoleculares entre los grupos OH del alginato de sodio y el grupo carbonilo del PAE.
- Los termogramas de CDB de los copolímeros obtenidos por injerto, mostraron un incremento en la temperatura de transición vítrea con respecto al alginato de

sodio puro, con lo que se concluyó que el injerto ayuda a mejorar la estabilidad térmica de los copolímeros. De igual manera en los termogramas ATG de los copolímeros, se determinó que la temperatura de descomposición oscila entre los 268 a 375 °C, la cual es mayor en comparación con la del alginato de sodio puro, lo que ofrece un mayor parámetro de temperatura para aplicaciones térmicas.

- De los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas, se logra identificar que al incrementar la concentración en % en peso del PAE en los copolímeros sintetizados, se aumenta el % de elongación y se reduce el modulo de Young, caso contrario pasa al incrementar la concentración en % en peso del AlgNa. De acuerdo a estas propiedades, el copolímero de P(AlgNa-co-AE), presenta un comportamiento mecanico similar al polímero biodegradable Poli(D, L-Láctido-co-glicólido) 75/25, reportado en la literatura, el cual tiene una serie de aplicaciones en el área de medicina.
- De los copolímeros sintetizados, se consideró que los copolímeros con altas cargas de alginato (80 a 40 % en peso de AlgNa) son los que presentan mejores propiedades mecánicas y térmicas, ya que presentaron un módulo de Young y una estabilidad térmica prácticamente constante. Y de acuerdo a estas características, se eligió solo al copolímero de P(AlgNa60/AE40) para las pruebas de biodegradabilidad.
- Las pruebas de biodegradabilidad demostraron que las membranas poliméricas contienen los nutrientes necesarios para el crecimiento del hongo *Alternaria sp.*. El mecanismo del hongo consiste en absorber los nutrientes del material orgánico, mientras que las hifas secretan ácidos y otras sustancias que degradan al material orgánico. Con este hecho, se puede decir que el hongo está degradando la membrana polimérica mientras mayor es su crecimiento, y de acuerdo a las inspecciones visuales con el microscopio electrónico de barrido, confirmamos que mientras más tiempo el hongo permanece en la superficie de la membrana

polimérica, este tiende a aumentar su crecimiento. Con esto se concluye que sí se llevó a cabo la biodegradación durante los dos meses de prueba, aunque se sugiere más tiempo para determinar el periodo total para la degradación de la membrana.

PERSPECTIVAS

La polimerización por radicales libres fue el método de síntesis para injertar el monómero vinílico en la cadena del alginato de sodio. A parte de este método de modificación química existen otros métodos que promueven el injerto de un polímero sintético en el polímero natural. Sería conveniente intentar injertar el poliacrilato de etilo por otro método de modificación o polimerizar por radicales libres usando otro tipo de iniciador como el peróxido de benzoilo.

Otra técnica de gran utilidad para caracterizar los copolímeros por injerto, es el cálculo del peso molecular, ya que por medio de este, se puede determinar la cantidad de polímero degradado en las membranas poliméricas, por lo cual se propone como un método a realizar para posteriores investigaciones.

En las pruebas de biodegradación, solo se utilizó el método estándar en medio sólido, del cual, se obtuvieron buenos resultados, pero sería conveniente intentar por el método estándar en medio líquido, lo que agilizaría un poco más el proceso de biodegradación. La única desventaja es la solubilidad de las membranas poliméricas en agua.

REFERENCIAS

- [1] Vert, M.; Santos, I. D.; Ponsart, S.; Alauzet, N.; Morgat, J-L.; Coudance, J.; Garreau, H. Degradable polymers in a living environment : Where do you end up ? *Polymer international*. 2002, **51**, 840-844.
- [2] Lu, D.R.; Xiao, C.M.; Xu, S. J. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *eXPRESS Polymer Letter*. 2009, **3**, 366-375.
- [3] Meneses, J.; Corrales, C.M.; Valencia, M. Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Revista EIA, ISSN*. 2007, **8**, 57-67.
- [4] Reddy C.S.K., Ghai R., Rashmi, Kalia V.C. Polyhydroxyalkanoates: an overview. *Bio resource technology*. 2003, **87**, 137-146.
- [5] Siddaramaiah, Mruthyunjaya T.M., Ramaraj B., Lee J.H. Sodium alginate and its blends with Starch: Thermal and Morphological Properties. *Wiley InterScience*. 2008, **3**, 4075-4081.
- [6] Gu J. D. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *International biodeterioration and biodegradation*. 2003, **52**, 69-91.
- [7] Amass W., Amass A., Tighe B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advantages in biodegradation studies. *Polymer International*. 1998, **47**, 89-144.
- [8] Katarzyna L., Grazyna L. Polymer biodegradation and biodegradable polymers: a Review. *Polish J. of Environment*. 2010, **19**, 255-266.
- [9] Chandra R., Rustgi R. Biodegradable polymers. *Progressive Polymer Science*. 1998, **23**, 1273-1335.
- [10] Tharanathan, R. Food derived carbohydrates-structural complexity and functional diversity. *Critical Review Biotechnology*. 2002, **22**, 65-84.
- [11] Debashish R., Semsarilar M., Guthrie J.T., Perrier S. Cellulose modification by polymer grafting: a review. *Chemical Society Reviews*. 2009, **38**, 2046-2064.
- [12] Milstein O., Gersonde R., Huttermann A. Fungal biodegradation of lignopolystyrene graft on copolymers. *Applied and environmental microbiology*. 1992, **80**, 3225-3232.

- [13] Klöck, G., Pfeffermann, A., Ryser, C. Gröhn, P., Kuttler B., Hahn, H. J., et al. Biocompatibility of mannuronic acid-rich alginates. *Biomaterials*. 1997, **18**, 707-713.
- [14] Gomez G., Malinconico M., Laurienzo P. Marine Derived Polysaccharides for Biomedical Applications: Chemical Modification Approaches. *Molecules*. 2008, **13**, 2069-2106.
- [15] Liu Y., Li Y., Yang L., Liu Y., Bai L. Graft copolymerization of methyl acrylate onto sodium alginate initiated by potassium Diperiodatocuprate (III). *Iranian Polymer Journal*. 2005, **14**, 457-463.
- [16] Isiklan N., Inal Murat, Yigitoglu M., Syntjesis and characterization of Poly (N-Vinyl-2-Pirrolidone) grafted sodium alginate Hydrogel beads for the controlled release of Indomethacin. *Wiley interScience*. 2008, **23**, 481-493.
- [17] Williams G.M., Latropoulos M.J. Evaluation of potential human carcinogenicity of the synthetic monomer ethyl acrylate. *Science Direct*. 2009, **53**, 6-15.
- [18] Nielsen L., Landel R., Dekker M. Mechanical Properties of polymers and composites. *Science Direct*. 1994, **8**, 123-127..
- [19] Mandal S., Basu S.K., Sa B. Ca²⁺ ion cross-linked interpenetrating network matrix tablets of polyacrylamide-grafted-sodium alginate and sodium alginate for sustained release of diltiazem hydrochloride. *Carbohydrate Polymers* 2010, **82**, 867-873.
- [20] Amass W., Amass A., Tighe B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polymer International* 1998, **47(2)**, 89-144.
- [21] Wang W., Wang A. Synthesis and swelling properties of pH-sensitive semi IPN superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly(sodium acrylate) and polyvinylpyrrolidone. *Carbohydrate Polymers*. 2010, **80**, 1028-1036.
- [22] Patel, G.M., Patel C.P., Trivedi H.C. Ceric-induced grafting of methyl acrylate onto sodium salt of partially carboxymethylated sodium alginate. *European polymer Journal* 1999, **35**, 201-208.
- [23] Sadeghi M., Ghasemi N., Soleimani F. Optimizations of synthetic conditions of a novel graft copolymer based on alginate. *European Journal of Scientific Research*. 2011, **64**, 587-597.

- [24] Shimao M. Biodegradation of plastics. *Current Opinion Biotechnology* 2001, **12(3)**, 242-247.
- [25] Mecking S. Nature or petrochemistry? Biologically degradable materials. *Angew chemie International* 2004, **43(9)**, 1078-1085.
- [26] Hiemnz P.C. Polymer chemistry, third edition. *Wiley* 2008, 67-68.
- [27] Gnanou Y, Fontanille M. Organic and physical chemistry of polymers. *Wiley-interscience*, 2008, 1-10.
- [28] Billmeyer F.W. Ciencia de los polímeros, editorial *reverté*, 1962, 6-20.
- [29] Calliester W.D. Introducción a la ciencia e Ingeniería de los materiales. *McGraw-Hil*, 2007, **2**, 511-512.
- [30] Reetz I., Yagci Y., Mishra M.K. Initiation of vinyl polimerization by organic molecules and nonmetal initiators. Handbook of vinyl polymers: Radical polymerization and technology. *Sigma Aldrich* 1999, 120-125.
- [31] J.-P. Vairon and N. Spassky, in K. Matyjaszewski. Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis, and Application (Plastics Engineering 35). *Marcel Deker, Incorporation* 1996, **43**, 683.
- [32] Tan F.T., Cooper D.G., Maric M., Nicell J.A. Biodegradation of a synthetic copolyester by aerobic mesophilic microorganisms. *Polymer Degradation and Stability*. 2008, **93**, 1479-1485.
- [33] Andrady Al. Assessment of environmental biodegradation of synthetic polymers. *JMS-Rev Macromol Chem Phys* 1994, **C34**, 25-76.
- [34] Kimura m, Toyota K. Iwatsuki M, Sawada H. Effects of soil conditions on biodegradation of plastics and responsible microorganisms.) *Biodegradable Plastics Polymers. El servier* 1994, **8**, 22-108.
- [35] David C. De Kesel C., Lefebvre F., Weiland M. The biodegradation of polymers : recent results. *Chemical*, 1994, **216**, 21-35.
- [36] Batterby NS, Fieldwick PA, Ablitt T., Lee SA, Moys GR. The interpretation of CEC L-33-T-82 biodegradability data. *Chemosphere* 1994, **28**, 787-800.

- [37] Decriaud A.C., Maurel V.B., Silvestre F. Standard Methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric Materials. Review and perspectives. *Advances in Polymer Science* 1998, **135**, 207-226.
- [38] Suh F., Matthew H. Application of chitosan-based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: a review. *Biomaterials* 2000, **21**, 2589-2598.
- [39] Imeson, A; "Thickening and gelling agents for food", 2^a edición, *Blackie Academic & Professional*,1997.
- [40] Whistler, R.L.; BeMiller, J.N; "Industrial gums. Polysaccharides and their derivatives", 3^a edición, *Academic Press* 1993.
- [41] Haug, A.; Myklestad, S.; Larsen, B.; Smidsrod, O.; "Correlation between chemical structure and physical properties of alginates", *Acta Chemical* 1967, **21**, 768-78.
- [42] Klöck G., Pfeffermann A., Ryser C., Gröhn P., Kuttler B., Hahn H.J., et al. Biocompatibility of mannuronic acid-rich alginates. *Biomaterials* 1997, **18**, 707-713.
- [43] Matsumoto T., Kawai M., Masuda T. Influence of concentration and mannuronate/guluronate ratio on steady flow properties of alginate aqueous system. *Science Direct* 2000, **50**, 678-679.
- [44] D.A. Rees, E.J. Welsh. "Secondary and tertiary structure of polysaccharides in solutions and gels", *Angew Chemical International*, 1992, **16**, 214-24.
- [45] Mahmood S.J., Siddique A. Ionic studies of sodium alginate isolate from sargassum terrarium (brown alga) Karachi coast with 2,1-electrolyte. *Journal of Saudi Chemical Society* 2010, **14**, 117-123.
- [46] Rehm B.H.A. Alginates: Biology and applications. *Microbiology Monographs* 2009, 1-10.
- [47] Orive, G., Ponce, S., Hernandez, R. M., Gascon, A. R., Igartua, M., & Pedraz, J. L. Biocompatibility of microcapsules for cell immobilization elaborated with different type of alginates. *Biomaterials* 2002, **23**, 3825–3831.
- [48] Lai, H.; AbuKhalil, A.; Craig Duncan, Q. M.; The preparation and characterization of drug-loaded alginate and chitosan sponges. *International Journal of Pharmaceutics* 2003, **251**, 175–181.
- [49] Yakup Arica, M.; Igdem, A.; Ergene, A.; Gulay, B.; Omer, G.; Ca-alginate as a support for Pb(II) and Zn(II) biosorption with immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. *Carbohydrate Polymers* 2003, **52**, 167–174.

- [50] Moe, S. T.; Dragel, K. I.; Skjak-Brak, G.; Smidsrod, O.; Food polysaccharides and their applications. *Science Direct* 1995, **30**, 180-190.
- [51] Yang, J. S.; Zhao, J. Y.; Fang, Y.; Calorimetric studies of the interaction between sodium alginate and sodium dodecyl sulfate in dilute solutions at different pH values. *Carbohydrate Research* 2008, **343**, 719–725.
- [52] Yang J.S.; Xie Y.J.; He W.; Research progress on chemical modification of alginate: a review. *Carbohydrate polymers* 2011, **84**, 33-39.
- [53] Isiklan N.; Kursun F.; Inal M.; Graft copolymerization of itaconic acid onto sodium alginate using benzoyl peroxide. *Carbohydrate polymers* 2010, **79**, 665-672.
- [54] Isiklan N.; Kursun F.; Inal M.; Graft copolymerization of Itaconic acid onto sodium alginate using ceric ammonium nitrate as initiators. *Journal of applied polymer science* 2009, **114**, 40-48.
- [55] Boontheekul, T., Kong, H., & Mooney, D. Controlling alginate gels degradation utilizing partial oxidation and bimodal molecular weight distribution. *Biomaterials Science Direct* 2005, **26**, 2455–2465.
- [56] Alban S., Schauerte A., Franz G. Anticoagulant sulfated polysaccharides: part I. Synthesis and structure-activity. *Journal Medical Chemistry* 2002, **46**, 2551-2564.
- [57] Gómez C.G., Rinaudo M., Villar M.A. "Oxidation of Sodium Alginate and Characterization of the Oxidized Derivatives". *Carbohydrate Polymers*, 2007, **67**, 296-304.
- [58] Ronghua H., Yumin D., Jianhong D. Preparation and in vitro anticoagulant activities of alginate sulfate and its quaterized derivatives. *Carbohydr Polymers* 2003, **52**, 19-24.
- [59] Siddehesh N., Kevin J. E. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. *Biomaterials* 2012, **33**, 3279-3305.
- [60] Athawale V.D., Rathi S.C. Graft polymerization: starch as a model substrate, *Journal Macromolecules* 1999, **C39**, 445-480.
- [61] Zohuriaan-Mehr M.J. Advances in chitin and chitosan modification through graft copolymerization: a comprehensive review. *Iranian Polymer Journal* 2005, **14**, 235-265.
- [62] Maiti S., Ranjit S., Sa B ., Polysaccharide-Based graft copolymers in controlled drug delivery, *Pharmacy Technology* 2010, **2**, 1350-1358.

- [63] Heinze T.; Liebert T.; Unconventional methods in cellulose functionalization. *Progressive Polymer Science* 2001, **26**, 1689-1762.
- [64] Athawale V.D., Rathi S.C., Role and Relevance of polarity and solubility of vinyl monomers in graft polymerization onto Starch. *Reactional Functional Polymers* 1997, **34**, 11-17.
- [65] Aggour Y.A., Al-Shihri A.S., Chemical modification scraped tires through grafting with AMPS, *in press* 2012.
- [66] Fanta GF., Doane W.M., Grafted starches. In *Modified Starches: Properties and Uses*; *Wurzburg CRC* 1986, **180**, 149-178.
- [67] Yang J.S., Xie Y.J., He W. Research progress on chemical modification of alginate: A review. *Science Direct* 2011, **84**, 33-39.
- [68] Liu M.Z., Cao L.X., Preparation of a superabsorbent resistant to saline solution by copolymerization of acrylic acid with sodium polymannuronate. *Chinese Journal of Applied Chemistry* 2002, **19**, 455-458.
- [69] Sen G., Singh R.P., Pal S., Microwave-initiated synthesis of polyacrylamide grafted sodium alginate: synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science* 2010, **115**, 63-71.
- [70] Trivedi H.C., Patel C.P., Shah S.B. Ceric-induced grafting of acrylate monomers onto sodium alginate. *Carbohydrate Polymer* 1995, **26**, 61-67.
- [71] Fischer, A., Houzelle, M. C., Hubert, P., Axelos, M. A. V., Geoffroy-Chapotot, C., Carre, M. C. Detection of intramolecular associations in hydrophobically modified pectin derivatives using fluorescent probes. *Langmuir* 1998, **14**, 4482-4488.
- [72] Chiantore O., Trossarelli L., Lazzari M., Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers, *Polymer* 41 2000, **230**, 1657-1668.
- [73] Mark J.E., *Polymer Data handbook*. *Oxford University Press Inc.* 1999, 483-486.
- [74] Decriaud A., Maurel V. Standard Methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials. Review and perspectives, *Advances in polymers Science* 1998, **135**, 207-220.
- [75] Johnson C.R., Pasto D.J. Determinación de estructuras orgánicas, *Editorial Reverté, S.A.* 2003, 121-123.

- [76] Skoog, D.A.; Principios de Análisis Instrumental. *Mc Graw-Hill*, Madrid 2002.
- [77] Llorente U., Zubiaga H. A. "Técnicas de caracterización de polímeros". *UNED*, 1999.
- [78] T. Hatakeyama, F.X. Quinn. Thermal Analysis Fundamentals and applications to polymer science. Segunda edición *John Wiley and Sons* 1999.
- [79] Mollah M.Z.I., Khan M.A., Hoque M.A., Aziz A. Studies of physic-mechanical properties of photo-cured sodium alginate with silane monomer. *Carbohydrate Polymers* 2008, **72**, 349-355.
- [80] Ward, I.M.; Hadley, D.W.; Wiley, J.; "An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers" 1993.
- [81] Guevara M, Urcia F, Casquero J. Manual para identificación de hongos. UNAM 1988, 43-76.
- [82] ASTM 1708-87^a, Standard test method for tensile properties of plastics by use of microtensile specimen, 1987.
- [83] Mishra V., Kumar R., Graft copolymerization of carboxymethylcellulose: An overview. *Trends in Carbohydrate Research* 2012, **4**, 1-17.
- [84] Leal D., Matsuhiro B., Rossi M., Caruso F., FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds. *Carbohydrate Research* 2008, **343** 308-316.
- [85] Cardenas-Jiron G., Leal D., Matsuhiro B., Roman-Osorio I.O., Vibrational spectroscopy and density functional theory calculations of poly-D-mannuronate and heteropolymeric fractions from sodium alginate. *Journal of Raman Spectroscopy* 2011, **42**, 870-878.
- [86] Li Y., Jia H., Cheng Q., Pan F., Jiang Z., Sodium alginate-gelatin polyelectrolyte complex membranes with both high water vapor permeance and high permselectivity. *Journal of Membrane Science* 2011, **375** 304-312.
- [87] Zampano G., Bertoldo M., Bronco S., Poly(ethyl acrylate) surface-initiated ATRP grafting from wood pulp cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers* 2009, **75** 22-31.
- [88] Navarrete A.M. Análisis teórico de puentes de hidrógeno inter e intramoleculares. Universidad Autónoma Metropolitana 2009, 1-108.

- [89] Socrates G., Infrared and Raman characteristic group frequencies. *Wiley third edition* 2007, 102.
- [90] Benavides S., Carvajal-Villalobos R., Reyes J.E., Physical, mechanical and antibacterial properties of alginate film: Effect of the crosslinking degree and oregano essential oil concentration. *Journal of Food Engineering* 2011, **xxx**, xxx-xxx.
- [91] Paviath A.E., Grosset C., Camirand W., Robertson G.H., Ionomeric films of alginic acid. *Journal of Food Science* 2011, **4**, 61-63.
- [92] Muhammad, I.S.; Xiaoxue, X.; A review on biodegradable polymeric materials for bone tissue engineering applications. *Journal Mater Science* 2009, **44**, 5713-5724.
- [93] Klaasen R.P., Van der Leeuw. Fast drying cobalt-free high solids alkyd paints. *Progress in organic coatings* 2006, **55**, 149-153.

GLOSARIO

Alginatos: Polisacáridos compuestos principalmente por los ácidos manurónico y gulurónicos unidos por enlaces 1→4. Se encuentran presentes en forma natural en las algas marinas pardas o feofíceas.

Base: Sustancia capaz de aceptar un protón.

Copolímero: Polímero por adición, producido al unir más de un tipo de monómero.

Grado de polimerización: Número de monómeros en un polímero.

Hidrocoloides: Polímeros capaces de disolverse o dispersarse en agua, que producen espesamiento o gelificación.

Hidrólisis: La ruptura de enlaces covalentes al reaccionar con el agua. Los enlaces susceptibles a la hidrólisis incluyen los enlaces peptídicos, enlaces éster y enlaces glucosídicos.

Homólisis: Ruptura simétrica de un enlace covalente, de modo que un electrón del par que forma el enlace irá con cada producto. La homólisis de los enlaces covalentes produce radicales libres.

Homopolímeros: Polímeros por adición, que contienen un solo tipo de monómero.

Monómero: Molécula a partir de la cual se produce un polímero.

Oxidación: Reacción en la que una especie química pierde electrones, gana oxígeno o pierde hidrógeno.

Plastificante: Aditivo que, al reducir la temperatura de transición vítrea, mejora la conformabilidad del polímero.

Polímero: Molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples llamadas monómeros.

Polimerización por adición: Proceso mediante el cual se elaboran cadenas de polímeros mediante la adición de monómeros, sin crear subproductos.

Radicales libres: Especies químicas que contienen uno o más electrones sin aparear. La mayoría de los radicales libres son inestables y muy reactivos. Se identifican comúnmente por un punto que representa a un electrón sin aparear.

Temperatura de degradación: Temperatura por encima de la cual un polímero se quema, carboniza o descompone.

Temperatura de transición vítrea: Temperatura por debajo de la cual el polímero amorfo tiene una estructura vítrea rígida.

Unidad de repetición: Parte estructural que se repite y a partir de la cual se construye un polímero. También se conoce como mero.