



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DELESTADO  
DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA  
DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

---

---

HIDRÓLISIS Y FOSFATACIÓN DEL ALMIDÓN DE MAÍZ CEROSO Y SU EFECTO  
SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, TÉRMICAS Y MORFOLÓGICAS EN  
MEZCLAS CON POLIETILENO

T E S I S

QUE PARA OTENER EL TITULO DE  
**DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

PRESENTA

**PERLA MAYARI TREJO RAMÍREZ**

PACHUCA DE SOTO, HGO., DICIEMBRE 2015



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
 Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
*Institute of Basic Sciences and Engineering*  
 Dirección  
 Dean

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO  
 DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
 PRESENTE

Por este conducto le comunico que el Comité Revisor asignado a la alumna M.C. Perla Mayari Trejo Ramírez, del "Doctorado en Ciencias Ambientales", con número de cuenta 130179, que presenta el manuscrito de tesis titulado "Hidrólisis y fosfatación del almidón de maíz ceroso y su efecto sobre las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas con polietileno" después de revisar el trabajo antes referido, ha decidido autorizar la impresión de mismo hechas las correcciones que fueron acordadas.

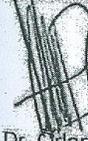
A continuación se registran las firmas de conformidad de los integrantes del Comité Revisor.

PRESIDENTE	Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa
SECRETARIO	Dr. José Roberto Villagómez Ibarra
VOCAL	Dr. Javier Castro Rosas
SUPLENTE	Dr. Ernesto Hernández Hernández

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE

"Amor, Orden y Honestidad"  
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, el 20 de Noviembre del 2015.




Dr. Orlando Avila Ezcos  
 Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento  
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5  
 Colonia Carboneras  
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109  
 direccion\_icbi@uaeh.edu.mx

[www.uaeh.edu.mx](http://www.uaeh.edu.mx)

Vivimos en una época peligrosa, el ser humano ha aprendido a dominar la naturaleza, mucho antes de haber aprendido a dominarse así mismo.

Albert Schweitzer

## DEDICATORIAS

A mis padres y hermano, por su apoyo incondicional, moral, económico, sus consejos y todo su cariño, gracias.

## AGRADECIMIENTOS

A CONACYT por el apoyo económico, recibido mediante la beca, para llevar a cabo mis estudios.

Al fondo mixto: CONACYT por el apoyo económico, durante mi estancia en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA).

Al doctor Ernesto Hernández Hernández por todo el apoyo brindado, su hospitalidad, amabilidad y sobre todo sus consejos para sacar adelante este trabajo.

Al doctor Carlos A. Gómez Aldapa por sus sugerencias y apoyo.

A mis sinodales: Dr. Javier Castro Rosas y José Roberto Villagómez Ibarra por su apoyo y comentarios, para obtener un mejor trabajo.

### **A la coordinación de laboratorio central de instrumentación analítica del CIQA**

Q.F.B. Myriam Lozano Estrada y M.C.M. Luisa López Quintanilla por su soporte técnico en las mediciones de microscopía electrónica de Barrido.

Lic. María Guadalupe Méndez Padilla por su apoyo en los análisis de DSC y TGA.

M. C. Blanca Margarita Huerta Martínez por su apoyo en las mediciones de difracción de rayos X.

M. C. Silvia Torres Rincón por su apoyo en las mediciones de espectroscopia de infrarrojo.

### **Al laboratorio de ensayos Físico-mecánicos**

M. C. Alfredo Cárdenas Quiñones por la facilidad de permitirme realizar los acondicionamientos y las mediciones de tensión de las mezclas.

### **Al departamento de procesos de transformación de plásticos**

Tec. Juan Francisco Zendejo Rodríguez por su apoyo y facilidad en el uso de la cámara Brabender y prensas hidráulicas.

Ing. Rodrigo Cedillo García por su apoyo y consejos para el uso de presas y cámara Brabender.

Ing. Jesús Gilberto Rodríguez Velázquez por su apoyo en el uso de las prensas y la cámara Brabender.

A mis amigos y demás familiares que aunque no los ponga uno a uno, les agradezco su apoyo, su cariño.

ÍNDICE .....	i
RESUMEN .....	i
1 INTRODUCCIÓN .....	3
2 ANTECEDENTES .....	6
2.1 POLÍMEROS.....	6
2.1.1 Polímeros sintéticos.....	7
2.1.1.1 Polietileno.....	8
2.1.2 Polímeros naturales.....	10
2.1.3 Polímeros biodegradables .....	10
2.2 ALMIDÓN.....	12
2.2.1 Estructura química del almidón.....	12
2.2.2 Cambios estructurales del almidón por tratamientos hidrotérmicos 16	
2.2.2.1 Gelatinización.....	16
2.2.2.2 Gelación .....	18
2.2.2.3 Retrogradación.....	19
2.2.3 Almidón de maíz céreo o ceroso (waxy).....	19
2.2.4 Usos del almidón .....	21
2.2.5 Almidones modificados .....	22
2.2.5.1 Almidones hidrolizados .....	23
2.2.5.2 Almidones fosfatados.....	24
2.2.5.3 Almidones termoplásticos .....	26
2.3 ADITIVO-PLASTIFICANTE .....	31
2.3.1 Glicerol .....	33
2.4 MEZCLA DE POLÍMEROS .....	36

---

2.4.1	Mezcla de polímeros inmiscibles .....	40
2.4.1.1	Rompimiento de la gota .....	41
2.4.1.2	Relación de viscosidades y composición .....	42
2.4.1.3	Fenómeno de coalescencia .....	42
2.4.1.4	Continuidad e inversión de fases .....	43
2.5	Técnicas de caracterización para los cambios ocurridos en la modificación del almidón y de las mezclas LDPE/TPS.....	45
2.5.1	Propiedades mecánicas .....	46
2.5.1.1	Curvas esfuerzo-deformación .....	48
3	JUSTIFICACIÓN .....	52
4	Hipótesis .....	53
5	Objetivos .....	54
5.1	Objetivo general .....	54
5.2	Objetivos específicos .....	54
6	MATERIALES Y MÉTODOS .....	55
6.1	Obtención del n-octenil succínico.....	55
6.2	Hidrólisis ácida del almidón ceroso .....	55
6.3	Fosfatación del almidón hidrolizado en una cámara de mezclado Bach	56
6.4	Termoplastificación del almidón ceroso .....	56
6.5	Preparación de las mezclas de LDPE/TPS .....	57
6.6	Técnicas de caracterización para los almidones y mezclas de LDPE/TPS	58
6.6.1	Propiedades mecánicas .....	58
6.6.2	Espectroscopia Raman.....	59
	.....	60

6.6.3	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier mediante la técnica de reflectancia atenuada difusa (FITR-ATR).....	61
6.6.4	Difracción de rayos X.....	61
6.6.5	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	61
6.6.6	Propiedades térmicas .....	61
6.7	Proceso de hidrólisis y fosfatación estudiado por espectroscopia Raman.	63
6.8	Proceso de hidrolisis y fosfatación estudiado por difracción de rayos X (DRX).....	66
6.9	Proceso de hidrolisis y de fosfatación, estudiado por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	70
6.10	Propiedades térmicas de los almidones.....	72
6.11	Propiedades de tensión deformación de las mezclas LDPE/TPS....	75
6.11.1	Módulo de Young .....	76
6.11.2	Esfuerzo máximo.....	79
6.11.3	Deformación a la rotura .....	82
6.12	Propiedades térmicas de las mezclas LDPE/TPS estudiadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	85
6.13	Morfología de fractura del LDPE y de las mezclas LDPE/TPS analizadas mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	89
7	CONCLUSIONES .....	96
8	REFERENCIAS.....	98
9	ANEXOS .....	<del>104</del> <u>113</u>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Moléculas de polietileno lineal o de alta densidad (HDPE) y polietileno ramificado o de baja densidad (LDPE) [27].	9
<b>Figura 2.</b> Vista esquemática de la estructura del gránulo de almidón. ....	<del>13</del> 12
<b>Figura 3.</b> a) Estructura de amilosa y representación esquemática de una sola hélice de amilosa; b) Estructura de amilopectina y representación esquemática de regiones cristalinas en racimos [51, 57].	14
<b>Figura 4.</b> Difractograma de almidones de diferentes fuentes (A) cereales, (B) tubérculos, (C) una mezcla intermedia del patrón tipo A y B, (V) patrón característico de amilosa helicoidal [60].	15
<b>Figura 5.</b> Representación de la fosfatación del almidón con tripolifosfato de sodio.	24
<b>Figura 6.</b> Modos de deformación y rompimiento de gota a distintas relaciones de viscosidades ( $\rho$ ) [235].	41
<b>Figura 7.</b> Representación esquemática de la teoría de percolación [248].	44
<b>Figura 8.</b> Ensayo de tracción.	47
<b>Figura 9.</b> Diagrama esfuerzo-deformación.	50
<b>Figura 10.</b> Diagrama de modificaciones químicas realizadas a partir de almidón ceroso ( $A_N$ ), para la obtención de almidón hidrolizado ( $A_H$ ) y fosfatado ( $A_F$ )....	57
<b>Figura 11.</b> Diagrama de elaboración de las mezclas de PE/TPS.	60
<b>Figura 12.</b> Espectro de infrarrojo de la reacción obtenida de la muestra sólida. .	62
<b>Figura 13.</b> Espectros Raman de los almidones nativo ( $A_N$ ), hidrolizado ( $A_H$ ) y fosfatado ( $A_F$ ).	66
<b>Figura 14.</b> Difractogramas de almidón nativo ceroso ( $A_N$ ) y almidón hidrolizado ( $A_H$ ).	68
<b>Figura 15.</b> Difractograma de almidón fosfatado ( $A_F$ ).	69
<b>Figura 16.</b> Espectros de infrarrojo de almidón ceroso ( $A_N$ ), hidrolizado ( $A_H$ ) e hidrolizado fosfatado ( $A_F$ ).	71

<b>Figura 17.</b> Señal característica del grupo fosfato P=O en el espectro de infrarrojo del almidón fosfatado (A <sub>F</sub> ), comparado con el almidón nativo (A <sub>N</sub> ) y el almidón hidrolizado (A <sub>H</sub> ). .....	72
<b>Figura 18.</b> Termogramas correspondientes a los almidones ceroso nativo (A <sub>N</sub> ), hidrolizado (A <sub>H</sub> ) y fosfatado (A <sub>F</sub> ). .....	74
Figura 19 Curvas esfuerzo-deformación del LDPE y de las mezclas A(75/25) <sub>N15</sub> , E(75/25) <sub>H15</sub> , F(90/10) <sub>H30</sub> , G(75/25) <sub>H30</sub> , H(50/50) <sub>H30</sub> ; I(75/25) <sub>F15</sub> . .....	76
<b>Figura 20.</b> Módulo de Young (E) del LDPE y de las mezclas LDPE/TPS (90/10) (75:25) y (50/50), TPS nativo, hidrolizado y fosfatado, plastificados con glicerol al 30%. .....	77
<b>Figura 21.</b> Módulo de Young (E) del LDPE y de las diferentes mezclas LDPE/TPS nativo, hidrolizado y fosfatado (75/25) plastificados con glicerol al 15 y 30% .....	79
<b>Figura 22.</b> Esfuerzo máximo ( $\sigma_{max}$ ) del LDPE y de las mezclas LDPE/TPS (90/10) (75/25) (50/50), TPS (nativo, hidrolizado y fosfatado) plastificados con glicerol al 30%. .....	80
<b>Figura 23.</b> Esfuerzo máximo ( $\sigma_{max}$ ) del LDPE y de las mezclas LDPE/TPS nativo, hidrolizado y fosfatado (75/25) plastificados con glicerol al 15 y 30%. .	82
<b>Figura 24.</b> Deformación a la ruptura ( $\epsilon$ ) del LDPE y de las mezclas LDPE/TPS (90/10) (75:25) y (50/50), TPS nativo, hidrolizado y fosfatado, plastificados con glicerol al 30%. .....	83
<b>Figura 25.</b> Deformación a la ruptura ( $\epsilon$ ) del LDPE y de las mezclas LDPE/TPS nativo, hidrolizado y fosfatado (75/25) plastificados con glicerol al 15%. .....	84
<b>Figura 26.</b> Porcentaje de cristalinidad del LDPE y de las mezclas LDPE/TPS (90/10) (75:25) y (50/50), TPS nativo, hidrolizado y fosfatado, plastificados con glicerol al 30%. .....	87
<b>Figura 27.</b> Morfología de fractura del LDPE (M) y de las mezclas LDPE/TPS <sub>N30</sub> a diferentes concentraciones del TPS proveniente de almidón nativo y glicerol al 30 %. B (90:10) <sub>N30</sub> , C (75:25) <sub>N30</sub> y D (50:50) <sub>N30</sub> , observadas a una ampliación de 5000 X. ....	90

---

<b>Figura 28.</b> Morfología de fractura del LDPE (M) y de las mezclas LDPE/TPS <sub>H30</sub> a diferentes concentraciones del TPS proveniente de almidón hidrolizado y glicerol al 30%. F (90:10) <sub>H30</sub> , G (75:25) <sub>H30</sub> y H (50:50) <sub>H30</sub> , observadas a una ampliación de 500 X.....	91
<b>Figura 29.</b> Morfología de fractura del LDPE (M) y de las mezclas LDPE/TPS <sub>F30</sub> a diferentes concentraciones del TPS proveniente de almidón fosfatado y glicerol al 30%. J (90:10) <sub>F30</sub> , K (75:25) <sub>F30</sub> y L (50:50) <sub>F30</sub> , observadas a una ampliación de 5000 X.....	92
<b>Figura 30.</b> Efecto del glicerol con una concentración del 15 y 30% en la morfología de las mezclas LDPE/TPS (75:25), TPS hidrolizado y fosfatado. Mezclas E(75:25) <sub>H15</sub> , G(75:25) <sub>H30</sub> , I(75:25) <sub>F15</sub> y K(75:25) <sub>F30</sub> fracturados criogénicamente observadas a una ampliación 500 X. ....	94
<b>Figura 31.</b> Efecto del tipo de almidón termoplástico sobre la morfología de las mezclas LDPE/TPS (75/25), TPS nativo e hidrolizado, plastificado con 30 % de glicerol. Mezclas: C(75/25) <sub>N30</sub> , G(75:25) <sub>H30</sub> . ....	95

**Índice de tablas**

<b>Tabla 1.</b> Contenido aproximado de amilosa y amilopectina de algunas fuentes naturales de almidón [47]. .....	21
<b>Tabla 2.</b> Diseño experimental para la obtención de almidones termoplásticos.	57
<b>Tabla 3.</b> Formulaciones de LDPE/TPS polietileno de baja densidad (LDPE) y almidones termoplásticos. ....	59
<b>Tabla 4.</b> Temperaturas de inicio ( $T_o$ ), pico ( $T_p$ ) y final ( $T_f$ ), y entalpia de gelatinización de los almidones nativo ( $A_N$ ), hidrolizado ( $A_H$ ) y fosfatado ( $A_F$ ) .	74
<b>Tabla 5.</b> Resumen de las propiedades mecánicas de los compuestos de LDPE/TPS nativo e hidrolizado. ....	85
<b>Tabla 6.</b> Propiedades térmicas y porcentaje de cristalinidad del LDPE y de las mezclas de LDPE/TPS. ....	88

## RESUMEN

Se estudió el efecto de la adición de almidón de maíz termoplastificado, hidrolizado y fosfatado, sobre las propiedades mecánicas, térmicas y estructurales en mezclas a base de polietileno de baja densidad (LDPE). Primeramente el almidón se modificó vía hidrólisis ácida, para la obtención de almidón hidrolizado, luego éste almidón se fosfato usando una modificación en la metodología propuesta por Chang y Lii [1]. Los diferentes almidones nativo, hidrolizado y fosfatado se termoplastificaron con glicerol al 15 y 30 % en peso respecto del almidón utilizando una cámara de mezclado. Finalmente se prepararon los compuestos de LDPE con almidón termoplástico (TPS) en el estado fundido a concentraciones del 10, 25 y 50 % en peso. Los almidones se caracterizaron mediante espectroscopia Raman, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarrojo y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las mezclas se caracterizaron con ensayos de tensión-deformación, análisis térmico y microscopía electrónica de barrido. De acuerdo a los resultados de espectroscopia Raman, se encontró la aparición de una nueva banda en  $756\text{ cm}^{-1}$  que se atribuyó al proceso de hidrólisis del almidón y se asoció a los modos vibracionales de C-C-O del enlace glucosídico. En el análisis de rayos X, se observó un cambio de patrón de difracción en el almidón fosfatado del tipo A al tipo C.

Por otro lado la adición del TPS nativo, hidrolizado y fosfatado al polietileno provocó una disminución en el módulo de Young de los compuestos, observando una disminución mayor para las mezclas que contenían almidón fosfatado. Por otro lado a una concentración de plastificante del 15% se observó un incremento del módulo de Young con respecto al LDPE, sin embargo las mezclas presentaron un comportamiento frágil. Una tendencia típica y observada en las diferentes mezclas fue que a medida que se incrementaba la concentración de TPS, tanto el esfuerzo máximo como la deformación disminuyeron. Otro efecto observado fue que a medida que se incrementaba el contenido de TPS aumentaba la cristalinidad, y en mayor medida cuando se adiciono TPS al 50% en peso, la mezcla que contiene TPS hidrolizado incremento un 35% de cristalinidad respecto al LDPE. El tamaño de partícula en las mezclas presento cambios diversos, observando que el tamaño de las partículas del TPS nativo,

hidrolizado y fosfatado, incrementa su tamaño a medida que se incrementa el contenido de TPS en la matriz. El TPS hidrolizado y fosfatado presentan tamaños de partícula mayores con respecto al TPS nativo. En cuanto a su morfología el TPS hidrolizado presenta en su mayoría partículas con morfología elipsoidal y/o fibrilar, las cuales resultan de importancia, debido a que de acuerdo a la literatura el desarrollo de este tipo de morfología favorecen el incremento en el grado de biodegradación de estas mezclas, que en su contraparte con la morfología obtenida en el TPS nativo que fue esférica y la del TPS fosfatado que presento una morfología completamente irregular.

## 1 INTRODUCCIÓN

La aplicación de los polímeros sintéticos es muy amplia y son creados con funciones específicas y poseen características para cumplir estas mismas.

. Sin embargo y debido al alto consumo de plásticos sintéticos y su inadecuado confinamiento, una vez que termina su vida útil, se generan graves problemas ambientales, por esta razón hay un interés creciente en el desarrollo de materiales biodegradables, que reemplacen a los plásticos sintéticos y/o ayuden a minimizar el impacto ambiental. Una alternativa que está en estudio para la obtención de materiales con mayor velocidad de biodegradación, es la utilización de mezclas entre polímeros sintéticos y biopolímeros.

Entre los diferentes biopolímeros, el almidón es el que ha sido más estudiado, debido principalmente, a su amplia disponibilidad y bajo costo. Este polímero está compuesto de polisacáridos de D-glucosa (98 –99%) y consiste de dos polímeros: amilosa, que es un polímero lineal formado por unidades de D-glucosa unidas por enlaces  $\alpha$ -(1-4) y amilopectina, que es una molécula ramificada, formada por unidades de D-glucosa unidas por enlaces  $\alpha$ -(1-6) y  $\alpha$ -(1-4) en su parte lineal [2]. La relación de estos polisacáridos varía de acuerdo al origen botánico del almidón; como por ejemplo, el almidón de maíz ceroso presenta una concentración del 1 al 2% de amilosa, lo que le confiere la propiedad de tener un bajo grado de viscosidad, es menos propenso a la retrogradación y tiene mayor facilidad para modificar su estructura por métodos químicos [3]. Lo anterior es de gran interés, principalmente porque diversos estudios que se han realizado respecto a las mezclas entre polímeros sintéticos y biopolímeros mencionan que, al realizar ciertas modificaciones, el compuesto obtenido puede mejorar ciertas propiedades, así como su compatibilidad.

Con la finalidad de que el almidón pueda ser manejable y procesable, debe someterse a un proceso conocido como termoplastificación, el cual consiste en mezclar el almidón con un plastificante, bajo condiciones controladas de humedad y temperatura. Cuando se utiliza un agente plastificante, además del agua, como el glicerol, se obtiene un material viscoso en estado fundido, denominado almidón termoplástico (TPS). Las propiedades del TPS dependen del contenido de plastificante, el tipo de almidón, la relación amilosa/amilopectina

[4, 5]. Sus propiedades mecánicas son inferiores en relación a los polímeros sintéticos y son altamente hidrofílicos [6, 7]. Por esta razón se ha recomendado mezclarlo con polímeros sintéticos, para obtener materiales parcialmente biodegradables, con propiedades útiles para diversas aplicaciones [8, 9].

En este aspecto, las poliolefinas han sido las principales matrices a las que se les ha adicionado el TPS [10] y hay una dependencia directa en las propiedades finales de los compuestos de las siguientes características: la morfología desarrollada del TPS en la matriz [11], la concentración del TPS, el contenido de plastificante en el TPS, el tipo de almidón, entre otros aspectos [11]. Normalmente se ha reportado que con la adición del TPS, hay una disminución en la resistencia, en el módulo de Young y en la deformación a la rotura de los compuestos [12, 13]. Este comportamiento se debe fundamentalmente a la incompatibilidad que hay entre ambas fases, debido a su diferencia de polaridades [14, 15]. Como ya se mencionó anteriormente y con la finalidad de que la disminución en las propiedades no sea significativa, se han utilizado en otros estudios, agentes de compatibilización como el anhídrido maleíco, que injertado a una matriz de polietileno mejora las propiedades en relación a los compuestos que no están maleados. Otra alternativa es la modificación química del almidón en sus grupos OH, para cambiar su funcionalidad y conferirle nuevas propiedades, como la disminución del grado de retrogradación y propiedades hidrofóbicas [16-18].

La hidrólisis del almidón es un proceso aleatorio, que genera una mezcla de polímeros con diferente peso molecular, que pueden estar constituidos desde monómeros de glucosa, hasta polímeros del tamaño de moléculas del almidón, lo cual depende de la severidad del proceso de hidrólisis. El almidón hidrolizado es incoloro, no cristaliza [19], presenta una menor viscosidad y además su biodegradación se da con mayor facilidad [4]. Estas propiedades pueden mejorar las propiedades de los compuestos a base de polímeros sintéticos y de esta manera incrementar sus aplicaciones. En la literatura no se ha reportado el uso del almidón hidrolizado sobre las propiedades fisicoquímicas de compuestos a base de polímeros sintéticos. Por otro lado con modificaciones químicas, como la fosfatación y de acuerdo a lo reportado en la literatura, es posible incrementar

la retención de agua, disminuyendo la transición vítrea, así como el incremento de la flexibilidad y elasticidad en la película [20, 21].

En base a lo descrito anteriormente, el presente trabajo tiene como objetivo principal, determinar el efecto que tiene la adicción de almidón hidrolizado vía ácida y almidón fosfatado, sobre las propiedades fisicoquímicas en mezclas a base de polietileno de baja densidad (LDPE). La hidrólisis del almidón granular se realizó con ácido clorhídrico y la fosfatación se llevó a cabo mediante la adición de un agente fosfatante en una cámara de mezclado. Posteriormente fueron termoplastificados en la cámara de mezclado, utilizando glicerol. Finalmente se prepararon las mezclas de LDPE/TPS a diferentes proporciones y se determinaron las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas de estas.

## 2 ANTECEDENTES

### 2.1 POLÍMEROS

Los polímeros son macromoléculas compuestas por una o varias unidades (monómeros), que se repiten a lo largo de toda una cadena y se caracterizan por su tamaño, estructura química, interacciones intra e intermoleculares, por su naturaleza fisicoquímica y unidades repetitivas en sus cadenas, entre otras características distintivas [22]. Billmeyer clasifica a los polímeros de acuerdo a su: a) origen, b) estructura, c) mecanismos de polimerización, d) características de fusión y solubilidad y e) comportamiento mecánico [23].

*Origen. Polímeros naturales*, son aquellos que propiamente se encuentran presentes en la naturaleza, conocidos también como biopolímeros. Los *polímeros semisintéticos* son los obtenidos por la transformación química de los polímeros naturales, sin que se destruya de modo apreciable su naturaleza molecular y los *polímeros sintéticos*, son obtenidos por síntesis a nivel industrial o de laboratorio a través del petróleo [23, 24].

*Estructura*. De acuerdo a su estructura, los polímeros pueden ser *lineales*, formados por una única cadena larga de monómero sin unión a otras y en *red*, en donde la cadena puede presentar ramificaciones de mayor o menor tamaño, en donde también se pueden formar entrecruzamientos por enlaces entre átomos de distintas cadenas, es decir, forma estructuras con enlaces cruzados tridimensionales [23].

*Mecanismos de polimerización. Adición*, unión covalente entre moléculas y *condensación*, reacción química que libera un producto secundario [23, 25, 26].

*Fusión y/o solubilidad. Termoplásticos*, funden por calentamiento y al enfriarse se solidifican, son procesados por extrusión, laminación e inyección. Se encuentran polímeros lineales o ramificados. *Termorrígidos*, funden por calentamiento, sufren una reacción química que forma enlaces cruzados intermoleculares, resultado de una estructura reticulada, insoluble y no apta para su fusión. No se permite el reprocesamiento [23, 26].

*Comportamiento mecánico. Elastómeros*, materiales que presentan elasticidad y longitud fija a temperatura ambiente. *Plásticos*, materiales macromoleculares

orgánicos, que por lo general, tienen por base resinas sintéticas o polímeros naturales modificados, que son sólidos en su estado final, aunque en algún momento de su procesamiento, por acción aislada o un conjunto de presión y calor, puede ser fluido y moldeable. *Fibras*, macromoléculas lineales que se encuentran orientadas longitudinalmente, que presentan características de baja extensibilidad, reversibilidad parcial, termoestable, influyendo de manera notable en sus propiedades mecánicas [23, 26].

En la actualidad, la síntesis y el procesado de materiales poliméricos, es una de las más importantes ramas de la industria química, ya que los polímeros están presentes de forma habitual en nuestra vida cotidiana, pues muchos de los materiales que utilizamos están hechos de polímeros sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas [23, 27, 28].

### **2.1.1 Polímeros sintéticos**

En la industria química, la mayor parte de los materiales son transformados en polímeros. El éxito de estos materiales, a lo largo de mucho tiempo se ha atribuido a su gran versatilidad y a sus características de procesamiento [28], además de que presentan muchas ventajas frente a otros materiales, ya que tienen una alta resistencia a la tensión, a la elongación, a la ruptura y se producen relativamente de manera fácil y con propiedades finales deseadas, convirtiéndose en una de las principales materias primas, reemplazando a otros materiales como vidrio, papel, acero y aluminio en muchas de sus aplicaciones [29].

La mayor parte de los polímeros sintéticos, son compuestos orgánicos. Entre los materiales plásticos que más se usan son el nylon, polietileno, tereftalato de polietileno, poli cloruro de vinilo, etc. [30]. Y entre los materiales más utilizados como materiales de empaque, tenemos a las poliolefinas como el polietileno de alta densidad (HDPE), el polietileno de baja densidad (LDPE) y el polipropileno (PP), los cuales constituyen una clase de polímeros sintéticos relativamente inertes y generalmente considerados no biodegradables [31, 32].

Los productos desarrollados a partir de estos polímeros han jugado un papel muy útil en nuestra sociedad, además de que continúan satisfaciendo necesidades en todo el mundo. Los polímeros sintéticos son ampliamente utilizados en las

diferentes industrias, en el hogar, agricultura, marina, arquitectura, etc. Sin embargo, los problemas ambientales relacionados con la deposición de los residuos sólidos asociados a estos polímeros, han propiciado la búsqueda de nuevas alternativas [29, 33].

### **2.1.1.1 Polietileno**

Uno de los polímeros sintéticos más empleados, es el polietileno o polieteno (PE), es químicamente inerte y es prácticamente el polímero más simple. Se obtiene de la polimerización por adición del etileno o eteno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), y se representa con la siguiente unidad repetitiva  $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ , sin obtener productos secundarios. De acuerdo a su composición química de cadena, el polietileno, se clasifica en *homopolímero*, ya que las macromoléculas están formadas por la repetición de unidades monoméricas idénticas [31].

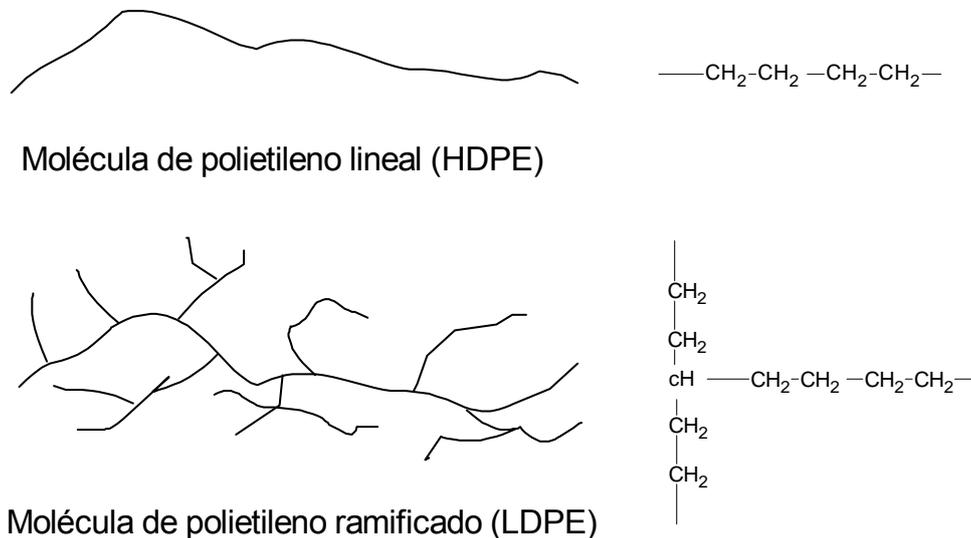
Este material plástico tiene la característica de ser moldeable, clasificado como *termoplástico*, debido a que es un material rígido a temperatura ambiente, pero se vuelven blandos al aumentar la temperatura, mantiene la forma que se le da al momento del moldeo; sin embargo, una vez que se han moldeado, puede volverse a fundir y mantener sus características plásticas y deformables en altas temperaturas, es decir, son reciclables. Son capaces de adaptarse a una forma y pueden ser fundidos varias veces, aunque es cierto que en cada proceso de fundido, se pierden parte de las propiedades termoplásticas [34].

La producción anual de este polímero es de aproximadamente 60 millones de toneladas métricas. Su uso principal, es el de embalajes (bolsas de plástico, láminas y películas de plástico, geomembranas, contenedores incluyendo botellas, etc.) [35].

Se conocen diferentes tipos de polietileno, los cuales generalmente son una mezcla de compuestos orgánicos similares que difieren en el grado de polimerización (valor de  $n$ ). Una molécula del polietileno es una cadena larga de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono [31].

El polietileno se clasifica en varias categorías, basadas sobre todo en su densidad y ramificación, sus propiedades mecánicas dependen en gran medida de variables, tales como la extensión de la cadena y el tipo de ramificación, la

estructura cristalina y el peso molecular. Con respecto a los volúmenes vendidos, los polietilenos más importantes son: polietileno de alta densidad (HDPE); polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y polietileno de baja densidad (LDPE) [31, 36].



**Figura 1.** Moléculas de polietileno lineal o de alta densidad (HDPE) y polietileno ramificado o de baja densidad (LDPE) [27].

El HDPE, con su estructura lineal, favorece la configuración en paralelo de las cadenas y por lo tanto, presenta un alto grado de cristalinidad (75-90 %). El LDPE o polietileno ramificado se caracteriza, debido a que, en lugar de tener hidrógenos unidos a los carbonos, tiene asociadas largas cadenas de polietileno, la ramificación de cadena perturba la regularidad de la disposición de los átomos, por lo que produce un bajo grado de cristalinidad (55-70 %). El HDPE es mucho más fuerte que el LDPE, pero el LDPE es más barato y más fácil de fabricar [37].

Como ya se había mencionado, el LDPE tiene un alto grado de ramificaciones en la cadena polimérica, lo que significa que las cadenas no se empaquetan muy bien en una estructura cristalina, por lo tanto, las fuerzas intermoleculares de atracción son menos fuertes. Esto se traduce en una menor resistencia a la tracción y en el aumento de ductilidad. El LDPE se crea por polimerización por radicales libres. El alto grado de ramificación con cadenas largas, da al LDPE, propiedades de flujo en fundido únicas y deseables. El LDPE se utiliza tanto para

aplicaciones de envases rígidos y de películas de plástico, tales como bolsas de plástico y películas para envolturas [37, 38].

### **2.1.2 Polímeros naturales**

Los polímeros naturales, son todos aquellos que provienen de los seres vivos y por lo tanto, dentro de la naturaleza, se pueden encontrar una gran diversidad de ellos. Las proteínas, los polisacáridos, los ácidos nucleicos, son polímeros que cumplen funciones vitales en el organismo. Los polímeros naturales, son de gran importancia comercial como la seda, el caucho, el algodón, la celulosa, la quitina, el almidón (sección 2.2) etc., [39].

Estos polímeros, han sido ampliamente utilizados a lo largo de los años, sin embargo, se están explorando fuentes diversas de obtención, así como también, sus diversas aplicaciones, puesto que resultan una excelente opción en el desarrollo e innovación de productos biodegradables, ya que su característica principal de biodegradación total, resulta una gran ventaja, frente a los polímeros sintéticos [40]. Hoy en día se están aprovechando nuevas fuentes, alternativas para producir materiales que causen el mínimo impacto ambiental [39].

Por otro lado, cuando un monómero natural sufre una modificación, el resultado es la obtención de un polímero semisintético, entre los cuales, podemos ejemplificar a la nitrocelulosa, el caucho vulcanizado, etc. [41].

### **2.1.3 Polímeros biodegradables**

Los polímeros biodegradables constituyen un campo extenso para la investigación. Algunas normas y patrones internacionales tales como: European Committee of Normalization (ENC), International Standard Organization (ISO) y la American Society of Testing and Materials (ASTM), han definido un polímero biodegradable como:

- ISO 478, (1988) e -ISO 2528, (1995): Material orgánico con degradación molecular, generalmente en atmosfera acuosa, resultado de una acción compleja de organismos.

- ASTM D20.96: Materiales que sufren rupturas en los enlaces moleculares del polímero por acción química, biológica y/o física en el medio ambiente, que conducen a la fragmentación y desintegración.

El proceso de biodegradación, ocurre cuando las bacterias, hongos, enzimas, u algún otro microorganismo, consumen una sustancia sin generar residuos tóxicos. Este proceso puede ser relativamente rápido en condiciones adecuadas de humedad, temperatura y presión [42]. La biodegradación ocurre en dos niveles, como biodegradación primaria, en donde se da una modificación en la estructura de las moléculas poliméricas, y como biodegradación secundaria, cuando las moléculas poliméricas se transforman hasta CO<sub>2</sub> en condiciones aerobias, o en CH<sub>4</sub> en condiciones anaerobias, así como en elementos minerales. Si la biodegradación no es completa, se generan productos oligoméricos resistentes a la degradación [43]. Para que un material se considere biodegradable es necesario que su degradación se realice al 90 % en no menos de 6 meses.

Los polímeros biodegradables se clasifican en cuatro categorías principales: a) polímeros naturales, como almidón, celulosa, proteínas y fibras naturales, b) polímeros naturales modificados, como el acetato de celulosa, o los polialcanoatos obtenidos como metabolitos de diversos organismos, c) materiales compuestos, los cuales combinan partículas biodegradables con polímeros sintéticos, y d) polímeros sintéticos, como ácido poliláctico, algunos poliésteres [24].

Avérous, plantea las siguientes categorías para clasificarlos de acuerdo con su origen: a) agropolímeros a base de almidón o celulosa, b) polímeros obtenidos por la producción microbiana, c) síntesis química de polímeros a base de monómeros derivados de fuentes agrícolas, y d) síntesis química de polímeros obtenida de monómeros convencionales [44].

En el caso de los agropolímeros, estos son empleados ampliamente debido a su disponibilidad y bajo precio, observándose que los derivados del almidón son los más utilizados, representando un 75-80% del total, siendo empleado en un 75% para envases y embalajes. El 50% de los polímeros derivados del almidón, están formulados empleando mezclas de almidón con otros polímeros sintetizados por la industria petroquímica, aunque para el año 2020, se espera poder conseguir materiales poliméricos formulados únicamente con almidón, con propiedades similares a las que presentan los materiales formulados con polímeros sintéticos, gracias al desarrollo de procesos químicos o biológicos, de modificación de los almidones más eficientes [45].

## 2.2 ALMIDÓN

El almidón es un carbohidrato, que se encuentra almacenado en las plantas, como reserva de energía: Se encuentra en forma de gránulos en cereales (maíz, trigo, arroz y otros cereales), tubérculos, raíces (papa, papa dulce y tapioca), en frutas y vegetales [46].

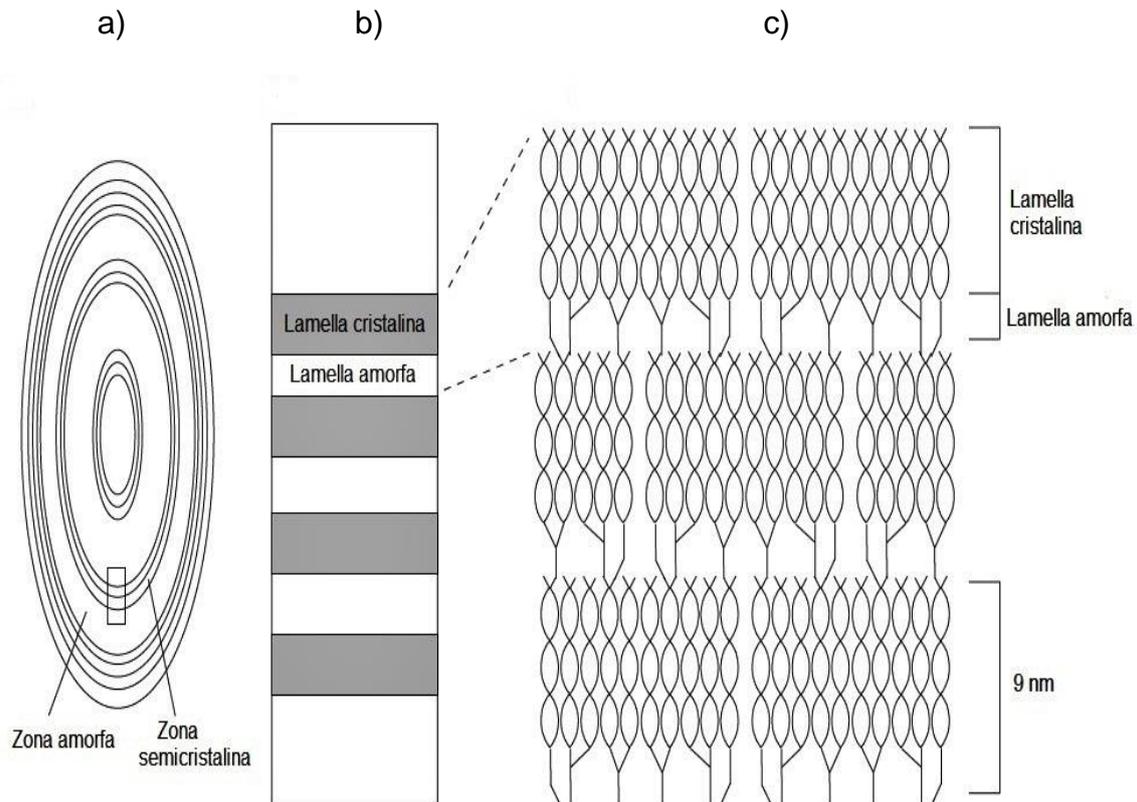
Su morfología está determinada por la fuente botánica de obtención, los gránulos de almidón presentan una gran variación en el tamaño que oscila entre 0.5 a 175  $\mu\text{m}$ , así como su forma, tal como: esferas, elipsoides, polígonos, laminas y formas tubulares irregulares [47]. Y la presencia o aparición de ciertas características como el “*hilum* o *cruz de Malta*” (punto de nucleación a partir del cual se forman los gránulos de almidón), las *lamellaes* o lamelas (anillos internos entre las capas cristalinas y amorfas del gránulo de almidón), la visibilidad de estrías, el grado de agregación, etc. (Figura 2). Los gránulos de almidón son relativamente densos, insolubles, y solo son hidratados a través de la acción combinada del calentamiento en medio acuoso [48].

### 2.2.1 Estructura química del almidón

La conformación estructural del almidón  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n$  se basa esencialmente de monómeros de D-glucosa (98 –99%) y consiste en la mezcla de dos polímeros: amilosa y amilopectina [49, 50].

La amilosa es producto de la condensación de D-glucopiranosas unidas mediante enlaces  $\alpha$ -(1-4) (Figura 3a). Las moléculas lineales de amilosa presentan un peso molecular de 0.2-2 millones de Daltons [51]. Esta molécula tiene la facilidad de adquirir una conformación tridimensional helicoidal, en el interior de esta estructura tiene átomos de hidrógeno, que le confieren propiedades hidrofóbicas, por lo que al combinarse con cierto tipos de lípidos, pueden modificar la viscosidad, formación de pasta y limitar la retrogradación [52], mientras que los grupos hidroxilo están situados en el exterior de la hélice.

La ubicación exacta de la amilosa en el gránulo es un tema de mucho debate, pero se cree que se encuentra predominantemente en las regiones amorfas [53, 54] (Figura 3a).

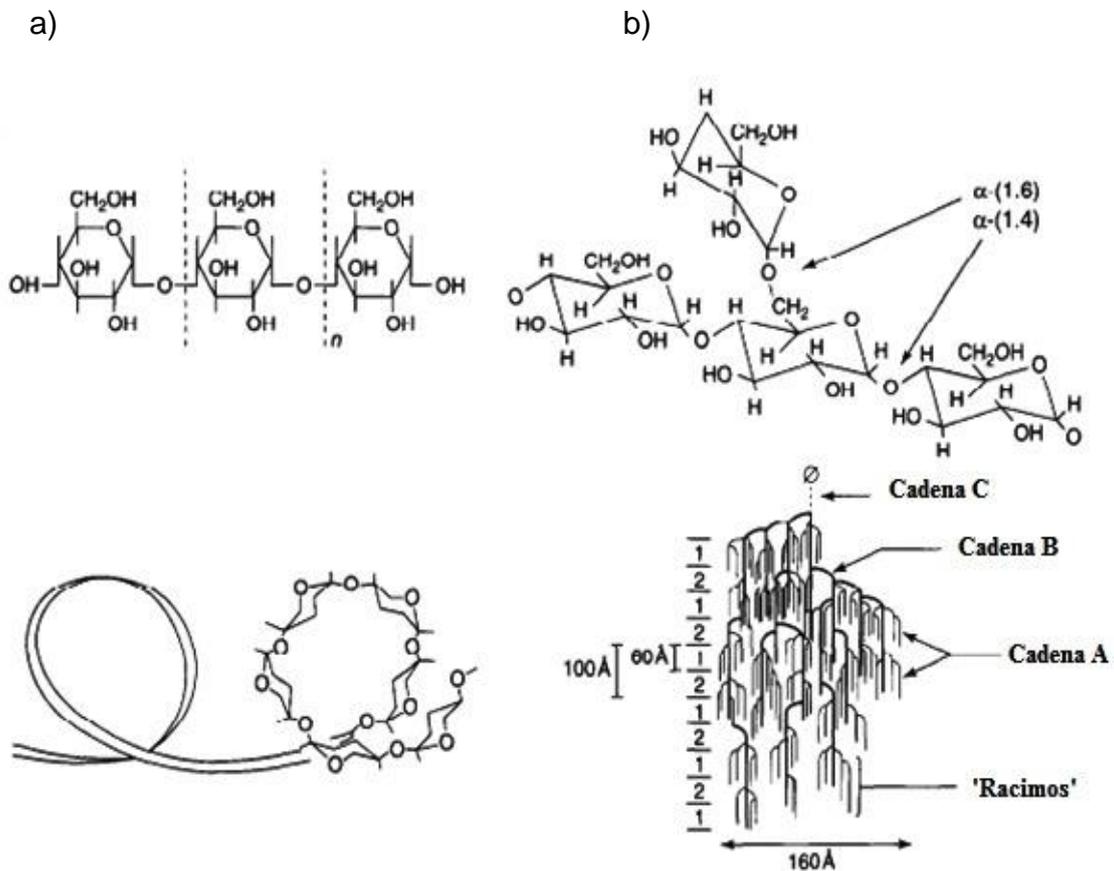


**Figura 2.** Vista esquemática de la estructura del gránulo de almidón.

a) Zonas amorfas y semi-cristalinas. Los pares de estas zonas constituyen un anillo de crecimiento. Las zonas amorfas se cree que contienen amilopectina en un estado menos ordenado, junto con amilosa; **b)** Vista en segmentos de la zona semi-cristalina, que muestra la disposición alternada de lamelas cristalinas y amorfas; **c)** cada lamela cristalina consiste en racimos de cadenas con enlaces  $\alpha$ -1,4, paralelas entre si y empaquetadas en una conformación helicoidal. Los puntos de ramificación en los enlaces  $\alpha$ -1,6 en la base de estas hélices forman las lamelas amorfas [55, 56].

La amilopectina es una molécula ramificada unida a través de enlaces  $\alpha$ -(1-4) en forma lineal y  $\alpha$ -(1-6) en los puntos de ramificación, localizadas cada 15-25 unidades lineales de glucosa (Figura 3b). Las regiones lineales representan un 95–96 %, y las ramificadas representan del 4–5 % de los enlaces glucosídicos. Las moléculas ramificadas de amilopectina tienen altos pesos moleculares, ya que algunas fracciones oscilan entre 100-400 millones de Daltons [51]. Las ramificaciones por si mismas no son cadenas largas, la presencia de estos puntos de ramificación permite que las cadenas lineales cortas se empaquen eficientemente como dobles hélices paralelas, esta configuración única contribuye a la naturaleza cristalina de la molécula de amilopectina, así como su arreglo ordenado dentro del gránulo de almidón. La proporción en la que se

presentan estas dos moléculas está en función de su fuente botánica [52]. Las propiedades del almidón dependen de la relación de amilosa – amilopectina y sus características estructurales. La estructura propuesta de estas cadenas se muestra en la Figura 3.



**Figura 3.** a) Estructura de amilosa y representación esquemática de una sola hélice de amilosa; b) Estructura de amilopectina y representación esquemática de regiones cristalinas en racimos [51, 57].

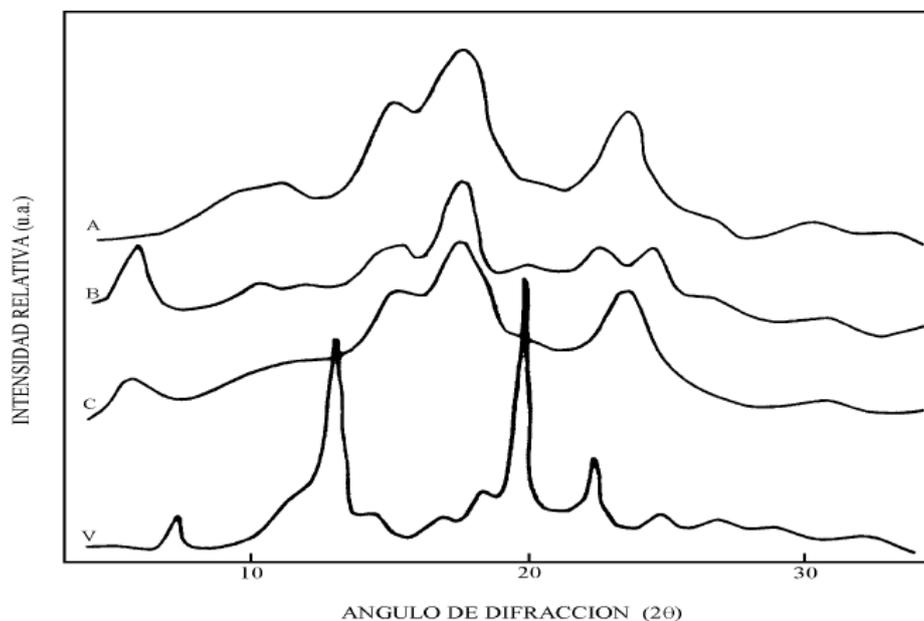
El almidón es sintetizado como un gránulo semicristalino, con varios tipos de polimorfismo y grados de cristalinidad. Algunos modelos estructurales del almidón han sido establecidos por recristalización de la amilosa.

Los tres tipos de polimorfismo o formas cristalinas de origen natural de los almidones son denominadas como: Tipo A, Tipo B y Tipo C, que se encuentran, en los cereales, los tubérculos y los almidones de ciertas raíces y semillas, respectivamente. El patrón tipo C es una mezcla de los tipos A y B [58] (Figura 4). La estructura de tipo A, común en los cereales, se caracteriza por hélices

empaquetadas en una estructura monoclinica, con ocho moléculas de agua por celda. La estructura de tipo B que se encuentra en los tubérculos, siendo esta menos compacta, forma una celda unitaria hexagonal, más abierta, que permite la entrada de 36 moléculas de agua, que incluyen una columna de agua en el centro de la celda [51].

Existe otro patrón adicional, conocido como V-amilosa, el cual corresponde a los complejos de amilosa helicoidal, término genérico para las formas de una sola hélice, obtenido por la co-cristalización de la amilosa con compuestos tales como yodo, dimetil sulfóxido, alcoholes o ácidos grasos (Figura 4).

En los complejos de lípido-amilosa, se supone que la parte alifática del lípido se incluye dentro de la hélice de amilosa, mientras que el grupo polar se encuentra fuera, ya que es demasiado grande como para ser incluido [51]. Cabe señalar que este tipo de estructuras son procesos reversibles a diferencia de la gelatinización. La presencia de dichos complejos V-amilosa en los almidones son generados principalmente después de su gelatinización y es raro detectarlos en almidones nativos [59].



**Figura 4.** Difractograma de almidones de diferentes fuentes (A) cereales, (B) tubérculos, (C) una mezcla intermedia del patrón tipo A y B, (V) patrón característico de amilosa helicoidal [60].

Por otro lado se ha encontrado que los almidones generan un variado número de patrones de difracción después de una modificación física o química [58]. Los almidones con alto contenido de amilosa, tiene un débil patrón de difracción tipo B, comparado con el patrón tipo A, de los almidones normales y cerosos [61]; los almidones con alto contenido de amilosa gelatinizan a altas temperaturas y pueden ser usados para formar geles y películas, en cambio los almidones cerosos y normales son similares con respecto a su morfología, patrón de difracción de rayos X y temperatura de gelatinización.

La estructura cristalina del gránulo de almidón ha sido atribuida directamente a la amilopectina [62]. El análisis de rayos X a ángulos bajos muestra que el gránulo del almidón está formado por regiones amorfas y cristalinas [63]. La parte amorfa del gránulo del almidón está formada esencialmente por la amilosa, mientras que la región cristalina está formada por cúmulos paralelos de cadenas cortas (50-60Å), presentes en la amilopectina, la cual así mismo, presenta regiones amorfas y regiones altamente cristalinas. Las regiones amorfas están asociadas a los puntos de ramificación de la amilopectina, mientras que la región cristalina se debe a los planos formados por los cúmulos y las cadenas lineales en la molécula de amilopectina.

### **2.2.2 Cambios estructurales del almidón por tratamientos hidrotérmicos**

Los tratamientos hidrotérmicos son aquellos que se aplican al almidón bajo ciertas condiciones, controlando el contenido de agua y la temperatura, con la finalidad de obtener ciertas propiedades deseadas en la solución.

Como resultado del tratamiento hidrotérmico, Atwel y col. [64] propusieron las siguientes definiciones de los fenómenos ocurridos con el almidón: gelatinización, gelación (pasting) y retrogradación.

#### **2.2.2.1 Gelatinización**

La gelatinización del almidón es el colapso (ruptura) de orden molecular, manifestado por cambios irreversibles en la estructura granular de almidón, lo cual se ve reflejado en propiedades tales como la fusión de las zonas cristalinas y pérdida de birrefringencia de los gránulos de almidón.

La birrefringencia es el fenómeno que ocurre cuando la luz polarizada atraviesa una estructura altamente ordenada, tal como un cristal. Para el caso de los almidones, aparece cuando todos los gránulos nativos exhiben una cruz de malta (*maltese cross*). Este patrón de difracción en forma de cruz es creado por la rotación de la luz polarizada por una región cristalina de los gránulos de almidón.

Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, pero se hinchan al absorber agua a través de enlaces de hidrogeno con sus grupos hidroxilo libres, pero sin perder su orden y cristalinidad, siendo esto realizado a baja temperatura. Inicialmente el hinchamiento es reversible y las propiedades ópticas del gránulo no se pierden (birrefringencia); sin embargo, cuando se alcanza cierta temperatura, el hinchamiento es irreversible y la estructura del gránulo se altera significativamente [65], provocando un incremento de la energía cinética de las moléculas de almidón, el rompimiento de los enlaces de hidrógeno entre las unidades de glucosa, permitiendo la penetración del agua, así como la separación progresiva de más y mayores segmentos de las cadenas de almidón, aumentando el azar en la estructura general y disminuyendo el número y tamaño de las regiones cristalinas o bien destruyéndolas. La evidencia de la pérdida del orden, incluye: el hinchamiento irreversible del gránulo, la pérdida de birrefringencia y la pérdida de cristalinidad [66]. Este proceso es conocido como gelatinización y la temperatura a la cual ocurre este fenómeno, se le conoce como la temperatura de gelatinización, la cual en realidad es un intervalo de temperaturas.

A medida que el gránulo de almidón alcanza esta temperatura, debido al incremento del calor suministrado, pierde su birrefringencia; la amilosa difunde hacia el exterior y la amilopectina queda dentro del gránulo, hasta que finalmente pierde su estructura. La amilosa fuera del gránulo, forma una malla tridimensional y produce un gel. En general, la solubilización de las moléculas de almidón, el hinchamiento, la hidratación y la pérdida de la estructura granular son colectivamente definidos por el término gelatinización [60, 67]. El hinchamiento de los gránulos de almidón, que se presenta durante la gelatinización, ocasiona un incremento en la viscosidad del medio.

De acuerdo a Biliaderis, son tres los procesos que constituyen el fenómeno de la gelatinización. Estos son eventos fuera del equilibrio que a su vez resultan en

el fenómeno meta-estable de gelatinización y son: a) difusión del agua dentro de los gránulos de almidón, b) fusión de la estructura del gránulo de almidón, caracterizado por una transición hélice-enrollamiento al azar que es facilitada por la hidratación y por último, el c) hinchamiento del gránulo como resultado de la desintegración de las zonas cristalinas [68].

Cuando la cantidad de agua es limitada, no ocurre una gelatinización completa en el intervalo usual de temperatura; sin embargo, conforme la temperatura se incrementa, eventualmente las regiones cristalinas se funden [69, 70].

Si se observa el almidón en función de la temperatura, se distinguen las siguientes etapas: a) temperatura de inicio (primera observación de la pérdida de birrefringencia), b) temperatura media, y c) temperatura final de la pérdida de birrefringencia (TFPB, es la temperatura a la cual el último gránulo en el campo de observación pierde su birrefringencia), lo cual está relacionado directamente con el intervalo de temperatura en el cual se lleva a cabo el fenómeno de gelatinización.

Los geles obtenidos, una vez que el almidón ha sufrido la gelatinización, presentan diversas propiedades como solubilidad, capacidad de absorción de agua, viscosidad, entre otras, las cuales dependen del contenido de amilosa/amilopectina presente en el almidón nativo [71].

### **2.2.2.2 Gelación**

La gelación se define como el estado inmediato que sucede después de la gelatinización o formación de pastas de almidón, donde las moléculas de amilosa y amilopectina pueden considerarse como disueltas. Solo durante el enfriamiento, la dispersión del almidón gelatinizado adquiere, dependiendo de la concentración, una consistencia de pasta suave o gel [72].

Los geles de almidón se encuentran en estado meta-estable, es decir, fuera del estado de equilibrio y por lo tanto sufren una transformación en su estructura, conforme pasa el tiempo, esta transformación se manifiesta por la recrystalización durante el almacenamiento. La gelación de la amilosa se lleva a cabo mucho más rápido que la de la amilopectina. La gelación de la amilosa implica una fuerte tendencia de reasociarse a través de la formación de enlaces de hidrogeno con moléculas adyacentes, formando redes por la asociación entre las cadenas de

las mismas. La amilosa usualmente gelifica fuera del gránulo y la amilopectina generalmente permanece en el granulo hinchado, donde lentamente recristaliza, eventualmente presenta un incremento gradual en la rigidez del gel, debido a que la amilosa y la amilopectina liberadas durante la gelatinización del almidón se reasocian e incrementan la rigidez entre y dentro de los gránulos, hinchándose y formando una especie de red; además de que existe una separación de fases entre el polímero y el solvente, fenómeno que se denomina *sinéresis* [68].

En diversos almidones, la textura y la viscosidad de la pasta resultante cambian cuando es enfriada. La pasta o el gel se forman en función del contenido de amilosa; en general, la amilopectina es la responsable de la absorción de agua y por lo tanto del hinchamiento del granulo del almidón, mientras que la amilosa actúa solamente como un diluyente, provocando que se produzca la retrogradación, una vez que es liberada al medio acuoso y que este sea enfriado [73].

### **2.2.2.3 Retrogradación**

El enfriamiento de una pasta de almidón caliente da lugar por lo general a un gel viscoelástico, firme y rígido. El desarrollo de las zonas de un gel puede ser considerado como la fase inicial de la cristalización por parte de las moléculas del almidón.

Al enfriar y dejar en reposo las pastas de almidón, se hacen progresivamente menos solubles. En soluciones diluidas, las moléculas de almidón tienden a precipitar y este material insoluble es más fácil de redissolver por calentamiento, la retrogradación es el proceso colectivo de pérdida de solubilidad del almidón disuelto [74].

### **2.2.3 Almidón de maíz céreo o ceroso (waxy)**

El almidón de maíz y el de otros cereales se pueden clasificar en base a su composición química, es decir en base a la relación amilosa/amilopectina presente en los almidones [3, 16].

En la mayoría de los almidones, el contenido de amilosa oscila entre 20 y 30% en peso [75]. Sin embargo existen otros almidones como:

- Amiláceo o rico en amilosa, el cual presenta un contenido de amilosa que oscila entre 50 y 70%.
- Céreo o ceroso, que contiene de 0 al 2% de amilosa [76, 77], lo que le confiere la propiedad de tener un bajo grado de viscosidad y se facilita modificar su textura por métodos químicos [3].

El almidón de maíz ceroso o waxy se obtiene de un tipo especial de maíz, derivado de una mutación (wx= waxy) introducida en 1908 desde China a EE. UU., aunque después se encontró en muchas líneas dentadas americanas. Su nombre se deriva, por la apariencia cerosa del endospermo en un corte longitudinal del grano. El almidón de maíz normal, presenta gránulos de almidón con un tamaño que oscilan entre 5 y 30  $\mu\text{m}$ , de forma poligonal redonda, en el maíz ceroso puede presentarse un tamaño menor y de forma más compacta, al compararle con el almidón de maíz dentado, debido a que presenta una estructura ramificada en mayor proporción (Tabla 1).

El almidón de maíz normal se tiñe de azul con una solución al 2% de yoduro de potasio, en cambio el almidón ceroso (waxy), debido a su porcentaje alto de amilopectina tiñe de color rojizo oscuro, de esta forma es muy fácil distinguir el gen “xy” en los programas de mejoramiento.

**Tabla 1.** Contenido aproximado de amilosa y amilopectina de algunas fuentes naturales de almidón [46].

<b>Tipo de almidón</b>	<b>Contenido de amilosa (%)</b>	<b>Contenido de amilopectina (%)</b>
Maíz dentado	25	75
Maíz ceroso (waxy)	< 1	> 99
Yuca	17	83
Papa	20	80
Maíz alto en amilosa (amilomaíz)	55-70 (o mayor)	45-30 (o menor)
Trigo	25	75
Arroz	19	81

#### 2.2.4 Usos del almidón

El almidón ha sido considerado como uno de los materiales más prometedores, debido a su fácil disponibilidad, biodegradabilidad y bajo costo [78, 79], además de que constituye una excelente materia prima para modificar textura, apariencia y consistencia dentro de diferentes industrias como, alimentaria, farmacéutica, textil, extractiva, automotriz, plásticos, entre otras, representando en muchos casos parte importante de participación en la economía de los países [80, 81].

Dentro del ambiente ecológico, el almidón juega un papel importante en la fabricación de plásticos biodegradables [79, 82]. Sin embargo, este polímero presenta ciertas limitaciones dentro de las diferentes aplicaciones en la industria, debido a la susceptibilidad a altas temperaturas, ácidos y pH extremos, por lo que es necesaria la modificación de sus propiedades fisicoquímicas y funcionales [83]. Por ejemplo, frente al plástico, el almidón normal presenta ciertas desventajas como poca fuerza, absorción de agua, lo que dificulta su

procesamiento, estabilidad térmica y otras propiedades funcionales y visuales (alta opacidad) [80, 84].

En principio, algunas de las propiedades del almidón pueden ser significativamente mejoradas cuando se mezclan con polímeros sintéticos [85, 86]. Sin embargo, para que sus propiedades sean compatibles con las de los polímeros sintéticos, diversas investigaciones han sido enfocadas primeramente a la conversión del almidón en un material termoplástico por el proceso de extrusión [87, 88], con la finalidad de que pueda utilizarse como aditivo biodegradable, material de sustitución en plásticos, o bien de relleno, para producir plásticos reforzados [89, 90]. Por otro lado, el almidón por si solo puede utilizarse para formar películas comestibles y biodegradables a partir de diferentes fuentes de almidón, como el almidón rico en amilosa, almidones modificados, etc. [91, 92].

Entre los polímeros sintéticos que se han mezclado con el almidón encontramos el poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), poli (ácido láctico) (PLA), alcohol polivinílico (PVOH), los cuales presentan un buen potencial para aplicaciones de plástico y envases. Sin embargo y a pesar de que ya se han realizado trabajos sobre síntesis de polímeros sintéticos en conjunto con el almidón se han tenido poco impacto a nivel comercial, ya que pueden influir sobre las propiedades del polímero sintético [93], obteniendo poca compatibilidad, además de otras limitantes, Weber [94] menciona que una vez que sean superadas, esté tipo de materiales tendrá una fuerte penetración en diferentes sectores.

### **2.2.5 Almidones modificados**

Los almidones se someten a uno o más tratamientos y/o procesos, sean físicos, químicos o enzimáticos, lo que origina una desorganización molecular, degradación de polímeros y reareglo molecular [95], con la finalidad de impartir propiedades finales deseables como solubilidad, viscosidad, textura, adhesión, dispersión y tolerancia al calor [96]. Estas modificaciones se llevan a cabo a partir de almidones nativos, ya que se requieren almidones que resistan condiciones finales de procesamiento, distribución y almacenamiento. Dentro de las modificaciones químicas, se incluyen procesos como conversión (hidrólisis

ácida), entrecruzamiento, estabilización o sustitución, adición de grupos lipofílicos [73].

La modificación química permite la introducción de sustituyentes químicos, debido a que los dos grupos funcionales (-OH y C-O-C) presentes en las moléculas de almidón, lo hacen susceptible a reacciones de sustitución y cambios estructurales de las cadenas. La reacción con los grupos -OH principalmente, permite la modificación de las propiedades funcionales del almidón [16], dentro de la funcionalidad que presenta este tipo de almidones, se encuentra el aumento de la viscosidad, reducción de la retención de agua, aumento de la resistencia al esfuerzo mecánico [78], disminución de la retrogradación, tendencia de gelificación de la amilosa e impartición de propiedades hidrofóbicas [17], con las diferentes propiedades impartidas al almidón nativo, se amplían sus aplicaciones específicamente, las relacionadas con los diversos usos industriales [97].

La modificación física incluye tratamientos, térmicos a los que son sometidos los gránulos de almidón, con la finalidad de maximizar la funcionalidad, debido al cocimiento bajo condiciones controladas de temperatura, presión, cizallamiento mecánico y condiciones de la materia prima [98].

#### **2.2.5.1 Almidones hidrolizados**

Dentro de los métodos más comunes de conversión en la industria del almidón, encontramos a la hidrólisis ácida [99]. La hidrólisis ácida es una modificación química en donde ácidos como HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, causan la escisión de los enlaces glucosídicos, alterando de este modo la estructura química y propiedades del almidón [100, 101].

Las regiones amorfas del gránulo de almidón, son más susceptibles a la hidrólisis ácida, que las regiones cristalinas del mismo, aunque estas últimas también se llegan a hidrolizar [102, 103].

El grado de modificación depende de ciertos parámetros como: temperatura, tiempo, tipo de ácido, y concentración utilizada [104]. Existen también diversas características del almidón, incluyendo tamaño de gránulo, disposición de los componentes del almidón en las regiones amorfas y cristalinas, la composición

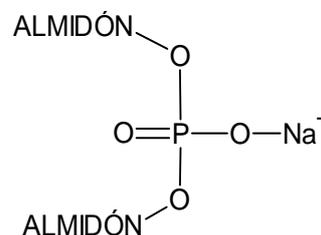
química (presencia de fósforo, proteínas unidas al gránulo, lípidos) que influyen en la modificación [105].

Angellier y colaboradores [106], reportaron la hidrólisis del almidón nativo de maíz ceroso, para su uso como almidón termoplástico, debido a que los nanocristales obtenidos del almidón ceroso procesado, presentan una fuerte interacción con la matiz polar, así como su afinidad en la matiz por su naturaleza similar.

### 2.2.5.2 Almidones fosfatados

Los almidones fosfatados están diseñados para superar las deficiencias mostradas por los almidones nativos y pueden llevarse a cabo a través de la esterificación de los grupos hidroxilos con agentes fosfatantes, tales como el tripolifosfato de sodio, el meta fosfato de sodio y el oxiclورو de fósforo [78, 106], ejemplo de un almidón fosfatado con tripolifosfato de sodio se muestra en la Figura 5.

El tripolifosfato de sodio (STTP), es un anhídrido parcial del ácido ortofosfórico y es utilizado para formar ortofosfatos de almidón monoéster, con un grado de sustitución (GS) de 0.02. Puede usarse a temperaturas moderadas 100-120 °C en la fosfatación del almidón. El almidón fosfatado por esterificación ha sido preparado para alcanzar niveles de fosfatación mayores del 2%, por la vía de los métodos convencionales. Sin embargo, la fosfatación mediante el método de extrusión termoplástica, normalmente produce almidones fosfatados a un nivel mucho menor de fósforo que van del 0.1 al 0.4%.



**Figura 5.** Representación de la fosfatación del almidón con tripolifosfato de sodio.

Los fosfatos de almidón se pueden dividir en dos categorías: monoésteres de fosfato de almidón, en los cuales el grupo hidroxilo del almidón se esterifica con

solamente uno de los tres grupos ácidos del ácido fosfórico, y multiésteres de fosfato de almidón, en los cuales uno o más de uno de los grupos ácidos del ácido fosfórico se esterifica. Este último es generalmente una mezcla de mono, di y triésteres del ácido fosfórico. Los almidones fosfatados monoésteres son derivados aniónicos, que producen dispersiones con altas viscosidades, claras y más estables con relación a los almidones no modificados. En general, los monoésteres son introducidos a un nivel mucho mayor de sustitución en almidón, más que los diésteres, ya que cuentan con menos enlaces cruzados que pueden alterar la pasta y el gel de los almidones. El almidón fosfatado resulta en una goma clara, con solubilidad aumentada, capacidad de hinchamiento y estabilidad a ciclos de congelamiento-descongelamiento [107, 108]. Durante la fosforilación, el pH juega un papel importante en la determinación de la relación de enlaces monoéster a enlaces diéster. La resistencia del almidón nativo al ser modificado está en función del tamaño del gránulo, ya que conforme se incrementa el tamaño, se observa una ligera disminución de la viscosidad y de la temperatura de formación de pasta y altos coeficientes de consistencia [109]. El incremento en la funcionalidad y retención de agua se presenta en almidones de diferentes fuentes que han sido fosfatados, características como la reducción de la retrogradación en mayor proporción que en su forma nativa, debido principalmente a la repulsión de la carga del grupo fosfato que retarda la reasociación del almidón [20]. La fosfatación por el proceso de extrusión produce almidones con diferentes propiedades funcionales, aportando mayor resistencia a cambios en condiciones extremas de procesamiento [110]. Yung-Ho y colaboradores [111], reportaron la comparación de dos almidones fosfatados (yuca y maíz), obtenidos por el proceso tradicional y por el proceso de extrusión, en las que se concluyó que los almidones fosfatados por extrusión presentaron una menor temperatura de gelatinización, bajas entalpías, baja viscosidad en pasta y comportamientos similares a tratamientos térmicos, de pH y grados de sustitución con relación a los almidones fosfatos usando el método convencional, debido principalmente al efecto térmico y mecánico que se da en el proceso de extrusión, por lo que con altas condiciones de proceso se pueden obtener efectos adversos en función a los que se presentan normalmente en almidones fosfatados [111].

### **2.2.5.3 Almidones termoplásticos**

Los almidones termoplásticos son obtenidos a partir del almidón nativo por disrupción y plastificación con ayuda de agentes plastificantes (glicerol, agua u otros polioles) [112, 113], mediante el proceso de extrusión [114, 115].

El almidón es un material prometedor para el desarrollo de películas biodegradables, debido a su capacidad para formar una matriz continua, así como su baja permeabilidad al oxígeno [116, 117], además de su bajo costo. Sin embargo, presenta ciertos inconvenientes, principalmente cuando se comparan con polímeros plásticos, dado su carácter hidrófilo y pobres propiedades mecánicas. Aveorous y colaboradores [118], mencionan que el almidón termoplástico puede ser procesado en equipos en donde se procesan los plásticos (inyección, moldeo, extrusión-laminado y extrusión-soplado, entre otros), sin la adición de aditivos, sin embargo, ellos comprobaron las desventajas que presentan tales como: sensibilidad al agua, cristalización en almacenamiento y baja resistencia al esfuerzo. Dichas características pueden mejorarse cuando el almidón es procesado mediante extrusión y con la adición de aditivos [119], con la finalidad de disminuir las fuerzas intermoleculares [120-123].

Durante el proceso de termoplastificación por extrusión, la estructura granular semicristalina del almidón adquiere un comportamiento similar al de un termoplástico fundido, a través de la energía mecánica y térmica inducida [115], las temperaturas empleadas oscilan entre 140 y 160 °C [114]. Adicionalmente, las mezcladoras por lote también se pueden utilizar para la obtención del almidón termoplástico operando en condiciones similares a las del proceso de extrusión. Durante el proceso ocurre la ruptura de los gránulos de almidón al mezclarse con uno o varios plastificantes, obteniendo el almidón termoplástico (TPS). La presencia de plastificantes, no sólo agua, es necesario con el fin de obtener un material gomoso, sin fragilidad y en equilibrio con la humedad relativa del ambiente [124].

Durante el proceso de extrusión, el tamaño y la forma física de los gránulos influye considerablemente en el proceso, ya que los gránulos pequeños de almidón cuentan con distancias más cortas para el transporte de calor y alcanzar su temperatura de punto crítico de fusión, por lo que se vuelve más blando

rápidamente en el cilindro del extrusor, con lo que respecta a la forma, los gránulos que presentan una forma poligonal requieren de una mayor energía mecánica específica a altas velocidades del tornillo, con relación a aquellos gránulos de forma lenticular y lisa [125]. Otro punto importante durante el proceso, es que la molécula de almidón posee dos importantes grupos funcionales: a) grupo –OH, que es susceptible a reacciones de sustitución y b) ligaciones C-O-C que son susceptibles al rompimiento de la cadena. La glucosa del almidón presenta grupos hidroxilo en los que se pueden presentar reacciones y modificaciones, como enlaces cruzados y puentes tipo –OH, que cambian la estructura de la cadena, aumentando la viscosidad, reduciendo la retención de agua y aumentando la resistencia al cizallamiento [42].

El procesamiento térmico de biopolímeros como el almidón, implica una serie de cambios químicos y físicos tales como: difusión de agua, expansión del gránulo, gelatinización, fusión y cristalización, esto a su vez está influenciado por la estructura del gránulo de almidón, debido a que en su mayoría, contiene tanto regiones amorfas, como cristalinas. Por lo tanto, las propiedades físicas y químicas, tales como resistencia a la tracción y propiedades de barrera a gases se verán influenciadas por ambas regiones [116] y por su densidad de energía cohesiva.

La gelatinización de los gránulos de almidón juega un papel muy importante en su conversión a almidón termoplástico [126]. Aunque la gelatinización completa del almidón en un proceso de extrusión, parece ser un mecanismo simple en el que están implicadas fuerzas de cizallamiento y altas presiones, todo el proceso es mucho más complejo [127]. Dicho proceso inicia con la absorción del agua por los gránulos, promoviendo la movilidad dentro de las regiones amorfas, reorganizándose y formándose nuevas interacciones intermoleculares. Por otro lado, la temperatura de gelatinización del almidón depende ampliamente del tipo de almidón [128, 129] y del contenido de plastificante [130].

Otro fenómeno que se produce después de la gelatinización, es la retrogradación, en donde inicialmente se encuentra en estado amorfo y pasa a un estado cristalino [131]. Debido a que durante el envejecimiento, las moléculas de almidón se reasocian en estructuras más ordenadas, formando puntos simples, hélices y estructuras cristalinas [132]. Sin embargo, durante la

formación de la película, ambas moléculas se reorganizan y las fracciones lineales de la amilosa y de la amilopectina se reasocian por enlaces de hidrógeno. Por lo tanto, la cristalinidad de las películas a base de almidón depende de varios factores, tales como el secado y de las condiciones de almacenamiento (temperatura y humedad relativa), así como del contenido de plastificante [133].

La plastificación del almidón está relacionada con la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que depende del contenido de humedad. Por debajo de  $T_g$ , el material es frágil, aunque al incrementarse el contenido de humedad, los valores de  $T_g$  disminuyen [134]. En mayores proporciones, el agua reduce la disipación de energía mecánica, así como la entrada de calor a medida que se aumenta el contenido de humedad en la muestra, por lo que las partículas de almidón y fibra, se cizallan mecánicamente, mediante el sistema de rodillos del extrusor, para cambiar su forma física, tanto en el transporte, la compresión y el formado, permitiendo que los niveles de cizalla sean menores [125]. Lo anterior se debe principalmente, debido al que el contenido de humedad ayuda a que la muestra pueda mezclarse de manera adecuada, además de poder disminuir en algunos casos el tiempo de mezclado.

Por otro lado, a niveles mayores al 10 % de humedad, existe suficiente agua para que los polímeros empiecen a moverse y deslizarse a través del uno al otro, pasando al estado fundido de los extrudidos, al cambiar de un estado vítreo a un fluido elástico viscoso, con estos contenidos de agua, la energía mecánica específica suministrada al sistema de transporte y al proceso de cizallamiento del fluido es muy grande y la masa se calienta rápidamente, mientras que conforme se incrementa el contenido de humedad en la muestra, se disminuye su viscosidad, incrementándose su fluidez al paso por el cañón, lo que se traduce en la disminución de la energía mecánica utilizada [21]. Lay y colaboradores [135], reportaron que al adicionar almidón con contenidos de humedad entre el 5 y 30% de agua y procesarlo a altas temperaturas en un equipo de extrusión, se comienza un proceso de pérdida de la estructura granular en el almidón y es obtenido un material con características comparables a las de los materiales fundidos termoplásticos.

Sin fuerzas físicas, el proceso de gelatinización depende principalmente del contenido de agua y de las condiciones de temperatura. Sin embargo, en el proceso de extrusión, la gelatinización se logra normalmente a bajos contenidos de humedad, debido a las condiciones de alta cizalla y alta presión, tales que destruyen los gránulos de almidón, lo que permite la transferencia de agua más rápido en las moléculas de almidón [136].

Tanto la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), como la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y el grado de cristalinidad, limitan el punto de reblandecimiento, el cual es el punto donde el polímero puede exhibir su naturaleza termoplástica, cuando  $T_g$  y  $T_m$  son inferiores a la temperatura de descomposición del polímero, el proceso termoplástico puede dar lugar a un material termoformado que es útil como películas o paquetes. Del mismo modo,  $T_g$  tiene relación con ambas zonas, cristalinas y amorfas, así como con el grado de recristalización, estas características están íntimamente relacionados con las propiedades físico-químicas de la película, sobre todo, con las propiedades de tracción y de transporte [127]. Por otro lado, la adición de plastificantes, tales como agua o glicerol, tiende a disminuir el valor de  $T_g$  de la película [137]. Este fenómeno también se ha observado recientemente en almidones de maíz ceroso y de arroz, extrudidos en presencia de glicerol y agua como plastificantes [138]. Sin embargo, demasiado plastificante debilita la cohesión de las cadenas de polisacáridos y el número de enlaces plastificante-plastificante, aumenta, lo que puede dar lugar a la separación de fases, mediante la formación de zonas enriquecidas de glicerol, de plastificante y de polisacáridos [127]. La proporción de almidón-plastificante en que se produce esta separación de fase, depende del tipo de almidón y de las condiciones de humedad. Dependiendo del contenido y del tipo de plastificante, el origen botánico del almidón y de las condiciones de almacenamiento, los biopolímeros se pueden obtener con diferentes propiedades mecánicas [127].

Diversos estudios reportan el uso de plastificantes como aditivos en la obtención de almidones termoplásticos, dentro de estos se encuentran: glicerol, sorbitol, urea, lactato de sodio, dimetil sulfóxido y azúcares [38, 139-144].

Por otro lado, el almidón termoplástico, puede ser reforzado con minerales o rellenos y fibras de materiales celulósicos, las fuentes utilizadas son diversas

tales como: caolín y arcilla, pero que sean afines con grupos polares de fácil asociación con almidones termoplásticos. El uso de rellenos y fibras celulósicas como agentes de refuerzo tiene la propiedad de conservar la biodegradabilidad en el material [106]. En la elaboración de películas de fuentes naturales, se involucra el uso de diversos componentes, cada cual, dependiendo de su afinidad específica. Las formulaciones están constituidas de al menos un agente formador de la película (macromolécula), un solvente (agua, etanol o agua/etanol u otro) y un agente plastificante en el proceso [144]. La adición de ingredientes a la formulación, como el caso del agua, ayuda a reducir las interacciones por plastificación de las formas secas de polímeros, transformándolos desde sólidos a fluidos plásticos [145, 146].

El uso del almidón termoplástico ha sido reportado en diferentes estudios, ya sea para la fabricación de películas plásticas [93], películas comestibles a base de almidón de yuca y de gluten de maíz [147], con almidón de inhame [148] y otros polímeros orgánicos [149-151], en materiales compuestos reforzados con quitina [152], o quitosano, el cual ha mostrado un gran potencial para ser empleado en el embalaje para la conservación de alimentos contra una amplia variedad de microorganismos, debido al hecho de que muestra actividad antimicrobiana [153-155], incorporación de lípidos, plásticos biodegradables a través de las tecnologías de extrusión [42], extrusión-termoformado [118] y extrusión inyección-moldeo [156].

Hoy en día, varias películas a base de almidón se comercializan. Novamont, es una empresa italiana, que comercializa el producto denominado MaterBi®, un material a base de almidón, en forma de pellets, que pueden ser procesados como material termoplástico para formar películas o bolsas. Otros productos disponibles son Bio-P-TM®, comercializado por Bio Envelope (Japón) y BIPOlar® (Biop biopolímero Technologies AG, Alemania), que es un material basado en almidón de papa, totalmente biodegradable [127].

Sin embargo y a pesar de los diferentes estudios realizados, el fenómeno de retrogradación y la naturaleza altamente hidrófila de las películas de almidón limitan su utilidad, principalmente en aplicaciones industriales. Por lo que, en la actualidad, se requiere de diversas investigaciones, con el fin de optimizar la

formulación de las películas de almidón, que se pueden producir en una escala comercial y mejorar las diversas propiedades físicas y mecánicas.

Según Paes y colaboradores [157], no hay un acuerdo sobre un método estándar para la preparación de películas de almidón, para obtener una con las características funcionales y fisicoquímicas requeridas. Por lo tanto, se puede concluir que la preparación de películas de almidón, es un proceso que depende de varios factores, como el tipo de almidón y del plastificante, y debe ser optimizada con el fin de obtener películas con propiedades adecuadas.

### **2.3 ADITIVO-PLASTIFICANTE**

Los aditivos, son sustancias que se incorporan en la elaboración de las películas biodegradables, con el fin de modificar propiedades físicas y mecánicas del material al que es añadido en la etapa de transformación final de preparación [158-160]. Dentro de este grupo, se encuentran clasificados los plastificantes, que son sustancias sólidas o líquidas, no volátiles, con alto punto de ebullición, que presentan estas características y son utilizadas principalmente para incrementar la flexibilidad y la extensibilidad de la película, presentando movilidad estructural de las cadenas poliméricas, sin embargo, conducen a una disminución en la fuerza de cohesión y de tensión, de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y de fusión [161]. El mecanismo de acción del plastificante puede presentarse en dos fases: a) externa, el plastificante se asocia fisicoquímicamente con la estructura polimérica, presentando una reducción de la cohesión (dilución, extensión y ablandamiento de la estructura); b) interna, se altera la estructura química del polímero por co-polimerización. Este mecanismo de acción puede ser explicado a través de diversas teorías: 1) La teoría de la lubricación, en donde se menciona que el plastificante es insertado entre dos cadenas de polímeros, reduciendo así, las interacciones intermoleculares. 2) La teoría de gel, en donde el plastificante proporciona un cierto número de interacciones intermoleculares, donde los centros de fuerzas atractivas, el solvente y las cadenas de polímeros, se encuentran en estos puntos; esta teoría es utilizada en la rigidez de polímeros provenientes de estructuras tridimensionales. 3) La teoría de volumen libre, explica que a 0 °K, el volumen de un cristal ordenado que incluye la unidad estructural, permanecen en movimiento limitado de los elementos de la estructura mayoritaria [162, 163].

Los requisitos básicos con que debe cumplir un plastificante son: a) compatibilidad con los componentes en la formulación del material polimérico, indicando que existen fuerzas intermoleculares similares entre los dos componentes y b) nula volatilidad. Otra propiedad que caracteriza a los plastificantes, es que al contacto con los solventes o lubricantes, posean la característica de resistencia a la pérdida por evaporación o lixiviación, siendo determinada la resistencia por el peso molecular del plastificante y compatibilidad con el polímero a plastificar [164].

La plastificación consiste en un aumento de volumen libre, en mejora sobre las diferentes fuentes: a) aumenta el número de enlaces, proporciona los grupos terminales, disminución de la masa molecular; b) incrementa el número o la longitud de enlaces laterales, por reacción química, con el plastificante (plastificación interna); c) facilita los movimientos de las cadenas principales e introduce químicamente, dentro de estas cadenas, segmentos de impedimentos estéricos, proporcionando gran movilidad (plastificación interna); d) inserción entre las cadenas de un compuesto con una buena afinidad por el polímero de relevante masa molecular (plastificación externa). Esta teoría explica la disminución de la temperatura de transición vítrea de un polímero con la adición de un plastificante. El incremento del volumen libre o movilidad molecular del polímero, se da por reducción de enlaces de hidrogeno, entre las cadenas poliméricas. Las dimensiones, formas y afinidad por el agua, afectan las propiedades del plastificante utilizado [38].

Una de las desventajas del uso de almidones, como materiales termoplásticos, se debe a la sensibilidad de sus propiedades mecánicas, en las fluctuaciones del contenido de agua y rigidez presentada a través de la cristalización del material evaluado. Estas características son afectadas por el tipo y la concentración de plastificante utilizado. La adición de ingredientes a la formulación, como el caso del agua, ayuda a reducir las interacciones por plastificación de las formas secas de polímeros, transformándolos desde sólidos a fluidos plásticos. La degradación del polímero, también se da por cizallamiento mecánico y calor. En análisis de medición del ángulo de contacto, muestran que el glicerol y el agua presentan una alta afinidad por los finos obtenidos de materiales celulósicos [106]. El contenido de humedad en la muestra afecta principalmente la densidad,

la tasa de transferencia de calor y la plastificación del almidón durante el proceso de extrusión [165].

De los plastificantes más comunes, empleados en películas son: a) monosacáridos y disacáridos como fructosa, b) polioles como sorbitol, manitol, glicerol y derivados polipropilenglicol, polietilenglicol, etc., c) lípidos y derivados como ácidos grasos, monoglicéridos, derivados de éster y otros [166-168].

Las investigaciones enfocadas al proceso de elaboración de películas biodegradables, han arrojado diferentes resultados con relación a los efectos del plastificante, Rouilly y Rigal [169], encontraron que al añadir glicerol en películas con base de proteínas, su deformación máxima podía alcanzar el 300%, sin embargo Micard y colaboradores [170], mencionan que cuando la base de la película es de polisacáridos, la elongación es baja [171, 172].

Laohakunjit y Noomhorm [173], investigaron el efecto del uso de glicerol y de sorbitol como plastificantes, para mejorar las características de películas de almidón de arroz, reportando que se producía una mejora en la suavidad y más claridad en el color, con el uso de almidón plastificado, en comparación con películas de almidón de arroz sin plastificar. Así mismo, también es importante la concentración de plastificante y es notorio en las mejoras de la película, teniendo que las películas plastificadas con glicerol requieren de un 35% y las de sorbitol de un 45%. Finalmente, mencionan que las películas plastificadas con glicerol tuvieron una menor resistencia a la tracción, que las películas con sorbitol, pero su alargamiento fue mayor.

### **2.3.1 Glicerol**

El glicerol, el propanotriol o la glicerina ( $C_3H_8O_3$ ), es un alcohol con tres grupos hidroxilo, los cuales son responsables de su solubilidad en medio acuoso. Es la columna vertebral de los triglicéridos, siendo su aspecto incoloro, inodoro y líquido viscoso. Su uso es bastante amplio, se utiliza en formulaciones farmacéuticas, cosméticas y lubricantes, en la industria alimentaria como aditivo, en la de pinturas y lacas, en la tabaquera, textil, entre otras [174, 175].

Mediante el uso de plastificantes orgánicos, se pueden producir materiales termoplásticos con características apropiadas de rendimiento y con biodegradabilidad inherente. Algunos plastificantes orgánicos como el glicerol, permiten disminuir la temperatura de transición vítrea y de su punto de fusión, lo que permite trabajar con temperaturas, en las cuales, el almidón no presenta una degradación [42], además, incrementa los valores de resistencia mecánica, aunque, en pocas cantidades, puede presentar efectos adversos (rigidez), causado por el incremento en la cristalinidad [166].

El efecto del glicerol, como plastificante, en formulaciones de almidón, en la elaboración de materiales biodegradables por extrusión termoplástica, ha sido reportado en diversos estudios [42, 125, 165, 176], encontrándose que las moléculas de este, pueden penetrar dentro del gránulo de almidón y destruir los enlaces de hidrógeno internos del mismo bajo condiciones de alta temperatura, alta presión y alto corte, durante su procesamiento. El resultado es que la fuerza de enlace entre las macromoléculas de almidón disminuye, lo cual permite que el deslizamiento de las cadenas sea más fácil y, consecuentemente, se incrementa la elongación del material, aunque se disminuyan los valores de fuerza de tensión.

Yu y colaboradores [177], evaluaron el efecto del contenido de glicerol, sobre las propiedades mecánicas y reológicas del almidón de maíz extrudido y su relación con el cambio en la temperatura de transición vítrea, en la producción de nuevos plásticos biodegradables. Los reportes indican que la glicerina, es un excelente plastificante para el almidón y este mejora de gran manera las propiedades tecnológicas de los plásticos biodegradables. Un incremento en el contenido de glicerina disminuyó los valores de viscosidad aparente, resistencia a la tensión y las temperaturas de fusión y de transición vítrea, provocando a su vez una disminución de la elongación del material [178-181], la razón de este comportamiento, es que la interacción entre las moléculas es muy débil, cuando existe un exceso de glicerol, ya que la molécula de glicerol al ser pequeña, facilita su inserción en las cadenas del biopolímero, modificando su comportamiento en las propiedades fisicoquímicas, mecánicas, térmicas y microestructurales, lo que favorece su funcionalidad [42].

El glicerol, es el más común de los plastificantes empleados, Pushpadass y colaboradores [182], reportaron que la concentración de glicerol en películas de almidón de maíz, se puede limitar a menos del 25%, lo que resulta en una interacción apropiada con los polímeros del almidón y alcanza mejores características mecánicas y funcionales. Sin embargo, con algunos materiales no presentan la misma afinidad, por ejemplo, la interacción con películas de pulpa de remolacha, no presentó mejores resultados, comparado con otros plastificantes, reportándose que en este caso el sorbitol, la fructosa y el ácido adípico [183], ejercen un marcado efecto plastificante, mientras que la urea y el xilitol, desarrollan altos esfuerzos de tensión [183]. Algunos otros resultados experimentales mostraron que las características mecánicas de las películas de almidón/PVA se mejoran, mediante la adición de nano-SiO<sub>2</sub>, cumpliendo con las demandas del ISO14855:1999 [184]. Las interacciones de este compuesto, permiten aumentar en gran medida la resistencia al agua y las características mecánicas de la película [185].

Por otro lado, estudios del efecto de la fuente, tipo, contenido de almidón y plastificante, sobre las características fisicoquímicas y mecánicas de las películas, elaboradas con la tecnología de extrusión-soplado, reportan que se obtienen buenas propiedades, con la mezcla de almidón con alta amilosa, termoplastificado con una concentración de plastificante 30% y una mezcla de urea/formamida [186].

Por su parte Galicia-García [146], reportó que a concentraciones mayores de 25% de glicerol y humedades entre 5-10%, las propiedades mecánicas de las películas de almidón con fibra disminuyeron, esto debido al efecto antiplastificante, que se da entre el almidón y el plastificante, al presentar características polares, debido a sus grupos hidroxilo (OH), que le confieren susceptibilidad [187].

Jiugao y colaboradores [188], reportaron que al añadir ácido cítrico, en mezclas de almidón de maíz con glicerol como plastificante, la estabilidad térmica mejoró, debido a los enlaces de hidrógeno formados entre el ácido cítrico y el almidón, también aumentó la elongación, sin embargo el esfuerzo de tensión se vio reducido.

## 2.4 MEZCLA DE POLÍMEROS

En los últimos años se ha incrementado el consumo de materiales plásticos, así como su persistencia en el medio ambiente, más allá de su vida funcional, provocando serios problemas de contaminación. Diversas investigaciones se han realizado con el fin de reducir esta problemática ambiental, tal como el desarrollo de materiales biodegradables, con este fin, varias obras estudian la posibilidad de sustituir los plásticos a base de petroquímicos con materiales biodegradables, de bajo costo, con propiedades similares [148, 189, 190], sin embargo, muchos de estos presentan ciertas limitaciones [191]. Una alternativa que ha estado en estudio en los últimos 50 años, con el fin de superar tanto la problemática ambiental, como los inconvenientes y limitantes, presentados por los materiales biodegradables, es la mezcla entre biopolímeros y polímeros sintéticos [191].

Dentro de los materiales promisorios para el desarrollo de películas biodegradables, se encuentra al almidón, el cual se ha mezclado con materiales compuestos a base de almidón granular, pero también se ha reportado en mezclas con almidón gelificado, sin embargo, se ha reportado que el almidón puede ser procesado mediante técnicas tradicionales en el procesamiento de plásticos [126], primeramente en la obtención de almidón termoplástico, el cual se obtiene mediante la plastificación del almidón nativo [192] (ver sección 2.2.5.3), y segundo, el empleo de algunas de estas técnicas para su mezcla con polímeros derivados a base del petróleo [193-195].

Sin embargo, una desventaja que posee tanto el almidón como sus derivados, comparados con la mayoría de los polímeros sintéticos, es que presentan pobres propiedades mecánicas y su naturaleza hidrófila impiden su uso en aplicaciones generalizadas [127, 196]. Estas características se pueden mejorar mediante la mezcla con ciertos polímeros sintéticos principalmente poliolefinas [11, 13, 197, 198] y otros polímeros biodegradables [7, 8, 118, 199-201].

Las mezclas de TPS con otros polímeros, tiene potencial de comportarse de manera similar a mezclas con polímeros convencionales [11]. Las mezclas en estado fundido de TPS se han estudiado con polietileno (PE) [202-205], poliestireno (PS) [206-208], polipropileno (PP) [209], polietileno de baja densidad

(LDPE) [11, 210], etc., y polímeros biodegradables tales como policaprolactona [6, 118], poliestiramida [7, 118], ácido poliláctico [7, 211], poli (butileno adipato - co-tereftalato) [7], poli (butileno succinato adipato) [7] y poli (éter de hidroxí-éster) [8].

Entre los polímeros sintéticos, el PE presenta diversas características como buena resistencia química, es de bajo costo, de fácil proceso, presenta propiedades de aislamiento térmico, resistentes y flexibles, incluso a bajas temperaturas, ausencia de olor y toxicidad, las películas obtenidas son claras y delgadas, tienen buena permeabilidad al vapor de agua, por lo que tiene amplitud de usos, desde uso agrícola, construcción y envasado en general [9]. Entre las diversas mezclas de polímeros sintéticos/almidón, los sistemas con PE como matriz (mezclas PE/almidón), han sido ampliamente estudiados, dados sus diversos usos, sin embargo, en este sistema se podrían formar mezclas inmiscibles, debido a la alta tensión interfacial entre un polímero no polar y uno altamente polar, respectivamente [212-214].

Griffin [215], pionero en la mezcla de almidón granular con polietileno, observó que los gránulos no se dispersaron homogéneamente dentro de la matriz. Desde entonces, muchos estudios se han centrado en el aumento de la compatibilidad y en las propiedades mecánicas del sistema de mezclas entre el PE y el almidón [216].

El LDPE, es el polímero sintético más empleado en mezclas con el almidón termoplástico. El primer informe de caracterización y procesamiento de mezclas entre TPS/PE (LDPE y LLDPE) fue el de St. Pierre y colaboradores [202], los resultados mostraron incompatibilidad entre ambas fases y por lo tanto, se presentó una disminución de las propiedades mecánicas, principalmente en el módulo, esto se debe al incremento en el contenido de almidón termoplástico (TPS) [202]. En comparación con materiales compuestos de gránulos de almidón y polietileno, los gránulos de almidón se comportan como relleno rígido, aumentando el módulo [217, 218]. Por otro lado, se ha mencionado que el proceso de preparación de las mezclas puede mejorar las propiedades mecánicas y así obtener una gran diversidad de productos [210].

Rodríguez-González y colaboradores [11], desarrollaron una mezcla de alto rendimiento entre LDPE/TPS, en condiciones particulares de extrusión, de un

solo paso, encontrando que el proceso de extrusión y la deformación controlada de la fase dispersa (TPS) rinde una mejora importante en el alargamiento a la rotura de la mezcla LDPE/TPS, como una función de composición, mostraron también que, mediante el control de las condiciones de procesamiento del TPS y del contenido de glicerol, se obtiene una amplia gama de morfologías, tales como esférica, fibrilar e incluso se puede formar la co-continua. La morfología co-continua aparece especialmente cerca del punto de inversión de fase y por lo general a altas concentraciones de la fase menor. Se da principalmente entre mezclas inmiscibles, lo cual involucra la transición de la fase dispersa a la fase continua.

Ning y colaboradores [219], también emplearon el proceso de extrusión de un solo paso, mediante el uso de un extrusor de un solo tornillo, para preparar mezclas TPS/PE, más la adición de una pequeña cantidad de ácido cítrico (CA), con la finalidad de degradar el peso molecular del almidón, y así mejorar su plastificación durante el proceso. Obteniendo una mejora de las propiedades mecánicas de la mezcla, así como una buena optimización del proceso. Se asumió que este método podría emplearse para procesar otros materiales.

Zullo e Iannace [186], reportaron la elaboración de películas biodegradables a partir de almidones de diferentes fuentes (maíz, papa y trigo) y diferentes plastificantes (glicerol, urea y formamida), por tecnología de soplado, mencionando que las características mecánicas de las películas fueron afectadas de manera inversa a la concentración creciente de plastificantes, al investigarse las propiedades reológicas, los resultados mostraron que la ocurrencia del comportamiento esfuerzo-endurecimiento, llevan a un efecto positivo sobre el proceso de soplado de la película.

Por otro lado, la mezcla de almidón plastificado con glicerol y PE mediante extrusión, puede ser rotomoldeado, existiendo una gran diversificación en su utilidad [220], además un dato importante de esto, es que disminuye su tasa de biodegradabilidad. Se han llevado a cabo pruebas de medición y biodegradabilidad, solo a películas finas y partículas milimétricas de las mezclas de polímeros de baja densidad (LDPE) con almidón, determinando sus propiedades mecánicas y físicas [221]. De manera general, se puede decir que la mezcla de TPS/PE o con cualquier otro poliéster, mejora las propiedades

mecánicas del almidón y hace que las mezclas sean adecuadas para la biodegradación, bajo condiciones de compostaje [222].

De acuerdo con lo anterior Schlemmer y colaboradores [207, 208, 223], estudiaron la biodegradación de mezclas PS/TPS y encontraron que la adición de TPS a PS es una técnica eficaz para lograr la biodegradabilidad. Rosa y colaboradores [209], estudiaron la influencia del tipo de plastificante sobre las propiedades térmicas y mecánicas de la mezcla PP/TPS, donde se mezcló TPS, que contenía 20% de plastificante, con PP. Se encontró que la incorporación de TPS a PP reduce en general, las propiedades mecánicas en PP. En este estudio, el PP fue mezclado con TPS que fue plastificado con concentraciones diferentes de glicerol (20, 25, 30, y 35%).

Recientemente y con el fin de mejorar la compatibilidad entre polímeros inmiscibles, se han empleado dos métodos, el primero, comprende el uso de compatibilizadores, tales como anhídrido maleíco injertado al polietileno (PE-g-MAH) [16-18], poli (etilen-co- metacrilato glicidil) (PEGMA), poli (etilen co-ácido acrílico) (EAA), poli (etilen co-vinil-alcohol ) (EVOH), y poli (etilen-g-dibutil maleato) copolímero [198], dentro de los compatibilizadores, el anhídrido maleíco, es el más empleado, debido a notables mejoras en la morfología y las propiedades mecánicas [224-226]. Sin embargo, la funcionalidad dependerá ampliamente del tipo de polímeros que se desee mezclar, así como las propiedades mecánicas, morfológicas que se quieran obtener, por ejemplo Sailaja y Chanda [227], utilizaron como compatibilizador poli (etilen co-vinyl alcohol) en mezclas TPS/LDPE, lo cual resultó en una mejora en la resistencia al impacto de las mezclas, debido a la adición del compatibilizador, incluso con alta carga de TPS (40 y 50%).

El segundo método, implica el uso de almidón químicamente modificado, este último, permiten la introducción de sustituyentes químicos, que reaccionan con grupos OH de las moléculas de almidón, cambiando su funcionalidad y confiriéndoles nuevas propiedades, como disminución en la retrogradación, impartición de propiedades hidrófobas, etc. [16-18], que en teoría mejoran la compatibilidad con otros polímeros.

Park y colaboradores [228], realizaron un estudio a partir de almidón termoplástico, almidón entrecruzado y almidón entrecruzado termoplastificado

con glicerol, cada uno de ellos fue mezclado con polietileno de baja densidad compatibilizado con anhídrido maleíco. Se estudiaron las propiedades mecánicas y morfológicas y los resultados comparados con mezclas sin compatibilizar. Obtenido una mejor resistencia a la tracción y a la ruptura en los compuestos compatibilizados y mezclados con almidón modificado, que a su vez, fueron confirmados por mediciones de torque y microscopia electrónica de barrido.

Finalmente, en los últimos años se ha estado estudiando el efecto benéfico de la incorporación de nanopartículas en matrices de polímeros y mezclas de polímeros, proporcionando una herramienta potente y flexible para el desarrollo de compuestos con una mejor compatibilidad en términos de morfología y con propiedades físicas y mecánicas deseadas. Liao y Wu [229], estudiaron la producción de nuevos compuestos de polietileno, catalizado con metaloceno (MPE), motmorillonita y almidón, mediante un método de mezcla en estado fundido, así como la mezcla con arcilla y/o híbridos producidos a partir de los polímeros/almidón/arcilla, con la finalidad de tener una dispersión más homogénea. Los resultados mostraron que los híbridos tenían mejores propiedades térmicas y mecánicas.

#### **2.4.1 Mezcla de polímeros inmiscibles**

Las mezclas inmiscibles con aquellas que presentan inhabilidad en el sistema para formar una sola fase. Determinar la forma de efectuar el óptimo mezclado de polímeros inmiscibles es uno de los problemas más extensos, importantes y difíciles que abarca la ciencia aplicada en polímeros. Este hecho ha conducido a investigar varios métodos para aumentar la miscibilidad entre polímeros. De acuerdo a Bicerano [230], se puede distinguir aproximadamente dos métodos importante: 1) modificación en las condiciones de procesamiento y b) modificación de la formulación del polímero.

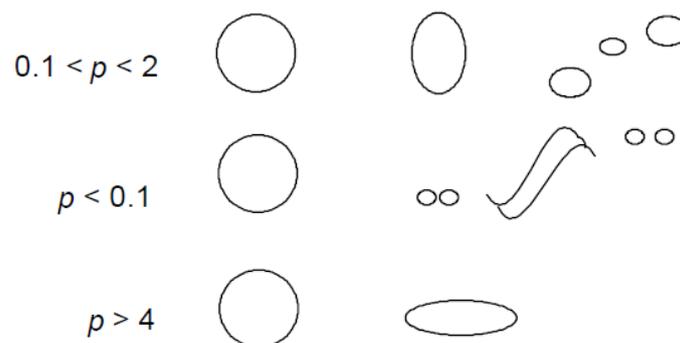
El procesamiento de las mezclas poliméricas es muy importante, debido a que influye fuertemente en su morfología final y por lo tanto, en su comportamiento mecánico. Por esta razón es que se prefiere la optimización de la morfología durante el formado de la mezcla a manera de obtener una modificación reproducible [231]. La morfología de las mezclas puede ser clasificada en

dispersa y co-continua. Sin embargo en este tipo de morfologías se puede identificar varios tipos como la formación de gotas, fibrosas o dispersión lamelar [232]. El equilibrio termodinámico favorece la formación de gotas [231]. Las otras morfologías inducidas mediante esfuerzo-deformación son transitorias, aunque pueden llegar a exceder la estabilidad termodinámica [231].

#### 2.4.1.1 Rompimiento de la gota

Las teorías de rompimiento de gota inicialmente fueron enfocadas a los fluidos newtonianos. De acuerdo a las investigaciones realizadas por Taylor [233, 234], se observó que el rompimiento o deformación de una gota, puede ocurrir durante el proceso de mezclado bajo ciertas condiciones de velocidad y de cizalla. La deformación de las gotas ocurre a bajo esfuerzo de cizalla, mediante un flujo de corte uniforme y estable, la deformación obtiene a partir del número capilar ( $Ca$ ) y la relación de viscosidad ( $p$ ).

Rumscheidt y Manson [235], propusieron dos modelos básicos para un flujo de corte simple basado en la relación de viscosidades (Figura 6). A  $p < 0.1$ , las gotas alcanzan una forma elipsoidal, seguidas por pequeñas gotas que se separan en los extremos. A  $0.1 < p < 0.2$ , las gotas se rompen para formar dos más pequeñas. A  $p > 4$ , no existe rompimiento y las gotas solo sufren deformación.



**Figura 6.** Modos de deformación y rompimiento de gota a distintas relaciones de viscosidades ( $p$ ) [235].

La morfología final de las mezclas poliméricas inmiscibles ha sido evaluada como una función de su relación de viscosidades [236-238]. Diversos estudios se han realizado con la finalidad de explicar la deformación y rompimiento de gota.

Taylor trabajo con una gota suspendida en un fluido [233], mientras que en el trabajo de Wu, todas las mezclas contenían 15% en peso de la fase dispersa [236]. Favis y Chalifoux [237], estudiaron el efecto de la relación de viscosidades en la morfología de mezclas de polipropileno (PP)/policarbonato (PC). Coincidiendo que con ligeros aumentos en la relación de viscosidades se obtenían incrementos considerables en el diámetro de las partículas, demostrando con ello el efecto de la coalescencia a altas composiciones en la morfología de mezclas poliméricas inmiscibles.

#### **2.4.1.2 Relación de viscosidades y composición**

Avgeropoulos y colaboradores [239], estudiaron la influencia de la relación de torque y la composición en la fase continua de mezclas EPDM/polibutadieno, encontrando que existe una competencia entre los efectos de la composición y los parámetros reológicos. A medida que la relación de torque alcanza la unidad, la región de conversión está compuesta por muestras con fases co-continua. Paul y Barlow [240], formularon un modelo basado en las observaciones hechas por Avgeropoulos, indicando que la condición para la inversión de fases puede expresarse como: la composición de la inversión de fases y la viscosidad de la fase.

#### **2.4.1.3 Fenómeno de coalescencia**

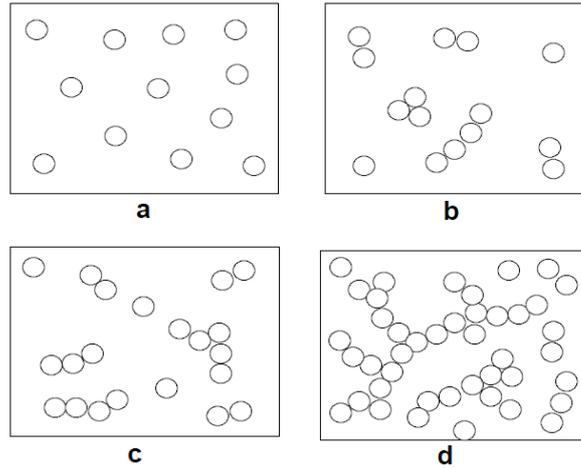
La coalescencia partícula-partícula es un fenómeno probabilístico, relacionado con la composición. La coalescencia de mezclas de fluidos newtonianos ha sido estudiada por varios investigadores [241-244]. Chen y colaboradores [242], encontraron que la coalescencia inducida de dos fluidos newtonianos es dependiente de la viscosidad de la matriz, el tamaño de partícula de las gotas dispersas y la relación de densidades de la matriz y de la partícula de la fase dispersa. El mecanismo dinámico para la coalescencia de dos fluidos newtonianos puede ser dividido en tres etapas: el acercamiento de dos gotas; el drenaje de la película de la fase continua entre dos gotas; y la ruptura del resto de la fase continua, usualmente por la creación de un “hueco” en la parte más delgada de la sección interfacial.

Numerosos estudios han dejado claro que la remoción de la fase continua en sistemas newtonianos, es la que mayor tiempo consume [245]. La hidrodinámica

de este proceso está gobernada por la deformabilidad de las partículas de la fase dispersa y la movilidad de la interface. La deformabilidad de las partículas dispersas puede variar de gotas completamente deformables a partículas rígidas. En el caso de las mezclas inmiscibles poliméricas, la movilidad interfacial de un polímero altamente viscoso es considerado como una fase inmóvil relativa [246]. Sin embargo, Elmendorp y Van der Vegt [247], encontraron experimentalmente, que los polímeros tenían probablemente alta coalescencia durante el mezclado y que también estos polímeros poseían interfaces completamente móviles.

#### **2.4.1.4 Continuidad e inversión de fases**

La estructura co-continua es una forma única en la morfología de las mezclas poliméricas inmiscibles. La evolución de esta estructura involucra la transición de una fase dispersa a una fase continua. El proceso de transición puede ser explicado por la teoría de la percolación. El concepto de percolación está relacionado con el valor del umbral de percolación  $p_c$ , en el cual existe, primero una conectividad infinita de los sitios ocupados (o enlaces), y la probabilidad de encontrar una partícula conectada con otra en función de  $p$ . Iniciando con un homopolímero simple, seguido de la adición de partículas del mismo componente [248] (Figura 7). A una baja fracción de volumen de la fase dispersa, las partículas se encuentran desconectadas y separadas unas de otras (Figura 7a). A medida que la fracción volumen de la fase dispersa se incrementa, las partículas comienzan a interconectarse, como se muestra progresivamente por las comparaciones en b y c. Eventualmente, la continuidad se llega a establecer como se muestra en la Figura 7d.



**Figura 7.** Representación esquemática de la teoría de percolación [248].

Peanasky [249], presento una revisión detallada de la teoría de la percolación en mezclas de almidón con LDPE. Mediante simulaciones por computadora, los resultados demostraron que existe una diferencia cuantitativa de dichos agregados por encima del umbral de percolación. Algunos investigadores [248, 250] han aplicado el concepto de percolación para interpretar el cambio en las propiedades mecánicas en la región de transición, en función de la morfología en mezclas de polímeros. El porcentaje de continuidad puede ser definido como el volumen conectado de uno de los componentes embebidos en una fase continua, dividido por el volumen total del componente. La inversión de fases se refiere a la transición de la composición, en donde la fase dispersa pasa a ser la fase continua. En la literatura, podemos encontrar que el término de co-continuidad e inversión de fase, han sido utilizados de manera errónea, al intercambiar ambos conceptos. La co-continuidad puede existir en un intervalo de composiciones, mientras que la inversión de fases ocurre a cierta composición.

**Factores que influyen la co-continuidad-** es bien sabido que existen parámetros básicos, que son muy importantes en el control de la morfología de mezclas poliméricas, durante su procesamiento. Esto incluye la composición, la relación de viscosidades de los componentes, relación de elasticidad, la tensión interfacial y su historial de procesado [251-253].

## **2.5 Técnicas de caracterización para los cambios ocurridos en la modificación del almidón y de las mezclas LDPE/TPS.**

Actualmente existe un gran número de técnicas para evaluar las diferentes propiedades fisicoquímicas, térmicas, estructurales y funcionales del almidón, así como los cambios que experimenta cuando ha sido modificado por diferentes métodos, o bien en mezcla con algunos otros compuestos.

Algunas de las técnicas más empleadas para medir estos cambios son: difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia Raman, espectroscopia de infrarrojo (FTIR) [51, 144, 187]. De manera general, estas técnicas se complementan entre sí, por lo que al final, nos permiten tener una amplia descripción de los cambios sufridos, ya sea del almidón o las mezclas a base de estos, en las diferentes etapas del proceso y al término. Sin embargo, con la finalidad de conocer e inferir sus propiedades funcionales, características, calidad, e identificar sus posibles usos y aplicaciones, las propiedades mecánicas son las que nos ayudaran a determinar lo anterior.

Una de las técnicas más importantes y que evidencia de manera física las diferencias y mide los cambios a nivel estructural que presenta cada una de las mezclas, es la microscopia electrónica de barrido (SEM), los resultados son determinantes sobre las diferentes propiedades, principalmente sobre las propiedades mecánicas. Mientras que el análisis de rayos X mide los cambios sufridos a nivel de la estructura cristalina en los almidones nativos, así como los cambios sufridos en la misma después de ser sometidos a procesos físicos, químicos o hidrotérmicos (ver más en sección 2.2.1).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), es una técnica termo-analítica, que se usa para monitorear los cambios en la energía térmica, asociados con las transformaciones físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura [254]. En otros términos, detecta los cambios de flujo de calor asociados a las “transiciones térmicas de materiales poliméricos”, tanto de primer orden (de fusión), como de segundo orden (transición vítrea), es decir cuando el polímero se calienta o se enfría. Esta técnica es muy utilizada para realizar estudios térmicos de los almidones y nos provee información

valiosa sobre los fenómenos de orden-desorden de su estructura granular [255-258].

La espectroscopia Raman estudia las interacciones de una molécula con un fotón incidente en un proceso de dispersión inelástica. Proporcionando información química y estructural de cualquier material o compuesto orgánico e inorgánico, permitiendo su identificación. En investigaciones anteriores se ha demostrado que la mayoría de los almidones tienen señales características, así como muchos modos de vibración en el espectro Raman.

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica útil en la diferenciación de estructuras moleculares, particularmente en el reconocimiento de grupos funcionales, debido a que los enlaces químicos de los materiales tienen frecuencias vibracionales específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la energía potencial superficial de la molécula, de la geometría molecular, de la masa atómica y posiblemente del acoplamiento vibracional.

### **2.5.1 Propiedades mecánicas**

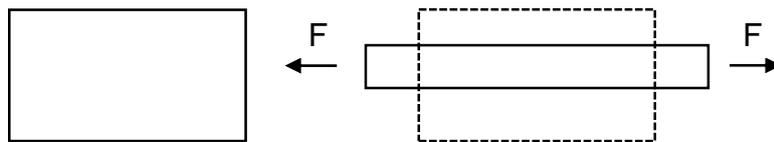
Las propiedades mecánicas en general comprenden la totalidad de propiedades que determinan una respuesta del material a la aplicación de una fuerza externa. Para propósitos de análisis, las fuerzas externas que se aplican sobre el material, se clasifican de la siguiente manera:

- a) Fuerza de tensión o tracción. Fuerza aplicada que intenta estirar el material a lo largo de su línea de acción.
- b) Fuerza de compresión. Fuerza aplicada que intenta comprimir o acotar el material a lo largo de su línea de acción.
- c) Fuerza de cizalla o corte. Fuerzas aplicadas en sentido contrario sobre dos planos contiguos del cuerpo, tratando de producir el deslizamiento de uno con respecto al otro.
- d) Fuerza de torsión. Fuerza externa aplicada que intenta torcer el material. La fuerza externa recibe el nombre de torque o momento de torsión.

Generalmente, las características de los materiales son evaluadas por medio de ensayos técnicos. Dentro de las propiedades mecánicas de los materiales

poliméricos, las utilizadas en los ensayos técnicos, son las propiedades de tracción, estas son útiles para identificar y caracterizar materiales durante el estudio del desarrollo de nuevas aplicaciones y en la especificación y evaluación de la calidad de los mismos, a través de las respuestas de los materiales, cuando son sometidos a mediciones que indiquen diversas dependencias de tensión-deformación [146]. Sin embargo, estas propiedades dependen de diversas propiedades del material procesado, como: estructura y masa molecular del material; densidad; grado de cristalinidad; temperatura de transición de fase; entre otras [27].

Cualquier fuerza externa que se aplique sobre un material, causa su deformación. Para el caso del ensayo de tracción, el material se alarga en el sentido de aplicación de la fuerza y se acorta en dirección transversal a la fuerza aplicada, es decir, la muestra se somete a un esfuerzo axial de tracción creciente, hasta que se produce la ruptura de la misma (Figura 8).



**Figura 8.** Ensayo de tracción.

Por lo que la deformación del material, se define como el cambio de longitud a lo largo de la línea de acción de la fuerza aplicada [146]. La deformación se refiere a cambios de dimensiones de una estructura cuando se encuentra sometida a cargas externas. Estas deformaciones serán analizadas en elementos estructurales cargados axialmente, por lo que entre las cargas a estudiar, se tienen a la tensión y/o compresión [259].

Para estudiar la respuesta de los materiales a la aplicación de fuerzas externas, se utiliza el concepto de esfuerzo. Donde el esfuerzo es igual a la fuerza aplicada, sobre el área a la cual se aplica la misma, la cual se denota con la letra griega sigma ( $\sigma$ ) y es un parámetro que permite comparar la resistencia de los materiales, ya que establece una base común de referencia. El esfuerzo utiliza unidades de fuerza por unidad de área. En el sistema métrico, la fuerza es

Newton (N) y el área en metros cuadrados ( $m^2$ ) y el esfuerzo se expresa por ( $N/m^2$ ) o pascales (Pa). Esta unidad es pequeña, por lo que se emplean múltiplos como kilopascal (kPa), megapascal (MPa) o gigapascal (GPa).

### **2.5.1.1 Curvas esfuerzo-deformación**

El diseño de elementos estructurales implica determinar la resistencia y la rigidez del material, registrando simultáneamente la fuerza aplicada y el alargamiento producido. Estos valores determinan el esfuerzo y la deformación, que al graficar originan el denominado diagrama *esfuerzo - deformación*.

Los diagramas son similares si se trata del mismo material y de manera general, permiten agrupar los materiales dentro de dos categorías con propiedades afines, que se denominan materiales dúctiles y materiales frágiles. Los diagramas de materiales dúctiles se caracterizan por ser capaces de resistir grandes deformaciones antes de la ruptura, mientras que los frágiles presentan un alargamiento bajo, cuando llegan al punto de ruptura.

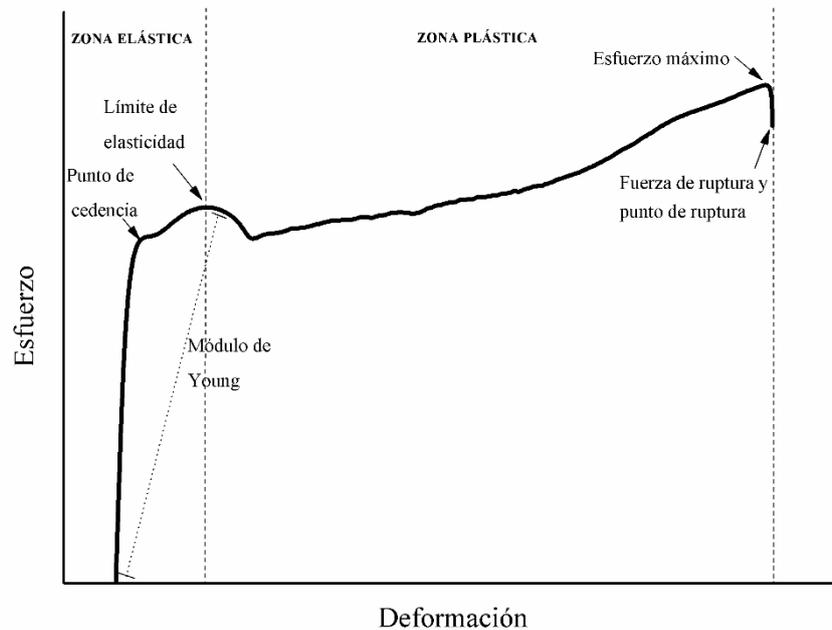
La curva *esfuerzo – deformación* presenta zonas diferenciadas, las principales son: la zona elástica y la zona plástica, dentro de la cuales se encuentran puntos importantes (Figura 9), tales como:

- Límite de proporcionalidad: hasta este punto la relación entre el esfuerzo y la deformación es lineal.
- Límite de elasticidad: Punto máximo hasta donde el material a ensayar presenta un comportamiento elástico, es decir, más allá de este límite, el material no recupera su forma original, quedando con una deformación permanente.
- Punto de cedencia o de fluencia: punto donde el material sufre una deformación, sin que se incremente el esfuerzo. Este fenómeno no se observa en los materiales frágiles.
- Esfuerzo o resistencia máxima a la tracción ( $\sigma_{max}$ ): es la resistencia máxima ofrecida por el material cuando es sometido a tracción y máxima ordenada del diagrama esfuerzo – deformación.
- Alargamiento a la ruptura ( $\epsilon$ ): representa la relación porcentual entre el alargamiento del cuerpo durante la prueba y su forma inicial.

- Fuerza o punto de ruptura: cuanto el material falla.

Dado que el límite de proporcionalidad, elasticidad y punto de cedencia están tan cerca, se considera para la mayoría de los casos como el mismo punto. De manera que el material al llegar a la cedencia deja de tener un comportamiento elástico y la relación lineal entre el esfuerzo y la deformación deja de existir [259-261].

En el diagrama *esfuerzo – deformación*, la línea recta, indica que la deformación es directamente proporcional al esfuerzo en el tramo elástico, este principio es conocido como ley de Hooke [262]. Así mismo, la proporción representada por la pendiente de la recta, es constante para cada material y se conoce como *módulo de elasticidad*, el cual se define como la razón entre el incremento de esfuerzo y el cambio correspondiente a la deformación unitaria y es el valor que representa la rigidez del material [259, 261, 263]. Si el esfuerzo es una tensión o una compresión, el módulo se denomina *módulo de Young (E)*, el cual se define como el esfuerzo que se necesita para que se deforme un plástico, siempre que no exceda el valor máximo denominado límite elástico y tiene el mismo valor para la tensión que para la compresión, siendo una constante independiente del esfuerzo.



**Figura 9.** Diagrama esfuerzo-deformación.

Las propiedades mecánicas se cuantifican y evalúan de acuerdo a métodos establecidos en normas establecidas, por ejemplo, los métodos de ensayo para tracción de los plásticos, dentro de estas, podemos encontrar ASTM D-638, ASTM D-2289 (velocidades de deformaciones altas) y ASTM D-882 (láminas finas). La norma ISO 527-1/-2 es muy similar a la ASTM D-638, en ambas normas se especifican los métodos para ensayos de tensión y son técnicamente equivalentes, pero no ofrecen resultados comparables, ya que las formas de las probetas, velocidades de ensayo y la manera de adquirir los datos difieren entre sí.

La norma **ASTM 638-10 (2010)**, es un método de ensayo estándar, para obtener las propiedades de tracción, datos para el control y la especificación de materiales plásticos. Este método es probado bajo condiciones definidas de pretratamiento, temperatura, humedad y pruebas de velocidad de la máquina (ver sección 5.6.1). Los datos obtenidos son de utilidad para la caracterización cualitativa y para el desarrollo en investigación, sin embargo, para muchos

materiales puede haber especificaciones de uso, por lo tanto, es recomendable verificarlas antes de usar el método de ensayo.

Este método de ensayo, es utilizado para materiales con un espesor de 14 mm (0.55 in.). Sin embargo, para el análisis de muestras en forma de láminas delgadas, incluyendo películas de menos de 1.0 mm (0.04 pulg.) de espesor, se recomienda algún otro método de prueba. Por ejemplo, para muestras de ensayo de plásticos rígidos y semirígidos, se ajustan a dimensiones ya establecidas para seleccionar muestras de Tipo I, estas deben de tener un espesor de 7 mm (0.28 pulg.) o menos (ver norma ASTM 638-10, 2010).

### **3 JUSTIFICACIÓN**

El alto consumo de materiales de empaque y bolsas, fabricadas con plásticos sintéticos ha ocasionado altos niveles de contaminación ambiental por los tiempos de degradación tan largos que presentan estos materiales, lo cual ha motivado el establecimiento de nuevas regulaciones con respecto a la utilización desmedida de este tipo de materiales. Motivo por el cual, la industria y los diferentes grupos de investigación están buscando desarrollar materiales nuevos que presenten menores tiempos de degradación, esto con la finalidad de disminuir la contaminación a través de su pronta reincorporación al medio circundante. Una alternativa que está en estudio, es la utilización de mezclas de polímeros sintéticos y biopolímeros, para obtener materiales con una velocidad de degradación mayor, a la que presentan los polímeros sintéticos, pero que además posean buenas propiedades mecánicas.

## **4 HIPÓTESIS**

Tanto la hidrólisis ácida como la fosfatación realizadas a partir del almidón ceroso modifican las propiedades fisicoquímicas del almidón, por lo que al mezclarse con el polietileno de baja densidad tendrá una mejor compatibilidad, además de presentar ciertas características deseadas como la obtención de un material parcialmente biodegradable.

## **5 OBJETIVOS**

### **5.1 Objetivo general**

Determinar el efecto que tiene la hidrólisis ácida y la fosfatación del almidón ceroso, sobre las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas en mezclas con polietileno.

### **5.2 Objetivos específicos**

- Modificar almidón de maíz ceroso vía ácida.
- Fosfatar almidón hidrolizado (obtenido en objetivo 1), mediante una modificación del método propuesto por Chang y Lii (1992).
- Mostrar evidencia del proceso de hidrólisis y fosfatación del almidón de maíz ceroso.
- Termoplastificar el almidón nativo, hidrolizado y fosfatado utilizando una cámara de mezclado.
- Preparar mezclas poliméricas de almidón termoplástico hidrolizado y fosfatado con polietileno a diferentes concentraciones.
- Caracterizar mecánica, térmica y morfológicamente las mezclas obtenidas mediante diversas técnicas.

## 6 MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó 1-octeno 98% y anhídrido maleíco, ambos marca Sigma Aldrich (USA), con la finalidad de obtener *n-octenil succínico*, también se utilizó tripolifosfato de sodio marca Sigma Aldrich (USA), para posteriormente fosfatar químicamente al almidón.

Para la elaboración de las mezclas, se utilizó almidón de maíz ceroso, marca Infra, distribuidora comercial Ferzabeth, que contenía 98 % de amilopectina, así como ácido clorhídrico (HCl) con una pureza del 36.5 %, glicerol grado analítico marca J.T Barker, y polietileno de baja densidad (LDPE) 20020 X-L 23-70334 producido por Petróleos Mexicanos (PEMEX).

### 6.1 Obtención del *n-octenil succínico*

Con la finalidad de obtener *n-octenil succínico*, se llevó a cabo una reacción entre 1-octeno y anhídrido maleíco, siguiendo la metodología propuesta por Alemán-Valdés y Villagómez-Ibarra [264].

Se pesó 1 mol de 1-octeno (98.06 g/mol), este se colocó en un matraz de 3 bocas (250 mL), equipado con un termómetro, agitador magnético y un condensador, se calentó de 100 a 120 °C y se añadió anhídrido maleíco (2 mol) en pequeñas cantidades durante 6 h, manteniendo la temperatura, por 4 días.

Una vez que se completó la reacción, se tomó el punto de fusión de los cristales que aparecieron en la superficie del matraz. Por otro lado, al líquido resultante, así como a los cristales se les realizó cromatografía en placa fina y espectroscopia IR.

### 6.2 Hidrólisis ácida del almidón ceroso

La hidrólisis ácida del almidón ceroso, se llevó a cabo mediante la metodología descrita por Zambrano y Camargo [265], con algunas modificaciones, que se describen a continuación. Se mezcló el almidón ceroso ( $A_N$ ) con HCl al 3.4% (V/V) en relación 1:5, esta mezcla se mantuvo en agitación magnética durante 4 h a 50 °C. Posteriormente, se neutralizó con NaOH al 20%, luego se lavó, centrifugó, secó y molió, fue tamizado con un tamiz malla # 200 y finalmente se almaceno hasta su posterior uso.

### **6.3 Fosfatación del almidón hidrolizado en una cámara de mezclado Bach**

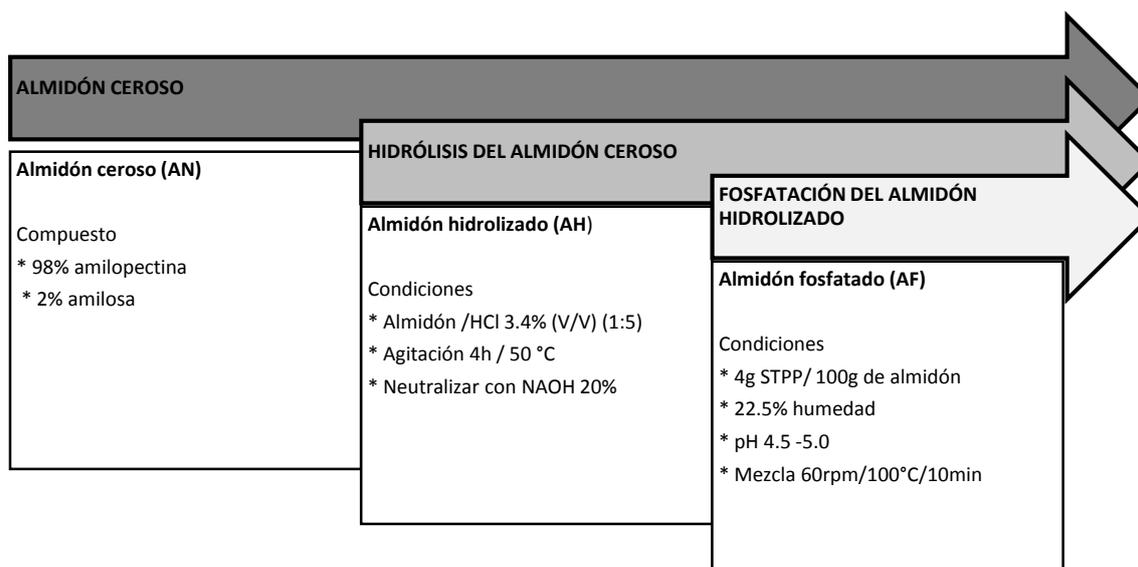
A partir de almidón hidrolizado ( $A_H$ ), se llevó a cabo la fosfatación con tripolifosfato de sodio (STPP), de acuerdo a la metodología descrita por Chang y Lii [1], con ciertas modificaciones, que se mencionan a continuación. Se agregaron 4 g del agente fosfatante (STPP)/100 g de almidón en base seca. Las muestras fueron acondicionadas a un 22.5% de humedad y un pH de 4.5 – 5.0 y fueron almacenadas en bolsas de polietileno a 4 °C durante 12 h hasta su posterior mezclado en estado fundido.

El proceso de fosfatación se llevó a cabo en un Mezclador interno Brabender ATR Plasti Corder S/N K07-17A (Alemania), las condiciones del proceso fueron, velocidad de 60 rpm, 100 °C y un tiempo de residencia de 10 min. En la Figura 10, se muestra el diagrama de las modificaciones químicas realizadas para la obtención del almidón hidrolizado y fosfatado a partir del almidón ceroso.

### **6.4 Termoplastificación del almidón ceroso**

Se prepararon mezclas de almidón nativo e hidrolizado ( $A_N$  y  $A_H$ ) con glicerol como plastificante al 15 y 30% en peso, agregando agua al 18% en base al peso del almidón, las mezclas se dejaron reposar 24 h. Estas mezclas de almidón/agua/glicerol, se termoplastificaron en el mismo mezclador, antes mencionado, a una velocidad de 60 rpm, 20 minutos a 100 °C, utilizando rotores tipo CAM para el proceso. En la Tabla 2, se presentan las etiquetas de los diferentes almidones plastificados.

Para la termoplastificación del almidón fosfatado ( $A_F$ ), el glicerol se adicionó inmediatamente después del proceso de fosfatación (sección 6.3), con la finalidad de evitar pérdidas del material, debido a que la consistencia del  $A_F$  era poco manipulable. En la Tabla 2 se presenta la codificación de los diferentes almidones plastificados.



**Figura 10.** Diagrama de modificaciones químicas realizadas a partir de almidón ceroso (AN), para la obtención de almidón hidrolizado (AH) y fosfatado (AF).

**Tabla 2.** Diseño experimental para la obtención de almidones termoplásticos.

Tipo de almidón	Glicerina (%)	Mezcla
AN	15	TPS <sub>AN15</sub>
	30	TPS <sub>AN30</sub>
AH	15	TPS <sub>AH15</sub>
	30	TPS <sub>AH30</sub>
AF	15	TPS <sub>AF15</sub>
	30	TPS <sub>AF30</sub>

## 6.5 Preparación de las mezclas de LDPE/TPS

Las mezclas LDPE/TPS, se prepararon en el estado fundido, en la misma cámara donde se termoplastificó el almidón. Las condiciones de preparación de

las mezclas fueron: 160 °C, 60 rpm y 10 min de tiempo de residencia. Primeramente se adicionaron los pellets de polietileno, 3 minutos después, una vez fundido el polímero sintético, se adicionó el almidón termoplástico (TPS). El torque de los compuestos fue medido durante la preparación, empleando el software Brabender mixer program (Fusion Behaviour, Alemania) versión 3.2.29.

Las formulaciones preparadas de las mezclas LDPE/TPS y la designación de los mismos se presentan en la Tabla 3. De manera resumida, se deben de interpretar como sigue: A(75/25)<sub>N15</sub>. La letra A, se refiere a la mezcla LDPE/TPS, 75/25 a la relación en peso de LDPE/TPS, N significa almidón nativo y el número 15, se refiere a la concentración de glicerol en el TPS. En los compuestos etiquetados que tienen como subíndice H, se refiere a que contienen almidón hidrolizado y el subíndice F, que contienen almidón fosfatado.

Finalmente, las diferentes mezclas LDPE/TPS, obtenidas del estado fundido, fueron comprimidas para obtener placas de 15X15 cm por 1 mm de espesor, en una prensa hidráulica a 160 °C y 20 toneladas de presión, por 5 minutos. En la Figura 11 se muestra un diagrama general del proceso de obtención de las mezclas LDPE/TPS.

## **6.6 Técnicas de caracterización para los almidones y mezclas de LDPE/TPS**

El almidón ceroso (A<sub>N</sub>), hidrolizado (A<sub>H</sub>) y fosfatado (A<sub>F</sub>), así como las diferentes mezclas LDPE/TPS desarrolladas en el presente trabajo fueron caracterizados en cuanto a su estructura química por espectroscopia FTIR y Raman, su morfología por SEM y WAX, propiedades térmicas por DSC y propiedades mecánicas, específicamente para los compuesto LDPE/TPS.

### **6.6.1 Propiedades mecánicas**

A partir de las placas obtenidas se cortaron probetas Tipo 1, según las especificaciones descritas en la norma ASTM-D638-10. Antes de ser analizadas, las muestras fueron acondicionadas a 50 % de humedad relativa durante 40 h.

**Tabla 3.** Formulaciones de LDPE/TPS polietileno de baja densidad (LDPE) y almidones termoplásticos.

	<b>TPS (%)</b>	<b>LDPE (%)</b>	<b>Compuestos</b>
	-	100	<b>LDPE</b>
TPS <sub>AN15</sub>	25	75	<b>A(75/25)<sub>N15</sub></b>
	10	90	<b>B (90/10)<sub>N30</sub></b>
TPS <sub>AN30</sub>	25	75	<b>C (75/25)<sub>N30</sub></b>
	50	50	<b>D (50/50)<sub>N30</sub></b>
TPS <sub>AH15</sub>	25	75	<b>E (75/25)<sub>H15</sub></b>
	10	90	<b>F (90/10)<sub>H30</sub></b>
TPS <sub>AH30</sub>	25	75	<b>G (75/25)<sub>H30</sub></b>
	50	50	<b>H (50/50)<sub>H30</sub></b>
TPS <sub>AF15</sub>	25	75	<b>I(75/25)<sub>F15</sub></b>
TPS <sub>AN30</sub>	10	90	<b>J (90/10)<sub>F30</sub></b>
	25	75	<b>K (75/25)<sub>F30</sub></b>
	50	50	<b>L (50/50)<sub>F30</sub></b>

Finalmente las probetas se analizaron en una máquina Universal United CEF-80 (modelo 100-KNE) utilizando una celda de 500 N, a una velocidad de 50.8 mm/min. Cada mezcla se evaluó 5 veces, reportándose el valor promedio.

### 6.6.2 Espectroscopia Raman

El almidón de maíz ceroso (A<sub>N</sub>), hidrolizado (A<sub>H</sub>) y fosfatado (A<sub>F</sub>), fueron caracterizados por espectroscopia Raman en un microRaman marca Horiba, modelo XploRA (Alemania) y analizados en un intervalo de frecuencia de 1000 a 400 cm<sup>-1</sup> con un láser de excitación de 785 nm en condiciones ambientales.

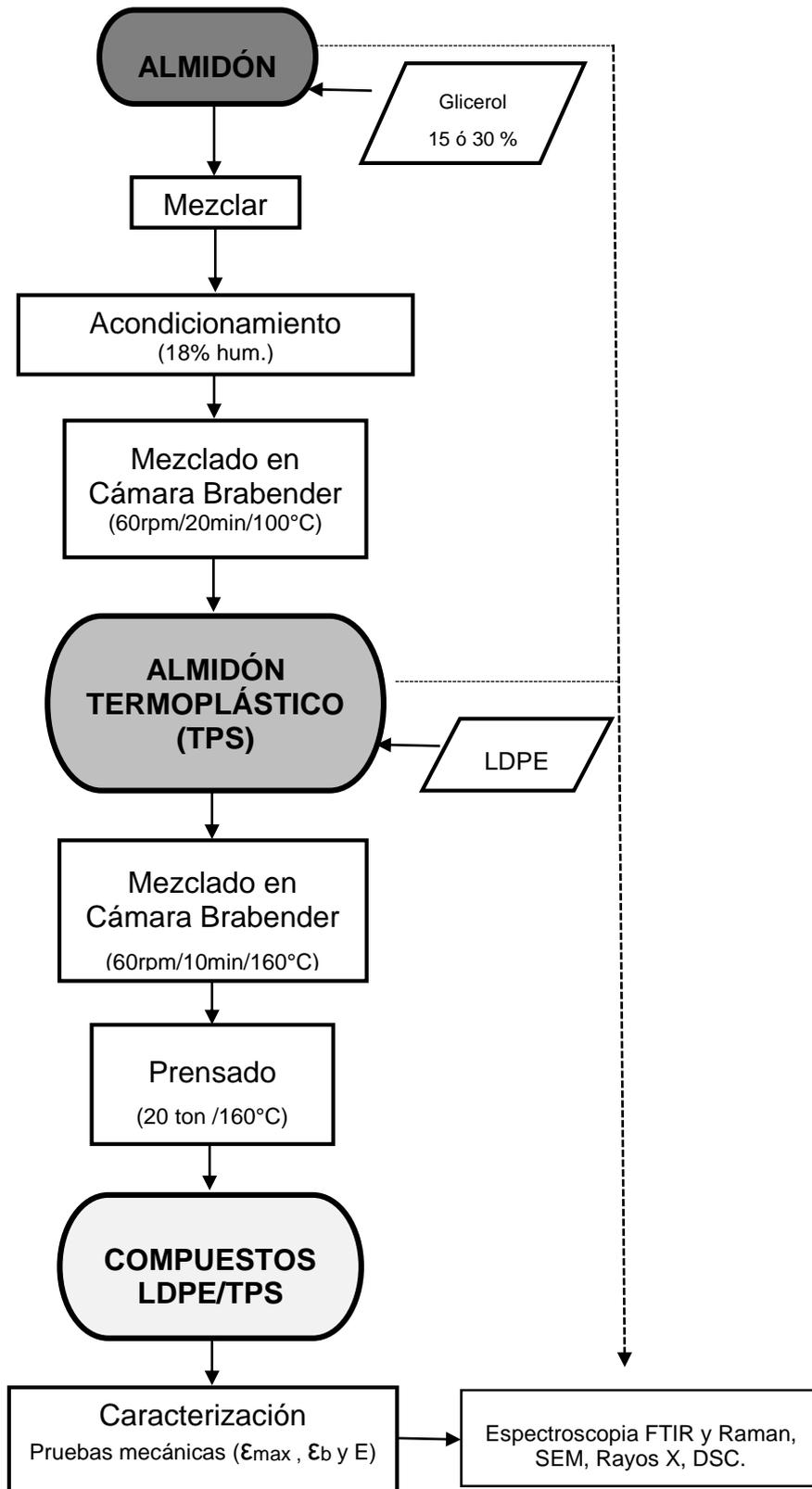


Figura 11. Diagrama de elaboración de las mezclas de PE/TPS.

### **6.6.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier mediante la técnica de reflectancia atenuada difusa (FITR-ATR).**

Se obtuvieron los espectros infrarrojo de los almidones ( $A_N$ ;  $A_H$  y  $A_F$ ), así como el de las diferentes mezclas de LDPE/TPS, empleando un espectrómetro Nicolet, modelo Magna 550, en un intervalo de longitud de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , mediante la técnica de reflectancia atenuada difusa (ATR, por sus siglas en inglés).

### **6.6.4 Difracción de rayos X.**

Los patrones de difracción de rayos X de los almidones se obtuvieron usando un Difractómetro marca Siemens, modelo D 5000, operado con una diferencia de potencia de 35 Kv y una densidad de corriente de 15 mA, con una línea de radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  con  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ . Los datos fueron recolectados de 2 a 40° sobre la escala a  $2\theta$ , a una velocidad de 0.06 °/seg y un tiempo de conteo por paso angular de 3 s.

### **6.6.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM).**

Las propiedades morfológicas de las mezclas se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido en un microscopio Top Com/M, modelo SM-510 (Japón). Las muestras se analizaron a diversas magnificaciones y en diferentes campos, para tener información completa de las mezclas. Se utilizó una distancia de trabajo de 18 mm. Las muestras se fracturaron criogénicamente a partir de las probetas Tipo I. Las muestras previamente se recubrieron con oro/paladio para evitar la carga superficial durante el análisis.

### **6.6.6 Propiedades térmicas**

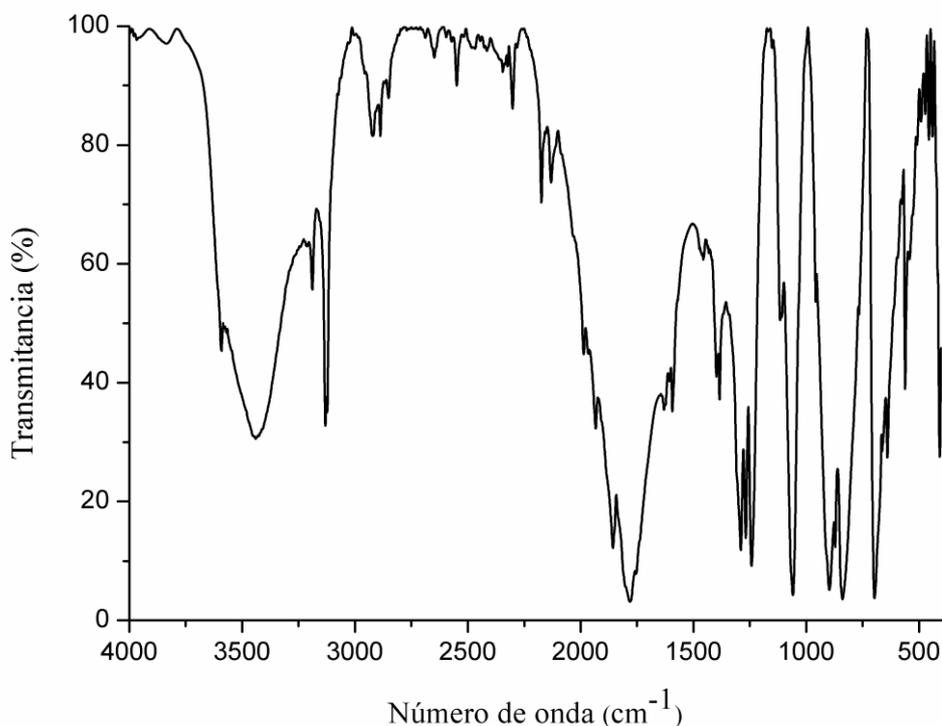
Las propiedades térmicas de las mezclas se determinaron empleando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) marca TA instruments, modelo Discovery series (USA), empleando un ciclo de calentamiento – enfriamiento, para borrar la historia térmica de las mezclas en el intervalo de temperatura de 30-200-30 °C. El análisis se realizó con un flujo de nitrógeno a 50 mL/min, empleando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min. Se tomó el valor de la entalpía de fusión del segundo calentamiento, para obtener el valor más preciso con esta metodología. El valor del  $\Delta H$  del segundo calentamiento

se empleó para calcular el porcentaje de cristalinidad de los compuestos empleando la ecuación 1.

$$X_c = \frac{\Delta H_f^*}{\Delta H_f (1-\phi)} \times 100 \dots\dots\dots \text{Ecuación 1}$$

Donde:  $\Delta H_f^*$ , es la entalpía de fusión de la mezcla, obtenida por DSC,  $\Delta H_f$  es la entalpía de LDPE con una cristalinidad del 100%, cuyo valor reportado es de 295.8 J/g.  $\phi$  es la fracción en peso de la fase dispersa en la mezcla.

El comportamiento de degradación térmica de los compuestos se evaluó en un analizador termogravimétrico (TGA), marca TA Instruments modelo TGA Q500 (USA), con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>), de 30 °C a 600 °C, posteriormente se introdujo oxígeno de 600 °C a 800 °C, para favorecer la oxidación del material. se debió complementar con otros análisis.



**Figura 12.** Espectro de infrarrojo de la reacción obtenida de la muestra sólida. .

## 6.7 Proceso de hidrólisis y fosfatación estudiado por espectroscopia Raman.

En la Figura 14, se presentan los espectros Raman de los almidones, nativo ( $A_N$ ), hidrolizado ( $A_H$ ) y fosfatado ( $A_F$ ), con la finalidad de explicar los cambios espectrales, que se produjeron como resultado de los tratamientos realizados.

De manera general y de acuerdo a lo reportado por Almeida y colaboradores. [266], existe una buena correspondencia de los espectros obtenidos, demostrando que los almidones presentan señales características y modos de vibración en el espectro Raman.

El espectro Raman del almidón, presenta cuatro regiones principales, las cuales ayudan a la interpretación sucesiva y caracterización de las bandas típicas de este polisacárido, las cuales fueron las siguientes, inferiores a  $800\text{ cm}^{-1}$  (vibraciones de modo esquelético del anillo glucosa-piranososa) [267, 268],  $800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  (la región de huella digital), la región entre  $2800$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  (región de estiramiento C-H), y finalmente la región entre  $3000$  y  $3600\text{ cm}^{-1}$  (región de estiramiento OH).

La huella digital de los almidones granulares fue característica y se encontró en longitudes de onda de  $478$ ,  $1082$ ,  $1123$ , y  $1340\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, existen otras señales asociadas a los diferentes modos vibracionales de los grupos que contiene el almidón (ver tabla 1, anexos).

En la Figura 14, se presentan los tres almidones,  $A_N$ ,  $A_H$  y  $A_F$ , observándose que a medida que se intensifica la modificación, el espectro mostró una disminución de la intensidad.

En el espectro de  $A_N$ , la asignación de las bandas encontradas fue la siguiente: La banda intensa entre  $2800$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento C-H. La banda en  $1457\text{ cm}^{-1}$  fue atribuida al modo flexión de los grupos C-H,  $\text{CH}_2$  y C-O-H. La señal en  $1397\text{ cm}^{-1}$ , se debe a la flexión del grupo C-C-H, en  $1377\text{ cm}^{-1}$  fue asociada a la flexión de C-O-H, la señal intensa en  $1337\text{ cm}^{-1}$ , se debe al estiramiento C-O y también a la flexión del grupo C-O-H. La banda de intensidad media en  $1258\text{ cm}^{-1}$  fue atribuida a la flexión de los grupos C-C-H, O-C-H y C-O-

H. En  $1206\text{ cm}^{-1}$  se observó una señal de baja intensidad, que corresponde al estiramiento C-C y C-O. La banda intensa ubicada en  $1124\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de los grupos C-O, C-C y a la flexión del grupo C-O-H. Las bandas entre  $810$  a  $975\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a las vibraciones de estiramiento C-C y las señales por debajo de  $800\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a la vibración del esqueleto del anillo de glucopiranososa [267, 268].

En cuanto al espectro Raman del  $A_H$ , este presenta una disminución en la intensidad de la mayoría de las bandas con respecto  $A_N$ . Sin embargo, un dato importante en este espectro es que se observa la aparición de una nueva banda, a una longitud de onda de  $756\text{ cm}^{-1}$ , la cual se atribuye al proceso de hidrólisis y se asocia con los modos de vibración C-C-O del enlace glucosídico. Por lo tanto, este aumento de intensidad en la señal, se sugiere se deba a que durante el proceso de hidrólisis, las moléculas de ácido, provocan una ruptura de manera, aleatoria de los enlaces glucosídicos, modificando su estructura, de tal manera que las cadenas de almidón se van acortando y obteniendo fracciones más pequeñas, hasta la glucosa. Ya que también hay bandas que muestran cambios, como por ejemplo, aquella asociada al estiramiento C-O, que se ubica en aproximadamente  $1334\text{ cm}^{-1}$ , misma que se desplazó  $3\text{ cm}^{-1}$ , a menor frecuencia, lo cual puede deberse, a que este grupo presenta menor tensión, por una disminución en las interacciones de puente de hidrógeno y al proceso mismo de hidrólisis. Otra banda de baja intensidad, que apareció como producto de la hidrólisis y que se observó solo en el espectro  $A_H$ , fue aquella que apareció en  $1302\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente y que puede estar asociada a la flexión del grupo C-O. Por otro lado, la banda que se encontró a un número de onda de  $1206\text{ cm}^{-1}$ , también disminuye significativamente su intensidad, debido al proceso de hidrólisis.

Como ya se mencionó anteriormente y de manera general, se observó una disminución en la intensidad del espectro  $A_H$ , con respecto al  $A_N$ , sin embargo, esta disminución se hace notoria en las bandas alfa C-C, comprendidas en el rango  $920 - 960\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son de gran importancia, de acuerdo a Phillips y colaboradores [269], ya que estos autores reportan que a medida que estas bandas disminuyen, la concentración de amilosa aumenta, lo anterior se puede sustentar, debido a que durante el proceso de hidrólisis, la moléculas del almidón

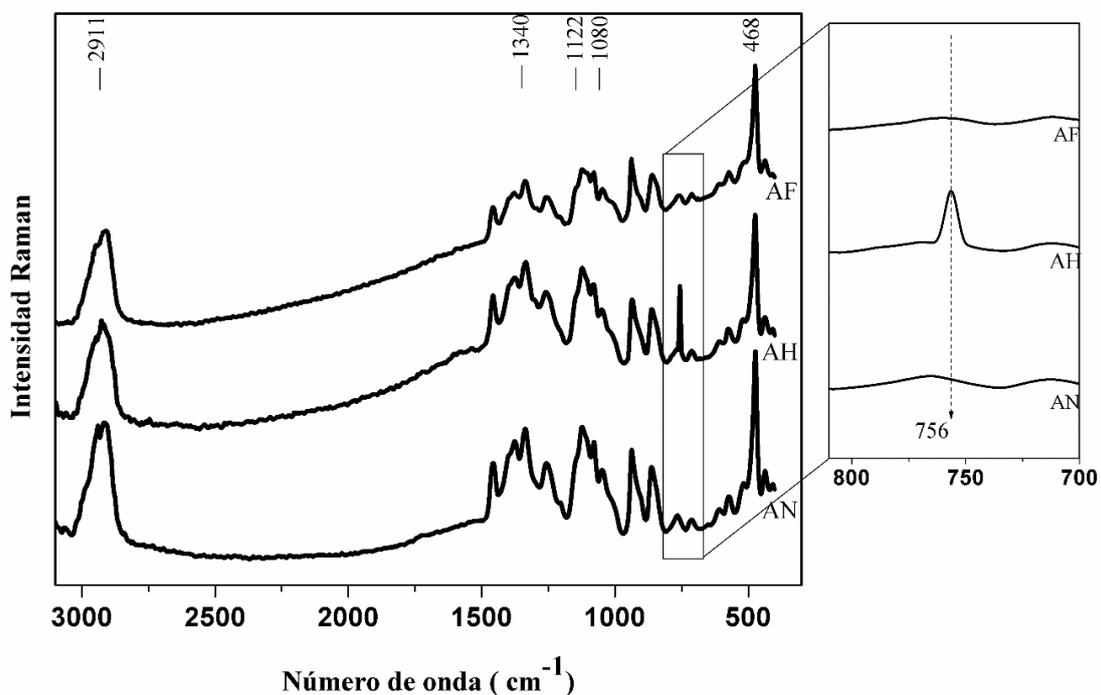
ceroso, sufren ruptura en los enlaces, principalmente los ubicados en las zonas amorfas, lugar donde se encuentra el mayor número de enlaces  $\alpha$ -(1-6). Y que de acuerdo al almidón empleado, este presenta una mayor cantidad de moléculas de amilopectina, las cuales, al ser hidrolizadas en los enlaces  $\alpha$ -(1-6), podrían liberar cadenas lineales de bajo grado de polimerización, lo que se reflejó en la disminución de la intensidad, tal como lo mencionan los autores antes citados.

De acuerdo a lo reportado en la literatura [270], existe una banda asociada a la amilopectina, aproximadamente en  $1637\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo, no se aprecia claramente en los espectros de la Figura 14, así mismo, tampoco aparece la banda en  $1657\text{ cm}^{-1}$ , que ha sido atribuida a la amilosa, esto podría ser esperado en el  $A_N$ , debido a que el almidón utilizado en el presente trabajo es ceroso y contiene en su mayoría, amilopectina. Por otro lado, se sugiere que la ausencia de ambas bandas puede atribuirse, entre otras cosas, a la longitud de onda empleada (785 nm) y a las condiciones en que se realizó el análisis por esta técnica.

Finalmente, el espectro que corresponde a  $A_F$ , presenta una disminución notable, siendo el de menor intensidad, comparado con los espectros  $A_N$  y  $A_H$ , lo cual se sugiere, fue por las diversas modificaciones realizadas al almidón para su obtención, principalmente al proceso físico-mecánico, debido a que el gránulo de almidón se desintegra parcial o totalmente, dependiendo del nivel de energía que se aplique al sistema y el efecto de corte y la presión que se genere durante el mezclado [271], puesto que durante el proceso de fosfatación ocurre una sustitución del grupo OH de las moléculas de glucosa por un oxígeno del agente fosfatante ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ), ligándose de manera entrecruzada con otros grupos OH de las diferentes cadenas de almidón.

De manera general y de acuerdo a lo reportado por Almeida y colaboradores [266], el espectro de  $A_F$ , presenta las diferentes señales asociadas a los modos vibracionales de los grupos que contiene el almidón. Algunas señales que podrían denotar que el proceso de fosfatación fue efectuado, podrían ser las siguientes. En el espectro  $A_F$ , aparece una banda de baja intensidad, aproximadamente en  $1294\text{ cm}^{-1}$ , que al igual fue observada en el espectro  $A_H$ , pero a un número de onda de aproximadamente  $1302\text{ cm}^{-1}$ , dicha banda se

sugiere, puede estar asociada a la flexión del grupo C-O. En cuanto a la señal, que se presenta en el espectro  $A_F$ , que se encuentra aproximadamente en  $1206\text{ cm}^{-1}$  y que corresponde al estiramiento C-C y C-O, es similar en cuestión de la intensidad a la de  $A_N$ , sin embargo, al ser comparada con  $A_N$ , este último, presenta una intensidad menor, debido a que la señal es casi imperceptible. Dado que los resultados obtenidos en este análisis no muestran evidencias claras para asegurar que el proceso de fosfatización se llevó a cabo, se verificó con otras pruebas.



**Figura 13.** Espectros Raman de los almidones nativo ( $A_N$ ), hidrolizado ( $A_H$ ) y fosfatado ( $A_F$ ).

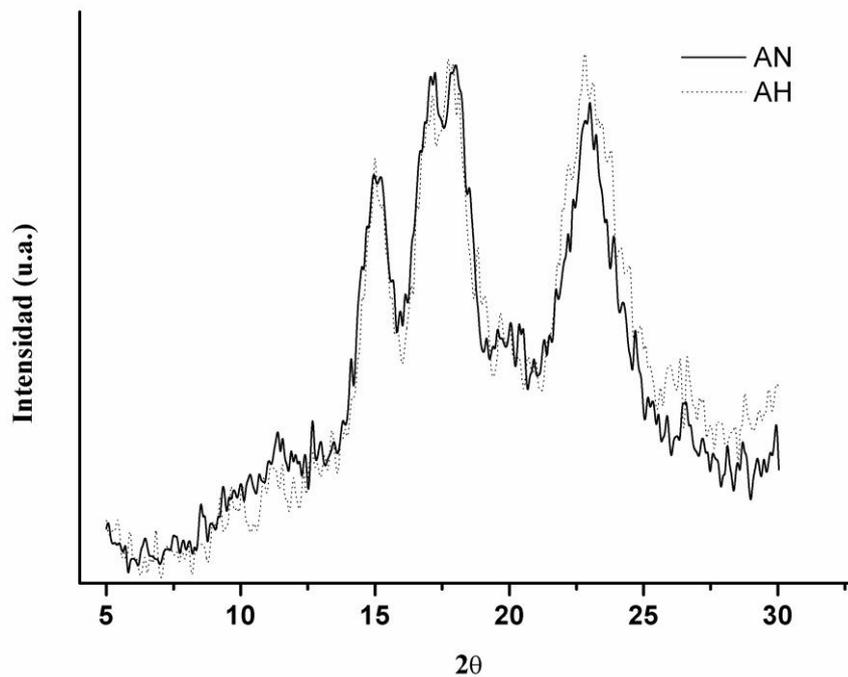
### 6.8 Proceso de hidrolisis y fosfatización estudiado por difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X, se ha utilizado para revelar la presencia y las características de la estructura cristalina de los gránulos de almidón. Los almidones, nativo ceroso ( $A_N$ ) e hidrolizado ( $A_H$ ), mostraron el patrón de difracción tipo A (Figura 15), el cual es típico de los cereales, ambos almidones

presentan las señales características en  $15^\circ$ ,  $23^\circ$ ,  $17^\circ$  y  $18^\circ$  del ángulo de Bragg ( $2\theta$ ), en el difractograma, lo cual concuerda con el modelo de este tipo de patrón [47, 272, 273].

De manera general, al comparar ambos almidones, se observan diferencias mínimas, como disminución o aumento de la intensidad y del ancho de las diferentes señales. En el  $A_H$ , se observa un incremento general en la intensidad del difractograma, pero en ciertas señales, se observan algunos otros cambios, como en la señal que aparece a  $23^\circ$  ( $2\theta$ ), la cual presenta un ensanchamiento, así como una intensidad mayor. La señal que se presenta en  $15^\circ$  ( $2\theta$ ), pierde un poco la definición, sin embargo, el pico se intensifica en mayor medida comparado con el  $A_N$ . El porcentaje de cristalinidad del  $A_N$ , es de aproximadamente 33.3% y en  $A_H$  48.14%, lo cual denota el cambio sufrido por la modificación que se llevó a cabo por la hidrólisis. De acuerdo a lo anterior Hernández-Jaimes [274], mencionó que durante la hidrólisis de almidón de plátano, la intensidad de los picos en el patrón de difracción de rayos X, en los primeros 7 días, se intensificaban, contrario a lo que pasó del día 7 al 9, en donde el patrón de difracción disminuyó. Con esto, podemos indicar que la fracción relativa de las regiones cristalinas se incrementó, debido a la hidrólisis de las regiones amorfas del granulo de almidón.

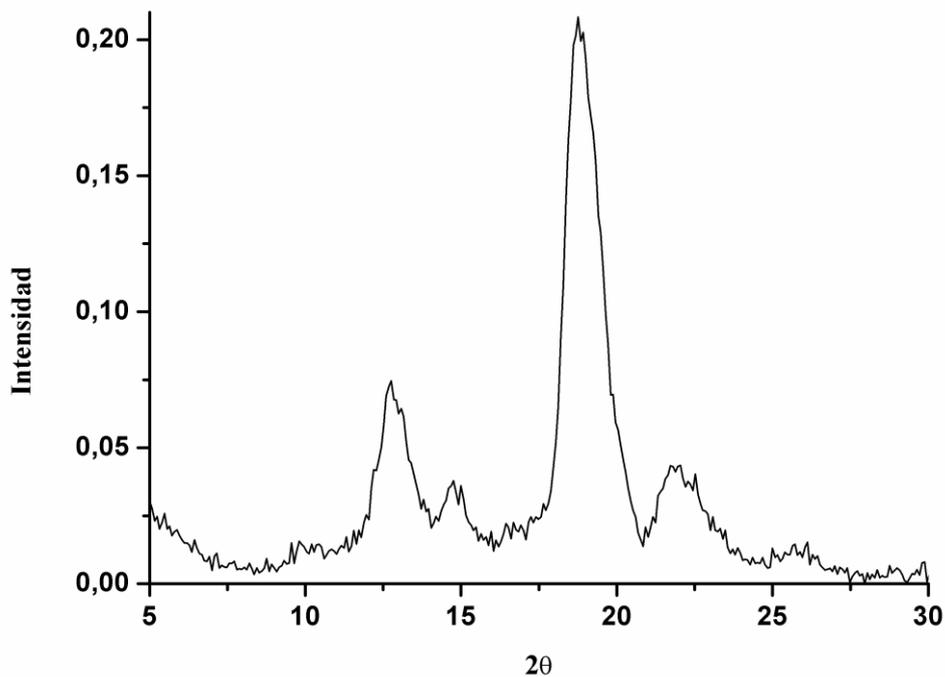
En cuanto al almidón fosfatado ( $A_F$ ), presento un cambio polimórfico del patrón tipo A, al patrón tipo C (Figura 16), en donde las señales características se presentaron en  $12.7^\circ$ ,  $14.9^\circ$ ,  $18.7^\circ$ ,  $22^\circ$  y  $25.6^\circ$  ( $2\theta$ ), este cambio de patrón de difracción, se sugiere, se debe a las diferentes modificaciones realizadas tanto químicas como físicas [58], principalmente a las modificaciones físicas, durante el proceso de mezclado, debido a las altas temperaturas y el efecto de corte y cizalla experimentado. Esto se podría sustentar de acuerdo a lo reportado en un estudio realizado por Jianhua y colaboradores [275], donde mencionan haber llevado a cabo el proceso de "cross link" o fosfatación, mediante el método tradicional, sin el proceso de extrusión [276], en almidones normales de plátano, sin embargo, en estos no se observó un cambio significativo en el patrón de difracción [277, 278] lo cual, fue atribuido a que los grupos fosfato entrecruzados se concentran en las regiones amorfas del gránulo de almidón [279] y por lo tanto no se ve alterado el patrón de difracción.



**Figura 14.** Diffractogramas de almidón nativo ceroso ( $A_N$ ) y almidón hidrolizado ( $A_H$ ).

Lo anterior se pone de manifiesto, para explicar el cambio de patrón de difracción ocurrido en  $A_F$ , tomando en cuenta que existen pocos reportes al respecto, mediante el análisis de rayos X, en almidones modificados, principalmente, por el proceso de fosfatación. Tal como se mencionó anteriormente, se presume que el cambio de patrón de difracción, está asociado a factores físicos durante el proceso de mezclado, tales como: una alta temperatura, esfuerzos de corte y de cizallamiento, los cuales pudieron contribuir a que los grupos fosfato pudiesen distribuirse de manera aleatoria, tanto en las zonas amorfas como cristalinas, dando como resultado el cambio de patrón de difracción. Otro factor importante, es el porcentaje de cristalinidad, ya que de acuerdo a lo reportado por Martínez y colaboradores [280], la cristalinidad del almidón de jícama y yuca, disminuyó después del tratamiento con un molino de alta energía, también observaron un incremento en el contenido de humedad, durante el proceso de molienda, lo cual produce una mayor pérdida de la cristalinidad. Por otro lado, Tamaki y colaboradores [281], estudiaron el efecto del tratamiento con un molino de bolas,

en el almidón de maíz normal, ceroso y alto en amilosa, ellos reportaron que conforme aumentan el tiempo de molienda, la cristalinidad disminuyó también, y los patrones de difracción, desaparecieron después de 20 h de tratamiento, quedando solo pequeños picos en el almidón alto en amilosa. Contrario a lo que ocurrió en este estudio, en donde se observó el cambio del patrón de difracción y que la cristalinidad aumento considerablemente en  $A_F$  (69.69%), respecto al  $A_N$  (33.3%). Lo cual, sugiere que las características finales del almidón, dependerán ampliamente del tipo de proceso físico, del tiempo, del empleo de algún otro aditivo, en este caso, el agente fosfatante, que aunado con los factores anteriores, influyen en la modificación de su estructura.



**Figura 15.** Diffractograma de almidón fosfatado ( $A_F$ ).

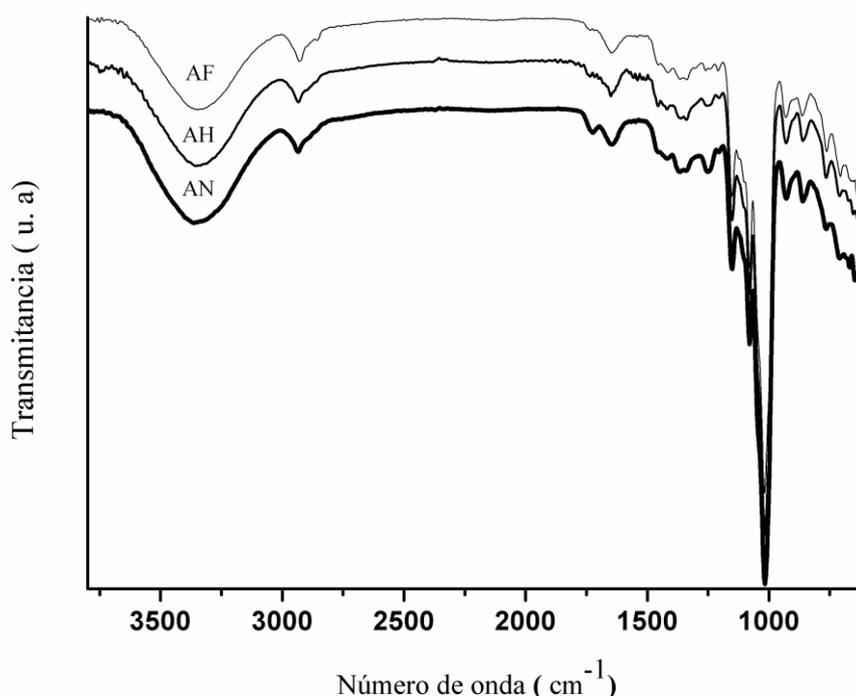
## 6.9 Proceso de hidrólisis y de fosfatación, estudiado por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR-ATR).

En la Figura 17, se presentan los espectros FTIR de los almidones de maíz ceroso ( $A_N$ ), hidrolizado ( $A_H$ ) y fosfatado ( $A_F$ ), se realizó un barrido de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Las señales características para este tipo de compuestos se presentan a una absorción de 3700 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , observándose una banda amplia, la cual se atribuyó a modos vibracionales complejos, asociados con enlaces inter e intramoleculares de los grupos hidroxilo (OH) y a enlaces hidrógeno, que representan la estructura del almidón [282]. De manera general, se observó una disminución en la intensidad del espectro, a medida que el tratamiento se intensificó. El espectro del almidón  $A_N$ , mostró una banda de intensidad y ensanchamiento mayor, en 3700 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , comparada con los almidones  $A_H$  y  $A_F$ , esto se debe principalmente a que la estructura del  $A_N$ , presenta una estabilidad en sus cadenas y sus grupos funcionales, puesto que el granulo de almidón no presenta ninguna modificación.

En el caso del  $A_H$ , se esperaba un incremento en la banda (3700-3000  $\text{cm}^{-1}$ ), debido a que durante el proceso de hidrólisis, las cadenas de almidón se fragmentaron mediante el ataque electrofílico del ion hidronio del ácido sobre el átomo de oxígeno del enlace  $\alpha$  (1-4) del almidón, llevando a la generación del grupos hidroxilo y a la ruptura del enlace glucosídico [283], sin embargo, en este caso, el incremento de los iones hidronio no se vio reflejado en el espectro, dado que la intensidad de la banda fue menor con respecto al  $A_N$  (Figura 17), esto se sugiere, se debe a que se realizó una hidrólisis parcial y no total del almidón, en donde el ácido solo penetró las regiones amorfas del gránulo, quedando intactas las zonas cristalinas, corroborando lo anterior con los patrones de difracción de dichos almidones, debido a que el  $A_H$ , presento un incremento en la intensidad de los picos característicos de la zona cristalina, así como un aumento en el porcentaje de cristalinidad.

Los diferentes almidones estudiados, presentaron señales características, ya reportadas en la literatura, la señal que oscila entre 2890 a 2937  $\text{cm}^{-1}$  presenta un pico sostenido, relacionado con la vibración del enlace C-H en almidón. Los picos observados a un rango de 1651-1633  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden a enlaces  $\delta\text{OH}$ ,

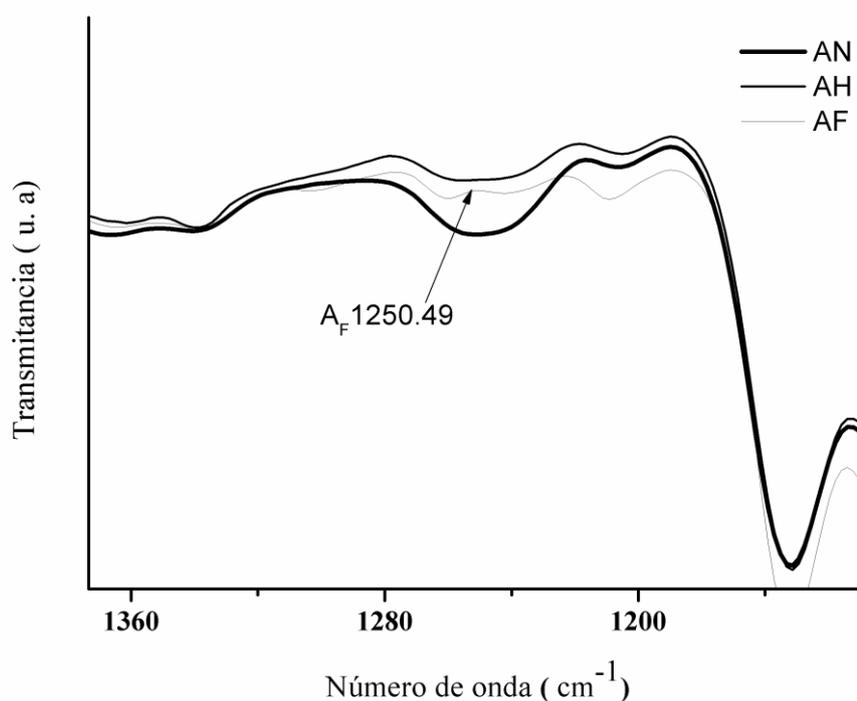
vibración de flexión de agua (banda de deformación de agua) y es representativa de enlaces de hidrógeno presentes en almidón [284]. Las bandas que se encontraron entre  $1421$  a  $1357\text{ cm}^{-1}$ , fueron atribuidas a la deformación angular del C-H. Alrededor de  $1020$  a  $994\text{ cm}^{-1}$  y de  $1074$  a  $1080\text{ cm}^{-1}$ , se presentaron modos de vibración característicos de estiramientos C-O-C y C-O-H en el almidón, esta última vibración presenta la influencia del contenido de agua intramolecular de los enlaces de hidrógeno, así como de la relación de amilosa-amilopectina [285]. Finalmente, las señales presentes por debajo de  $900\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a los modos de vibración de los enlaces C-C, C-O [286].



**Figura 16.** Espectros de infrarrojo de almidón ceroso ( $A_N$ ), hidrolizado ( $A_H$ ) e hidrolizado fosfatado ( $A_F$ ).

En el caso del almidón  $A_F$ , la banda asociada a los grupos OH disminuyó, esto puede deberse a que durante el proceso de fosfatación, los grupos OH fueron sustituidos, ligándose de manera entrecruzada y por lo tanto, se observó la disminución de la banda. La literatura menciona que el grupo fosfato  $P=O$  presenta una señal característica entre  $1280\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ , señal que se presentó

de manera muy discreta en  $A_F$  (Figura 18). Sin embargo, es casi tan imperceptible la señal, que con los resultados de este análisis, no puede asegurarse que se llevó a cabo la modificación, así como tampoco se puede asegurar la presencia del grupo fosfato, dado lo mencionado anteriormente. De igual forma, se presentaron otras señales que nos son características del almidón, sin embargo, no dan pauta para señalar cambios significativos. Por lo que se requiere de otros análisis como complemento de lo obtenido en este estudio para corroborar las modificaciones realizadas.



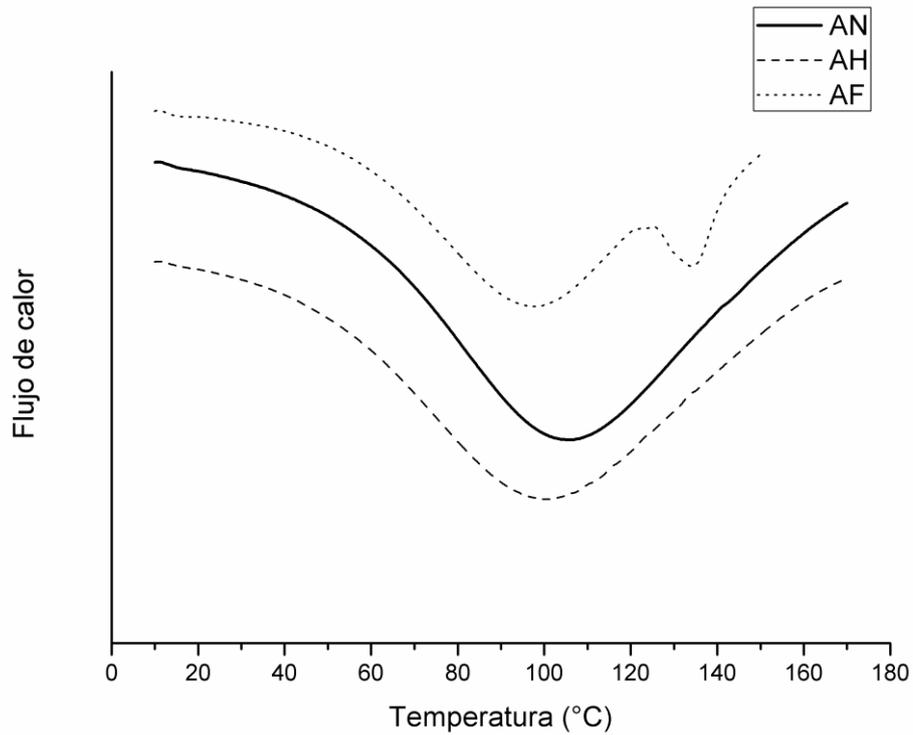
**Figura 17.** Señal característica del grupo fosfato P=O en el espectro de infrarrojo del almidón fosfatado ( $A_F$ ), comparado con el almidón nativo ( $A_N$ ) y el almidón hidrolizado ( $A_H$ ).

### 6.10 Propiedades térmicas de los almidones

Los resultados obtenidos mediante el análisis de DSC, mostraron que los almidones analizados, presentaron un comportamiento endotérmico, debido a que requieren un suministro de calor para que se efectuó la transición de fase. Los almidones, nativo ( $A_N$ ) e hidrolizado ( $A_H$ ), presentan transiciones de fase bien definidas (ver Figura 19). Las diferentes temperaturas, así como la entalpia de

gelatinización, exhibida por los almidones en estudio, se presentan en la Tabla 4. Observando de manera general, que a mayor modificación, los almidones exhiben una menor entalpia de gelatinización ( $\Delta H$ ) y la temperatura de gelatinización ( $T_p$ ) muestra el mismo comportamiento. Tal es el caso del  $A_H$ , el cual, presenta una temperatura y entalpia de gelatinización, menor respecto a  $A_N$ , esto ocurre debido a que la modificación ácida realizada, provoca ruptura aleatoria de los enlaces en el almidón y por lo tanto, la energía que se requirió para que se lleve a cabo la transición de fase fue menor. Por otro lado y de acuerdo a lo reportado en la literatura, los valores obtenidos (Tabla 4), resultaron debido a que el porcentaje de humedad empleado fue bajo y por lo tanto, la endoterma se desplaza hasta esos valores [69, 287].

En el caso del almidón fosfatado ( $A_F$ ), presenta dos endotermas, la primera con una temperatura de gelatinización de 97.6 °C y la segunda de 134.8°C (Figura 19), según reportes, esto puede deberse a que posee niveles intermedios de agua, debido a la desorganización de los cristales del almidón, sin embargo, también se menciona que a altas temperaturas, las transiciones pueden deberse a la fusión de los complejos lípido-amilosa [69, 288]. Por otro lado O'Brien y colaboradores [289], determinaron las propiedades de gelatinización de almidones nativos de diferentes fuentes y de su modificación mediante fosfatación, observando que la estructura ordenada de los almidones modificados, en su mayoría, fue interrumpida por el proceso de extrusión, observando endotermas disminuidas, por otro lado, en este mismo estudio, en el caso del almidón ceroso, no se observó ninguna transición de fase, lo cual indican que la estructura fue completamente interrumpida. Sin embargo, en este trabajo, se observó la presencia de dos endotermas (Figura 19), además de lo ya mencionado, se sugiere que la endoterma que se presentó a una temperatura de 97.6°C se atribuye a la mezcla entre una estructura ordenada residual y amilopectina retrogradada y la endoterma que se presentó a una temperatura de 134.8°C se asocia a la amilosa retrogradada [290].



**Figura 18.** Termogramas correspondientes a los almidones ceroso nativo ( $A_N$ ), hidrolizado ( $A_H$ ) y fosfatado ( $A_F$ ).

**Tabla 4.** Temperaturas de inicio ( $T_o$ ), pico ( $T_p$ ) y final ( $T_f$ ), y entalpia de gelatinización de los almidones nativo ( $A_N$ ), hidrolizado ( $A_H$ ) y fosfatado ( $A_F$ )

	$T_i$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
<b>AN</b>	46.26	104.5	167.13	288.8
<b>AH</b>	41.87	100.4	161.03	263.9
<b>AF<sub>1</sub></b>	76.87	97.69	117.74	140.6 (180.6)
<b>AF<sub>2</sub></b>	126.56	134.88	139.61	40.0

$T_o$ : Temperatura inicial;  $T_p$ : temperatura de pico;  $T_f$ : temperatura final y  $\Delta H$ : entalpia de gelatinización.

$AF_1$  y  $AF_2$ : primera y segunda endoterma respectivamente.

### 6.11 Propiedades de tensión deformación de las mezclas LDPE/TPS.

En la Figura 20, se presentan los diagramas esfuerzo-deformación del LDPE y de los diferentes compuestos LDPE/TPS (75/25), (90/10) y (50/50) con almidón ceroso nativo, hidrolizado y fosfatado, respectivamente. Se observó gran diversidad de comportamientos, de manera general, podemos observar que la concentración de TPS influye de manera significativa, debido a que a mayor concentración de TPS, el esfuerzo y la deformación, disminuyen, tal es el caso de las mezclas D(50/50)<sub>N30</sub>, H(50/50)<sub>H30</sub> y L(50/50)<sub>F30</sub>, los cuales contienen la máxima concentración de TPS empleada en este estudio, que fue de 50%. En cuanto a las mezclas que presentaron la menor concentración de TPS, en relación LDPE/TPS (90/10), específicamente el almidón nativo e hidrolizado, plastificados con 30% de glicerol, presentaron curvas esfuerzo-deformación similares a las del LDPE, aunque tanto la deformación como el esfuerzo de los compuestos fue inferior a los obtenidos con LDPE puro.

Otro factor importante, fue el contenido de plastificante, ya que al utilizar un 15% de glicerol, para la termoplastificación del almidón, el diagrama esfuerzo deformación, presentó la forma de un material con baja ductilidad, tal como se observó con la mezcla A(75:25)<sub>N15</sub>. En cuanto a las mezclas donde se empleó almidón hidrolizado E(75:25)<sub>H15</sub> y fosfatado I(75:25)<sub>F15</sub>, a pesar de mantener un esfuerzo similar al del LDPE, el material presentó baja ductilidad. Esto demostró claramente el efecto del contenido de glicerol en las propiedades del TPS, siendo frágil cuando el contenido de glicerol fue del 15 %, y dúctil con el 30 %.

Por otro lado, el tipo de almidón empleado en las mezclas también tuvo efecto, sin embargo, no fue tan marcado como los anteriores, debido a que depende ampliamente de ellos.

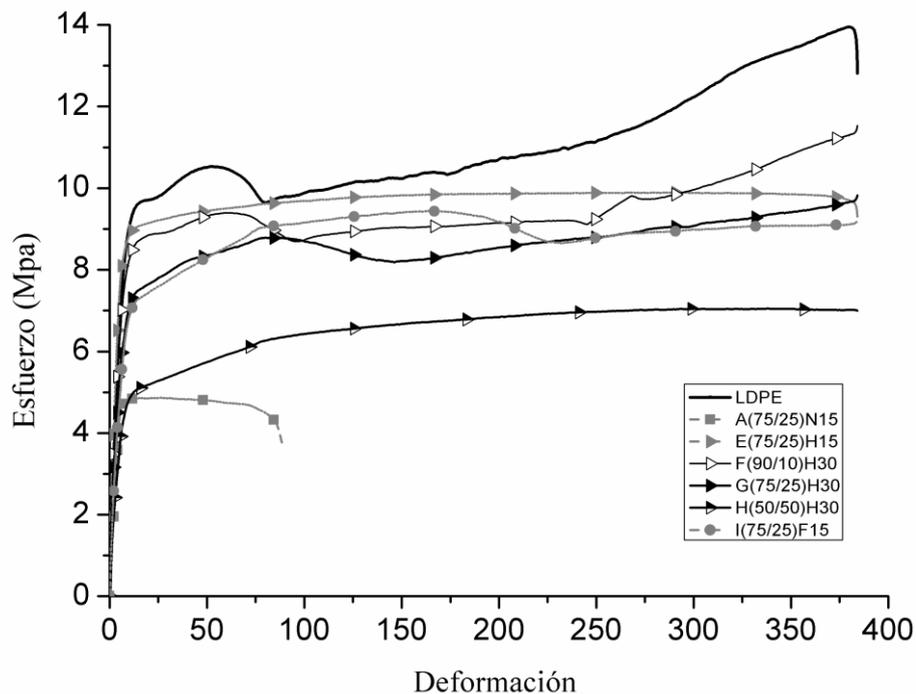


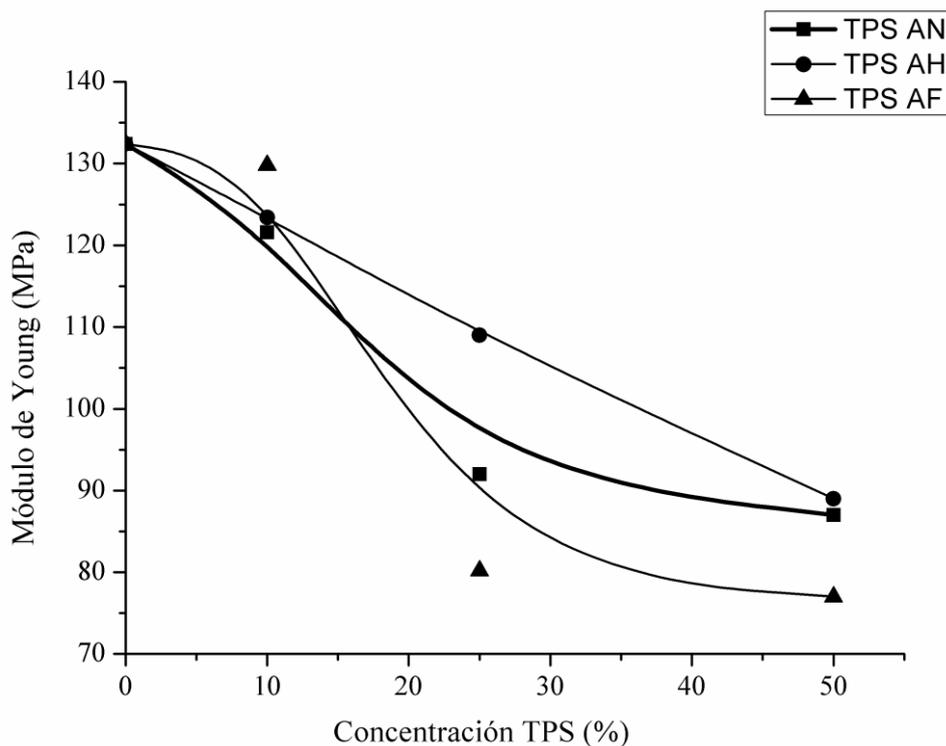
Figura 19 Curvas esfuerzo-deformación del LDPE y de las mezclas A(75/25)<sub>N15</sub>, E(75/25)<sub>H15</sub>, F(90/10)<sub>H30</sub>, G(75/25)<sub>H30</sub>, H(50/50)<sub>H30</sub>; I(75/25)<sub>F15</sub>.

### 6.11.1 Módulo de Young

Con la finalidad de analizar con mayor detalle el efecto que tiene la concentración del TPS sobre las propiedades mecánicas de las mezclas, específicamente en el módulo de Young ( $E$ ), en la Figura 21, se muestra el módulo de Young de las mezclas LDPE/TPS (nativo, hidrolizado y fosfatado), con un contenido del 30% de glicerol. De manera general, se puede observar que el módulo de Young disminuye a medida que se incrementa la concentración del TPS, presentando la misma tendencia con los diferentes almidones empleados. Comparando las mezclas que contienen un 10% de TPS, con los que contienen un 50% TPS, en almidones nativos se presenta una disminución de aproximadamente 34%, en almidones hidrolizados un 32% y en almidones fosfatados, la disminución es mayor de 42%, aproximadamente, lo cual sugiere que la modificación realizada al almidón por fosfatación, así como una alta concentración de TPS, disminuye notablemente el módulo de Young, lo cual puede estar relacionado con el cambio en el patrón de difracción de rayos X, así como al alto porcentaje de cristalinidad obtenido. La disminución en el módulo de Young, con el aumento de la concentración de TPS se explica, debido a que este material presenta una menor

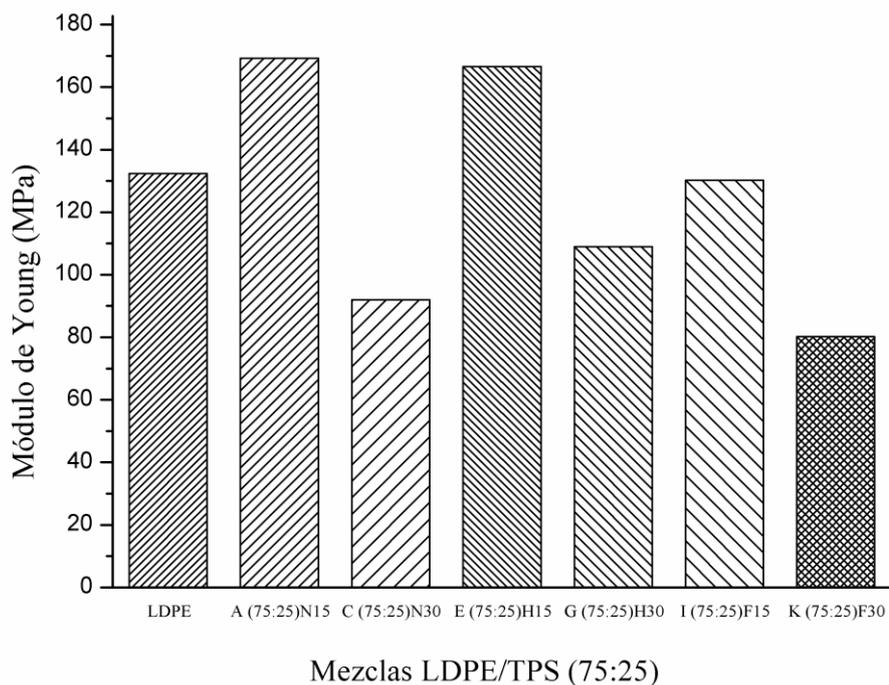
rigidez que la matriz y por lo tanto hace que en la mezcla disminuya esta propiedad. Estos resultados coinciden con lo que está reportado previamente en la literatura [202, 291].

El valor del módulo en las mezclas LDPE/TPS (75/25) con almidón hidrolizado, presentan una mejora notable cuando se compara con los compuestos que contienen almidón nativo y/o fosfatado, a la misma concentración. Esta mejora en el módulo de Young, para las mezclas que contienen almidón hidrolizado, puede estar relacionada con la morfología desarrollada, esto debido a que el almidón hidrolizado presenta una menor viscosidad en relación al almidón nativo. Por otro lado, en la mezcla J(90/10)<sub>F30</sub>, también se observó un incremento en el módulo (129.8 MPa), comparado con el LDPE (132.4 MPa), siendo además, el más alto entre los diferentes compuestos, sin embargo, se requiere analizar otros parámetros para determinar si el compuesto presenta buenas propiedades mecánicas.



**Figura 20.** Módulo de Young (E) del LDPE y de las mezclas LDPE/TPS (90/10) (75:25) y (50/50), TPS nativo, hidrolizado y fosfatado, plastificados con glicerol al 30%.

Por otro lado, en la Figura 22, se presentan los gráficos correspondientes al módulo de Young del LDPE y de las mezclas LDPE/TPS (75/25) con almidón nativo, hidrolizado y fosfatado, plastificados con un contenido de 15 y 30% de glicerol. Observando que el módulo de las mezclas A(75:25)<sub>N15</sub> y E(75:25)<sub>H15</sub>, aumenta considerablemente, en comparación al LDPE y de las mezclas termoplastificados con 30% de glicerol, este comportamiento se sugiere, se debe a que los gránulos no se dispersaron homogéneamente dentro de la matriz, ya que al no tener la cantidad adecuada de plastificante, las moléculas no son suficientes como para romper los enlaces de hidrogeno, modificando las diversas propiedades [42], por lo tanto los gránulos de almidón se comportan como relleno rígido aumentando el módulo [217, 218]. En cuanto a la mezcla I(75:25)<sub>F15</sub>, presento un comportamiento opuesto, debido a que el modulo fue menor que el LDPE, y mayor que la mezcla plastificado con 30% de glicerol K(75:25)<sub>F30</sub>, aproximadamente en un 50%, este comportamiento pudo haberse suscitado debido a que el proceso para obtener el almidón fosfatado es más drástico, por lo que los gránulos de almidón están más expuestos a las diversas interacciones, primeramente con el agente fosfatante, el plastificante y finalmente, con el polietileno. Sin embargo con la mezcla K(75:25)<sub>F30</sub> no ocurrió una mejora, debido a que al igual que las otras mezclas preparadas con TPS 30%, el modulo disminuye, creyendo principalmente se deba a cierta incompatibilidad con la matriz.



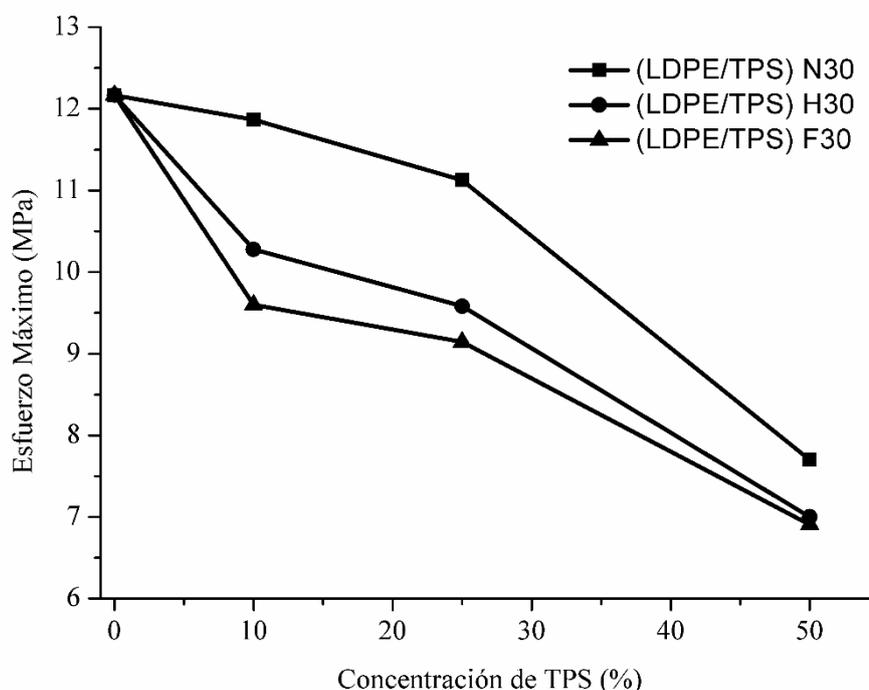
**Figura 21.** Módulo de Young ( $E$ ) del LDPE y de las diferentes mezclas LDPE/TPS nativo, hidrolizado y fosfatado (75/25) plastificados con glicerol al 15 y 30%

### 6.11.2 Esfuerzo máximo

En lo que respecta al esfuerzo máximo ( $\sigma_{max}$ ), las mezclas se soportan principalmente en función del contenido de TPS, en la Figura 23, se presentan las gráficas que muestran esta tendencia que son las mezclas LDPE/TPS (nativo, hidrolizado y fosfatado), con un contenido del 30% de glicerol. La matriz de LDPE presenta el valor más alto de esfuerzo máximo, que fue de 12.2 Mpa, en comparación con las diferentes mezclas LDPE/TPS, plastificados con glicerol al 30 % respecto del almidón. Al igual que el módulo de Young, el esfuerzo máximo de las mezclas presenta una disminución, a medida que se incrementó el contenido de TPS. Para el caso de las mezclas elaboradas a base de los almidones hidrolizado y fosfatado, estas presentan una disminución notable, lo cual se hace más evidente a medida que el almidón empleado tuvo un mayor grado de procesamiento, observando que los valores más bajos de esta propiedad, correspondieron a las mezclas elaboradas a base de almidón fosfatado, esto puede ser atribuido, como ya se mencionó anteriormente, al

proceso llevado a cabo, dado que el compuesto se deforma con mayor facilidad, además de la diferencia morfológica que presenta la fase dispersa, y por lo tanto la transferencia del esfuerzo disminuye.

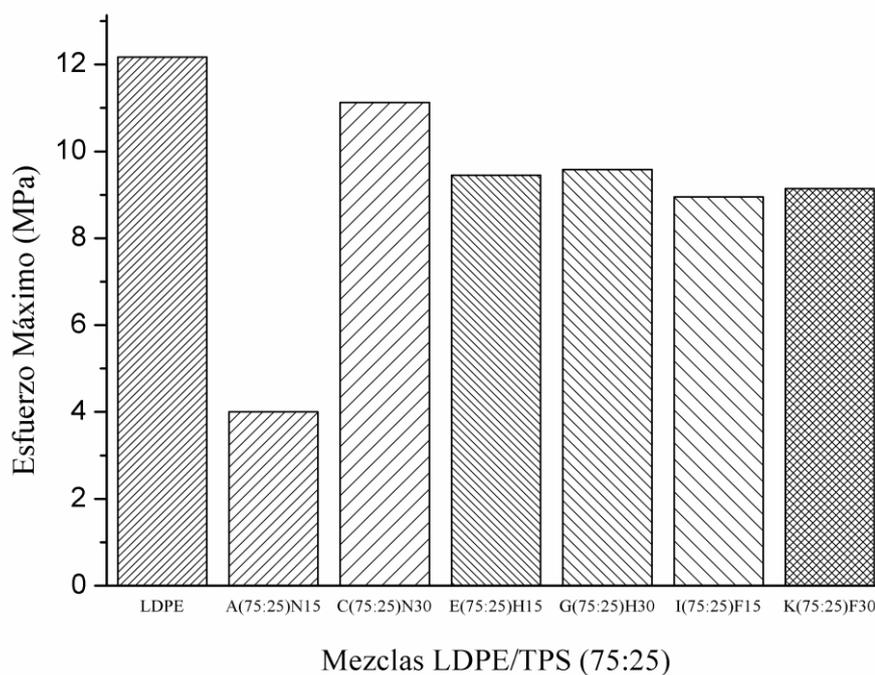
La disminución en el esfuerzo máximo de las mezclas LDPE/TPS (50/50), fue de hasta un 42 %, cuando el TPS fue hidrolizado, de un 36 %, cuando el TPS provino del almidón nativo y de 43% cuando se empleó TPS fosfatado. Lo cual está de acuerdo a lo reportado por Park y colaboradores [292], quienes reportaron previamente que la tendencia típica de este tipo de mezclas es que al incrementar la cantidad de TPS en el compuesto, así como la adición de glicerol, contribuye a la disminución del esfuerzo máximo de los compuestos, tal como fue encontrado en el presente trabajo.



**Figura 22.** Esfuerzo máximo ( $\sigma_{\max}$ ) del LDPE y de las mezclas LDPE/TPS (90/10) (75/25) (50/50), TPS (nativo, hidrolizado y fosfatado) plastificados con glicerol al 30%.

Por otro lado, en la Figura 24, se muestran las gráficas del esfuerzo máximo, correspondientes a las mezclas LDPE/TPS (75:25) con almidón nativo,

hidrolizado y fosfatado, plastificados con un 15 y 30 % de glicerol, en donde podemos observar la importancia del contenido del plastificante, así como el tipo de almidón empleado. El caso particular de la mezcla con almidón nativo, plastificada con 15% de glicerol A (75:25)<sub>N15</sub>, presentó el valor más bajo del esfuerzo máximo (4.0 MPa), en comparación con las diferentes mezclas obtenidas. Esta mezcla presentó una disminución de aproximadamente 67% con respecto al LDPE, que presentó un esfuerzo de 12.2 MPa. Dicho comportamiento era esperado, ya que a simple vista se observó una dispersión no homogénea y poca interacción entre la fase dispersa y la matriz. Lo anterior se asoció principalmente con el porcentaje de plastificante empleado, aunado a esto, el tipo de almidón también tiene gran influencia, ya que las mezclas termoplastificados con 15% de glicerol, pero con almidón hidrolizado E(75:25)<sub>H15</sub> y fosfatado I(75:25)<sub>F15</sub>, presentaron valores de esfuerzo máximo de 9.5 y 8.9 MPa, con una disminución del 22 y 27 %, respectivamente, al compararse con el LDPE. Por otra parte, los valores obtenidos de las mezclas a esas mismas condiciones LDPE/TPS (75:25), pero termoplastificados con 30% de glicerol, presentaron valores de esfuerzo máximo relativamente similares al blanco (LDPE). Siendo la mezcla C(75:25)<sub>N30</sub>, el que presentó una disminución mínima del 9%, refrendando con esto, que la concentración del plastificante es de suma importancia, dado que las mezclas obtenidas con los almidones hidrolizado G(75:25)<sub>H30</sub> y fosfatado K(75:25)<sub>F30</sub>, mantuvieron una disminución del 21% y 25%, respectivamente, demostrando que tanto, el proceso sufrido durante el mezclado en la obtención de las mezclas, como la cantidad de plastificante y el tipo de almidón, son factores determinantes en la obtención de estos materiales.

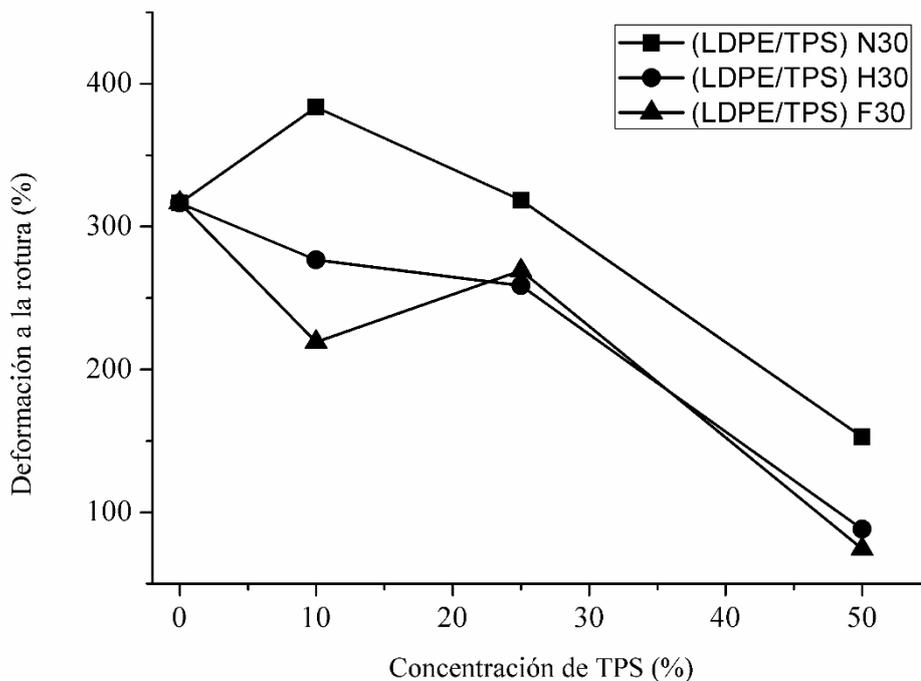


**Figura 23.** Esfuerzo máximo ( $\sigma_{max}$ ) del LDPE y de las mezclas LDPE/TPS nativo, hidrolizado y fosfatado (75/25) plastificados con glicerol al 15 y 30%.

### 6.11.3 Deformación a la rotura

Con respecto a la deformación a la ruptura ( $\epsilon$ ) de las mezclas, en la Figura 25, se presenta la tendencia de las mezclas LDPE/TPS con almidón nativo, hidrolizado y fosfatado con 30 % de glicerol. En el caso de las mezclas que contenían TPS al 10% proveniente del almidón nativo, esta mezcla se volvió más dúctil, incluso por arriba de la matriz, ya que la deformación se incrementó en un 20%, aproximadamente. Cuando la concentración de TPS de almidón nativo fue del 25 % en peso, la deformación fue similar a la de la matriz, pero cuando la concentración de TPS fue del 50 % en peso, la deformación disminuyó drásticamente hasta en un 52 %. Para las mezclas que contenían TPS proveniente del almidón hidrolizado, en todos los casos, se observó una disminución en la deformación con respecto a la matriz, aunque no significativa, cuando la concentración de TPS fue del 10 y 25 %. Sin embargo, cuando la concentración fue del 50 % en peso, la disminución en la deformación fue de

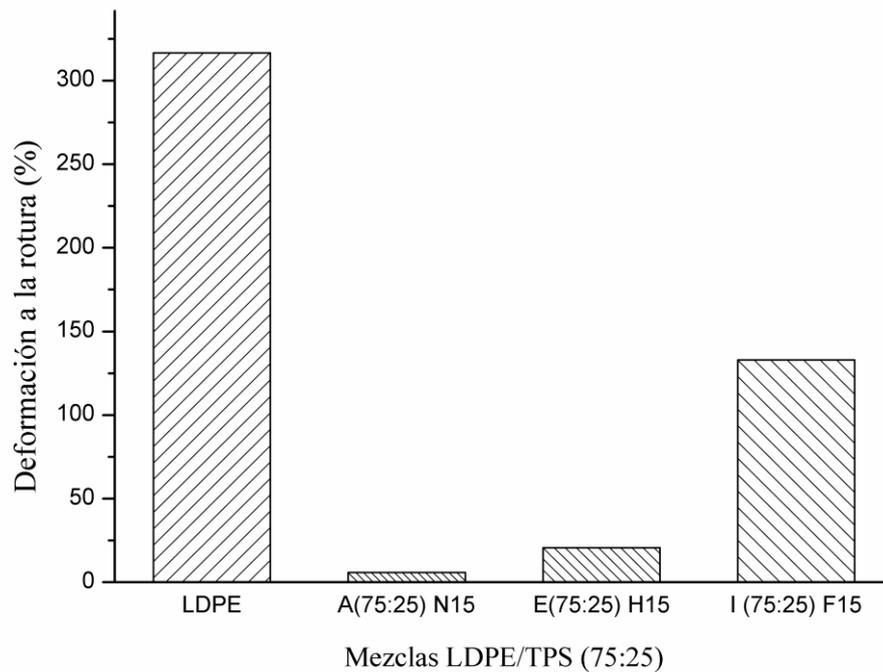
hasta un 70 %, aproximadamente. En las mezclas LDPE/TPS con almidón fosfatado, se observó una disminución significativa de la deformación. La disminución fue de aproximadamente 30 y 76 % en las mezclas LDPE/TPS (90:10)<sub>F30</sub> y LDPE/TPS (50:50)<sub>F30</sub>, respectivamente. En cuanto a la mezcla que tenía una concentración de TPS de almidón fosfatado del 25 %, presentó una disminución del 15%, aproximadamente. Los resultados anteriores indican claramente que la adición de almidones modificados, sean hidrolizados o fosfatados, principalmente este último, disminuye en mayor medida la deformación de las mezclas, esto en relación a las mezclas que contienen TPS de almidón nativo y de LDPE.



**Figura 24.** Deformación a la ruptura ( $\epsilon$ ) del LDPE y de las mezclas LDPE/TPS (90/10) (75:25) y (50/50), TPS nativo, hidrolizado y fosfatado, plastificados con glicerol al 30%.

En cuanto a las mezclas LDPE/TPS (75/25), que contenían TPS con glicerol al 15 %, presentaron una reducción en la deformación del 98, 93 y 58%, para TPS nativo, hidrolizado y fosfatado, respectivamente (Figura 26). Esta drástica disminución en la deformación, indica que el contenido de glicerol del 15 %, no

es suficiente para que el TPS sea flexible y logre una buena interacción con la matriz, por el contrario es quebradizo y por lo tanto, sus propiedades se ven afectadas. Aun a pesar de haber obtenido algunos valores altos en estas mezclas, como un elevado módulo de Young, esto no es indicativo de que tenga buenas propiedades, por el contrario y de acuerdo a lo reportado en la literatura previamente, mencionan que al obtener estos valores, la fase dispersa se comporta como un relleno típico de la matriz [293, 294]. En la Tabla 5, se resumen cada una de las propiedades evaluadas y extraídas de los diagramas esfuerzo-deformación de todas las formulaciones preparadas.



**Figura 25.** Deformación a la ruptura ( $\epsilon$ ) del LDPE y de las mezclas LDPE/TPS nativo, hidrolizado y fosfatado (75/25) plastificados con glicerol al 15%.

**Tabla 5.** Resumen de las propiedades mecánicas de los compuestos de LDPE/TPS nativo e hidrolizado.

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Esfuerzo máximo (MPa)	Esfuerzo a la cedencia (MPa)	Esfuerzo de ruptura (MPa)	Deformación a la ruptura (%)
LDPE	132.4±23.9	12.2±1.6	9.7±0.1	11.7±1.3	316.5±70.8
A(75/25) <sub>N15</sub>	169.3±43.8	4.0±0.2	4.2±0.4	2.4±1.6	5.8±2.3
B (90/10) <sub>N30</sub>	121.6±14.8	11.9±0.2	8.5±0.1	11.4±0.5	383.8±16.9
C (75/25) <sub>N30</sub>	92.0±11.1	11.1±0.5	8.1±0.2	9.8±1.6	318.5±75.5
D (50/50) <sub>N30</sub>	87.0±16.4	7.7±0.2	7.2±0.4	7.3±0.8	152.6±61.4
E (75/25) <sub>H15</sub>	166.6±32.0	9.5±0.3	9.3±0.6	6.5±1.3	20.7±4.4
F 90/10) <sub>H30</sub>	123.4±23.9	10.3±1.2	8.7±0.1	9.3±2.5	276.6±125.1
G (75/25) <sub>H30</sub>	109.0±18.2	9.6±0.8	7.9±0.2	8.6±1.4	258.7±58.6
H (50/50) <sub>H30</sub>	89.0±2.9	7.0±0.2	6.4±0.3	5.3±1.3	88.2±20.2
I (75/25) <sub>F15</sub>	130±39.6	8.9±0.7	8.7±0.5	6.3±3.2	133.0±76.1
J(90/10) <sub>F30</sub>	129±11.0	9.6±0.3	8.9±0.4	9.8±1.9	219±103.4
K (75/25) <sub>F30</sub>	80.2±7.1	9.1±1.2	7.7±0.2	9.4±1.3	269.2±139.5
L (50/50) <sub>F30</sub>	77.0±8.6	6.9±0.2	6.6±0.1	5.4±08	74.4±28.9

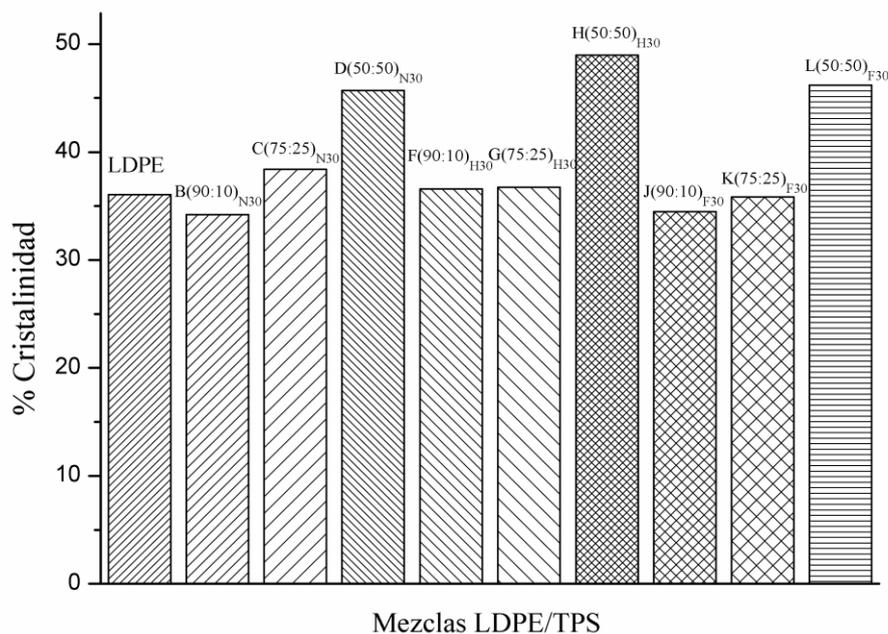
## 6.12 Propiedades térmicas de las mezclas LDPE/TPS estudiadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la Tabla 6, se presentan las propiedades térmicas del LDPE, así como de las mezclas LDPE/TPS. Los datos se obtuvieron del segundo calentamiento, observándose que los valores de la temperatura de fusión ( $T_p$ ) así como de cristalización ( $T_c$ ) de la matriz, no se vieron afectados significativamente por la presencia del TPS. En cuanto a la entalpia de fusión de los compuestos ( $\Delta H_f$ ),

se observó una disminución a medida que se incrementó el contenido de TPS en los compuestos LDPE/TPS con 30% de glicerol. Lo anterior era esperado, debido a que las mezclas con mayor contenido de TPS, deben presentar una menor interacción con la matriz y por lo tanto una menor resistencia. Mostrando una marcada relación con los resultados obtenidos de deformación a la ruptura, debido a que las mezclas con una concentración máxima de TPS (50%), presentaron valores bajos en la deformación a la ruptura.

Por otro lado, las mezclas LDPE/TPS (75:25) obtenidas con almidón hidrolizado y fosfatado con 15% de glicerol, presentaron valores altos de entalpía de fusión y de cristalinización, sin embargo, en esta ocasión, los valores de deformación a la ruptura disminuyeron abruptamente respecto a las mezclas LDPE/TPS (75:25) con 30%. Dando por sentado que la concentración de plastificante, la concentración y tipo de almidón fueron de suma importancia.

Un fenómeno que se observó respecto a la cristalinidad de las mezclas, es que a medida que se incrementa la cristalinidad, el Modulo de Young disminuye, esto es, a medida que aumenta la concentración de TPS. Dicho comportamiento se observó específicamente en las mezclas con 30% de glicerol, con concentraciones del 25 y 50% de TPS (Figura 27). El incremento de la cristalinidad en las mezclas LDPE/TPS (50:50)<sub>N30</sub>, LDPE/TPS (50:50)<sub>H30</sub> y LDPE/TPS (50:50)<sub>F30</sub> fue de 26, 35 y 28%, respectivamente (Tabla 6). Lo cual nos indica que la morfología desarrollada en las mezclas, forma y tamaño de las partículas de TPS en la matriz, tiene gran efecto sobre las propiedades fisicoquímicas de las mezclas obtenidas.



**Figura 26.** Porcentaje de cristalinidad del LDPE y de las mezclas LDPE/TPS (90/10) (75:25) y (50/50), TPS nativo, hidrolizado y fosfatado, plastificados con glicerol al 30%.

Otro factor importante es la concentración del plastificante, debido a que las mezclas termoplastificadas con 15% de glicerol, incrementaron su porcentaje de cristalinidad (Tabla 6), así mismo, el módulo de Young aumentó, caso contrario a lo observado en las mezclas termoplastificadas con 30% de glicerol, en donde el módulo de Young disminuyó. Por otra parte, la deformación a la ruptura, de las mezclas termoplastificadas con 15% de glicerol, presentó una disminución abrupta frente a las demás mezclas. El porcentaje de cristalinidad que presentaron las mezclas LDPE/TPS (75:25) termoplastificadas con 15% de glicerol, específicamente, las mezclas con almidón hidrolizado y fosfatado, fue de 45.5 y 36.6%, respectivamente, fueron más altos en comparación con las mezclas (LDPE/TPS) termoplastificadas con 30% de glicerol, con almidón hidrolizado fue de 36.7% y con almidón fosfatado fue de 35.8% (Tabla 6).

Finalmente, se puede deducir que existen factores que afectan las propiedades fisicoquímicas de las mezclas. Rindlov y colaboradores [133], mencionan que la cristalinidad de las películas, depende de factores como, condiciones de secado

y de almacenamiento, temperatura, humedad relativa y contenido de plastificante. Tal como lo observado en este estudio, aunado a esto, la concentración del almidón termoplástico y del tipo de almidón, específicamente las modificaciones físicas y químicas realizadas, las cuales también fueron factores determinantes, en las características de las mezclas obtenidas.

**Tabla 6.** Propiedades térmicas y porcentaje de cristalinidad del LDPE y de las mezclas de LDPE/TPS.

Muestra	Tp(°C)	Tc (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Cristalinidad (%)
<b>LDPE</b>	110.58	96.87	106.7	36.07
B(90/10) <sub>N30</sub>	110.8	96.88	91.01	34.19
C(75/25) <sub>N30</sub>	110.58	97.07	85.22	38.41
D(50/50) <sub>N30</sub>	110.61	96.77	67.59	45.70
E(75/25) <sub>H15</sub>	110.45	97.48	101.0	45.53
F(90/10) <sub>H30</sub>	110.75	96.44	97.4	36.59
G(75/25) <sub>H30</sub>	111.17	96.64	81.53	36.75
H(50/50) <sub>H30</sub>	111.20	95.73	72.49	48.97
I(75/25) <sub>F15</sub>	111.0	96.64	80.24	36.17
J(90/10) <sub>F30</sub>	111.34	96.04	91.82	34.49
K(75/25) <sub>F30</sub>	110.73	96.48	79.51	35.84
L(50/50) <sub>F30</sub>	110.91	96.22	68.32	46.19

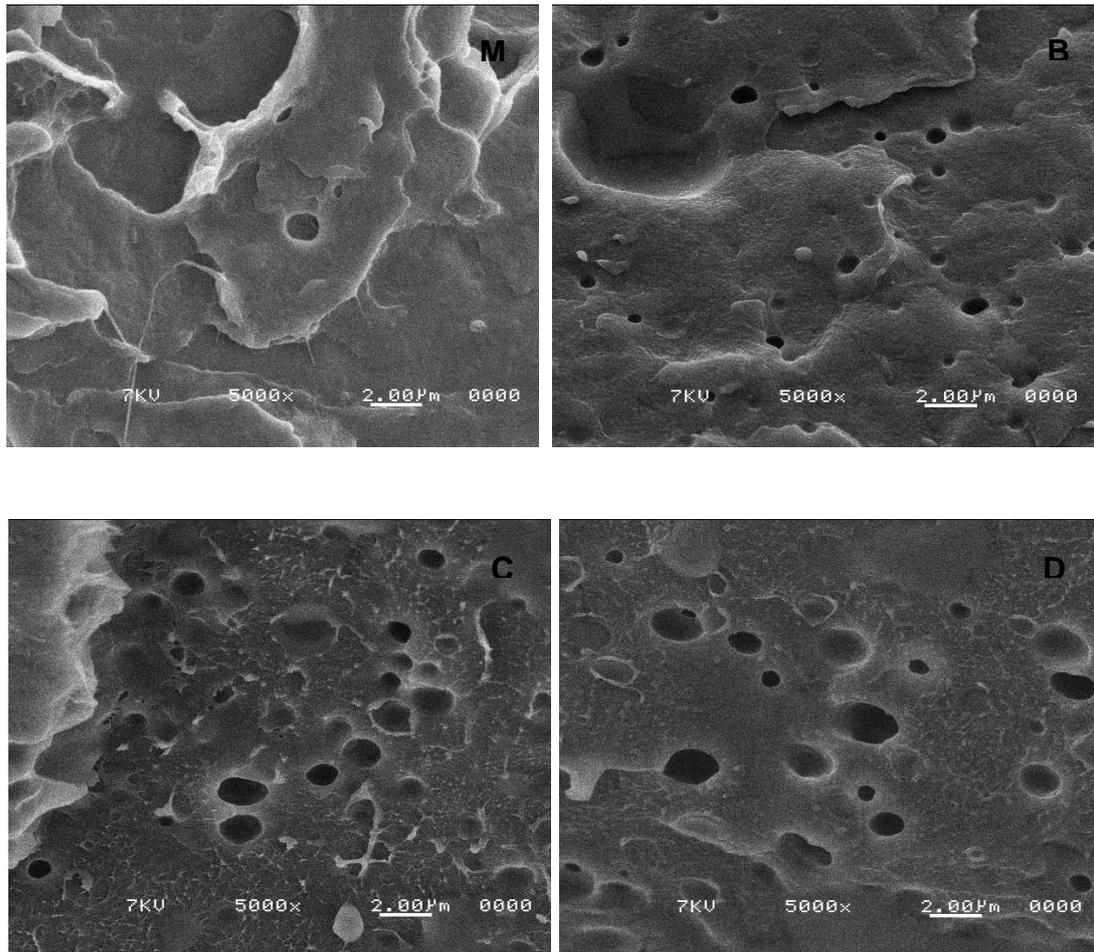
LDPE= polietileno de baja densidad; Mezclas: A(75/25)<sub>N15</sub>, B(90/10)<sub>N30</sub>, C(75/25)<sub>N30</sub>, D(50/50)<sub>N30</sub>, E(75/25)<sub>H15</sub>, F(90/10)<sub>H30</sub>, G(75/25)<sub>H30</sub> y H (50/50)<sub>H30</sub>; relación en

peso LDPE/TPS letra A (75/25), B (90/10), C (75/25), D (50/50), E (75/25), F (90/10), G (75/25) y H (50/50); subíndice N: almidón nativo, subíndice H: almidón hidrolizado; número 15 o 30 : porcentaje de glicerol en el TPS.  $T_p$ : Temperatura pico de fusión;  $T_c$ : Temperatura de cristalización;  $\Delta H_f$ : Entalpía de fusión de los compuestos.

### **6.13 Morfología de fractura del LDPE y de las mezclas LDPE/TPS analizadas mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).**

Las mezclas LDPE/TPS y el LDPE, fueron analizados posteriormente de ser fracturados criogénicamente. Observándose que la mayoría de las mezclas presentaron una fractura dúctil, debido a que su superficie presentó zonas donde el material se deformó durante la fractura.

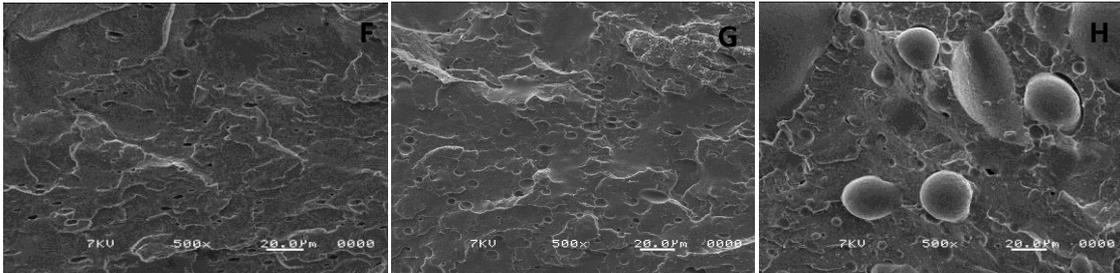
En la Figura 28, se presentan las micrografías correspondientes a la morfología de LDPE y de las mezclas LDPE/TPS, que provinieron del almidón nativo con 30 % de glicerol. La morfología del LDPE (M), presentó una estructura lisa, heterogénea en su mayoría, aunque se observaron algunos pliegues, respecto a la mezcla B (90/10)<sub>N30</sub>, el cual presentó una morfología de fractura distinta al de la matriz, ya que se observaron zonas con mayor relieve y una textura más rugosa. Al igual, se observan zonas más oscuras, y la presencia de cavidades con una forma semiesférica, que es típica por la presencia de almidón termoplástico. La distribución del tamaño de las partículas de almidón, osciló entre 0.3 y 1  $\mu\text{m}$ . La distribución del tamaño de las partículas de almidón, osciló entre 0.3 y 1  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, la mezcla C (75/25)<sub>N30</sub>, en donde se incrementó a un 25% en peso de TPS, en la matriz de LDPE, se observó que el tamaño de las partículas de TPS se incrementó, presentando tamaños de 0.5 a 2.5  $\mu\text{m}$ . Para el caso de las mezclas D (50/50)<sub>N30</sub>, con 50 % en peso del TPS, aunque el tamaño de las partículas, ya no se incrementó significativamente, la población de partículas más grandes aumentó (0.6-2.7  $\mu\text{m}$ ), lo cual puede deberse al fenómeno de coalescencia entre las partículas, experimentado durante la preparación de las mezclas [295]. En donde el mecanismo dinámico para la coalescencia de dos fluidos newtonianos puede ser dividido en tres etapas: el acercamiento de dos gotas; el drenaje de la película de la fase continua entre dos gotas; y la ruptura del resto de la fase continua, usualmente por la creación de un “hueco” en la parte más delgada de la sección interfacial.



**Figura 27.** Morfología de fractura del LDPE (M) y de las mezclas LDPE/TPS  $N_{30}$  a diferentes concentraciones del TPS proveniente de almidón nativo y glicerol al 30 %. B (90:10)  $N_{30}$ , C (75:25)  $N_{30}$  y D (50:50)  $N_{30}$ , observadas a una ampliación de 5000 X.

En cuanto a las mezclas LDPE/TPS que provienen del almidón hidrolizado con 30 % de glicerol, presentaron el mismo comportamiento que las mezclas provenientes de almidón nativo, ya que a mayor contenido de TPS, la distribución en el tamaño de partícula aumentó, sin embargo, las mezclas con almidón hidrolizados presentaron un mayor tamaño respecto a los nativos. Las mezclas hidrolizadas presentaron una morfología elipsoidal, lo cual se atribuye a que presentan menor viscosidad, y tienen mayor facilidad para deformarse. En la Figura 29, se presentan las micrográficas a una ampliación de 500X, observándose el fenómeno de coalescencia, debido al aumento en el tamaño de

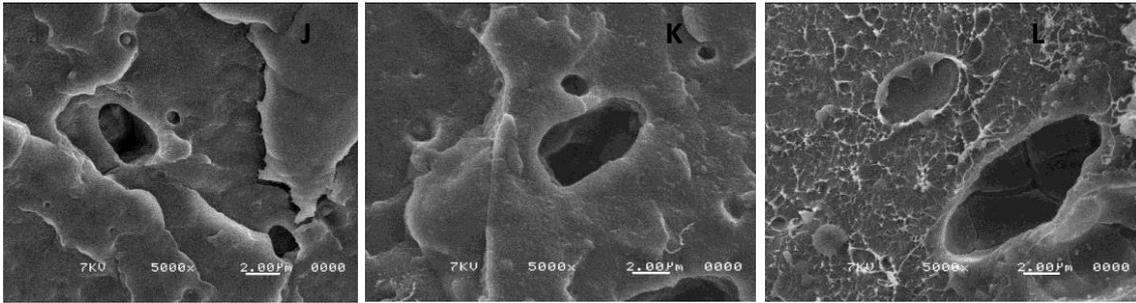
partículas a medida que se incrementó la concentración de TPS, al hacer las mediciones, la distribución de tamaño de las partículas de TPS del compuesto F(90/10)<sub>H30</sub>, osciló entre 0.5 a 4.2  $\mu\text{m}$ . La mezcla G(75/25)<sub>H30</sub>, en donde se incrementó un 25% en peso de TPS, en la matriz de LDPE, el tamaño de las partículas fue de 1.1 a 5.8  $\mu\text{m}$ . Finalmente, para la mezcla H (50/50)<sub>H30</sub> con 50% en peso del TPS, el tamaño osciló entre 1.7 a 6.4  $\mu\text{m}$ .



**Figura 28.** Morfología de fractura del LDPE (M) y de las mezclas LDPE/TPS <sub>H30</sub> a diferentes concentraciones del TPS proveniente de almidón hidrolizado y glicerol al 30%. F (90:10) <sub>H30</sub>, G (75:25) <sub>H30</sub> y H (50:50) <sub>H30</sub>, observadas a una ampliación de 500 X.

Finalmente, las mezclas LDPE/TPS que provienen del almidón fosfatado con 30 % de glicerol, las micrográficas se presentan en la Figura 30, observándose de manera general, una morfología irregular, rugosa, frágil, en ciertas partes quebradiza, a diferencia de las mezclas con TPS almidón nativo e hidrolizado.

El tamaño de partícula en la mezcla J(90/10)<sub>F30</sub>, que contenía 10% de TPS fosfatado, presentó una morfología oval en su mayoría y algunas circulares, con un tamaño de partícula que osciló entre 1.0 y 4.5  $\mu\text{m}$ . La mezcla K(75/25)<sub>F30</sub> incrementó su tamaño de partícula y los valores oscilaron entre 1.3 y 6.0  $\mu\text{m}$ , sin embargo, su morfología ya no fue tan definida, se tornó más quebradiza y en ciertas zonas, fibrosa. Finalmente, la mezcla L(50/50) <sub>F30</sub>, al contener el mayor contenido de TPS en este estudio, que fue de un 50%, presentó una morfología con mayor relieve, poco definida, quebradiza y muy fibrosa, lo cual impidió hacer una medición exacta y determinar de manera precisa la distribución de tamaño de partícula, el tamaño obtenido osciló de 1.7 a 6.5  $\mu\text{m}$ . Y que de acuerdo a lo reportado por Rumscheidt y Manson [235], a relaciones mayores de viscosidad de  $p > 4$ , no existe rompimiento de gota, solo se deforman.

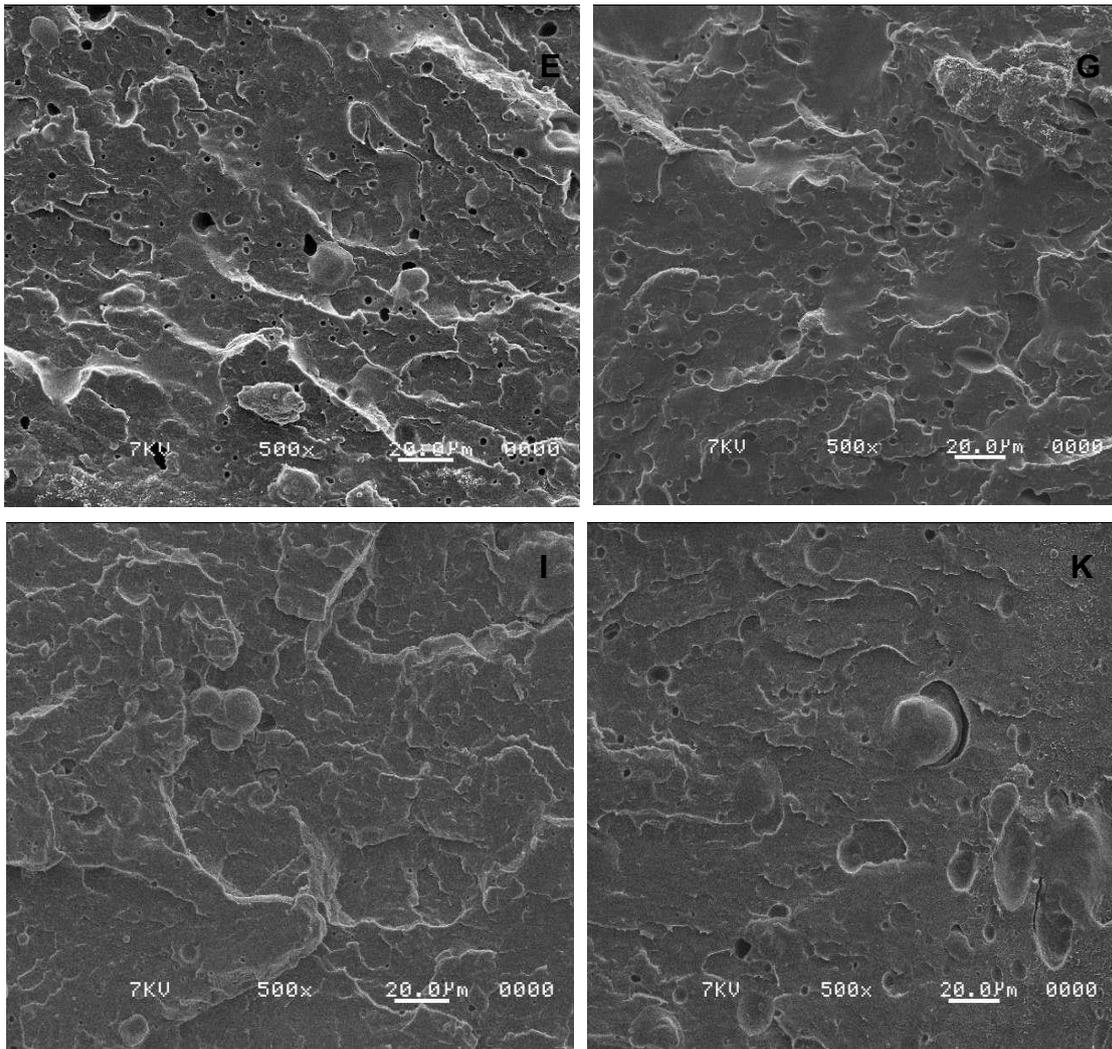


**Figura 29.** Morfología de fractura del LDPE (M) y de las mezclas LDPE/TPS  $F_{30}$  a diferentes concentraciones del TPS proveniente de almidón fosfatado y glicerol al 30%. J (90:10)  $F_{30}$ , K (75:25)  $F_{30}$  y L (50:50)  $F_{30}$ , observadas a una ampliación de 5000 X.

Otro factor importante, que afectó la morfología de las mezclas, es el contenido de glicerol en el TPS, dicho efecto coincide con lo observado en los diferentes análisis realizados. En la Figura 31, se presentan las micrografías de las mezclas LDPE/TPS (75/25) obtenidas con almidón hidrolizado, con contenidos de glicerol del 15 y 30 %, respectivamente. Con el 15 % del glicerol en el TPS, la morfología de fractura de la mezcla E(75:25) $H_{15}$ , presentó una estructura frágil e incluso se observaron algunas fisuras en la superficie. El tamaño promedio de las partículas de TPS fue de 2.84  $\mu\text{m}$ , y la morfología fue prácticamente esférica. Con el 30 % de glicerol en el TPS, la mezcla G(75:25) $H_{30}$ , presentó un tipo de fractura menormente frágil y el tamaño promedio de las partículas de TPS fue de 5.14  $\mu\text{m}$ . Además, una fracción de las partículas tiene una morfología elipsoidal, lo cual se atribuye a que la viscosidad del TPS es menor y por lo tanto es más fácil deformarlo durante la preparación de las mezclas, además de presentarse el fenómeno de coalescencia. La diferencia en el tamaño de las partículas y el tipo de morfología de las mezclas que contienen 15% de glicerol en el TPS, explican el incremento del módulo de Young, superior al de la matriz, así como la baja deformación presentada por estas mezclas. Lo cual denota una pobre calidad de sus propiedades.

En el caso de las mezclas LDPE/TPS (75/25) obtenidos con almidón fosfatado, con contenidos de glicerol del 15 y 30 %, respectivamente, presentaron un

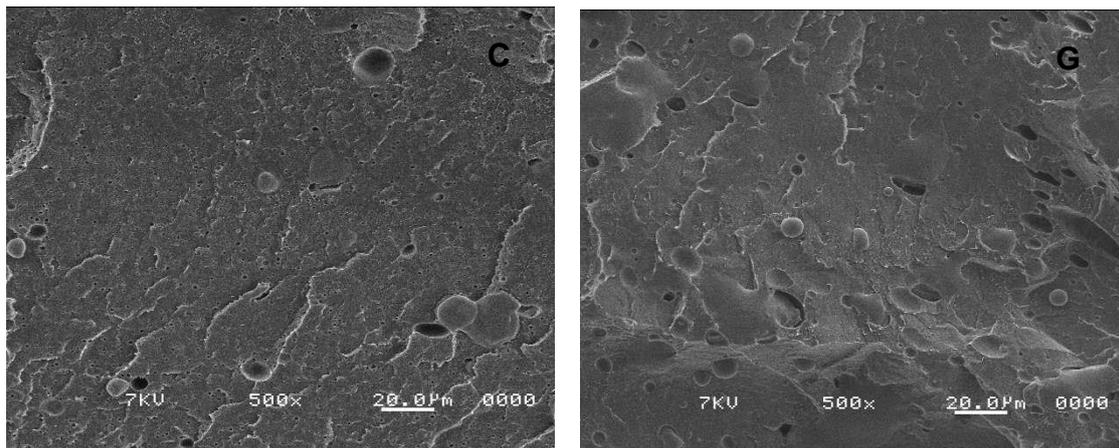
comportamiento similar que las mezclas obtenidos a partir de almidón hidrolizado, sin embargo, la mezcla I(75:25)<sub>F15</sub>, con contenido de 15% de glicerol, presentó una distribución de tamaño de partícula de aproximadamente 1.7  $\mu\text{m}$ , menor que la obtenida en la mezcla con almidón hidrolizado, en cuanto a su morfología, fue prácticamente esférica. La mezcla K(75:25)<sub>F30</sub> con 30% de glicerol en el TPS, presentó un incremento considerable en el tamaño de partícula, que fue en promedio de 5.45  $\mu\text{m}$ , y su morfología fue en su mayoría esférica y algunas otras presentaron forma elipsoidal, además de observarse varias fracturas y zonas quebradizas (Figura 31).



**Figura 30.** Efecto del glicerol con una concentración del 15 y 30% en la morfología de las mezclas LDPE/TPS (75:25), TPS hidrolizado y fosfatado. Mezclas E(75:25)<sub>H15</sub>, G(75:25)<sub>H30</sub>, I(75:25)<sub>F15</sub> y K(75:25)<sub>F30</sub> fracturados criogénicamente observadas a una ampliación 500 X.

El tipo de TPS adicionado a la matriz de polietileno, tuvo también un efecto importante en la morfología que desarrollaron las mezclas. En la Figura 32, se presentan las micrografías de las mezclas LDPE/TPS (75/25), con contenido de glicerol del 30% en el TPS. Se observó que las mezclas con TPS obtenido del almidón nativo C(75/25)<sub>N30</sub>, presentaron partículas distribuidas homogéneamente en la matriz, con un tamaño promedio de 1.04 µm; mientras que las mezclas con almidón hidrolizado G(75/25)<sub>H30</sub> tuvieron partículas de TPS con un tamaño promedio de 5.14 µm. Además, se observó que una fracción de

las partículas presentó una morfología fibrilar, que pudo ser generada debido a la reducción de la viscosidad del TPS, por efecto de la hidrólisis. En el caso de las mezclas con almidón fosfatado K(75/25)<sub>F30</sub>, se observó una morfología quebradiza, con fisuras, pero con ciertas superficies lisas, el tamaño de partícula promedio fue de 5.45  $\mu\text{m}$ . La morfología, específicamente de esta mezcla, sugiere cambios, observados en los valores obtenidos de deformación a la ruptura, en donde esta mezcla presentó un incremento mayor, que la mezcla obtenida a partir del almidón hidrolizado. Por otra parte, el incremento significativo en el tamaño de partícula, de las mezclas que contenían TPS hidrolizado y fosfatado, puede explicar el porqué, tanto el esfuerzo máximo, como la deformación de las mezclas fue menor en relación a las mezclas que contenían TPS nativo.



**Figura 31.** Efecto del tipo de almidón termoplástico sobre la morfología de las mezclas LDPE/TPS (75/25), TPS nativo e hidrolizado, plastificado con 30 % de glicerol. Mezclas: C(75/25)<sub>N30</sub>, G(75:25)<sub>H30</sub>.

## 7 CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, se llevó a cabo la modificación del almidón ceroso vía ácida, así como la modificación mediante el proceso de fosfatación. Observando en ambos casos que las modificaciones permiten reprocesar el biopolímero, debido a que sus propiedades fisicoquímicas cambian, pero no se ven afectadas de manera drástica, es decir son las requeridas para su posterior proceso.

Por otro lado las mezclas LDPE/TPS a partir de almidón hidrolizado y/o fosfatado en efecto presentaron cambios respecto a las mezclas con LDPE/TPS nativo.

Principalmente se encontró que la adición del TPS hidrolizado al LDPE presenta un comportamiento similar en las propiedades mecánicas a mezclas que contienen TPS nativo, a diferencia de lo observado en mezclas con TPS fosfatado, debido a que las propiedades decrecen significativamente.

Por otro lado las mezclas LDPE/TPS con almidones modificados presentan un incremento en el porcentaje de cristalinidad, respecto a las mezclas que contienen TPS nativo y al mismo LDPE. Este incremento se observa principalmente con un contenido de 50% de TPS.

Lo cual puede estar relacionado con lo observado en microscopía electrónica de barrido, en donde el tamaño de partícula en las mezclas LDPE/TPS almidones modificados incrementan su tamaño a medida que se incrementa el contenido de TPS, así mismo presentan un tamaño mayor que el que presentan las mezclas LDPE/TPS nativo. Sin embargo la morfología que presentan es diferente. Observando que las mezclas LDPE/TPS hidrolizado presentan una morfología en su mayoría elipsoidal y de acuerdo a la literatura estas mezclas podrían presentar una mayor susceptibilidad a la biodegradación. A diferencia de las otras mezclas que presentan una morfología esférica en el caso de las mezclas LDPE/TPS nativo y para las mezclas LDPE/TPS que presentan una morfología completamente irregular.

Por lo que podemos mencionar que en efecto se llevaron a cabo las modificaciones, las cuales en ciertas propiedades no mejoran con respecto al

blanco, sin embargo en algunas otras nos sugieren que presentan una buena compatibilidad y propiedades deseables.

## 8 REFERENCIAS

1. Chang, Y.H. y Lii, C.Y. Preparation of starch phosphate by extrusion. *Food Science*, **1992**, 57: p. 203-205.
2. Hood, L.F. Current concepts of starch structure, in Food Carbohydrates, D.R. Lineback, Inglett G.E. Eds. Avi Publishing Co. Inc, Westport, Editor. EUA. **1982**,. p. 217-236.
3. Belitz, H.D. y Grosch, W., Food chemistry, editorial Acirbia, Heidelberg. **2009**.
4. Gao, J., Vasanthan, T., Hoover, R. y Li, J. Structural modification of waxy, regular, and high-amylose maize and hullless barley starches on partial acid hydrolysis and their impact on physicochemical properties and chemical modification. *Starch - Stärke*, **2012**, 64 (4): p. 313-325.
5. Huber, K.C. y BeMiller, J. N. Location of sites of reaction within starch granules. *Cereal Chemistry*, **2001**, 78: p. 173-180.
6. Averous, L., Moro, L., Dole, P., Fringant, C. Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone. *Polymer*, **2000b**, 41: p. 4157-4167.
7. Averous, L., Faunonniere, N., Moro, L. y Fringant, C. Blends of thermoplastic starch and polyestiramide: Processing and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **2000a**, 76: p. 1117-1128.
8. Walia, P.S., Lawton, J.W. y Shogren, R.L. Mechanical properties of thermoplastic starch/poly (hydroxy ester ether) blends: effect of moisture during and after processing. *J. Applied Polymer Science*, **2002**, 84: p. 121-131.
9. Kaseem, M., Hamad, K., y Deri, F. Thermoplastic starch blends: A review of recent works. *Polymer Science Series A*, **2012**, 54 (2): p. 165-176.
10. Huneault, M.A. y Li, H. Preparation and properties of extruded thermoplastic starch/polymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, 126(S1): p. E96-E108.
11. Rodriguez-Gonzalez, F.J., Ramsay, B.A. y Favis, B.D. High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer*, **2003**, 44: p. 1517-1526.
12. Méndez-Hernández, M.L., Tena-Salcido, C.S., Sandoval-Arellano, Z., González-Cantú, M.C., Mondragón, M. y Rodríguez-González, F. J. The effect of thermoplastic starch on the properties of HDPE/TPS blends during UV-accelerated aging. *Polymer Bulletin*, **2011**, 67 (5): p. 903-914.
13. Favis, B.D., Rodríguez, F., y Ramsay, B.A. Polymer Compositions Containing Thermoplastic Starch. United States, Patents, 6,605,657, August 12, **2003**.
14. Kiatkamjornwonga, S., Thakeowb, P., Sonsukc, M. Chemical modification of cassava starch for degradable polyethylene sheets. *Polym Deg Stab*, **2001**, 73: p. 363-375.
15. Ma, X.F., y Yu, J.G. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. *Carbohydr Polym Deg Stab*, **2004**, 57: p. 197-203.
16. Thomas, D., y Atwell, W.A. Starches, practical guides for the food industry., ed. E. press, St. Paul, Minnesota, USA. **1997**.
17. Hebeish, A., El-Thalouth, I., Refai, R., y Dokki, A.R. Synthesis and characterization of hypocorite oxidized starches. *Starch/Stärke*, **1989**, 41: p. 293-298.
18. Bao, M., Ersun, A. and KÂvanç, G. The evaluation of food hygiene knowledge, attitudes and practice of food handlers in food businesses in Turkey. *Food Control*, **2006**, 17 (4): p. 317-322.
19. Day, J.T., Malzahn, R.C. y Morehouse, A.L. Hydrolysis of starch. U.S, Patents 3,663,369 A, May 16, **1972**.
20. Landerito, N.A., Wang, Y.J. Preparation and properties of starch phosphates using waxy, common, and high-amylose corn starches. *Cereal Chemistry*, **2005**, 82 (3): p. 271-276.

21. Shogren, R.L. Effects of moisture and various plasticizers on the mechanical properties of extruded starch. *Biodegradable polymer and packing*, Technomic publishing Co., Lancaster PA. **1993**, 141-150.
22. Morton, J. Procesamiento de plásticos. Editorial Limusa -Noriega, México, **1997**.
23. Billmeyer, F.W., Textbook of polymer science 3rd ed., John Wiley L. New York, **1984**.
24. Calmon-Decriaud, A., Bellon-Maurel, V., y Silvestre, F. Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials. Review and Perspectives. *Advanced in Polymers Science*, **1998**, 135: p. 207-226.
25. Herrera-Castañeda, F.A. Mecanismos de polimerización y grado de polimerización. Universidad Anáhuac, México Norte. Recuperado de: <http://educommons.anahuac.mx:8080/eduCommons/ciencia-de-los-materiales-y-metalurgia/ciencia-de-los-polimeros/mecanismos-de-polimerizacion-y-grado-de-polimerizacion>. Agosto 12, **2014**.
26. Shackelford, J.F. Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros. Cuarta edición ed. España, **1998**.
27. William, D.C. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Vol. 1. Barcelona España, **2007**.
28. Mecking, S. Nature or Petrochemistry—Biologically Degradable Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, 43 (9): p. 1078-1085.
29. Guillet, J. Degradable Polymers: principles and applications Primera ed., London: Chapman y Hall. **1995**.
30. Chang, R. Química. Sexta edición. Editorial McGraw-Hill, USA. **1999**.
31. Peacock, A. Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications. Editorial C.R. Press, Taylor & Francis, **2000**, p. 123.
32. Rubin, I., Materiales plásticos, propiedades y aplicaciones. Editorial, Limusa-noriega, México, D.F., **1998**.
33. Shima, M., Biodegradation of plastics. *Current Opinion in Biotechnology*, **2001**, 12 (3): p. 242-247.
34. Hull, D., Materiales compuestos. Editorial Reverte. **1987**.
35. Clements, A., Dunn, M., Firth, V. , Hubbard, L., Lazonby, J., y Waddington, D. The essential chemical industry. 5th ed. University of York: CIEC Promoting Science. **2010**.
36. Vasile, C. y Pascu, M. Practical Guide to Polyethylene. RAPRA Technology. **2005**.
37. Crompton, T.R. Additive migration from plastics into foods: a guide for analytical chemists. Smithers Rapra Publishing. **2007**.
38. Mathew, A.P. y Dufresne, A. Plasticized Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties. *Biomacromolecules*, **2002**, 3 (5): p. 1101-1108.
39. Seymour, R.B. and C.E. Carraher, Introducción a la química de los polímeros. Editorial Reverte. **1995**.
40. Bastioli, C. Global Status of the Production of Biobased Packaging Materials. *Starch/Stärke*, **2001**, 53 (8): p. 351-355.
41. Goddard, E.D. y Gruber, J.V., Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care. Taylor & Francis. **1999**.
42. Sebio, L. Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina pelo processo de extrusão: avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, in Faculdade de Engenharia de Alimentos. UNICAMP: Campinas Brasil. **2003**.
43. Pascat, A.B. y Morin, I.O. Biodegradabilité: De quoi Parler-on. *OCL*, **1994**, 1 (2): p. 118-120.

44. Avérous, L., Biodegradable multiphase system based on plastized starch. *Macromolecules Science*, **2004**, 44 (3): p. 231-74.
45. Crank, M., Patel, M., Marscheider-Weideman, F., Schleich, J., Hüsing, B., Angerer, G. "Techno-economic Feasibility of Large-Scale Production of Bio-Based Polymers in Europe". Technical Report EUR 22103 EN. European Commission's Institute for Prospective Technological Studies: Europe. **2005**.
46. BeMiller, J.N. Carbohydrate Analysis. Department of Food Science. St. Paul, Minnesota, USA.: International, Inc. **2007**.
47. Zobel, H.F. Molecules to granules: A comprehensive starch review. *Starch/Stärke*, **1998**, 40 (2): p. 44-50.
48. Whistler, R.L. y BeMiller, J. N. Carbohydrate Chemistry for Food Scientists. 2ª edición. Editorial, Eagan Press. St Paul, Minnesota, USA. **1999**.
49. Wilson, J., Hardy, K., Allen, R., Copeland, L., Wrangham, R. y Collins, M., Automated classification of starch granules using supervised pattern recognition of morphological properties. *Journal of Archaeological Science*, **2010**, 37( 3): p. 594-604.
50. Hoover, R., Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches . A review. *Carbohydrate Polymers*, **2001**, 45(3): p. 253-267.
51. Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V. y Ball, S. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, **1998**, 23(2): p. 85-112.
52. Thomas, D.J., Atwell, W.A. Starches practical guides for the food industry, ed. Editorial Eagan press. St. Paul, Minnesota, USA. **1997**.
53. Morell, M.K. y Myers, A. M. Towards the rational design of cereal starches. *Current Opinion in Plant Biology*. **2005**, 8(2): p. 204-210.
54. Jobling, S. Improving starch for food and industrial applications. *Current Opinion in Plant Biology*, **2004**, 7(2): p. 210-218.
55. Hernández-Hernández, E., Ávila-Orta, C.A., Hsiao, B.S., Castro-Rosas, J., Gallegos-Infante, J. A., Morales-Castro, J., Ochoa-Martínez, Araceli. y Gómez-Aldapa, C.A. Synchrotron X-ray scattering analysis of the interaction between corn starch and an exogenous lipid during hydrothermal treatment. *Journal of Cereal Science*, **2011**, 54(1): p. 69-75.
56. Jenkins, P.J., Comerson, R. E., Donald, A. M., Bras, W., Derbyshire, G. E., Mant, G. R., y Ryan, A. In situ simultaneous small and wide angle x-ray scattering: A new technique to study starch gelatinization. *Polymer Science Parte B*, **1994**, 32(8): p. 1579-1583.
57. Tester, R.F., Karkalas, J. y Qi, X. Starch-composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, **2004**, 29: p. 151-165.
58. Zobel, H.F. y Whistler, R.L. X -ray analysis of starch granules, Methods in carbohydrate chemistry. Editorail, Academic Press, Inc.Vol. IV. N.Y., EUA. **1964**.
59. Gernat, C., Radosta, S., Anger, H. y Damashun, G. Crystalline parts or thress different conformation detected in native maize and enzymatically degraded starches. *Starch/Stärke*, **1993**, 45: p. 309-314.
60. Biliaderis, C.G. y Tonogai, J.R. Influence of lipids on the thermal and mechanical properties of concentrated gels. *Agric. Food Chem.*, **1991**, 39: p. 833 - 840.
61. Jane, J., Chen, Y.Y., Lee, L. F. y Mc Pherson, A. E. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinisation and pasting properties of starch. *Cereal Chem.* **1999**, 76(5): p. 629-637.
62. Cameron, R.E. y Donald, A.M. A small-angle X-ray scattering study of the absorption of water into the starch granule. *Carbohydrate Research*, **1993**, 244(2): p. 225-236.
63. Jenkins, P.J., Cameron, R.E. y Donald, A.M. , A universal feature in the structure of starch granules from different botanical source. *Starch/Stärke*, **1993**, 45(12): p. 417-420.

64. Atwell, W.A., Hood L.F., Lineback, D.R., Varriano-Marston, E. y Zobel, H.F. The terminology and methodology associated whit basic starch phenomena. *Cereal Foods World*. **1998**, 33: p. 306-311.
65. Lai, L.S. y Kokini, J.L. Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (a review). *Biotechnol. Progress*. **1991**, 7(3): p. 251 - 266.
66. Zobel, H.F., Young, S.N. y Rocca, L.A. Starch gelatinization: An X-ray diffraction study. *Cereal Chem*. **1988**, 65(6): p. 443-446.
67. Lund, D. Influence of time, temperature, moisture, ingredients and processing conditions on starch gelatinization. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr*. **1984**, 20(4): p. 249 -263.
68. Biliaderis, C.G. Non-equilibrium phase transition of aqueous strach systems, in En "*Water Relationships in Foods*", Plenum Publishing Corp Press Editor. New York, EUA. **1991**.
69. Donovan, J.W. Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymers*, **1979**, 18(2): p. 263-275.
70. Slade, L. y Levine, H. Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **1991**, 30 (2-3): p. 115-360.
71. Leloup, V., Colona, P. y Ring, S.G. Studies on probe diffusion and accessibility in amylose gels. *Macromoleculas*, **1990**, 23: p. 862 - 866.
72. Doublier, J.L. y Choplin, L. A rheological description of amylose gelation. *Carbohydrate Research*, **1989**, 193: p. 215-226.
73. Thomas, D.J. y Atwell, W.A. Starch modification and Encapsulating agents, in Starch American Association of Cereal. St. Paul USA. **1999**: p. 31-49, 84-85.
74. Fennema, R.O. Química de los Alimentos. 2da.edición. Zaragoza España. **2000**.
75. Morrison, W.R., Milligan, T.P. y Azudin, M.N. A relationship between the amylose and lipid contents of starches from diploid cereals. *Cereal Sci.*, **1984**. 2: p. 257-271.
76. Pomeranz, Y. Advances in cereal science and technology. Vol. VI. American Association of Cereal Chemists. **1983**.
77. Vasanthan, T., y Bhatti, R.S., Physicochemical properties of small and large granule starches of waxy, regular and high-amylose barleys. *Cereal Chemistry*, **1996**, 73(2): p. 199-207.
78. Larotonda, F.D.S., Matsui, N.K., Soldi, V. y Laurindo, J.B. Biodegradable films made from raw and acetylated cassava starch. *Brazilian Archives of Biology and Technology an International*, **2004**, 47(3): p. 477-484.
79. Jane, J., Shen, L., Wang, L. y Maningat, C.C. Preparation and properties of small-particle corn starch. *Cereal Chem.*, **1992**, 69(3): p. 280-283.
80. Morton, S. Fuctional properties of starches. FAO Agricultural and Food Engineering Technologies Service: East Kew Victoria, Australia. **2008**.
81. Aristizábal, J., Sánchez, T., y Mejía-Lorío, D.J. Productos alimenticios, in Guía técnica para producción y análisis de almidón *de yuca.*, Fao Inter-Departmental Working Group. recuperado de: <https://books.google.es/books?id=MrCIGAAACAAJ>. **2007**.
82. Doane, W.M. Oportunities and challenges for new industrial uses of starch. *Cereal Foods World*, **1994**, 39(8): p. 556 - 563.
83. Autio, K., Myllymaki, O., Suorti, T., Saastamoinen, M., y Poutanen, K. Flow properties of solutions of B-glucans. *Food Hidrocoloids*, **1992**, 5: p. 513-522.
84. Taghizadeh, A., Sarazin, P. y Favis, B.D. High molecular weight plasticizers in thermoplastic starch/polyethylene blends. *Journal of Materials Science*, **2013**, 48(4): p. 1799-1811.
85. Dufresne, A. y Vignon, M.R. Improvement of starch film performance using cellulose microfibrils. *Macromoleculas*, **1998**, 31(8): p. 2693-6.

86. Griffin, G.L. Biodegradable fillers in thermoplastics. *Advances in Chemistry Series*, (1972). **134**: p. 159-162.
87. Lourdin, D., Della-Valle, G. y Colonia, P. Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers*, **1995**, 27(4): p. 261-270.
88. Bader, H.G. y Göritz, D. Investigations on high amylose corn starch films, part 3: stress strain behavior. *Starch/Stärke*, **1994**, 46(11): p. 435-439.
89. Bagheri, R., Effect of processing on the melt degradation of starch-filled polypropylene. *Polymer International*, **1999**, 48(12): p. 1257-1263.
90. Evangelista, R.L., Nikolov, Z.L., Sung, W., Jane, J. y Gelina, R.J. Effect of compounding and starch modification on properties of starch-filled low-density polyethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30(8): p. 1841-1846.
91. Mali, S., Grossmann, M.V.E., Garcia, M.A., Martino, M.N. y Zaritzky, N. E. *Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources*. Journal of Food Engineering, (2006). **75**: p. 453-460.
92. Roth W, B.a.M., C. L., *Some properties of hydroxyprpylated amylo maize starch films*. *Food Technology*, (1967). **21**: p. 72-74.
93. Baldev, R., Udaya, S., and Siddaramaiah. , *Low density polyethylene/starch blend films for food packing applications*. *Advances in Polymer Technology*, (2004). **1**: p. 32-54.
94. Weber, C., *Foods stuffs packing biopolymers. Biobased Packing Materials for the food industry status and perspectives*, in *A European concert action*. (2000), The royal veterinary and agricultural university: Frederiksberg C., Denmark. p. 136.
95. Laurentin, A., Cardenas, M., Ruakles, J., Pérez, E., and Tovar, J., *Preparation of indegestible pyrodextrins from different starch sources*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (2003). **51**(18): p. 5510-5515.
96. Kim, C.T., Shih, F. F., Champagne, E. T. y Daigle, K. , *Effects of phosphorylating salts and temperature on the preparation of rice starch phosphates by extrusion*. *Starch - Stärke*, (1999). **51**(8-9): p. 280-296.
97. Bao, J.S., Xing, J., Phillips, D. L and Corkee, H. , *Physical properties of octenyl succinic anhydride modified rice, wheat and potato starches*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (2003) **51**: p. 2283-2287.
98. Flores-Farias, S., *Obtención de almidón con tamaño de partícula reducido mediante pulverizado mezclado con alta energía*, in *CICATA. 2004*, IPN: Mexico, D.F.
99. Qi, A.H.a.X., A. , *Starch -based ingredients for flavor encapsulation*. . *Cereal Foods World*, (1999). **44**: p. 460-465.
100. Vasanthan, T., Yeung, J. y Hoover R. , *Dextrinization of starch in barley flours with thermostable alpha-amylose by extrusion cooking*. *Starch - Stärke*, (2001). **53**(12): p. 616-622.
101. Hoover, R., *Acid- Treated starches*. *Food Review International*, (2007). **16**(3): p. 369-392.
102. Kainuma, K.a.F., D., *Nageli amylo dextrin and its relationship to starch granule structure. I. Preparation and properties of amylo dextrins from various starch types*. *Biopolymers*, (1971). **10**: p. 1673-1680.
103. Robin, J.P., Mercier, C., Charbonniere, R. and Guilbot, A.,, *Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch* *Cereal Chem.*, (1974). **51**: p. 389-406.
104. Lin, J.H., Pan, C. L., Singh, H. and Chang, Y. H., *Influence of molecular structural characteristics on pasting and thermal properties of acid-methanol-treated rice starches*. *Foods Hydrocolloids*, (2012). **26**: p. 441-447.
105. Hoover, R., *Acid-treated starches*. *Food Reviews International*, 2000. **16**: p. 369-392.

106. Angellier, H., Molina-Boisseau, S., Dole, P., and Dufresne, A., *Thermoplastic Starch-Waxy Maize Starch Nanocrystals Nanocomposites*. *Biomacromolecules*, (2006). **7**: p. 531-539.
107. Lim, S., y Seib, . A. , *Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates*. *Cereal Chem.*, (1993). **70**: p. 137-144.
108. Solarek, D.F., *Phosphorylated starches and miscellaneous inorganic ester*. In *Modified starches: Properties and uses*. O.B. Wurzburg, ed. I. CRC Press. (1989), Boca Raton, Florida U.S.A.
109. Fortuna, T., Juszczak L .and Palasinski, M. , *Properties of corn and wheat starch phosphates obtained from granules segregated according to the size*. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities*, (2001). **4**(2).
110. Martínez-Bustos, F., Zilli-Hernández O. and Verdalet-Guzmán, I. , *Propiedades de gelatinización de almidón de malanga (Colocasia esculenta) fosfatado por extrusión*. (2005): V Congreso Iberoamericano de Ingeniería en Alimentos. p. 4-7
111. Yung-Ho, C., and Cheng-Yi, L. , *Preparation of starch phosphates by extrusion*. *Journal of Food Science*, (1992). **57** (1): p. 203-205.
112. Okada, M., *Chemical synthesis of biodegradable polymers*. *Polymer Science*, (2002). **27**: p. 87-133.
113. Lunt, J., *Large scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers*. *Polymer Degradation and Stability*, (1998). **59**: p. 145-52.
114. Carvalho, A.J.F., *Monomers, polymers and composites from renewable resources in Starch: major sources, properties and applications as thermoplastic materials*, I.M.N.B.A. Gandini, Editor. (2008): Amsterdam: Elsevier. p. 321-342.
115. Lourdin, N., *Polymères biodegradables: mise en oeuvre et propriétés de l' amidón. Caoutchou et plastiques* (1999): p. 780.
116. Liu, Z. *Innovations in food packaging* ed. E.f.a.c.f.s.I.J.H. Han. Vol. . (2005), London: Elsevier Academic Press.
117. Dole, P., Joly, C., Espuche, E., Alici, I., & Gontard, N. , *Gas transport properties of starch based films*. *Carbohydrate Polymers*, (2004). **58**: p. 335-343.
118. Averous., L., and Fringant., C. , *Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems*. *Polymer Engineering & Science*, (2001)a. **45**(5): p. 727-734.
119. Wiedmann, W., and Strobel, E., *Compounding of Thermoplastic Starch with Twin-screw Extruders*. *Starch/Stärke* (1991). **43**(4): p. 138-145.
120. Arvanitoyannis, I., Psomiadou, E., Nakayama, A., Aiba, S., & Yamamoto, N. , *Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols. Part III. . Food Chemistry*, (1997). **60**: p. 593-604.
121. Arvanitoyannis, I., & Biliaderis, C. G., *Physical properties of polyol-plasticized edible films made from sodium caseinate and soluble starch blends*. *Food Chemistry*, (1998). **62**(3): p. 333-342.
122. Sothornvit, R., & Krochta, J. M. , *Plasticizer effect on mechanical properties of beta-globulin ( $\beta$ -Lg) films*. *Journal of Food Engineering*, (2001). **50**(3): p. 149-155.
123. Talja, R.A., Helén, H., Roos, Y. H., & Jouppila, K. , *Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch-based edible films*. *Carbohydrate Polymers*, (2008). **71**: p. 269-276.
124. Forsell, P.M., Mikkilä, J. M., Moates, G. K., & Parker, R. , *Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch*. *Carbohydrate Polymers*, , (1997). **34**: p. 275-282.

## 9 ANEXOS

Tabla 1. Bandas Raman del almidón, asignaciones y modos de vibración [266]

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Intensidad relativa
2911	C-H estiramiento	muy fuerte
1461	CH, CH <sub>2</sub> , C-O-H flexión	fuerte
1396	C-C-H flexión	fuerte
1380	C-O-H flexión	fuerte
1340	C-O estiramiento; C-O-H flexión	fuerte
1263	C-C-H, O-C-H, C-O-H flexión	media
1207	C-C, C-O estiramiento	débil
1127	C-O, C-C estiramiento; C-O-H flexión	fuerte
1109	C-C, C-O estiramiento; C-O-H flexión	fuerte
1083	C-O, C-C estiramiento; C-O-H flexión	fuerte
1053	C-O, C-C estiramiento; C-O-H flexión	fuerte
941	C-O-C, C-O-H flexión; CO estiramiento	fuerte
868	C-C-H, C-O-C flexión	fuerte
769	C-C-O flexión	débil

---

<b>718</b>	C-C-O flexión	débil
<b>615</b>	C-C-O flexión	débil
<b>577</b>	C-C-C flexión; C-O torsión	débil
<b>524</b>	C-C-O, C-C-C flexión torsión	débil
<b>478</b>	C-C-C flexión; C-O torsión	muy fuerte
<b>441</b>	C-C-O, C-C-C flexión	débil
<b>410</b>	C-C-O, C-C-C flexión g	débil

---