

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**Obtención y caracterización de contenedores
biodegradables a partir de almidón termoplástico utilizando
la tecnología de extrusión moldeo por soplado**

Tesis que presenta

M.C. Wendy Rodríguez Castellanos

para obtener el Grado de
Doctor(a) en Ciencias
en la Especialidad de
Materiales

Directores de tesis:

Dr. Fernando Martínez Bustos

Dr. Omar Aconeltzin Jiménez Arévalo

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

Santiago de Querétaro, Qro.

Febrero 2015

DEDICATORIAS

A mis cómplices en este viaje de aventuras científicas,
formación de carácter, y madurez

A mis “jarritos”

Al hacedor

CLASIF.. CG 00254
ADQUIS.. CG-269-SS1
FECHA: 22-October-2015
PROCED.. Don-2015

ID: 224329-1001

AGRADECIMIENTOS

- Al Dr. Fernando Martínez Bustos, por su dirección y apoyo científico y moral en el desarrollo de este proyecto de Tesis.
- Al Dr. Omar Aconeltzin Jiménez Arévalo, por su codirección en este proyecto, así como sus acertados puntos de vista. Y por su apoyo moral en el desarrollo de la investigación.
- A los doctores Rafael Ramírez Bon, Juan Francisco Pérez y Francisco Javier Espinoza Beltrán, por sus valiosas contribuciones para el desarrollo del proyecto.
- A los doctores, Magdalena Trujillo Barragán y Rubén Gonzalez Nuñez por sus contribuciones y facilidades para el desarrollo del proyecto de Tesis.
- A la Facultad de Ingeniería de la UNAM, por las facilidades otorgadas para el uso del laboratorio de procesamiento de plásticos, al Ing. Victor Hernandez en particular por su apoyo durante el procesamiento de los envases.
- Al centre de Recherche sur les matériaux avancés, Département de génie chimique, Université Laval. Especialmente al Dr Denis Rodrigue, Yann Giroux, y Dra. Tatijana Stevanovic por sus colaboraciones y facilidades otorgadas durante la estancia de investigación.
- Al programa de Doctorado del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) Unidad Querétaro, por las facilidades brindadas para la realización del presente trabajo.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado a través de la beca.
- Se agradece al CONCYTEQ por el apoyo económico para la asistencia a congresos como participante de ponencias.
- Al M.T. José Juan Vélez Medina, Auxiliar de Investigación de los Laboratorios de Materiales Orgánicos (CINVESTAV-QRO), por su valioso apoyo durante la modificación de los almidones, y todas las extrusiones realizadas.
- A los técnicos de los diferentes laboratorios de caracterización de rayos X, y de microscopía electrónica de barrido: Q. en A. Martín Adelaido Landaverde y M.C Adair Jiménez Nieto. Lo mismo que a los técnicos de caracterización Infrarrojo y Calorimetría diferencial de barrido, M. C. Reina A. Mauricio Sanchez y Ma. Del Carmen Delgado Cruz.
- A las secretarías de coordinación académica, Margarita Escobosa Molina y Raquel Badillo, por su apoyo administrativo. Lo mismo que a la secretaria Monica Hernandez por su apoyo.
- A mis compañeros de grupo de investigación en Querétaro y Québec, a mis compañeros de generación de maestría-doctorado del Cinvestav-Qro, a las amistades que por el medio científico se han cultivado.

ABSTRACT

Extrusion blown molding is a technology commonly used to fabricate plastic bottles. In the present work, different starch-gelatin formulations were processed by extrusion, to obtain films, which were evaluated by tensile test in order to choose the best ones to be processed by extrusion blown molding.

Hydrolyzed cornstarch and hydrolyzed cornstarch formulations exhibited adequate characteristics to be processed by extrusión blown molding. Although bottles did not showed dimensional stability after blowing. Therefore, different natural fibers were used as reinforcements in hydrolyzed starch-gelatin matrix. Recycled cellulose as reinforcement improve the characteristics of matrix presented a better interaction with hydrolyzed corn starch-gelatin matrix, according to tensile test, nanoindentation, and RT-AFAM.

Rheology, DMA and DSC analysis explained the matrix elasticity increase and torque decreased during starch-gelatin matrix reinforced by cellulose extrusion process. As a result, bottles obtained exhibited dimensional stability and a biodegradation time of six days under compost conditions.

RESUMEN

El moldeo por extrusión-soplo, es una tecnología comúnmente utilizada para fabricar envases plásticos. En el presente trabajo diferentes formulaciones de almidón-gelatina fueron procesadas por extrusión, para obtener películas, a las cuales se les evaluaron sus propiedades de tracción, para elegir las formulaciones más adecuadas para ser procesadas por moldeo por extrusión-soplo.

Encontrándose que las formulaciones con almidones hidrolizados de maíz y papa presentaron mejores características para ser procesadas por moldeo por extrusión-soplo, sin embargo los envases soplados no presentaron una estabilidad dimensional. Por lo anterior se utilizaron diferentes fibras naturales como reforzamientos para las matrices almidón hidrolizado-gelatina. La celulosa reciclada fue el reforzamiento que presentó la mejor interacción con la matriz almidón hidrolizado de maíz-gelatina, de acuerdo a los ensayos de tracción, nanoindentación y microscopía de fuerza atómica acústica.

Por medio de la reología, análisis dinámico mecánico y calorimetría diferencial de barrido se explicó el incremento de la elasticidad de la matriz y disminución del torque durante el procesamiento por extrusión de la matriz de almidón-gelatina reforzada con celulosa. Y como consecuencia los envases obtenidos por medio de moldeo por extrusión-soplo tuvieron una mayor estabilidad dimensional y un tiempo de biodegradación de aproximadamente seis días bajo condiciones de composta.

INDICE

<u>CAPITULO 1. ANTECEDENTES.....</u>	<u>1</u>
1.1 POLÍMEROS BIODEGRADABLES	1
1.2 ALMIDÓN	4
1.2.1 USO DE ALMIDÓN EN MATERIALES BIODEGRADABLES	5
1.3 GELATINA.....	8
1.3.1 USO DE LA GELATINA EN MATERIALES BIODEGRADABLES	9
1.4 CELULOSA	11
1.4.1 CELULOSA COMO REFORZAMIENTO	13
1.5 EXTRUSIÓN	14
1.5.1 EXRUSION MOLDEO POR SOPLADO	16
1.6 REFERENCIAS.....	17
<u>CAPITULO 2. OBJETIVOS.....</u>	<u>36</u>
2.1 OBJETIVO GENERAL:.....	36
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	36
<u>CAPITULO 3. ESTUDIO PRELIMINARES.....</u>	<u>37</u>
3.1 INTRODUCCIÓN.....	37
3.1.1 USO DE ALMIDÓN DE MAÍZ Y DE PAPA EN MATERIALES BIODEGRADABLES	38
3.1.2 ALMIDONES MODIFICADOS	39
3.1.3 HIDRÓLISIS DE ALMIDÓN	40
3.2 MATERIALES Y METODOS.....	42
3.2.1 DETERMINACIÓN DE LA FORMULACIÓN	43
3.2.2 HIDRÓLISIS DE ALMIDÓN	46
3.3 RESULTADOS	47
3.3.1 DETERMINACIÓN DE LA FORMULACIÓN	47
3.3.2 HIDRÓLISIS DE ALMIDÓN	55
3.4 CONCLUSIONES.....	56
REFERENCIAS	57

CAPITULO 4 . REFORZAMIENTO DE LA MATRIZ ALMIDÓN/GELATINA..... 65

4.1 INTRODUCCIÓN.....	65
4.1.1 REFORZAMIENTOS DE POLÍMEROS NATURALES	65
4.2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	67
4.2.1 HIDRÓLISIS DE ALMIDÓN	67
4.2.2 MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA FIBRA DE CAÑA	67
4.2.3 FABRICACIÓN DE PELÍCULAS REFORZADAS POR MEDIO DE EXTRUSIÓN TERMOPLÁSTICA.....	69
4.2.4 CARACTERIZACIÓN.....	69
4.3 RESULTADOS	71
4.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS REFORZAMIENTOS	71
4.3.3 ENSAYOS DE TRACCIÓN	75
4.4 CONCLUSIONES.....	84
4.5 REFERENCIAS.....	85

**CAPITULO 5 . CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ ALMIDÓN/GELATINA
REFORZADA 92**

5.1 INTRODUCCIÓN.....	92
5.2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	94
5.2.1 EXTRUSIÓN Y MOLDEO POR COMPRESIÓN	95
5.2.2 CARACTERIZACIÓN.....	96
5.3 RESULTADOS	99
5.3.1 ENSAYOS DE TRACCIÓN DE LAS PLACAS	100
5.3.2 DENSIDAD	106
5.3.3 HUMEDAD	108
5.3.4 REOLOGÍA	110
5.3.5 ANALISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS	120
5.3.6 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	124
5.3.7 NANCIIDENTACIÓN.....	125
5.3.8 MICROSCOPIA ACUSTICA DE FUERZA ATÓMICA (ATOMIC FORCE ACOUSTIC MICROSCOPY, AFAM).....	128
5.4 CONCLUSIONES.....	129
5.5 REFERENCIAS.....	131

<hr/>	
<u>CAPITULO 6.PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ</u>	
<u>ALMIDÓN/GELATINA POR EXTRUSIÓN MOLDEO POR SOPLADO.....</u>	<u>144</u>
6.1 INTRODUCCIÓN.....	144
6.2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	146
6.2.1 EXTRUSION MOLDEO POR SOPLADO.....	146
6.2.2 ENSAYOS DE TRACCIÓN	146
6.2.2 CARACTERIZACIÓN DINAMICO MECÁNICA DE LA MATRIZ.....	147
6.2.3 HUMEDAD	147
6.2.4 ENSAYOS DE BIODEGRADACIÓN.....	148
6.2.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO.....	148
6.2.6 ANALISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS	149
6.2.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	149
6.3 RESULTADOS	149
6.3.1 ENSAYOS DE TRACCIÓN	149
6.3.2 CARACTERIZACIÓN DINÁMICO MECÁNICA DE LA MATRIZ	152
6.3.3 HUMEDAD Y EQUILIBRIO	157
6.3.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.....	159
6.3.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS	161
6.3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	163
6.3.7 ENSAYOS DE BIODEGRADACIÓN.....	165
6.3.8 EXTRUSIÓN MOLDEO POR SOPLADO DE LA MATRIZ REFORZADA.....	172
6.4 CONCLUSIONES.....	174
6.5 REFERENCIAS.....	175
<u>CAPITULO 7. CONCLUSIONES GENERALES.....</u>	<u>183</u>

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación de la estructura química y esquema físico de (A) amilosa y (B) amilopectina. (Liu et al, 2009)	5
Figura 2. Estructura representativa de la gelatina: -Ala-Gly-Pro-Arg-Gy-Glu-4Hyp-Gly-Pro- (Kommareddy et al, 2005).....	9
Figura 3. Representación esquemática de una pared celular vegetal, y la localización de sus componentes polisacáridos. (McCann et al, 1990).....	11
Figura 4. Representación molecular de la estructura de la celulosa de acuerdo a la IUPAC (Pérez y Samaín, 2010).....	12
Figura 5. Representación esquemática del procesamiento de almidón por extrusión (Xie et al, 2012)	15
Figura 6.- Esquema de extrusión moldeado por soplado (Wagner et al, 2014).....	16
Figura 7. Probeta tipo IV para ensayos de tracción.	44
Figura 8. Resistencia máxima a la tracción de las películas con formulaciones almidón/gelatina a diferentes proporciones.	48
Figura 9. Módulo de elasticidad de las películas con formulaciones almidón/gelatina a diferentes proporciones.....	49
Figura 10. Deformación a la ruptura de las películas extrudidas de almidón/gelatina con diferentes proporciones.....	51
Figura 11. Resultados de los ensayos de tracción de las películas extrudidas de almidón con diferentes concentraciones de gelatina después de un mes de almacenamiento. A. Módulo de elasticidad. B. Deformación a la fractura.....	53
Figura 12. Difracción de rayos X. A. De las materias primas. B. De las películas extrudidas.....	54
Figura 13. Micrografías de las películas extrudidas a 100X de aumento. A. Película con almidón de maíz hidrolizado. B. Película con almidón de maíz nativo. C. Película con almidón de papa nativo.	54
Figura 14. Difractograma de la fibra nativa y fibra modificada.	71
Figura 15. Difractograma de la celulosa reciclada de papel.....	72
Figura 16. Espectro infrarrojo de la fibra nativa y modificada.....	73

Figura 17. Micrografías. A, B. Fibra nativa. C.D. Fibra modificada.....	74
Figura 18. A. Micrografía de la celulosa reciclada. B. EDS de la celulosa reciclada.	75
Figura 19. Resistencia máxima a la tracción de las películas fabricadas por extrusión, con diferentes tipos de almidones y diferentes concentraciones de fibra modificada.	76
Figura 20. Deformación a la ruptura de películas fabricadas por extrusión, con diferentes tipos de almidones y diferente cantidad de fibra.	77
Figura 21. Módulo de elasticidad de las películas fabricadas por extrusión, con diferentes tipos de almidones y diferentes concentraciones de fibra.	78
Figura 22. Resistencia máxima a la tracción de películas extrudidas con diferente tipo de reforzamiento.....	80
Figura 23. Deformación a la ruptura de las películas extrudidas con diferentes tipos de reforzamientos y diferentes tipos de almidón.....	81
Figura 24. Módulo de elasticidad de las películas extrudidas con diferente tipo de almidón y diferente tipo de reforzamiento.	82
Figura 25. Trabajo elástico de las películas fabricadas por extrusión con diferente tipo de almidón y diferente tipo de reforzamiento.	84
Figura 26. Extrusor doble husillo (Thermo Scientific Haake PolyLab OS system) utilizado para la fabricación de pellets.	93
Figura 27. Comportamiento del Módulo de Elasticidad de las probetas, con respecto a la velocidad de husillo y temperatura de compresión de las placas.	100
Figura 28. Deformación a la ruptura de las probetas, con respecto a la concentración de almidón y velocidad de husillo.....	101
Figura 29. Ensayos de tracción de la matriz con diferente concentración de celulosa reciclada y fibra como reforzamiento.....	103
Figura 30. Densidad de los pellets con respecto al tipo de almidón contenido en la matriz reforzada con celulosa reciclada y fibra, respectivamente.	106
Figura 31. Densidad de los pellets con respecto al tipo de almidón contenido en la matriz reforzada con gel de celulosa.	108

Figura 32. Efecto en la humedad de los pellets con respecto al tipo de almidón en la matriz reforzada con diferentes concentraciones de celulosa y fibra de caña, respectivamente.	109
Figura 33. Contenido de humedad de los pellets con respecto al tipo de almidón contenido en la matriz reforzada con diferentes concentraciones de gel de celulosa.	110
Figura 34. Viscosidad aparente a 100°C de las matrices. Efecto de la adición de celulosa reciclada o fibra de caña como reforzamiento.	111
Figura 35. Módulos de almacenamiento (G') y módulos de pérdida (G'') de la matriz con almidón hidrolizado reforzada con celulosa reciclada con 3 % y 5 %.	112
Figura 36. Módulo de almacenamiento (G') a 100 °C de las matrices fabricadas con diferentes tipos de almidones, utilizando celulosa reciclada y fibra como reforzamiento respectivamente.	114
Figura 37. Efecto de la adición de celulosa en el módulo de almacenamiento (G') con respecto al tiempo.	115
Figura 38. Efecto en el módulo de almacenamiento (G') de la adición de gel de celulosa en las matrices fabricadas con diferentes tipos de almidones.	117
Figura 39. Efecto de la adición de gel de celulosa en la viscosidad aparente de las matrices fabricadas con diferentes tipos de almidón.	118
Figura 41. Efecto de la adición de gel de celulosa como reforzamiento en la matriz polimérica fabricada con almidón de papa hidrolizado.	123
Figura 42. Micrografías. A. Parte del corte transversal a 3500 x de la matriz reforzada con gel de nanocelulosa. B. Gel de nanocelulosa.	124
Figura 43. Micrografías. A. Acercamiento a 650 x de la matriz almidón/gelatina reforzada con fibra. B. Acercamiento a 1500 x de la matriz almidón/gelatina reforzada con celulosa reciclada.	125
Figura 44. Efecto en la dureza de la adición de celulosa reciclada en la matriz.	126
Figura 45. Efecto de la adición de celulosa reciclada en el módulo reducido de la matriz almidón/gelatina.	127
Figura 46. Resultados del experimento de Microscopía acústica de fuerza atómica (AFAM). A. Topografía. B, Módulo de indentación.	129

Figura 47. Espesor de los parison y del material soplado.....	150
Figura 48. Ensayos de tracción del material soplado y el parison. A. Resistencia máxima a la tracción. B. Deformación a la ruptura. C. Módulo de elasticidad. D. Energía a la fractura.	151
Figura 49. Módulo de almacenamiento (E') con respecto a la temperatura de la matriz de almidón hidrolizado de maíz/gelatina reforzada con celulosa y sin reforzamiento.	153
Figura 50. Módulo de pérdida con respecto a la temperatura de la matriz de almidón hidrolizado de maíz/gelatina con celulosa como reforzamiento, y sin reforzamiento.	154
Figura 51. Relación E''/E' ($\tan \delta$) con respecto a la temperatura de la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina reforzada con celulosa, y sin reforzamiento.....	155
Figura 52. Curva de Humedad vs Tiempo	157
Figura 53. Termogramas de las muestras: SCC (matriz + celulosa), SSC (matriz almidón hidrolizado/gelatina).....	160
Figura 54. Derivada de la masa de las muestras de matriz almidón/gelatina reforzadas con celulosa utilizando Oxígeno y Nitrógeno como gas ambiental.....	161
Figura 55. Termogramas de las materias primas y la matriz con celulosa.	162
Figura 56. Micrografías de la matriz + celulosa (A, C, E) y de la matriz (B,D,F) a diferentes magnitudes, tomadas después de la prueba de análisis mecánico dinámico.	164
Figura 57. Producción de CO ₂ vs tiempo de las muestras de matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina + celulosa.....	165
Figura 58. Degradación en suelo de la matriz reforzada con celulosa.	167
Figura 59. Degradación en composta de la matriz almidón/gelatina.....	167
Figura 60. Termogramas de la pérdida de masa de la matriz almidón hidrolizado/gelatina y matriz reforzada después de 24 horas en composta, y termograma de la composta.....	170
Figura 61. Termogramas de la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina y almidón hidrolizado de maíz/gelatina reforzada con celulosa, antes y después de 48 horas en condiciones de composta.....	171

Figura 62. Pellets de la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina reforzados con celulosa.....	172
Figura 63. Fabricación de contenedores tipo envase utilizando extrusión moldeo por soplado.....	173
Figura 64. Envases prototipo, fabricados con una matriz de almidón hidrolizado de maíz/gelatina reforzados con celulosa.	173
Figura 65. Efecto de la adición de celulosa a la de matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina en el aspecto visual del envase soplado.	174

INDICE DE TABLAS

TABLA 1	Algunos plásticos biodegradables comerciales. (Zheng y Yanful, 2005)	3
TABLA 2	Contenido de amilosa de diferentes tipos de almidón (Satin, 2000)	38
TABLA 3	Formulaciones a procesar por extrusión	44
TABLA 4	Concentración de ácido y perfil de temperaturas para hidrólisis de almidón.	47
TABLA 5	Resultados de los ensayos de tracción de las películas extrudidas de almidón con diferentes concentraciones de gelatina	53
TABLA 6	Perfiles de viscosidad de los almidones hidrolizados por extrusión con ácido láctico y sin ácido.	56
TABLA 7	Perfiles de viscosidad de los almidones hidrolizados por extrusión a diferentes temperaturas	57
TABLA 8	Formulaciones de almidón/gelatina con reforzamientos para ser extrudidas	70
TABLA 9	Ensayos de tracción de las placas fabricadas con formulaciones con diferente tipo de almidón y diferente cantidad de gel de celulosa.	106
TABLA 10	Rango de temperatura de las transiciones y pérdida de masa de las materias primas y de la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina + celulosa	164

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

La eliminación de residuos plásticos es un problema ecológico a nivel mundial, y una de las alternativas viables para la resolución de este problema son los plásticos biodegradables. Los cuales generalmente provienen de polímeros naturales obtenidos de fuentes vegetales, y pueden ser producidos por sistemas biológicos o químicamente sintetizados de materiales biológicos.

1.1 POLÍMEROS BIODEGRADABLES

Los polímeros biodegradables son una alternativa a los polímeros derivados del petróleo con los que se fabrican los plásticos tradicionales. Un gran número de polímeros han sido sintetizados recientemente y algunos microorganismos y enzimas (Flieger, 2003).

La biodegradación es un proceso natural en el cual los químicos orgánicos en el ambiente son convertidos a componentes simples. Ésta sólo puede ocurrir dentro de la biosfera, jugando los microorganismos un papel central en el proceso.

De acuerdo a los diferentes estándares, los plásticos biodegradables se definen como plásticos diseñados para sufrir un cambio en su estructura química bajo determinadas condiciones; o bien polímeros que se transforman en materiales de un menor peso molecular por la acción de microorganismos y enzimas. (ISO 472:1988, Shimao 2001)

Por su parte, la biodegradación se puede definir como un proceso por el cual las bacterias, hongos, levaduras y sus enzimas consumen una sustancia como fuente de

alimento de manera que su forma original desaparece. Bajo condiciones adecuadas de humedad, temperatura y disponibilidad de oxígeno, la biodegradación es un proceso relativamente rápido. La meta razonable es tener una biodegradación en tiempos relativamente cortos, para la asimilación y desaparición de un artículo sin dejar residuos tóxicos o nocivos en el medio ambiente.

Durante la degradación de un polímero, este se convierte primero a sus monómeros, y estos monómeros se mineralizan. La mayoría de los polímeros son demasiado grandes para atravesar las membranas celulares, por lo que primero deben ser depolimerizados en cadenas más pequeñas que puedan ser absorbidas y biodegradadas dentro de las células microbianas. La ruptura inicial de un polímero puede resultar de una variedad de factores físicos y biológicos (Swift, 1997). Los factores físicos son el calentamiento o el enfriamiento, la refrigeración, la congelación, el mojado, el secado y la descongelación, los cuales pueden causar daños mecánicos, tales como el agrietamiento de los materiales poliméricos. (Kamal y Huang, 1992). Por su parte, los factores biológicos pueden ser hongos o enzimas microbiológicas, que causan cierta depolimerización del material. (Kamal y Huang, 1992; Griffin, 1980)

Algunos de los materiales biodegradables con éxito comercial se basan en la síntesis química (ácido poliglicólico, ácido poliláctico, policaprolactona, y el alcohol polivinílico). Otros son producto de la fermentación microbiana (poliésteres y polisacáridos neutros) o bien se preparan a partir de productos naturales modificados químicamente como el almidón, celulosa, quitina o proteína de soya (Vieira et al, 2011).

Okada (2002) clasificó los polímeros biodegradables obtenidos mediante síntesis química se en tres grupos

- a) Poliésteres
- b) Polímeros que contienen ésteres y otros heteroátomos unidos a la cadena principal.

c) Poliaminoácidos

Se ha investigado la aplicación de estos materiales en el área de los plásticos degradables como geotextiles, sistemas de filtración, bolsas, materiales médicos (Itaka et al, 2010; Philip et al, 2007; Lindblad et al, 2002; Agrawal y Ray, 2001; Gough et al, 2002)

Tabla 1 Algunos plásticos biodegradables comerciales. (Zheng y Yanful, 2005)

Tipo de plástico	Aplicaciones	Nombre de algunos Fabricantes
Mezclas de poliésteres (amorfos)	Películas flexibles y Tuberías	Dupont
Poliesteres		
semicristalinos	Contenedores rígidos, empaques.	Dupont
Aromáticos-alifáticos	Bolsas para césped y jardín, películas, mallas, para envolver alimentos.	Eastman BASF
Copoliesteres		
Ácido poliláctico	Recubrimientos	Cargill-Dow
Mezclas de almidón	Películas, empaques	Novamont
Polihidroxicanoatos	Películas, hojas, elastómeros.	Procter and Gamble
Policaprolactona	Películas, hojas, empaques, recubrimientos	Union Carbide Dow Performance Chemicals

Los polímeros biodegradables producidos a través de la fermentación de microorganismos pueden ser extrudidos en películas, moldeados o recubiertos en otros sustratos, algunos de ellos como los polihidroxicanoatos son utilizados para

fabricar peines, lápices, desechables, artículos termoformados, papel sintético y dispositivos médicos (Philip et al, 2007)

Por su parte los materiales biodegradables provenientes de productos naturales modificados químicamente, tienen como principales componentes polisacáridos de almacenamiento y estructurales. Polisacáridos de almacenamiento incluyen almidón y glucógeno, mientras que los polisacáridos estructurales incluyen la celulosa, quitina, y glucano (Flieger, 2003)

1.2 ALMIDÓN

El almidón es un polímero de D-glucosa que se encuentra en las plantas, principalmente en cereales y tubérculos. El almidón se produce en forma de gránulos, que varían en tamaño y composición dependiendo del cultivo vegetal que provienen y de los métodos de extracción (Buleón et al, 1998). Está compuesto por cadenas de amilosa, que es un polímero lineal unido por enlaces 1-4, y por amilopectina, la cual es una molécula con ramificaciones, unida a través de enlaces (1-6) como se muestra en la Figura 1. La proporción en que se encuentran estas moléculas en el almidón depende de la fuente. (Thomas y Atwell et al, 1997).

El almidón es la sustancia de reserva más importante de las plantas, de la materia comestible seca en el mundo suministra el 70%, esto en la forma de cereales (22% en maíz, 21% en trigo, 16% de arroz, y en otros cereales el 11%), el 7% es en la forma de raíces y tubérculos (papa, papa dulce, y tapioca), el 6% en forma de azúcar, y el 5% en frutas y vegetales (BeMiller, 2007). Aunque tradicionalmente el almidón se obtiene del maíz, también se han utilizado otras fuentes menos convencionales para obtenerlo, como el amaranto, papa, plátano, sorgo, etc. (Bello-Pérez et al, 1999; Bello-Pérez et al, 2002)

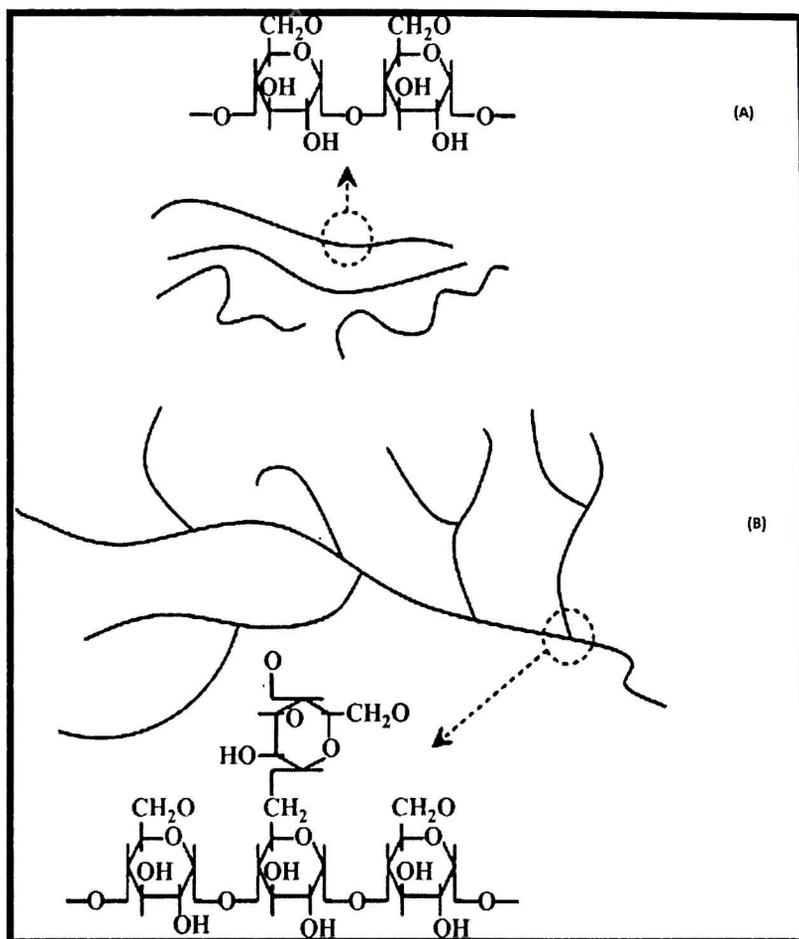


Figura 1. Representación de la estructura química y esquema físico de (A) amilosa y (B) amilopectina. (Liu et al, 2009)

1.2.1 USO DE ALMIDÓN EN MATERIALES BIODEGRADABLES

Principalmente, hay cuatro maneras en las cuales se utiliza el almidón para la producción de polímeros biodegradables. La primera es la preparación de compósitos de almidón con plásticos comerciales (de Graafy Janssen 2000, Key Sun, 2000), los cuales se preparan añadiendouna baja cantidad de almidón para mejorar la biodegradabilidad de los materiales poliméricos tradicionales derivados de petróleo. El segundo modo de aplicación del almidón es la preparación de compósitos es añadiendo un contenido de almidón mayor de la mitad de la masa

total. Este material llamado almidón plastificado, exhibe propiedades mecánicas similares a los plásticos convencionales (Bastiolli 1998, 2001).

La tercera forma de utilización de almidón en la fabricación de materiales biodegradables es combinándolo con otro polímero biodegradable comercial como el ácido poliláctico, PLA (Zhang et al, 2004) y la policaprolactona, PCL (Ke y Sun, 2000; Pagga et al, 2001) y con el polivinil alcohol, PVA (Tudorachi et al, 2000), para aumentar la “biodegradabilidad”. sin embargo, los resultados de las pruebas mecánicas aún no tienen una aplicación industrial debido a la complejidad de las moléculas (Shah et al, 2008).

Por otra parte se ha combinado el almidón con diversos polímeros naturales como proteína (Otaigabeet al,1999; Pelissari et al, 2011; Hassan y Norziah, 2012), glicerol, alginato, lignina,sustancias húmicas, urea, sacarosa, cloruro de amonio, etcétera, como plastificantes (Glenn yHsu1997; Glenn et al 2001; Moraru et al, 2002; Shaw et al, 2002; Cha y Chinnan, 2004; Laohakunjit y Noomhorm 2004; Pushpadasset al, 2008), distintos surfactantes (Chen et al, 2009; Rodríguez et al, 2006; Rodríguez-Castellanos et al, 2013) y fibras de agave como refuerzos (Aguilar-Palazuelos et al, 2007; Galicia-García, 2010).

El almidón ha sido ampliamente utilizado como materia prima en la producción de materiales biodegradables debido al incremento de precios y disponibilidad de las resinas convencionales utilizadas para fabricar empaques (Shah et al, 2008). Mientras que el proceso de extrusión, permite hacer la fabricación más viable.

Se ha investigado el uso de distintos almidones para la elaboración de materiales biodegradables, como el almidón de maíz, de maíz de alta amilosa, de papa, de maíz waxy, y de tapioca, entre otros (De Graaf y Janssen, 2000; Mathew yDufresne, 2002; Aguilar-Palazuelos et al, 2007; Chen et al, 2009; Gupta et al, 2010) siendo reportados diferentes resultados cuando son sometidos al proceso de extrusión.

El almidón de maíz con alta amilosa, presenta mejores características de tracción y tenacidad para elaborar películas, que otros almidones (Van Soest et al, 1997) sin embargo, presenta dificultades al someterse a extrusión. Por su parte el almidón de maíz nativo presenta cambios en la estructura cuando se le añade un plastificante como el glicerol para mejorar las propiedades mecánicas de los productos obtenidos (Pushpadass et al, 2008). Este tipo de maíz se ha utilizado para la fabricación de películas (Bertuzzi et al, 2007; Galicia-García, 2010; Ghanbarzadeh et al, 2011) y materiales rígidos por inyección moldeo (Aguilar-Palazuelos et al, 2007). El almidón de maíz waxy también se ha utilizado en la elaboración de películas (Morín-Alcazar et al, 2009, Galicia-García, 2010). En el caso del almidón de papa, este se ha utilizado para elaborar entre otros productos películas, siendo la principal dificultad que el producto es pegajoso y con tenacidad deficiente, si sólo se utiliza glicerol y agua como plastificantes (Thunwall et al, 2008). Paes et al. (2008) estudiaron el efecto del proceso de extrusión en la estructura y propiedades mecánicas de películas de almidón de tapioca, encontrando que cuando se tienen condiciones de temperaturas menores a los cien grados centígrados, los productos tienen una distribución más homogénea entre amilosa y amilopectina. El almidón de sorgo por su parte, presenta la factibilidad de ser procesado en extrusión, cuando se le añaden algunos aditivos para mejorar las características del producto (Rodríguez-Castellanos et al, 2013).

Los almidones modificados también son utilizados para elaborar materiales biodegradables, los cuales son almidones nativos que son sometidos a tratamientos físicos, enzimáticos o químicos, originando una desorganización molecular, degradación del polímero y un arreglo molecular diferente (Laurentin et al, 2003). Las modificaciones químicas permiten incrementar la retención de agua porque disminuyen la transición vítrea, tal es el caso de la fosfatación y la acetilación (Landerito et al, 2005; Shogren, 1996).

En el caso de la fosfatación Martínez-Bustos et al. (2005) reportan que en el proceso de extrusión se producen almidones con mayor resistencia a cambios en condiciones extremas. Mientras que Yung-Ho et al (1992) reporta que los almidones fosfatados

por extrusión presentan una menor temperatura de gelatinización, bajas entalpías, baja viscosidad en pasta, y comportamientos similares a tratamientos térmicos, de pH y grados de sustitución.

La acetilación por su parte disminuye la tendencia del almidón a formar estructuras ligadas por los enlaces de hidrógeno, y en el caso de las películas incrementan su flexibilidad. El uso de almidón acetilado mejora las propiedades mecánicas cuando se elaboran películas con un porcentaje de plastificante no mayor del veinte por ciento (Fabio et al, 2004). También este tipo de almidones se ha utilizado mezclado con fibra para fabricar empaques, encontrándose una mejora en las propiedades mecánicas de la misma manera (Guanet al, 2004). Galicia-García (2010) reporta un incremento en el módulo de elasticidad de películas elaboradas con almidones fosfatados cuando se incrementa el contenido de fibra en películas, mientras que en películas con almidón acetilado ocurrió lo contrario. Por lo que la modificación del almidón está relacionado con el incremento en la absorción del gránulo, decreciendo de manera parcial el efecto que tiene la fibra en los materiales.

1.3 GELATINA

La gelatina es una proteína animal obtenida a través de la hidrólisis controlada del colágeno, proveniente de los huesos y pieles de los animales (Patil et al, 2000). Está compuesta por carbono (50.5%), hidrógeno (6.8%), nitrógeno (17%) y oxígeno (25.2%) (Smith, 1921).

El procedimiento para convertir el colágeno en gelatina, consiste en un pretratamiento que rompa los enlaces no covalentes del colágeno que permita la solubilización del mismo. Posteriormente se utiliza tratamiento térmico que permite la ruptura de los enlaces hidrógenos y covalentes de la triple hélice (Djabcovrov et al, 1993). El grado de conversión de la gelatina depende del proceso de extracción, pH, temperatura y pretratamiento (Johnston-Banks, 1990).

Existen dos tipos de gelatina. La gelatina tipo A se obtiene de un pretratamiento ácido y la gelatina tipo B de un pretratamiento alcalino. La gelatina derivada de la piel del puerco y de los pescados y mariscos es de tipo A (Gomez-Guillén et al, 2009). Mientras que la gelatina proveniente de la piel res es de tipo B. La gelatina es una proteína heterogénea que contiene al menos veinte diferentes aminoácidos (Arvanitoyannis, 2002).

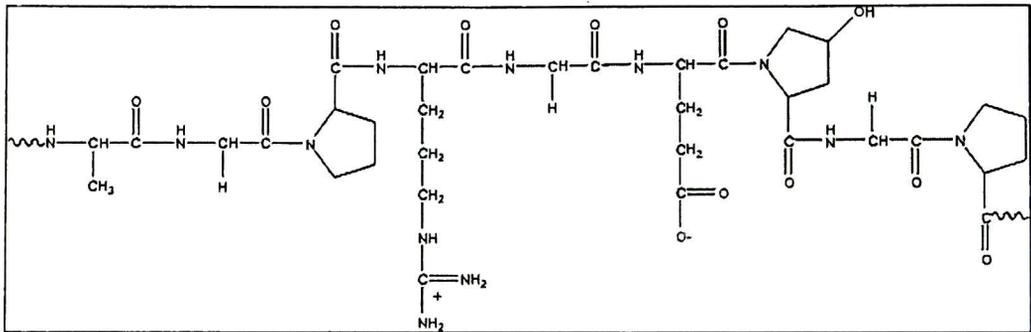


Figura 2. Estructura representativa de la gelatina: -Ala-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-4Hyp-Gly-Pro- (Kommareddy et al, 2005).

1.3.1 USO DE LA GELATINA EN MATERIALES BIODEGRADABLES

La gelatina se ha utilizado para fabricar películas comestibles utilizando el proceso de vaciado con diversos plastificantes como el glicerol, propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol (de Velde et al, 2002; Carvahlo et al, 2008; Andreucetti et al, 2009; Jiang et al, 2010; Hoque et al, 2011) y surfactantes (Andreucetti et al, 2011).

Se ha reportado que la gelatina proveniente de los mamíferos producen películas más fuertes, mientras que las gelatinas provenientes de los pescados producen películas con mayor deformación (Gomez-Guillén et al, 2007; Zhang et al, 2007). De la misma manera se ha utilizado la gelatina para producir materiales con aplicaciones médicas (Arvanitoyannis et al, 1998; Cao et al, 2009). La ventaja que presenta esta proteína para formar películas es que en ocasiones no necesita plastificantes

(Pranoto et al, 2007), y que en general estas películas poseen mejores propiedades de barrera y extensibilidad que las películas de polisacáridos.

Con relación al proceso de extrusión, se ha utilizado la gelatina para producir películas por soplado (Andreucetti et al, 2012), y pellets para su posterior moldeo por compresión (Park et al, 2008; Krishna et al, 2012) utilizando como plastificantes sorbitol y glicerol.

Hanani et al (2012) fabricaron películas de gelatina de diferentes fuente (cerdo, pescado y res) por extrusión, encontrando que no existen diferencias significativas en las propiedades mecánicas derivadas de la fuente, sin embargo, la temperatura y la velocidad del husillo son las que determinaron las características mecánicas y de barrera de las películas.

Debido al carácter hidrófilo de la gelatina, se ha estudiado la posibilidad de mezclarlo con otros componentes que aumenten la hidrofobicidad de la misma, utilizando aceites o ceras (Jongjareonrak et al, 2006; Wang et al, 2009; Pérez-Mateos et al, 2009). Se ha observado que las películas compuestas presentan una reducción en las propiedades de tracción, y en la permeabilidad al vapor de agua (Pérez-Mateos et al, 2009; Jongjareonrak et al, 2006).

La gelatina también se ha combinado con carbohidratos para mejorar sus características mecánicas. Pranoto et al (2007) observaron que al añadir kappa carragenina o gellan, se incrementa su esfuerzo de tracción de la gelatina y una disminución de la permeabilidad al vapor de agua. De la misma manera Liu et al (2007) prepararon películas con gelatina tipo B de pescado con pectina cítrica, reportando resultados similares. Películas multicapa se han fabricado combinando la gelatina con montmorillonita de sodio y almidón dialdehído (Martucci et al, 2009a; 2009b; 2010). De la misma manera Ortiz-Zarama et al (2014) utilizaron nanotubos de carbono como reforzamiento en películas de gelatina.

El entrecruzamiento también resulta ser una vía de reforzamiento en las películas de gelatina (de Carvahlo y Grosso, 2004; Chiou et al, 2008). Formulaciones hechas a base gelatina-quitosano se utilizan ampliamente para aplicaciones farmacéuticas, para desarrollar implantes, huesos artificiales, lentes de contacto, etcétera (Sionkowska et al, 2004; Pellissari et al, 2011; Celis et al, 2011).

1.4 CELULOSA.

La celulosa es el material renovable más abundante en el planeta. En árboles maduros, el contenido de celulosa es del 35-50%, y en fibras de algodón el 94% es celulosa pura (Pérez y Samaín, 2010). Esto es porque la celulosa forma parte de las paredes celulares de los vegetales y plantas, en forma de microfibrillas (Jarvis, 1984). Sin embargo, una pared celular primaria es una capa glucoproteínica compuesta de pectina, lignocelulosa y proteínas (Pérez y Samaín, 2010). Por esta razón es que la celulosa en la naturaleza se encuentra en forma de lignocelulosa (Figura 3).

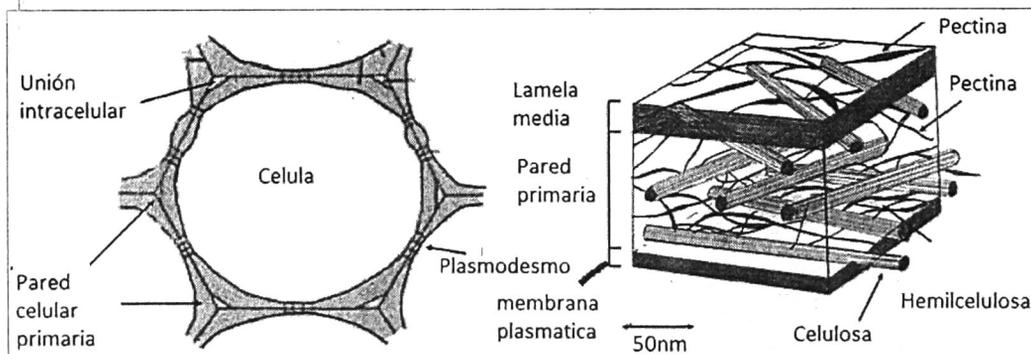


Figura 3. Representación esquemática de una pared celular vegetal, y la localización de sus componentes polisacáridos. (McCann et al, 1990).

La celulosa, es un polímero lineal de D-glucosa unido por enlaces glucosídicos β (1-4) (Figura 4). Sin embargo, las terminaciones de las cadenas son diferentes, de tal forma que determinar en tres dimensiones la orientación de sus cadenas es un tema complicado en el estudio de la celulosa.

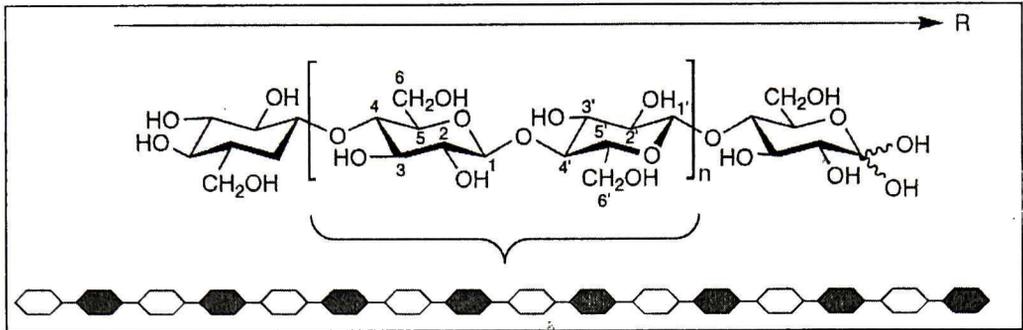


Figura 4. Representación molecular de la estructura de la celulosa de acuerdo a la IUPAC (Pérez y Samaín, 2010)

Debido a los tres grupos hidroxilos de la celulosa, existen enlaces de hidrógenos intra e inter moleculares, los cuales ocasionan diversos arreglos cristalinos (Pérez y Samaín, 2010). El grado de cristalinidad se puede estimar mediante espectroscopia infrarroja (Fengel, 1992) en función de la intensidad de las bandas. De la misma manera, utilizando difracción de rayos X se han identificado cuatro tipos de celulosa (Hermans y Weidinger, 1949).

La celulosa I es la celulosa nativa, la cual tiene dos formas cristalina I α y I β (Vanderhaart y Atalla, 1987) con celda unitaria monocíclica [$a = 8.35 \text{ \AA}$, $b = 7.0 \text{ \AA}$, y $c = 10.3 \text{ \AA}$ (eje de la fibra), $\gamma = 84^\circ$] (Meyer y Misch, 1934). La celulosa II o celulosa “regenerada”, se obtiene por dos procesos: regeneración y mercerización (Pérez y Samaín, 2010). Estos procesos transforman la celulosa I en celulosa II, mediante transiciones no reversibles, utilizando solventes en el caso de la regeneración e hidróxidos en el caso de la mercerización. Las dimensiones de la celda unitaria de este tipo de celulosa es $a = 8.10 \text{ \AA}$, $b = 9.04 \text{ \AA}$, $c = 10.36 \text{ \AA}$, $\gamma = 117.1^\circ$ (Langan et al, 1999).

La celulosa III se obtiene a partir de un tratamiento con aminas de la celulosa I o celulosa II. Su forma cristalina es reversible, por lo que Sugiyama y Okano (1989) sugirieron que la orientación de la cadena es la misma independientemente del tipo de celulosa inicial. Las dimensiones de la celda unitaria son $a = 10.25 \text{ \AA}$, $b = 7.78 \text{ \AA}$, $c =$

10.34 Å, $\gamma = 122.4^\circ$ La celulosa IV se obtiene a partir del tratamiento de la celulosa III en glicerol a 260°C (Hayashi et al, 1975). Dependiendo del origen de la celulosa III, se obtienen dos alomorfos: celulosa IV₁ y celulosa IV₂, con dimensiones de celda unitaria $a = 8.03 \text{ \AA}$, $b = 8.13 \text{ \AA}$, $c = 10.34 \text{ \AA}$ y $a = 7.99 \text{ \AA}$, $b = 8.10 \text{ \AA}$, $c = 10.34 \text{ \AA}$, respectivamente.

1.4.1 CELULOSA COMO REFORZAMIENTO

El uso de las fibras lignocelulósicas como reforzamiento, se remonta a la década de los cuarenta (Lubin, 1980), siendo interesante su uso debido a que comparado con otras fibras como las fibras de kevlar, carbón y vidrio, tiene menor costo y una amplia disponibilidad (Majeed et al, 2013).

Algunas de las propiedades que las fibras lignocelulosicas otorgan a los materiales son: una mayor resistencia al impacto, un menor peso, bajo costo, apariencia natural, bajo coeficiente de expansión térmica, mayor resistencia, menor encogimiento de molde, entre otros (Majeed et al, 2013).

Las fibras lignocelulósicas de algodón (Benezet et al, 2012; Raftoyiannis, 2012; Alomayri y Low, 2013), lino (Van de Weyenber et al, 2003), bambú (Kushwaha y Kumar, 2010), sisal (Jacob et al, 2004), bagazo de agave (Moscoso et al, 2013; Sanjuan-Raygoza y Jasso-Gastine, 2009), bagazo de caña (Gilfillan et al, 2012; Mali et al, 2010; Habibi et al, 2008; Aguilar Palazuelos et al, 2007; Galicia-García, 2010), cáñamo (Benezet et al, 2012; Kabir et al, 2012; Islam et al, 2010), jute (Aggarwal et al, 2013; Sever, 2010; Yolda, 2009), madera (Sykacek et al, 2009; Renner et al, 2010; Ashori y Nourbakhsh, 2010), entre otras, han sido utilizadas como reforzamientos en materiales compuestos con polipropileno (Aggarwal et al, 2013; Feng et al, 2011; Sanjuan-Raygoza y Jasso-Gastine, 2009; Renner et al, 2010), poliestireno (Moscoso et al, 2013), geopolímeros (Alomayri y Low, 2013), poliésteres (Kabir et al, 2012), polietileno (Arrakhiz et al, 2012; Sever, 2010), polivinil alcohol

(Mali et al, 2010), ácido poliláctico (Sykacek et al, 2009) y almidón (Benezet et al, 2012; Gilfillan et al, 2012).

Las propiedades de las fibras naturales como su fuerza y rigidez, las hacen materiales idóneos de reforzamiento en matrices poliméricas. Sin embargo, debido a la baja adhesión de las fibras lignocelulósicas en las matrices poliméricas, es necesario un tratamiento que permita modificarlas.

Los tratamientos físicos, pueden mejorar la adherencia interfacial entre las matrices poliméricas y los materiales lignocelulósicos cuando se les da un tratamiento con plasma y laser (Satyanarayana et al, 2009). Las modificaciones químicas en las fibras consisten en enlazar los grupos hidroxilos con otros compuestos que puedan disminuir su carácter hidrófilo (Arrakhiz et al, 2012; Kalia et al, 2009). Los tratamientos alcalinos llamados blanqueamientos, y los tratamientos oxidantes remueven la hemilcelulosa y lignina adelgazando la fibra. (Ciannamea et al, 2010; Das et al, 2010; Kalia et al, 2009).

De la misma manera se han utilizado agentes acoplantes para incrementar la adherencia de las fibras con la matriz (Ly et al, 2009), copolímeros acoplantes (Aggarwal et al, 2013; Feng et al, 2011; Bendahou et al, 2011) y la acetilación de las fibras (Kalia et al, 2009).

1.5 EXTRUSIÓN

La extrusión es una tecnología de procesamiento de los polímeros, mediante la cual el polímero se funde y por medio de un husillo se hace pasar por un barril, hasta llegar a un dado, en donde por medio de presión el polímero toma la forma deseada y es enfriado. Este procedimiento se utiliza en la fabricación de cualquier tipo de objeto con diversas formas, como moldeados, películas, o pellets. El esquema de un extrusor se muestra en la Figura 5.

El proceso de extrusión es utilizado en la actualidad también para fabricar materiales biodegradables como películas: a partir de ácido poliláctico y de mezclas de polietileno de baja densidad con almidón (Gupta, 2010); a partir de almidón (García-García, 2010; Morín-Alcazar et al. 2009; Calvo-López, et al., 2009; Rodríguez-Castellanos et al. 2013; Flores et al., 2010). Bolsas: utilizando el almidón Rodríguez-Castellanos, 2010; Galicia-García, 2010). Materiales termoformados por inyección moldeo: utilizando mezclas de ácido poliláctico, copoliéster alifático-aromático (CP), y mezclas de ambos con madera (Sykacek, et al., 2009), también a partir de almidón, grenetina y fibra (Aguilar-Palazuelos et al, 2007). Contenedores termoformados y botellas sopladas a partir de ácido poliláctico (PLA), (Weber et al, 2002; Siebott, 2007, Ahn et al, 2011).

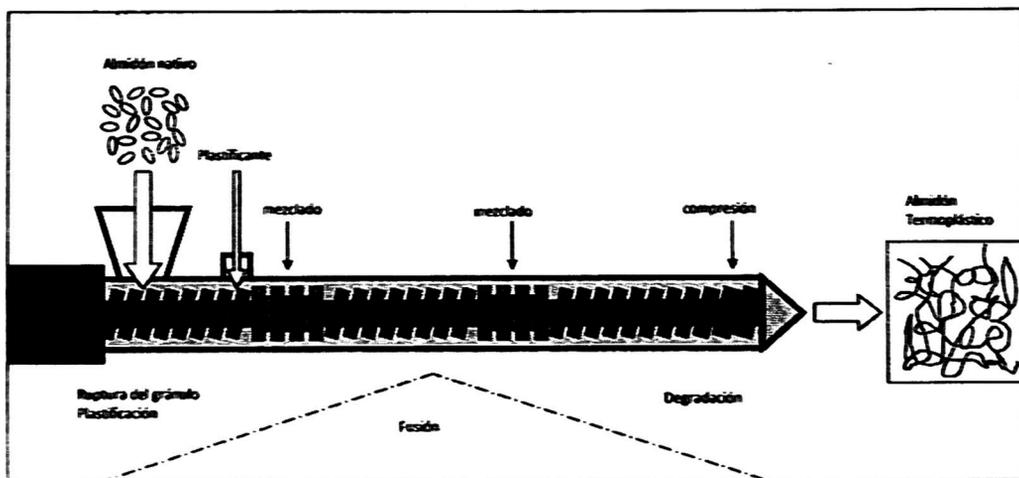


Figura 5. Representación esquemática del procesamiento de almidón por extrusión (Xie et al, 2012)

Durante la extrusión el almidón se expande y gelatiniza por medio de la cizalla, lo cual es la parte fundamental de la conversión del almidón en almidón termoplástico (Figura 5). Durante la gelatinización el almidón se hincha al absorber agua, para posteriormente perder su cristalinidad (Lelievre et al, 1974). En condiciones de cizalla y presión se presenta la gelatinización del almidón a bajas humedades (Wen et al,

1990; Lai et al, 1991), aunque, para que exista una completa gelatinización se necesita de un exceso de agua (Wang et al, 1991).

Debido a que el proceso de extrusión depende de las condiciones de operación como temperatura, velocidad de husillo y del tamaño molecular del polímero, es muy importante controlar todos los parámetros para disminuir la degradación del almidón (Rodríguez-Castellanos et al, 2013; Davidson et al, 1984)

1.5.1 EXTRUSION MOLDEO POR SOPLADO

La extrusión por moldeado soplado es una técnica que se utiliza para producir contenedores huecos, consiste principalmente en un extrusor con un dado que otorga forma tubular al polímero a la salida. Posteriormente el polímero se introduce en un molde, en el que se inyecta aire de enfriamiento, que permite que el polímero adopte la forma del molde (Figura 6)

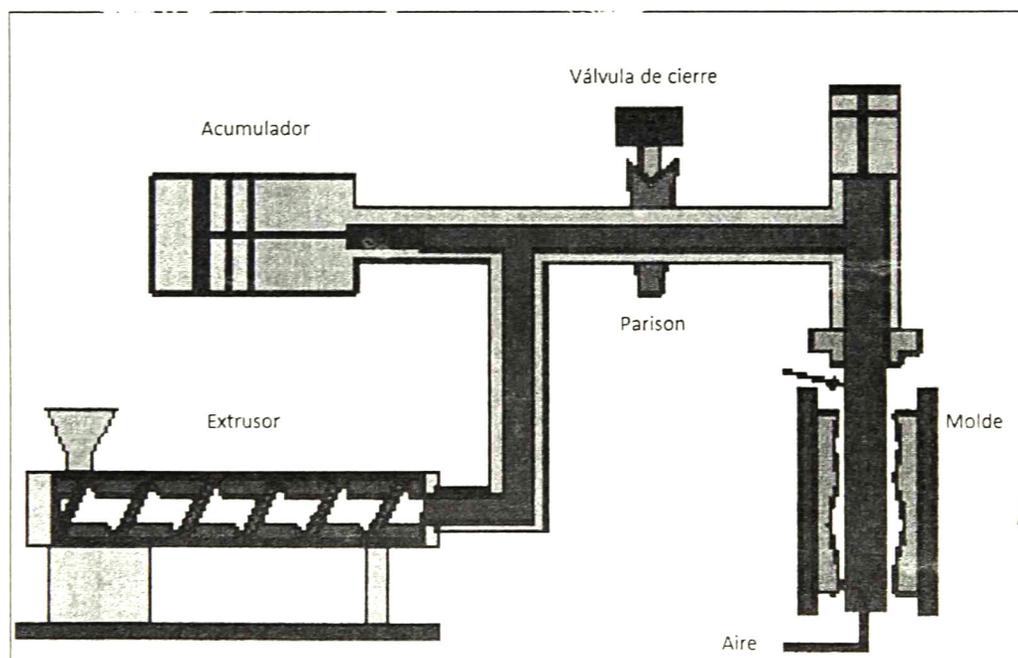


Figura 6.- Esquema de extrusión moldeado por soplado (Wagner et al, 2014)

Para que un polímero se pueda procesar por extrusión moldeado por soplado, necesita tener una buena resistencia en estado fundido, hinchamiento uniforme y dureza (Wagner et al, 2014), ya que debe resistir el peso del tubo (parison, preforma) a medida que fluye de la salida del dado hasta que es captado por el molde. En cuanto el molde cierra, el parison es cortado en la parte superior e inferior, para posteriormente inyectar aire para expandir el parison dentro del molde y enfriarlo (Morton-Jones, 2006) El espesor de la pared del parison determinará el espesor del material soplado.

El aire de soplado generalmente tiene una presión de 100 psi (6.8 bar). El polietileno de alta y baja densidad es el polímero comúnmente usado para fabricar contenedores por extrusión moldeado por soplado, ya que debido a su alto peso molecular produce un *parison* con buenas características para ser soplado (Wagner et al, 2014). Otros polímeros procesados son mezclas de polietileno de alta densidad con poliamidas (Huang et al, 2003), PVC (PolyOne Corp, 1992) y materiales compuestos de polímeros cristalinos con polipropileno (Handlos y Baird, 1996).

1.6 REFERENCIAS

- Agrawal C.M., Ray R.B. 2001. Biodegradable polymeric scaffolds for musculoskeletal tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Resources* 55, 141–150.
- Aggarwal P.K., Raghu N., Karmarkar A., Chuahan S. 2013 Jute–polypropylene composites using m-TMI-grafted-polypropylene as a coupling agent. *Materials Design*, 43:112–7.
- Aguilar-Palazuelos, E., Martínez-Bustos, F., Jiménez-Arévalo, O. A., Galicia-García, T. y Delgado-Rangel, J. A. Potentiality of some natural fibres and native starch for making biodegradable materials. pp. 279-294, Chapter 10. En: Terrance P.

Klening Ed. Food Engineering Research Developments. Nova Science Publishers, Inc. New York (2007). ISBN: 1-60021-906-3.

Ahn H. K., Huda M.S., Smith M.C., Mulbry W., Schmidt W.F., Reeves III J.B. 2011. Biodegradability of injection molded bioplastic pots containing polylactic acid and poultry feather fiber. *Bioresource Technology* 1024930–4933.

Arvanitoyannis, I., Biliaderis, C. G., Ogawa, H., Kawasaki, N. 1998a. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. *Carbohydrate Polymers* 36:89-104.

Cao N., Yang X., Fu Y. 2009. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. *Food Hydrocolloids* 23, 729–735.

Mathew A., Dufresne A. 2002. Plasticized Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties. *Biomacromolecules*, 3, 1101-1108.

Alomayri T., Low I.M. 2013. Synthesis and characterization of mechanical properties in cotton fiber-reinforced geopolymer composites. *Journal of Asian Ceramic Societies* 1, 30–34.

Andreuccetti C., Carvalho R.A., Grosso C.R.F. 2009. Effect of hydrophobic plasticizers on functional properties of gelatin-based films. *Food Research International* 42, 1113–1121

Andreuccetti C., Carvalho R.A., Galicia-García T., Martínez-Bustos F., Grosso C.R.F. 2011. Effect of surfactants on the functional properties of gelatin-based edible films. *Journal of Food Engineering* 103, 129–136.

Andreuccetti C., Calvalho R.A., Galicia-García T., Martínez-Bustos F., González-Núñez R., Grosso C.R.F. (2012). Functional properties of gelatin-based films

containing *Yucca schidigera* extract produced vicasting, extrusion and blown extrusion processes: A preliminary study. *Journal of Food Engineering* 113 (33-40).

Arrakhiz F.Z., El Achaby M., Kakou A.C., Vaudreuil S., Benmoussa K., Bouhfid R., et al. 2012. Mechanical properties of high density polyethylene reinforced with chemically modified coir fibers: impact of chemical treatments. *Materials Design*, 37:379–83.

Ashori A., Nourbakhsh A. 2010. Performance properties of microcrystalline cellulose as a reinforcing agent in wood plastic composites. *Composites Part B – Engineering*, 41:578–81.

Bastioli C. 1998. Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials. *Polymer Degradation and Stability*, 59 (special issue), 263–272.

Bastioli C.: Global status of the production of biobased packaging materials. *Starch-Starke* 53, 351–355 (2001)

Bello-Pérez L.A., Agamma-Acevedo, E., Sánchez-Hernández L., Paredes-López, O. 1999. Isolation and partial characterization of banana starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 854-857.

Bello-Pérez A., Contreras-Ramos M., Romero-Manilla R., Solorza-Feria J., Jiménez-Aparicio A. 2002. Propiedades físicas y químicas del almidón modificado de platano *Musa paradisiaca* L. (var. Macho) *Agrociencia* 36:169-180.

BeMiller, J. N. 2007. *Carbohydrate Analysis*. Department of Food Science.

-
- Benezet J.C., Stanojlovic-Davidovic A., Bergeret A., Ferry L., Crespy A. 2012. Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibres *Industrial Crops and Products* 37, 435– 440
- Bertuzzi M.A., Castro Vidaurre E.F., Armada M., Gottifredi J.C. 2007. Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering* 80, 972–978
- Bendahou A., Kaddami H., Sautereau H., Raihane M., Erchiqui F., Dufresne A. 2008. Short palm tree fibers polyolefin composites: effect of filler content and coupling agent on physical properties. *Macromolecules Materials Engineering*, 293:140–8.
- Buléon A., Colonna, P., Planchot, V., and Ball, S. 1998. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23: 85-112.
- Calvo-López A., Morín-Alcázar C.S., Galicia-García T., Martínez-Bustos F., Grosso C. Efecto de la concentración de almidón de haba (*Vicia faba* L.) en la plastificación, luminosidad y espesor de películas comestibles” 8° Simposio Latino Americano de Ciência de Alimentos. 8 al 11 de Noviembre de 2009. Campinas, Sao Paulo, Brasil.
- Carvalho R. A., Sobral P. J. A., Thomazine M., Habitante A. M. Q. B., Giménez B. Gómez-Guillén M. C., et al. 2008. Development of edible films based on differently processed Atlantic halibut (*Hippoglossus hippoglossus*) skin gelatin. *Food Hydrocolloids*, 22(6), 1117-1123.
- Cha D.S. y Chinnan M. 2004. Biopolymers-Based Antimicrobial packaging: a review. *Critical Reviews in Food Science and nutrition*. 44:223-237.

-
- Chen C., Kuo W., Lai L. 2009. Effect of surfactants on water barrier and physical properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films *Food Hydrocolloids* 23:714–721.
- Chiou B.S., Avena-Bustillos R.J., Bechtel P.J., Jafri H., Narayan R., Imam S.H., Glenn G.M., Orts W.J. 2008. Properties of electrospun pollock gelatin/poly(vinyl alcohol) and pollock gelatin/poly(lactic acid) fibers. *European Polymer Journal* 44; 3748–3753.
- Celis D., Azocar M.I., Enrione J., Paez M., Matiacevich S. 2011. Characterization of salmon gelatin based film on antimicrobial properties of chitosan against *E. coli*. *Procedia Food Science* 1; 399–403.
- Ciannamè E.M., Stefani P.M., Ruseckaite R.A. 2010. Medium-density particle boards from modified rice husks and soybean protein concentrate-based adhesives. *Bioresources Technology*, 101:818–25.
- Das M., Chakraborty D. 2008. Evaluation of improvement of physical and mechanical properties of bamboo fibers due to alkali treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 107:522–7.
- Davidson V.J., Paton D., Diosady L.L., Larocque G. 1984. Degradation of wheat starch in a single screw extruder: characteristics of extruded starch polymers. *Journal of Food Science*, 49:453–8.
- de Carvalho R.A., Grosso C.R.F. 2004. Characterization of gelatin based films modified with transglutaminase, glyoxal and formaldehyde. *Food Hydrocolloids* 18 (5), 717–726.
- De Graaf R.A., Janssen L. 2000. The production of a new partially biodegradable starch plastic by reactive extrusion. *Polymer in Engineering Science* 40, 2086–2094.

-
- Djabourov, M., Lechaire, J., Gaill, F. 1993. Structure and rheology of gelatin and collagen gels. *Biorheology*, 30(3-4), 191-205.
- Fabio, D.S., Larotonda, K., Matsui N., Soldi V., and João Laurindo. 2004. Biodegradable films made from raw and acetylated cassava starch. *Brazilian Archives of Biology and Technology an International Journal*, 47: 477-484.
- Fengel D. 1992. Characteristics of cellulose by deconvoluting the OH valency range in FTIR spectra, *Holzforschung*, 46; 283–288.
- Feng Y., Hu Y., Zhao G., Yin J., Jiang W. 2011. Preparation and mechanical properties of high-performance short ramie fiber-reinforced polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 122:1564–71.
- Flieger M., Kantorová M., Prell A., Řezanka T., Votruba J. Biodegradable Plastics from Renewable Sources. *Folia Microbiol.* 48 (1), 27–44 (2003)
- Flores S. V., Costa D., Yamashita F., Gerschenson L. N., Grossmann M. V. Mixture design for evaluation of potassium sorbate and xanthan gum effect on properties of tapioca starch films obtained by extrusión. *Materials Science and Engineering. C* 30 (2010) 196–202.
- Galicia-García T. 2010. Obtención y caracterización de películas para bolsas biodegradables, utilizando la tecnología de extrusión termoplástica. Tesis de Doctorado. CINVESTAV Querétaro.
- Ghanbarzadeh B., Almasi H., Entezami A. A. 2011. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose *Industrial Crops and Products* 33, 229–235.

-
- Gilfillan W. N., Nguyen D. M.T., Sopade P.A., Doherty W. O.S., 2012. Preparation and characterisation of composites from starch and sugar cane fibre *Industrial Crops and Products* 40, 45–54.
- Glenn G.M., Hsu J. 1997. Compression-formed starch-based plastic. *Industrial Crops and Products* 7, 37–44.
- Glenn G.M., Orts W.J., Nobes G.A.R. 2001. Starch, fiber and CaCO₃ effects on the physical properties of foams made by a baking process. *Industrial Crops and Products* 14, 201–212.
- Gomez-Guillen M.C., Pérez-Mateos M., Gómez-Estaca J., López-Caballero E., Giménez B., Montero P. 2009. Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. *Trends in Food Science & Technology* 20, 3-16.
- Gomez-Guillén M. C., Ihl M., Bifani V., Silva A., Montero, P. 2007. Edible films made from tuna-fish gelatin with antioxidant extracts of two different murta ecotypes leaves (*Ugni molinae* Turcz). *Food Hydrocolloids*, 21(7), 1133-1143.
- Gough J.E., Christian P., Scotchford C.A., Rudd C.D., Jones I.A. 2002. Synthesis, degradation, and in vitro cell responses of sodium phosphate glasses for craniofacial bone repair. *Journal of Biomedical Materials Resources* 59, 481–489
- Griffin G.J.L. 1980. Synthetic polymers and the living environment. *Pure Applied Chemical*, 52:399–407.
- Guan J.J, Fang Q., Hanna M.A. 2004. Selected functional properties of extruded starch acetate and natural fibers foams. *Cereal Chemistry*. 81(2):199-206.

Gupta A. P., Kumar Vijai, Sharma Manjari. 2010. Formulation and Characterization of Biodegradable Packaging Film Derived from Potato Starch & LDPE Grafted with Maleic Anhydride—LDPE Composition. *Journal of Polymer and Environment*, 18:484–491.

Habibi Y., El-Zawawy W.K., Ibrahim M.M., Dufresne A. 2008. Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues. *Composites Science Technology*, 68:1877–85.

Hanani Z.A. N., Beatty E., Roos Y. H., Morris M.A., Kerry J. P. 2012. Manufacture and characterization of gelatin films derived from beef, pork and fish sources using twin screw extrusion. *Journal of Food Engineering* 113, 606–614

Handlos A., Baird D.G. 1996. Extrusion blow molding of microcomposites based on thermotropic liquid crystalline polymers and polypropylene. *Polymer Engineering & Science*. 36 (3) 378–386.

Hassan A., Norziah M.H. 2012. Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *Food Hydrocolloids* 26, 108-117.

Hayashi J., Sufoka A., Ohkita J., Watanabe S. 1975. Confirmation of existence of cellulose III1, III2, IV1, and IV2 by X-ray method, *Journal of Polymer Science*, 13, 23–27.

Hermans R.H., Weidinger A. 1949. X-ray studies on the crystallinity of cellulose, *Journal of Polymer Science*, 4 135–144.

-
- Hoque M. S., Benjakul S., Thummanoon. 2011. Effects of partial hydrolysis and plasticizer content on the properties of film from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin gelatin. *Prodpran. Food Hydrocolloids* 25; 82-90.
- Huang H.-X., Liao C.-M. 2003. HDPE/PA6 blends: parison formation behaviour in extrusion blow molding. *Polymer Testing* 22, 509–513.
- Islam M.S., Pickering K.L., Foreman N.J. 2010. Influence of alkali treatment on the interfacial and physico-mechanical properties of industrial hemp fibre reinforced polylactic acid composites. *Composites Part A – Applied Science* 41:596–603.
- Itaka K., Ishiib T., Hasegawaa Y., Kataoka K. 2010. Biodegradable polyamino acid-based polycations as safe and effective gene carrier minimizing cumulative toxicity *Biomaterials*, 31,13; 3707–3714.
- Jacob M., Thomas S., Varughese K.T. 2004. Natural rubber composites reinforced with sisal/oil palm hybrid fibers: tensile and cure characteristics. *Journal of Applied Polymer Science* 93:23 05–12.
- Jarvis M.C. 1984. Structure and properties of pectin gels in plant cell walls, *Plant Cell Environment*, 7; 153–164.
- Jiang M., Liu S., Du X., Wang Y. 2010. Physical properties and internal microstructures of films made from catfish skin gelatin and triacetin mixtures *Food Hydrocolloids* 24, 105–110.
- Johnston-Banks, F. A. 1990. Gelatin. In P. Harris (Ed.), *Food gels* (pp. 233-289). London: Elsevier Applied Science Publishers.

-
- Jongjareonrak A., Benjakul S., Visessanguan W., Tanaka, M. 2006. Fatty acids and their sucrose esters affect the properties of fish skin gelatin-based film. *European Food Research and Technology*, 222(5-6), 650-657.
- Kabir M.M., Wang H., Lau K.T., Cardona F., Aravinthan T. 2012. Mechanical properties of chemically-treated hemp fibre reinforced sandwich composites. *Composites Part B – Engineering*. 43; 2, 159–169.
- Kalia S., Kaith B.S., Kaur I. 2009. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—a review. *Polymer Engineering Science*, 49:1253–72.
- Kamal M.R., Huang B. Natural and artificial weathering of polymers. In: Hamid SH, Ami MB, Maadhan AG, editors. *Handbook of Polymer Degradation*. New York, NY: Marcel Dekker; 1992. p. 127–68.
- Ke T.Y., Sun X.Z. 2000. Physical properties of poly(lactic acid) and starch composites with various blending ratios. *Cereal Chemistry*, 77, 761–768.
- Kommareddy S., Shenoy D.B., Amiji M.M. 2005. Gelatin nanoparticles and their biofunctionalization, in: C.S.S.R. Kumar (Ed.), *Nanotechnologies for the Life Sciences*, Vol. 1 Biofunctionalization of Nanomaterials, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 330–352.
- Krishna M., Nindo C.I., Min Sea C. 2012. Development of fish gelatin edible films using extrusion and compression molding *Journal of Food Engineering* 1080, 337–34.
- Kushwaha P.K., Kumar R. 2010. Effect of silanes on mechanical properties of bamboo fiber-epoxy composites. *Journal of Reinforced Plastics Composites* 29:718–24.

-
- Lai L.S., Kokini J.L. 1991. Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (a review). *Biotechnology Progress*;7:251–66.
- Laohakunjit N., Noomhorm A., 2004. Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. *Starch/Stärke* 56, 348–356.
- Landerito, A.N., and Wang Ya-Jane. 2005. Preparation and properties of starch phosphates using waxy, common, and high-amylose corn starches. II. Reactive extrusion method. *Cereal Chemistry*, 82(3):271-276.
- Langan P., Nishiyama Y., Chanzy H. 1999. A revised structure and hydrogen bonding system in cellulose II from a neutron fiber diffraction analysis, *Journal of American Chemical Society*, 121; 9940–9946.
- Laurentín A., Cárdenas M., Ruales J., Pérez E., Tovar J. 2003. Indigestible pyrodextrin production from different starch sources. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 51: 5510-5515.
- Lelievre J. 1974. Starch gelatinization. *Journal of Applied Polymer Science*;18:293–6.
- Lindblad M.S., Liu Y., Albertson A.C., Ranucci e., Karlson S. 2002. Polymers from renewable resources. *Advance in Polymer Science*, 157, 139–161.
- Liu H., Xie F., Yu L., Chen L., Li. 2009. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science* 34 1348–1368.
- Liu L., Liu C., Fishman M. L., Hicks, K. B. 2007. Composite films from pectin and fish skin gelatin or soybean flour protein. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(6), 2349-2355.

Lubin G. editor. Hand book of composites. New York: Van Nostrand Reinhold Co.; 1982.

Ly B., Belgacem M.N., Bras J., Brochier Salon M.C. 2010. Grafting of cellulose by fluorine-bearing silane coupling agents. *Materials Science Engineering C. Materials Biological Applications*, 30:343–7.

Majeed K., Jawaid M., Hassan A., Abu Bakar A., Abdul Khalil H.P.S., Salema A.A., Inuwa I. 2013. Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. *Materials and Design* 46,391–410.

Mali, S., Debiagi, F., Grossmann, M.V.E., Yamashita, F., 2010. Starch, sugarcanebagasse fibre and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: a mixture design approach. *Industrial Crops and Products* 32, 353–359.

Martínez-Bustos, F., Zilli-Hernández O., Verdalet-Guzmán, I. 2005. Propiedades de gelatinización de almidón de malanga (*Colocasia esculenta*) fosfatado por extrusión. V Congreso Iberoamericano de Ingeniería en Alimentos. 4-7 de septiembre.

Martucci J.F., Ruseckaite R.A. 2009a. Tensile properties, barrier properties and biodegradation in soil of compression – molded gelatin–starch dialdehyde films. *Journal of Applied Polymer Science* 112 (4), 2166–2178.

Martucci, J.F., Ruseckaite, R.A., 2009b. Biodegradation of three-layer laminate films based on gelatin under indoor soil conditions. *Polymer Degradation and Stability* 94 (8), 1307–1313.

McCann M., Weels B., Roberts K. 1990. Direct visualization of cross links in the primary cell-walls, *Journal of Cellular Science*, 96, 322–334.

Meyer K.H., Misch L. 1937. Position des atomes dans le nouveau modèle spatial de la cellulose, *Helvetica Chimica Acta*, 20, 232–244.

Moraru CI, Lee TC, Karwe MV y Kokini JL. 2002. Plasticizing and antiplasticizing Effects of water and polyols on Meat-starch extruded matrix. *Journal of Food Science* 67(9):3396-3401.

Morín-Alcázar C.S., Calvo-López A., Galicia-García T., Martínez-Bustos F., Grosso C., Aguilar-Palazuelos E. Elaboración de películas comestibles de almidón de maíz ceroso y mucílago de nopal (*Opuntia ficus*) por la tecnología de extrusión termoplástica y su caracterización fisicoquímica y estructural. 8 al 11 de Noviembre de 2009. Campinas, Sao Paulo, Brasil.

Morton-Jones. 2006. Procesamiento de plásticos. Ed LIMUSA-Noriega Editores. Mexico D.F.

Moscoso F.J., Liliana Martinez L., Canche G, Rodrigue D., Gonzalez-Nuñez R. 2013. Morphology and Properties of Polystyrene/Agave Fiber Composites and Foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 99–606.

Ortiz-Zarama M.A., Jiménez-Aparicio A., Perea-Flores M.J., Solorza-Feria J. 2012. Barrier, mechanical and morpho-structural properties of gelatin films with carbon nanotubes addition. *Journal of Food Engineering* 120, 223–232.

Otaigabe J.U., Goel H., Babcock T., Jane J. 1999. Processability and properties of biodegradable plastics made from agricultural biopolymers. *Journal of Elastomers Plastics* 31, 56–71.

Okada M. 2002. Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress in Polymers Science* 27, 87–133.

- Paes S., Yakimets I., Mitchell J.R. 2008. Influence of gelatinization process on functional properties of cassava starch films. *Food Hydrocolloids* 22, 788–797.
- Pagga U., Schefer A., Muller R.J., Pantke M. 2001. Determination of the aerobic biodegradability of polymeric material in aquatic batch tests. *Chemosphere* 42:319–31.
- Park, W., Whiteside, S., and Cho Y. 2008. Mechanical and water vapor barrier properties of extruded and heat-pressed gelatin films. *LWT*, 41:692-700.
- Patil R. D., Mark J. E., Apostolov A., Vassileva E., Fakirov, S. 2000. Crystallization of water in some crosslinked gelatins. *European Polymer Journal*, 36(5), 1055-1061.
- Pelissari F.M, Yamashita F., Grossmann M.V.E. 2011. Extrusion parameters related to starch/chitosan active films properties. *International Journal of Food Science Technology* 46; 702–710.
- Pérez-Mateos M., Montero P., Gómez-Guillén, M. C. 2009. Formulation and stability of biodegradable films made from cod gelatin and sunflower oil blends. *Food Hydrocolloids*, 22(4), 53-61.
- Pérez S., Samaín D. Structure and engineering of celluloses. *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry*. 2010; 64: 25-116.
- Philip S., Keshavarz T., Roy I. 2007. Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with a range of applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82:233–247.

-
- PolyOne Corporation. Extrusion Blow Molding Geon®Rigid Vinyl Compounds. Technical Service Report No. 37. Pag. 1-6. USA. 1992.
- Pranoto, Y., Lee, C. M., Park, H. J. 2007. Characterizations of fish gelatin films added with gellan and K-carrageenan. *LWT- Food Science and Technology*, 40(5), 766-774.
- Pushpadass H. A., Marx D., Wehling R., Hanna M. 2009. Extrusion and Characterization of Starch Films. *Cereal Chemistry*. 86 (1) 44-51.
- Raftoyiannis I.G. 2012. Experimental testing of composite panels reinforced with cotton fibers. *Journal of Composites Materials*, 2:31–9.
- Renner K., Kenyó C., Móczó J., Pukánszky B. 2010. Micromechanical deformation processes in PP/wood composites: particle characteristics, adhesion, mechanisms. *Composites Part A – Applied S*, 41:1653–61.
- Rodríguez, M., Osés, J., Ziani, K., & Maté, J. I. 2006. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International*, 39, 840-846.
- Rodríguez-Castellanos W., Martínez-Bustos F., Jiménez-Arévalo O., González-Núñez R., Galicia-García T. 2013. Functional properties of extruded and tubular films of sorghum starch-based glycerol and *Yucca Schidigera* extract. *Industrial Crops and Products* 44, 405– 412.
- Rodríguez-Castellanos W. Caracterización de películas de almidón de sorgo y surfactante obtenidas por extrusión-soplado. Tesis de Maestría. Cinvestav Unidad Querétaro, 2010.

-
- Sanjuan-Raygoza R.J., C.F. Jasso-Gastinel C.F. 2009. Efecto de la fibra de agave de desecho en el reforzamiento de polipropileno virgen o reciclado. Effect of waste agave fiber on the reinforcing of virgin or recycled polypropylene. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 8-3.
- Satyanarayana K.G., Arizaga G.G.C., Wypych F. 2009. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—an overview. *Progress in Polymers Science*, 34:982–1021.
- Sever K. 2010. The improvement of mechanical properties of jute fiber/LDPE composites by fiber surface treatment. *Journal of Reinforced Plastics Composites* 29:19-21.
- Shah A.A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S. 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* 26, 246–265.
- Shaw N.B., Monahan F.J., O’Riordan E.D. y O’Sullivan M. 2002. Physical properties of wpi films plasticized with glycerol, xylitol o sorbitol. *Journal of Food Science* 67(1):164-167.
- Shimao M. 2001. Biodegradation of plastics. *Current Opinion in Biotechnology*. 12, 242–247.
- Shogren, RL. 1996. Preparation, thermal properties, and extrusion of high-amylose starch acetate. *Carbohydrate Polymers*, 29: 57-62.
- Siebert V. PLA—the future of rigid packaging? *Bioplastics Mag* 2007;2(2):28–9.
- Sionkowska A., Wisniewski M., Skopinska J., Kennedy C. J., Wess, T. J. 2004. Molecular interactions in collagen and chitosan blends. *Biomaterials*, 25(5), 795-801.

-
- C.R. Smith C. R. 1921. Osmosis and swelling gelatin. *Journal of American Chemical Society* 43, 1350–1366.
- Sugiyama J., Okano T. Electron microscopic and X-ray diffraction study of cellulose III and cellulose I, in C. Schuerch and A. Sarko, (Eds.), *Cellulose and Wood: Chemistry and Technology, Proceedings of the Tenth Cellulose Conference*, Wiley, New York, 1989, 119–127.
- Swift G. Non-medical biodegradable polymers: environmentally degradable polymers. In: Domb AJ, Kost J, Wiseman DM, editors. *Handbook of Biodegradable Polymers*. Amsterdam: Harwood Academic; 1997. p. 473–511.
- Sykacek E., Hrabalova M., Frech H., Mundigler N. 2009. Extrusion of five biopolymers reinforced with increasing wood flour concentration on a production machine, injection moulding and mechanical performance. *Composites: Part A* 40, 1272–128.
- Thomas D.J., y Atwell W.A. 1999. *Starches, practical guides for the food industry*. Egan press. St. Paul, Minnesota, USA.
- Thunwall M, Kuthanova V, Boldizar A., Rigdahl M. 2008. Film blowing of thermoplastic starch *Carbohydrate Polymers* 71, 583–590.
- Tudorachi C.N., Cascaval M., Rusu M., Pruteanu M. 2000. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polymer Test*, 19:785–99.
- VanderHaart D.L.A, Atalla R.H. 1987. Further ¹³C NMR evidence for the co-existence of two crystallines forms in native celluloses, *The Structures of Cellulose, Characterization of the Solid States*, ACS Symposium Ser., 88–118.

-
- Van Soest J.J., Knooren N. 1997. Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging. Inc. Journal of Applied Polymers Science, 64:1411-1422.
- Van de Velde K., Kiekens P. 2002. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. Polymer Test 21(4):433-42.
- Van de Weyenberg I. V. , Ivens J., De Coster A., Kino B., Baetens E., Verpoest I. 2003. Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites. Composites Science Technology, 63:1241-6.
- Vieira M.G.A., da Silva M. A., dos Santos L. O., Beppu M. M. 2011. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. European Polymer Journal 47, 254-263.
- Wagner J. R. Jr., Eldridge M. Mount III, Harold F Giles Jr. 52 Extrusion Blow Molding. Extrusion (Second Edition), 2014, Pages 593-600.
- Wang L., Auty M.A.E., Kerry J.F., Kerry J.P. 2009. Effect of pH and addition of corn oil on the properties of gelatin-based edible films. Journal of Food Engineering. 90, 11-19.
- Wang S.S., Chiang W.C., Zhao B.L., Zheng X.Z., Kim I.H. 1991. Experimental analysis and computer simulation of starch-water interaction during phase transition. Journal of Food Science; 56:121-4.
- Weber CJ, Hugaard V, Festersen R, Bertelsen G. 2002. Production and applications of biobased packaging materials for the food industry. Food Addit Contam, 19: 172-7.

-
- Wen L.F., Rodia P., Wasserman B.P. 1990. Starch fragmentation and proteininsolubilization during twin-screw extrusion of corn meal. *CerealChemistry*, 67:268–75.
- Xie F., Halley P.J., Avérous L. 2012. Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials. *Progress in Polymer Science* 37, 595– 623.
- Yoldas S. 2009. Innovative multifunctional siloxane treatment of jute fiber surface and its effect on the mechanical properties of jute/thermoset composites. *Materials Science Engineering A – Struct* 508:247–52.
- Yung-Ho, C., and Cheng-Yi, L. 1992. Preparation of starch phosphathates by extrusion. *Journal of Food Science*, 57 (1): 203-205.
- Zhang J-F., Sun X. 2004. Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride. *Biomacromolecules*, 5 (4) 1446–1451.
- Zhang S., Wang Y., Herring J. L., Oh J. 2007. Characterization of edible film fabricated with channel catfish (*Ictalurus punctatus*) gelatin extract using selected pretreatment methods. *Journal of Food Science*, 72(9), 498-503.
- Zheng Ying y Yanful K. Ernest. 2005. A review of plastic waste biodegradation. *Critical reviews in biotechnology*. 25:243-2450.

CAPITULO 2

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL:

Obtener y caracterizar envases biodegradables a partir de una matriz polimérica de almidón-gelatina, con agentes reforzantes utilizando la tecnología de moldeo por extrusión-soplo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- A. Modificación del almidón utilizando la extrusión termoplástica
- B. Obtención y caracterización de materiales de refuerzo de la matriz polimérica y su evaluación en la matriz (películas y placas).

-
- C. Selección de la formulación a procesar por extrusión moldeo soplado, así como del reforzamiento a utilizar.
 - D. Procesamiento y caracterización de envases con materiales reforzantes

CAPITULO 3

ESTUDIO PRELIMINARES

3.1 INTRODUCCIÓN

El almidón está compuesto por amilosa y amilopectina, una de cadena lineal y la otra de cadena ramificada. La proporción de estos componentes afectan la funcionalidad del gránulo de almidón, como su viscosidad, gelatinización, solubilidad, estabilidad, retrogradación, entre otros (Liu et al, 2006)

De acuerdo a Westling et al (2002), el contenido de amilosa es un parámetro importante en las características de películas de almidón termoplástico, como la deformación a la ruptura y la fuerza.

Tabla 2. Contenido de amilosa de diferentes tipos de almidón (Satin, 2000)

Fuente de almidón	Contenido de amilosa (%)
De arroz waxy	0
Almidón (ceroso) de alta amilosa	70

Maíz	28
Yuca	17
De sorgo ceroso	0
Trigo	26
Papa dulce	18
Sagú	26
Papa	20

Debido al bajo costo del almidón, se ha utilizado como matriz en la fabricación de materiales biodegradables, usando aditivos para mejorar las propiedades del producto final.

3.1.1 USO DE ALMIDÓN DE MAÍZ Y DE PAPA EN MATERIALES BIODEGRADABLES

El almidón de papa se ha procesado por casting y extrusión para fabricar películas de almidón termoplástico (Cyras et al, 2006; Thunwall et al, 2006; Zullo e Iannace, 2009; Gilfillan et al, 2012) los resultados obtenidos de apariencia y propiedades mecánicas dependieron del tipo de procesamiento, plastificante, propiedades fisicoquímicas, así como de las modificaciones químicas del almidón.

Con relación a materiales soplados, Thunwall et al (2008) reportaron que el contenido de amilosa es un parámetro de control importante para obtener materiales homogéneos, de la misma manera, a mayor contenido de amilosa en el almidón de papa, se produjo mayor viscosidad y rigidez del material fundido, dificultando su procesamiento en el extrusor. Zullo e Iannace (2009) por su parte reportaron que, el módulo de Young, así como la tensión a la rotura de películas de almidón de papa, presentaron valores más altos cuando fueron plastificadas con glicerol.

El almidón de maíz también se ha procesado para fabricar películas por extrusión y por casting (Huang et al, 2005; Pushpadass et al, 2008; Zullo e Iannace, 2009; Kaushik et al, 2010; Zhang et al, 2011). Las características del producto final dependen del proceso de extrusión, tipo de plastificante utilizado y cantidad, así como también de las modificaciones químicas a las que se somete el almidón de maíz.

Algunos autores han reportado que películas fabricadas con almidón de maíz de alta amilosa, presentan mejor elongación, resistencia al rasgado, fuerza de impacto y resistencia a la tracción, así como también mayor estabilidad a diferentes humedades relativas (Fang et al, 2005; Lawton et al, 1996; Willet et al, 1995).

Por su parte Pushpadass et al (2008) reportaron que se necesita al menos 20% de plastificante para fabricar películas de almidón por extrusión. Sin embargo otros autores consideran que se necesitan aproximadamente de 25-35% de plastificante para poder procesar por extrusión el almidón (Rodríguez-Gonzalez et al, 2004; Zhang et al, 2014). Aunque el glicerol es el plastificante más utilizado, se han mostrado mejoras en el desempeño de películas de almidón de maíz, cuando se combina con otro plastificante como el xilitol (Fu et al, 2011).

A pesar de que los almidones con alta amilosa proporcionan materiales extrudidos con mejores características mecánicas, el proceso de extrusión se vuelve más complicado, debido a que los almidones ricos en amilosa presentan altas temperaturas de gelatinización y transiciones multifase a por arriba de los 100°C (Xie et al, 2009). Sin embargo, se ha mostrado también que los almidones sin modificar no se pueden soplar correctamente (Rodríguez-Castellanos et al, 2013)

3.1.2 ALMIDONES MODIFICADOS

La modificación de los almidones se utiliza para mejorar sus propiedades fisicoquímicas de acuerdo al propósito de su utilización, disminuyendo su retrogradación, tendencia a formar geles e incrementando su capacidad de fabricar

películas y su adhesión (BeMiller, 1997). Existen tres formas de modificar el almidón, por métodos químicos, físicos o enzimáticos.

La modificación química incluye la radiación, esterificación, ozonización, oxidación, acetilación, etcétera (Kaur et al, 2012). La esterificación de almidones se puede realizar utilizando radiación con microondas y enzimas como catalizadores (Rajan et al, 2008; Qiao et al, 2006), esta modificación se realiza para aplicaciones biomédicas y recubrimientos (Rajan et al, 2008). La acetilación disminuye la temperatura de transición vítrea y la temperatura de gelatinización del almidón, así como incrementa la transparencia de los materiales fabricados con almidón (Gonzalez y Perez, 2002; Lawal and Adebawale, 2005), y se utiliza en la fabricación de materiales para empaque, o biomédicos.

La combinación de los tres métodos de modificación se ha utilizado previamente para fosfatación de almidón de arroz (Deetae et al, 2008), entrecruzamiento de almidón de yuca (Varavinit et al, 2007) y de papa (Kim y Lee, 2007), para incrementar su adhesividad en la fabricación de materiales compuestos.

La fricción, corte y colisión, se han utilizado para cambiar la estructura cristalina del almidón. Estos procesos fragmentan los gránulos de almidón, en partículas más pequeñas, que tienden a disminuir su viscosidad (Che et al, 2007). La inhibición térmica del almidón también se puede realizar mediante un tratamiento térmico a 100°C o más (Chiu et al, 1998). Por su parte, los almidones modificados enzimáticamente, tienden a ser utilizados en la industria alimentaria como sustituto de la gelatina (Hansen et al, 2009; Oh et al, 2008; Kaper et al, 2005)

3.1.3 HIDROLISIS DE ALMIDÓN

De acuerdo a Singh Sandhu et al (2007) los almidones hidrolizados son producidos cuando una suspensión concentrada de almidón (30-40g/ 100g se sólidos) es tratada

con ácidos a temperaturas menores a la de la gelatinización (30-60°C) durante una o muchas horas de reacción.

Los ácidos comúnmente utilizados son el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico, el efecto de la hidrólisis ácida disminuye la masa molar, incrementando en consecuencia el contenido de grupos aldehído libres. Esto disminuye la viscosidad, incrementa la solubilidad de los gránulos y minimiza la sinéresis (Whistler y Daniel, 1990). Cuando el tiempo de reacción de la hidrólisis aumenta, la cristalinidad del almidón también aumenta, mientras que su contenido de amilosa disminuye (Atichokudomchai et al, 2000).

Los almidones modificados con ácido clorhídrico se denominan almidones ácido-adelgazados. La molécula de amilosa se rompe más fácilmente que la de amilopectina durante la hidrólisis ácida, lo cual implica que la amilosa se localiza preferentemente en las regiones amorfas (Atichokudomchai, et al, 2001).

El método convencional para realizar la hidrólisis ácida del almidón es hacer una mezcla con HCl y agitar por varias horas, posterior a lo cual se centrifuga y neutraliza con una solución alcalina, para finalmente lavar con agua. La concentración de ácido varía de acuerdo a los autores. Colonna et al. (1988) sugirieron una solución 2.2 M de HCl (50 g en 500 mL) a 35°C por 0.5, 1 y 2 horas. Por su parte Atichokudomchai et al (2001) hidrolizaron almidón de tapioca (400 g en base seca) usando una solución de 600 mL al 6% (p/v) de HCl, para formar una suspensión. La hidrólisis se realizó por 12, 24, 48, 96, 192, 384 y 768 horas, posterior a lo cual se neutralizó la suspensión con NaOH al 10% (p/v).

Wang & Wang (2001) utilizaron 40 g de almidón (base seca) de maíz waxy dispersados en una solución 0.14 mol eq./L de HCl (60g) para después agitar a 50°C por 8 horas, esta suspensión fue ajustada a un pH 5.5 utilizando una solución 1 mol eq./L de NaOH y finalmente el almidón se sometió a secado a 45°C.

Zambrano & Camargo (2002) dispersaron 40g de almidón de yuca (base seca) en una solución acuosa de HCl (5 g de HCl puro/100 mL) posterior a lo cual se colocó la suspensión en baño María a 40°C con agitación. Se ajustó el pH a 5.5 con NaOH, esta metodología también ha sido la reportada por Murúa-Pagola et al (2009) para almidón de maíz waxy, y Amaya-Llano et al (2011) para almidones de jícama y maíz.

Otro método de hidrólisis convencional es con ácido sulfúrico, como lo reportaron Ahmed & Auras (2011), este método consiste en disolver aproximadamente 25 g de almidón en 160 mL de 3.16 mol/L de ácido sulfúrico por 5 días a 40°C, agitándose continuamente a 100 rpm. La suspensión se lava con agua destilada para después ser centrifugada, esto se repite hasta que se alcance un pH neutro.

La hidrólisis del almidón de puede realizar también por extrusión, Chang y el Dasif (2003) reportaron este método para hidrolizar almidón de yuca con una concentración de ácido sulfúrico de 0.02N a 0.06N, 100 rpm, temperaturas de 80 y 100°C en las zonas 1 y 2, variando la temperatura del dado de acuerdo al diseño experimental de 93°C, 120°C, 160°C, 200°C y 227°C. Estos investigadores encontraron que el contenido de humedad y la temperatura tuvieron un efecto significativo en la expansión de los extrudidos, la expansión máxima del almidón se obtuvo con una concentración de 0.06 N de ácido sulfúrico, 16% de humedad y temperatura de 120°C.

Por su parte Rodríguez-Reyes et al (2005) hidrolizaron almidón de malanga al 30% de humedad, utilizando ácido láctico y cítrico en concentraciones de 0.03% (p/p) y con temperaturas de dado de 110 y 130°C. Encontraron que los almidones extrudidos presentaron una mayor viscosidad que el almidón nativo, sin embargo, el almidón modificado con menor viscosidad fue el que fue procesado a 130°C.

3.2 MATERIALES Y METODOS

3.2.1 DETERMINACIÓN DE LA FORMULACIÓN

Se utilizaron almidón de maíz nativo (Almex), almidón de papa nativo (Roquette), almidón hidrolizado de maíz comercial (Almex), gelatina, (Gelita), Glicerol (Sigma-Aldrich) como plastificante.

Se mezclaron los componentes de forma manual de acuerdo al diseño experimental mostrado en la Tabla 3, para posteriormente procesarse en un extrusor monohusillo marca Cinvestav (Querétaro, México) con una relación de compresión 1:1, un dado con medidas internas de 20 mm de ancho por 0.75 mm de altura, utilizando como perfil de temperaturas 50-90-70°C y 30.rpm.

Tabla 3.- Formulaciones a procesar por extrusión

Muestra	Tipo de Almidón	% Almidón	% Glicerol	% Gelatina
M-35	Maíz	35	20	45
M-40	Máiz	40	20	40
M-45	Maíz	45	20	35
P-35	Papa	35	20	45
P-40	Papa	40	20	40
P-45	Papa	45	20	35
MH-35	Hidrolizado M	35	20	45
MH-40	Hidrolizado M	40	20	40
MH-45	Hidrolizado M	45	20	35

3.2.1.1 ENSAYOS DE TRACCIÓN

Las películas procesadas se almacenaron en una cámara fría a 10°C y 30% HR, para posteriormente ser caracterizadas siguiendo la norma ASTM-D638-00 (2001), para probetas tipo (IV) utilizando un texturómetro universal Texture Analyzer TA-XT2®

(Texture Technologies Corp., Scarsdale, NY/Stable MicroSystems, Haslemere, Surrey, UK), con una velocidad de deformación de 1 mm/s.

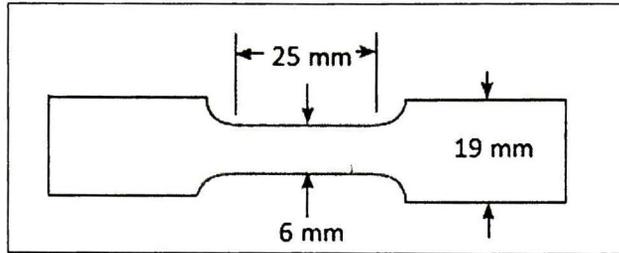


Figura 7. Probeta tipo IV para ensayos de tracción.

Las probetas tipo IV tienen las siguientes especificaciones:

Ancho general: 19 mm

Ancho de la sección de ensayo: 6 mm

Longitud de la sección estrecha: 33 mm

Longitud de sección de ensayo: 25 mm

Distancia entre mordazas: 65 mm

Las propiedades de tracción evaluadas fueron las siguientes:

Máxima Resistencia a la Tracción ($\sigma_{m\acute{a}x}$):

Resistencia máxima ofrecida por el material cuando es sometido a tracción. Se obtiene a través de la relación entre la fuerza máxima registrada (F_{max}) y el área transversal inicial de la probeta (A_0). Se expresa en MPa o N/m^2

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{A_0}$$

Alargamiento a la ruptura (ϵ):

Es la relación porcentual entre el alargamiento máximo (A_t) de la probeta y su longitud inicial (distancia entre mordazas) (l_0).

$$\epsilon = \frac{A_t}{l_0} 100$$

Módulo de Elasticidad (E):

Es la relación lineal entre la curva de tensión a la tracción y la deformación de la probeta o bien el crecimiento del alargamiento y es proporcional a la deformación (región elástica). Se expresa en MPa o N/m²

$$E = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{l_i}{l_0}}$$

Donde:

F: fuerza localizada en lo alto de la región lineal de la curva (N)

A: Área media inicial del cuerpo de prueba (m²)

l_i: Alargamiento de la probeta en la región lineal de la curva (m)

l₀: distancia inicial entre mordazas (m)

Los datos fueron analizados utilizando el programa Origin Pro 8.5, por medio de un análisis de varianza (ANOVA) y pruebas de comparación de medias. Se tomaron muestras de las películas después de un mes y se volvieron a evaluar las propiedades de tracción.

3.2.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Muestras rectangulares de películas, de aproximadamente 6 cm² de área se dejaron tres días en medio ambiente para estabilizar la humedad. Posterior a lo cual se midieron en un difractómetro de rayos X (Rigaku, Ticson AZ, USA), con un ángulo de incidencia de 5° ,30 kV de potencia y 16 mA. Los datos obtenidos se graficaron en el programa Origin Pro 8.5. De la misma manera se midieron muestras de polvos de

gelatina, almidón de maíz nativo, almidón de papa nativo y almidón de maíz hidrolizado.

3.2.1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Las muestras fueron colocadas de manera longitudinal y transversal en un Microscopio Electrónico de Barrido (Philips® XL30 ESEM, Eindhoven Holanda) en modo ambiental, con 20 kV con aumentos de 100X para observar la superficie de las películas extrudidas, las micrografías se obtuvieron utilizando el software ESEM XL-30.

3.2.2 HIDRÓLISIS DE ALMIDÓN

Se utilizaron almidón de maíz nativo (Almex), almidón de papa nativo (Roquette), ácido láctico al 10% (Sigma Aldrich) utilizando los perfiles de temperaturas mostrados en la Tabla 4. Las muestras se acondicionaron al 30% de humedad y la velocidad del husillo se mantuvo en todos los casos en 83.3 rpm, se utilizó un extrusor monohusillo marca Cinvestav Querétaro, México, con una matriz redonda de 0.5 cm de diámetro.

Tabla 4. Concentración de ácido y perfil de temperaturas para hidrólisis de almidón.

Muestra	Concentración de ácido (%)	Perfil de Temperaturas
10AcL-a	10 ácido láctico	40-110-150
10AcL-b	10 ácido láctico	40-130-170
Almidón-a	0	40-110-150
Almidón-b	0	40-130-170

Posterior al análisis de resultados se modificaron los perfiles de temperaturas a 40-90-130°C (Almidón b) y 40-100-140°C (Almidón d), manteniendo el contenido de humedad y la velocidad de husillo.

Las muestras se secaron en una estufa tipo Felisa a 40°C durante 72 horas, posterior a lo cual se molieron en un molino de cuchillas Pulvex, y se pasaron a través de un tamiz de 240 μm (malla No. 60).

3.2.2.1 DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD

La viscosidad fue evaluada usando un equipo “Rapid Visco-Analyzer” (RVA), modelo 3C (Newport Scientific PTY Ltd., Sydney, Australia), de acuerdo al manual de operación y las sugerencias de Zazueta-Morales et al. (2001).

Se pesaron 2.5 g de muestra molida y se ajustó a 28 g con agua destilada. Las muestras se mantuvieron en agitación constante a 50 °C durante 2 min, para posteriormente elevarse gradualmente la temperatura (5.5 °C) hasta alcanzar los 92 °C para mantenerse por 5 min y finalmente ser enfriada hasta 50 °C a velocidad constante de enfriamiento (5.6 °C/min) y mantenerse por 1 min. Los datos obtenidos se graficaron en el programa Origin Pro 8.5, las viscosidades se determinaron en centipoises.

3.3 RESULTADOS

3.3.1 DETERMINACIÓN DE LA FORMULACIÓN

La prueba de comparación de medias de Tukey mostró que existen diferencias significativas en los valores de resistencia máxima a la tracción causados por el tipo de almidón con un α de 0.05. Mientras que el porcentaje de gelatina en la formulación, no ocasiona diferencias significativas en los valores de resistencia máxima a la tracción cuando varía de 35%-45%, con un α de 0.05.

Las películas fabricadas con almidón de papa presentan valores más altos de resistencia máxima a la tracción (Figura 8)), mientras que las películas de la

formulación de almidón hidrolizado son las que presentan una menor variación en los valores. Esto indica que el almidón hidrolizado, debido a que tiene una mayor linealidad, permite una mejor combinación con los otros componentes de la formulación, posiblemente ocasionada por enlaces de los grupos hidroxilo disponibles.

Thunwall et al (2006) encontraron valores de 3 MPa en películas extrudidas de almidón de papa con glicerol, de la misma manera que Lourdin et al (1997) y Pushpadass et al (2009) en películas de almidón de maíz con 24% de glicerol como plastificante. Por su parte Rivero et al (2010) encontraron valores de resistencia máxima a la tracción en películas de gelatina con 20% de glicerol, de alrededor de 35 MPa, mostrando que conforme incrementa el contenido de glicerol, este valor disminuye

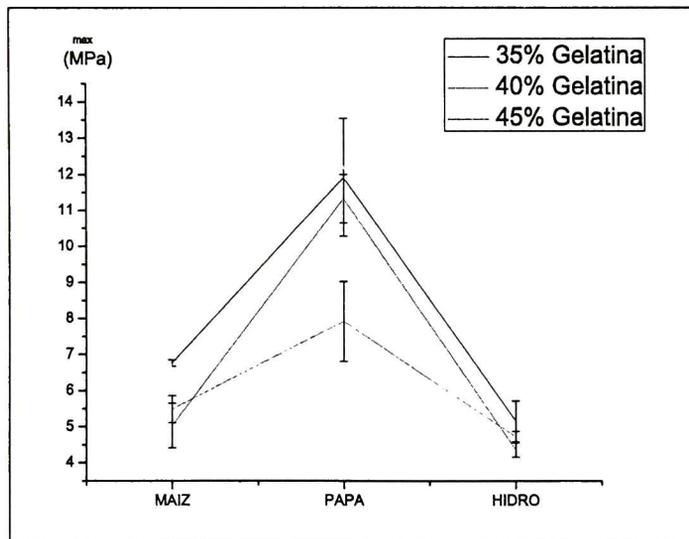


Figura 8. Resistencia máxima a la tracción de las películas con formulaciones almidón/gelatina a diferentes proporciones.

Krishna et al (2012), no reportaron diferencias significativas en las propiedades mecánicas de placas de gelatina debidas al contenido de plastificante, con valores de resistencia máxima a la tracción de 1.87-2.41 MPa, y de 7.7-17.8 MPa cuando se fabricaron por casting. Hassan y Norziah (2012) estudiaron las propiedades

mecánicas de películas de almidón de sagú con gelatina de pescado, encontrando que la resistencia máxima a la tracción disminuye de 9.87 MPa a 1.70-1.28 MPa al añadir gelatina a la formulación, utilizando glicerol como plastificante, siendo la mayor proporción en la matriz el almidón. Aunque el efecto del incremento de gelatina en las formulaciones con almidón de papa es semejante, los valores son mayores, lo cual se debe a una buena interacción molecular entre estos dos polímeros naturales.

El módulo de elasticidad presentó diferencias significativas causadas por la fuente de almidón principalmente (maíz o papa), de acuerdo a la prueba de comparación de medias de Tukey con α 0.05.

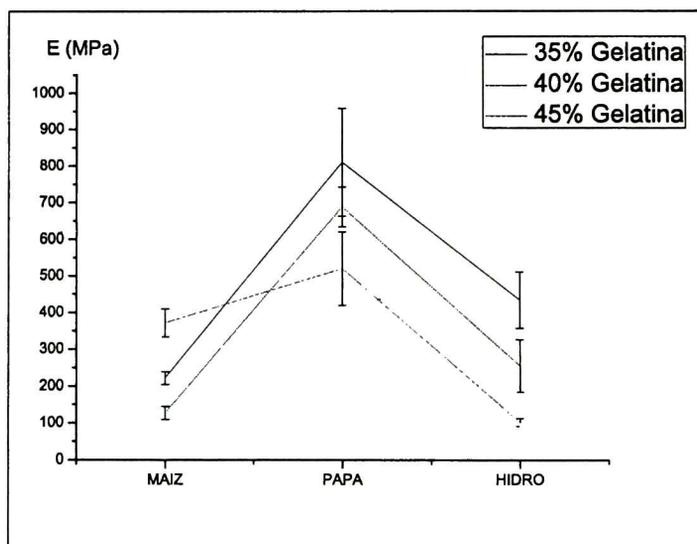


Figura 9. Módulo de elasticidad de las películas con formulaciones almidón/gelatina a diferentes proporciones.

Es decir, existe una tendencia a incrementar el valor del módulo, a medida que se incrementa la concentración de almidón en la matriz almidón/gelatina (Figura 9). El almidón de papa parece ser el que proporciona mejores características de elasticidad. En estudios anteriores se han reportado valores de 45 MPa y 58.76 MPa en películas y placas de almidón de papa con glicerol como plastificante (Thunwall et al, 2006; Zullo e Lannace, 2009). Mientras que, en placas de almidón de maíz plastificado con

glicerol se han encontrado valores de entre 8.59-11.87 MPa (Zullo e Lannace, 2009). Por su parte Pushpadass et al (2009) obtuvieron en películas extrudidas de almidón de maíz con 24% de glicerol un valor del módulo de 37.9 MPa

Park et al (2008), reportaron valores del módulo de elasticidad en películas extrudidas de gelatina de 489.9MPa y 569.9MPa utilizando glicerol y una mezcla de glicerol y sorbitol como plastificantes, respectivamente. Estos autores mostraron que por el método de casting el módulo de elasticidad se incrementa comparado con la extrusión de películas de gelatina, esto puede deberse a que las condiciones de operación no son las adecuadas para las formulaciones. Valores del módulo de elasticidad de entre 9.39 MPa, hasta 30.71 MPa, se hallaron en formulaciones de gelatina con plastificantes hidrofóbicos y lecitina de soya como surfactante (Andreucetti et al, 2009) fabricadas por casting.

Hassan y Norziah (2012) reportaron un decremento en los valores del módulo de elasticidad en películas de almidón/gelatina de 61.7 MPa a 2.0-1.6 MPa utilizando glicerol como plastificante. Este comportamiento es concordante con los resultados mostrados en este trabajo, dado que al incrementar la concentración de gelatina los valores del módulo de elasticidad en las formulaciones de almidón de papa y de almidón de maíz hidrolizado, disminuyen.

De acuerdo al análisis de varianza de dos vías, existe una interacción entre el tipo de almidón y la concentración de gelatina, para la variable respuesta de deformación a la ruptura con un α de 0.05. En las formulaciones que contienen almidón de papa y almidón de maíz hidrolizado la deformación a la ruptura incrementa a media que se incrementa la concentración de gelatina en la formulación. Por su parte, la formulación con almidón de maíz disminuye su deformación a la ruptura al incrementar la concentración de gelatina en la formulación, lo cual puede deberse a una poca adecuada interacción entre ambos polímeros naturales ocasionada por diversos factores como el procesamiento, la humedad y la naturaleza del almidón.

En películas de gelatina con 20% de glicerol se reportó una deformación cercana al 25% (Rivero et al, 2010), esta deformación incrementa cuando se fabrican las películas por extrusión de 27.4% a 282-256% (Krishna et al, 2012), resultados similares fueron encontrados por Park et al (2008).

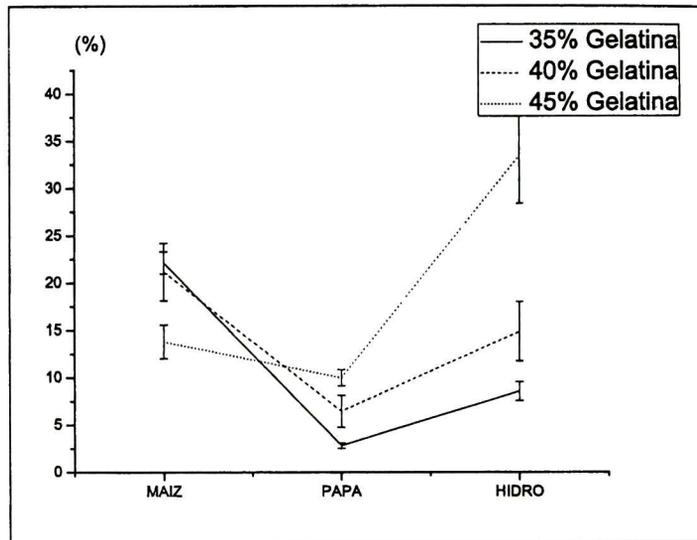


Figura 10. Deformación a la ruptura de las películas extrudidas de almidón/gelatina con diferentes proporciones.

Por su parte Yan et al (2012) obtuvieron valores de deformación a la ruptura de películas de almidón de maíz oxidado y acetilado con 30% de glicerol, fabricadas por casting, de 28.8%, que incrementaron hasta 83.3% conforme se incrementó el contenido de glicerol hasta 45%. Mientras que, Pushpadass et al (2009) encontraron un valor de 67.3% de deformación en el límite elástico en películas extrudidas de almidón de maíz con 24% de glicerol como plastificante.

Hassan y Norziah (2012) observaron un incremento en los valores de deformación a la ruptura al añadir gelatina a formulaciones de almidón de sagú, de 17.11% a 84.14-102.31%. Es decir, que la gelatina le confirió características elongacionales a las películas extrudidas. Los valores obtenidos en el ensayo de tracción se muestran en la Tabla 5.

La semejanza que existe entre el almidón nativo de papa y almidón hidrolizado de maíz, es que ambos son modificados, el primero de manera natural contiene grupos fosfato unidos de manera covalente a la amilopectina (Swinkels, 1985) y el segundo por acción enzimática, esto indica que los almidones modificados interactúan mejor con la gelatina otorgando materiales con buena capacidad de deformación que se pueden soplar, lo cual concuerda con los resultados presentados por Thunwall et al (2008) en películas sopladas.

Tabla 5.- Resultados de los ensayos de tracción de las películas extrudidas de almidón con diferentes concentraciones de gelatina

Muestra	Resistencia máxima A la tracción (MPa)	Deformación a La ruptura (%)	Módulo de elasticidad (MPa)
M-45	6.76 ± 0.08 a	22.16 ± 1.19 a	221.31 ± 17.57 a
M-40	5.03 ± 0.61 a	21.18 ± 3.04 a	126.92 ± 18.23 a
M-35	5.48 ± 0.37 a	13.80 ± 1.76 b	371.93 ± 38.49 a
P-45	11.91 ± 1.62 b	2.81 ± 0.28 c	810.64 ± 147.58 b
P-40	11.32 ± 0.67 b	6.45 ± 1.70 d	688.31 ± 53.81 b
P-35	7.92 ± 1.11 a	9.97 ± 0.86 bd	520.05 ± 100.17 b
MH-45	5.15 ± 0.56 a	8.54 ± 0.98 b	433.89 ± 76.38 a
MH-40	4.35 ± 0.19 a	14.86 ± 3.12 b	255.27 ± 71.68 a
MH-35	4.71 ± 0.16 a	33.12 ± 5.06 e	101.63 ± 10.58 a

M: almidón de maíz nativo, P: almidón de papa nativo y MH: almidón de maíz hidrolizado comercial. Letras iguales significan que no existen diferencias significativas en las columnas, de acuerdo a la prueba de comparación de medias de Tukey con α 0.05.

Después de un mes de almacenamiento a 10°C y 40% HR, se repitieron los ensayos de tracción utilizando las mismas muestras y se encontraron diversos resultados (Figura 11). El módulo de elasticidad en las películas con almidones nativos de maíz y papa incrementó en todos los casos, independientemente de la concentración de gelatina. Se presentaron diferencias significativas dependientes de la concentración de

gelatina y el tipo de almidón de acuerdo a la prueba de comparación de medias de Tukey con α 0.05. En el caso de las películas con almidón de maíz hidrolizado también hubo un incremento en el módulo de elasticidad al paso del tiempo, solamente cuando la concentración de gelatina es de 35%. Esto se puede deber a una pérdida de agua en los materiales como consecuencia de la sinéresis ocasionada por la retrogradación del almidón. Siendo menor en las películas fabricadas con formulaciones de almidón hidrolizado de maíz.

La deformación a la ruptura de las películas extrudidas con almidón hidrolizado de maíz, y concentraciones de 35% y 40% de gelatina no cambiaron de manera significativa por el paso del tiempo. E incluso el valor de la deformación a la ruptura de la formulación con 45% de gelatina aumentó. Es decir, las propiedades de tracción de las películas están en función del tipo de almidón, sin embargo, la gelatina otorga a la matriz una mayor flexibilidad. Y combinada con un almidón hidrolizado, disminuye la pérdida de agua del material haciéndolo más estable.

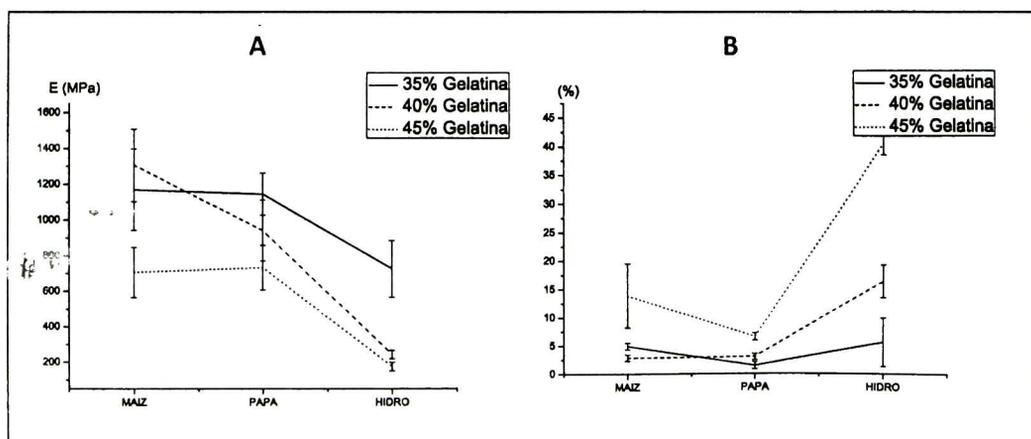


Figura 11. Resultados de los ensayos de tracción de las películas extrudidas de almidón con diferentes concentraciones de gelatina después de un mes de almacenamiento. A. Módulo de elasticidad. B. Deformación a la fractura.

La difracción de Rayos X mostró que durante la extrusión el almidón nativo se hinchó debido a la humedad presente, razón por la cual perdió su cristalinidad,

incrementando su viscosidad dentro del extrusor, mientras que en el almidón hidrolizado no ocurre lo mismo y se mantiene cierta cristalinidad en las películas extrudidas (Figura 12), esto también se relaciona con la pérdida de humedad (sinéresis) que se presentó en las películas fabricadas con almidones nativos.

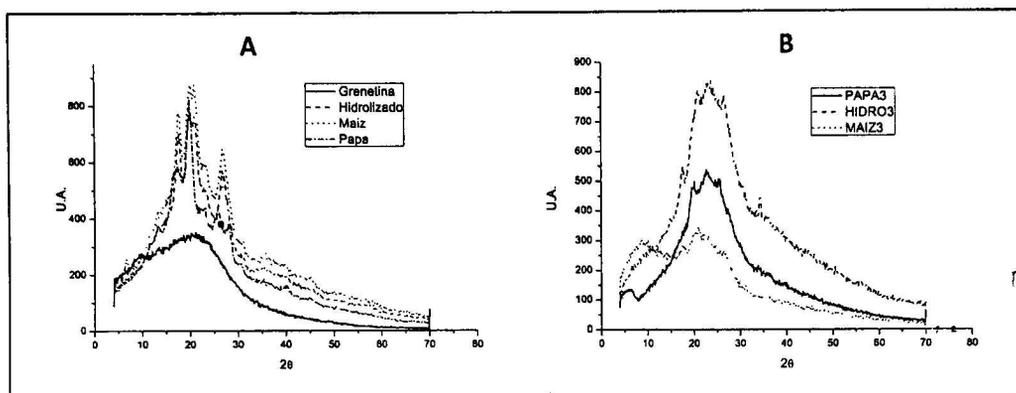


Figura 12. Difracción de rayos X. A. De las materias primas. B. De las películas extrudidas.

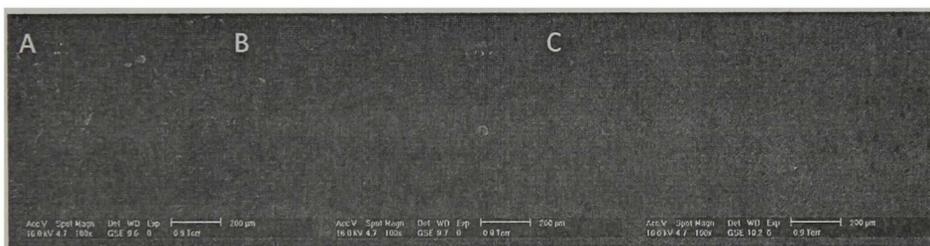


Figura 13. Micrografías de las películas extrudidas a 100X de aumento. A. Película con almidón de maíz hidrolizado. B. Película con almidón de maíz nativo. C. Película con almidón de papa nativo.

Las películas con almidón de maíz hidrolizado presentaron una mejor apariencia en la superficie con respecto a las películas con formulaciones que contenían almidones nativos de maíz y papa. En particular, la película con almidón de papa nativo presentó porosidades, las cuales se pueden atribuir a la retrogradación del almidón y pérdida de humedad del material. En todos los casos, se observó la direccionalidad característica de las películas procesadas por extrusión.

3.3.2 ALMIDÓN HIDRÓLIZADO

Los almidones hidrolizados por extrusión y 10% de ácido láctico presentaron menores valores de viscosidad máxima, final y de retrogradación con relación al almidón hidrolizado comercial (Tabla 6).

Tabla 6.- Perfiles de viscosidad de los almidones hidrolizados por extrusión con ácido láctico y sin ácido.

Tratamiento	Viscosidad Máxima (cP)	Viscosidad Mínima (cP)	Viscosidad Final (cP)	Viscosidad de retrogradación (cP)	Temperatura de Pasta (°C)
Maíz nativo	3176	1174	1395	221	3176
10% Ac L 150°C	39	24	28	4	--
Almidón a 150°C	40	26	47	21	--
10% Ac L 170°C	22	16	24	8	--
Almidón b 170°C	29	25	29	4	--
Hidrolizado Comercial	42	32	51	19	--

Los tratamientos sin ácido, presentaron similares valores de viscosidad con relación al almidón hidrolizado comercial, mostrando que es posible realizar esta modificación únicamente con cizalla y temperatura, lo cual disminuye el costo de la misma, además de hacerse de una manera continua, lo cual no ha sido reportado previamente en ningún trabajo de hidrólisis como modificación del almidón.

Sabiendo que la cizalla ocasiona un rompimiento en las cadenas de amilosa y amilopectina especialmente se repitió el experimento variando la temperatura de salida del extrusor (Tabla 7), dado que el cambio de temperatura de salida del dado al ambiente incrementa la retrogradación del almidón e induce a la expansión del material.

Tabla 7.- Perfiles de viscosidad de los almidones hidrolizados por extrusión a diferentes temperaturas

Tratamiento	Viscosidad Máxima (cP)	Viscosidad Mínima (cP)	Viscosidad Final (cP)	Viscosidad de retrogradación (cP)
Almidón 130°C	43	35	69	34
Almidón 140°C	45	18	36	18
Almidón 150°C	40	26	47	21
Almidón 170°C	29	25	29	4
Hidrolizado Comercial	42	32	51	19

El aumento en la temperatura de salida del dado, disminuye la viscosidad máxima del almidón, produciendo perfiles de viscosidades similares al almidón hidrolizado comercial. La disminución de la viscosidad de retrogradación del almidón a 170°C se puede atribuir al daño térmico que junto con la cizalla aplicada rompió el almidón en cadenas muy pequeñas.

3.4 CONCLUSIONES

De acuerdo a la deformación a la ruptura y módulo de elasticidad apropiado para materiales soplados, las formulaciones que presentan mejores características mecánicas son las que tienen un porcentaje de gelatina de 45%, almidón 35% y glicerol 20%. Sin embargo, las películas extrudidas con formulaciones que contenían almidón hidrolizado de maíz, con concentraciones de gelatina de 40% y 45%, mantuvieron sus características mecánicas después de un mes de almacenamiento

bajo condiciones controladas. Es decir, que la combinación de gelatina con almidón hidrolizado, proporcionó materiales más estables, con un módulo de elasticidad de 255.27 ± 71.68 MPa y 101.63 ± 10.58 MPa, con 40% y 45% de gelatina respectivamente. Estas características se atribuyeron a la interacción entre los componentes de la formulación, siendo la gelatina la que confirió la flexibilidad a la matriz polimérica.

Se comprobó que la hidrólisis de almidón puede realizarse por medio de la extrusión sin añadir ningún tipo de ácido, únicamente controlando la cizalla y temperatura. Debido al posible exceso de daño ocasionado por la acción mecánica en el almidón se eligió el perfil de temperaturas de 40-90-130 °C, para estandarizar la hidrólisis.

REFERENCIAS

- Ahmed J., Auras R. 2011. Effect of acid hydrolysis on rheological and thermal characteristics of lentil starch slurry LWT Food Science and Technology 44, 976-983.
- Amaya-Llano S. L., Martínez-Bustos F., Martínez Alegría A. L., Zazueta-Morales J. J. 2011. Comparative Studies on Some Physico-chemical, Thermal, Morphological, and Pasting Properties of Acid-thinned Jicama and Maize Starches Food Bioprocess Technology 4:48–60.
- Andreuccetti C., Carvalho R.A., Grosso C.R.F. 2009. Effect of hydrophobic plasticizers on functional properties of gelatin-based films. Food Research International 42, 1113–1121.
- Atichokudomchai N, Shobsngob S., Chinachoti P., Varavinita V. 2001. A Study of Some Physicochemical Properties of High-Crystalline Tapioca Starch Starch/Stärke 53 577–581.

American Society for Testing Materials (ASTM). 2001 D 638-00 Standard Test Method or Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, PA, United States.

BeMiller J. N. 1997. Starch modification: challenges and prospects. *Starch/Stärke*, 49, 127-131.

Colonna P., Buleon A., Lemarie F. 1988. Action of bacillus subtilis α -amylase on native wheat starch. *Biotechnology and Bioengineering*, 31, 895–904.

Chang Y. K., El-Dash A.A. 2003. Effects of acid concentration and extrusion variables on some physical characteristics and energy requirements of cassava starch *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 20 N°2.

Che L.-M., Li D., Wang L.-J., Chen X. D., Mao Z.-H. 2007. Microniation and hydrophobic modification of cassava starch. *International Journal of Food Properties*, 10, 527-536.

Chiu C.-W., Schiermeyer E., Thomas D. J. Shah, M. B. 1998. Thermally inhibited starches and flours and process for their production. U.S. Patent 5,725,676.

Cyras V.P, Zenklusen M.C.T, Vazquez A. 2006. Relationship between structure and properties of modified potato starch biodegradable films. *Journal of Applied Polymer Science*; 101:4313–9.

Deetae P., Shobsngob S., Varayanond W., Chinachoti P., Naivikul O., Varavinit, S. 2008. Preparation, pasting properties and freeze-thaw stability of dual modified crosslink-phosphorylated rice starch. *Carbohydrate Polymers*, 73,351-358.

-
- Fang J.M., Fowler P.A., Escrig C., Gonzalez R., Costa J.A., ChamudisL. 2005. Development of biodegradable laminate films derived from naturally occurring carbohydrate polymers. *Carbohydrate Polymers*, 60:39–42.
- Fu Z., Wang L., Li D., Wei Q. Adhikari B. 2011. Effects of high pressure homogenization on the properties of starch-plasticizer dispersions and their films. *Carbohydrate Polymers* 86:202–207.
- Gilfillan W. N., Nguyen D. M.T., Sopade P.A., Doherty W. O.S., 2012. Preparation and characterisation of composites from starch and sugar cane fibre *Industrial Crops and Products* 40, 45– 54.
- Gonzalez Z., Perez E. 2002. Effect of acetylation on some properties of rice starch. *Starch*. 54:148–154.
- Hansen M. R., Blennow A., Pedersen S., Engelsen, S. B. 2009. Enzyme modification of starch with amyloamylase result in increasing gel melting point. *Carbohydrate Polymers*, 78, 72-79.
- Hassan A., Norziah M.H. 2012. Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *Food Hydrocolloids* 26, 108-117
- Huang M., Yu J., Ma X., Jin P. 2005. High performance biodegradable thermoplastic starch—EMMT nanoplastics. *Polymer* 46, 3157–3162.
- Kaper T., Talik B., Ettema T. J., Bos H., van der Maarel M. J. E. C., Dijkhuizen L. 2005. Amylomaltase of *Pyrobaculum aerophilum* IM2 produces thermoreversible starch gels. *Applied and Environmental Microbiology*, 71, 5098-5106.

-
- Kaur B., Ariffin F., Bhat R., Karim A.A. 2012. Progress in starch modification in the last decade. *Food Hydrocoloids*, 26 (2) 398-404.
- Kim M., Lee S.J. 2002. Characteristics of crosslinked potato starch and starch-filled linear low-density polyethylene films *Carbohydrate Polymers* 50, 331–337.
- Krishna M., Nindo C.I., Min Sea C. 2012. Development of fish gelatin edible films using extrusion and compression molding *Journal of Food Engineering* 1080, 337–34.
- Lawal O. S., Adebowale, K. O. 2005. Physicochemical characteristics and thermal properties of chemically modified jack bean (*Canavalia ensiformis*)starch. *Carbohydrate Polymers* 60:331–341.
- Lawton J.W. 1996. Effect of starch type on the properties of starch containing films. *Carbohydrate Polymers*, 29:203–208.
- Liu H, Yu L, Xie F, Chen L. 2006 Gelatinization of corn starch with different amylose/amylopectin content. *Carbohydrate Polymers*, 65:357–63.
- Lourdin D., Ring S. G., Colonna, P. 1998. Study of plasticizer-oligomer and plasticizer-polymer interactions by dielectric analysis: Mal Maltose-glycerol and amylose-glycerol-water systems. *Carbohydrate Research* 306:551-558.
- Murúa-Pagola B., Beristain-Guevara C. I., Martínez-Bustos F. 2009 Preparation of starch derivatives using reactive extrusion and evaluation of modified starches as shell materials for encapsulation of flavoring agents by spray drying *Journal of Food Engineering* 91 380–386.

-
- Oh E. J., Choi S. J., Lee S. J., Kim C. H., Moon T. W. 2008. Modification of granular corn starch with 4- α -glucanotransferase from *Thermotoga maritima*: effects on structural and physical properties. *Journal of Food Science*, 73, 158-166.
- Pushpadass H. A., Marx D. B., Hanna, M. A. 2008. Effect of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films. *Starch*. 60:527–538.
- Pushpadass H. A., Marx D., Wehling R., Hanna M. 2009. Extrusion and Characterization of Starch Films, *Cereal Chemistry*. 86 (1) 44-51.
- Qiao L., Gu, Q.-M., Cheng, H. N. 2006. Enzyme-catalyzed synthesis of hydrophobically modified starch. *Carbohydrate Polymers*, 66, 135-140.
- Rajan A., Sudha J. D., Abraham, T. E. 2008. Enzymatic modification of cassava starch by fungal lipase. *Industrial Crops and Products*, 27, 50-59.
- Rivero S., García M. A., Pinotti A. 2010. Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 11, 369–375.
- Rodríguez-Castellanos W., Martínez-Bustos F., Jiménez-Arévalo O., González-Núñez R., Galicia-García T. 2013. Functional properties of extruded and tubular films of sorghum starch-based glycerol and *Yucca Schidigera* extract. *Industrial Crops and Products* 44, 405– 412.
- Rodriguez-Gonzalez F. J., Ramsay B. A., Favis, B. D. 2004. Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. *Carbohydrate Polymers* 58:139–147.

Rodríguez-Reyes M. Y., Verdalet-Guzmán I., Martínez-Bustos F. Características térmicas de almidón de malanga (*colocasia esculenta*) modificado mediante hidrólisis ácida y extrusión-ácida. 6 o Simposio Latino Americano de Ciência de Alimentos. 07 a 10 de novembro de 2005 no Campus da UNICAMP em Campinas/SP, Brasil.

Satin M. Undated. Functional properties of starches. Rome: FAO.

Singh Sandhu K, Singh N., Lim S. 2007 A comparison of native and acid thinned normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties LWT 40, 1527–1536.

Swinkels J. J. M. 1985. Composition and properties of commercial native starches. Starch/Stärke, 37, 1-5.

Thunwall M., Boldizar A., Rigdahl, M. 2006. Extrusion processing of high amylose potato starch materials. Carbohydrate Polymers 65: 441–

Thunwall, M., Kuthanová, V., Boldizar, A., & Rigdahl, M. 2008. Film blowing of thermoplastic starch. Carbohydrate Polymers, 71, 583–590.46.

Varavinit S., Paisanjit W., Tukomane T., Pukkahuta C. 2007. Effects of osmotic pressure on the crosslinking reaction of tapioca starch. Starch/Stärke, 59, 290-296.

Wang L., Wang Y.-J. 2001. Structures and physicochemical properties of acid-thinned corn, potato and rice starches. Starch/Starke, 53, 570–576.

Westling A. R., Stading M., Gatenholm P 2002. Crystallinity and morphology in films of starch, amylase and amylopectin blends. Biomacromolecules, 3, 84–91.

-
- Willet J.L., Jasberg B.K., Swanson C.L. 1995. Rheology of thermoplastic starch: effects of temperature, moisture content, and additives on melt viscosity. *Polymer Engineering Science*, 35:202–10.
- Whistler R., Daniel, R. 1990. Function of polysaccharides. In *Food additives* (pp. 399–406). New York: Dekker.
- Xie F.W., Yu L., Su B, Liu P., Wang J., Liu H.S, et al. 2009. Rheological properties of starches with different amylose/amylopectin ratios. *Journal of Cereal Science* 49:371–7.
- Yan Q., Hou H., Guo P., Dong H. 2012. Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidized and acetylated corn starch-based films. *Carbohydrate Polymers* 87, 707– 712.
- Zambrano, F., & Camargo, C. R. O. 2002. Otimização das condições de hidrólise ácida do amido de mandioca para obtenção de substituto de gordura. *Brazilian Journal of Food Technology*, 4,147–154.
- Zazueta Morales J.J. 2003. Extrusión de maíz (*Zea mays* L.) azul: efecto del hidróxido de calcio sobre las propiedades fisicoquímicas y funcionales. Tesis de doctorado. Programa de postgrado en alimentos del centro de la república. Facultad de Química. Universidad Autónoma de Querétaro. UAQ. Santiago de Qro. Querétaro. México.
- Zhang Y., Thompson M. and Liu, Q. 2011. The effect of pea fiber and potato pulp on thermal property, surface tension, and hydrophilicity of starch-based bioplastics. *Carbohydrate Polymers* 86:700–707.
- Zhang Y., Rempel C., Liu Q. 2014. Thermoplastic starch Processing and Characteristics-A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*.

Zullo, R. Iannace, S. 2009. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. *Carbohydrate Polymers* 77:376–383.

CAPITULO 4

REFORZAMIENTO DE LA MATRIZ

ALMIDÓN/GELATINA

4.1 INTRODUCCIÓN

4.1.1 REFORZAMIENTOS DE POLÍMEROS NATURALES

Las propiedades mecánicas de los polímeros pueden ser alteradas dispersando una segunda fase como fibras o partículas a través de la fase primaria. Por lo que compósitos de tamaño nanométrico pueden mejorar el desempeño de los polímeros (Wetzel et al, 2004).

En diferentes trabajos, se ha investigado sobre la compatibilidad y efecto de diferentes sales de silicio con el almidón (Frost y Sullivan, 2011; Kittipongpatana et al, 2010; Vongsurakrai et al, 2010; Ray y Bousmina, 2005; Tang et al, 2008; Xiong et al, 2008; Wu et al, 2009), varias de ellas con fines médicos debido a la inocuidad de los componentes (Rashid et al. 2011; Rashid et al, 2009; Badwan et al, 2007). Se ha demostrado por medio de análisis de infrarrojo, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, que entre las sales de silicio y el almidón no existe una interacción química, pero sí física, teniendo por lo tanto un uso potencial en la fabricación de diversos materiales.

Por su parte los materiales lignocelulósicos han sido ampliamente utilizados para mejorar las propiedades funcionales de los materiales, debido a su bajo costo, baja densidad, no tienen un comportamiento abrasivo durante el procesamiento, y por la gran ventaja de ser biodegradables (Saheb & Jog, 1999). Las fibras naturales están

compuestas por celulosa, lignina y hemilcelulosa, en general hay entre 1-35% de contenido de lignina en las fibras, dependiendo del tipo (Colonna et al, 2006; Tservi et al, 2005; Angelini et al, 2000; Del Rio et al, 2007; Sun et al, 1998). Las fibras de cáñamo, lino y ramio tienen un contenido de lignina menor al 3%, mientras que, el bagazo de trigo y fibras de madera tienen un alto contenido de lignina, mayor a 10% y 20%, respectivamente.

La adición de este de fibras naturales en matrices de base almidón han sido estudiadas previamente (Averous y Boquillon, 2004; Luo y Netravali, 1999; Mathew et al, 2008; Muller et al, 2009; Prachayawarakorn et al, 2010; Vallejos et al, 2011) y se ha reportado que debido a una fuerte interacción entre la fibra y la matriz de almidón, la transferencia de estrés se incrementa, dando como resultado un incremento en las propiedades mecánicas.

Algunos plastificantes, utilizados para mejorar la procesabilidad del almidón son higroscópicos, con lo cual incrementan la habilidad del almidón termoplástico de absorber humedad de la atmósfera. La naturaleza hidrofílica de los almidones plastificados puede ser modificada con la adición de microfibras de celulosa o nanofibras, las cuales mejoran la resistencia al agua, resistencia a la tracción y módulo de Young (Alemdar y Sain, 2008; Angles y Dufresne, 2000; Chen et al, 2009; Teixeira et al, 2009).

Müller et al (2009) reportaron una mejora en las propiedades mecánicas de películas de almidón de tapioca, con la adición de fibras de celulosa, proveniente de la madera. De la misma manera, buscando una mayor interacción entre la celulosa y el almidón, se ha experimentado con la adición de nanocristales de celulosa o bien fibrillas de celulosa (Savadekar y Mhaske, 2012; Angles y Dufresne, 2001; Kvien et al, 2007; Mathew y Dufresne, 2002). Sin embargo, el problema principal de la microfibra o nanofibra es la dispersión en la matriz (Vallejos et al 2011) al 10% de concentración.

4.2 MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron almidones nativos de maíz y papa (Almex, México), gelatina (Gelita, México), Silicato de magnesio (Sigma-Aldrich, México), Bagazo de caña proveniente de un ingenio azucarero, celulosa reciclada de papel proveniente de desecho (Kimberly-Clarck, SJR. México) y glicerol (Sigma-Aldrich, México)

4.2.1 HIDRÓLISIS DE ALMIDÓN

Se fabricaron pellets de almidones hidrolizados por extrusión de maíz y papa, los cuales se procesaron a 40-90-130°C y 83.3 rpm con 30% de humedad dentro de un extrusor monohusillo marca Cinvestav (Querétaro México), con un dado de salida circular con 0.5 cm de diámetro. Los pellets obtenidos, se secaron en una estufa tipo Felisa a 40°C para evitar el daño térmico. Posteriormente se molieron en un molino de cuchillas Pulvex, y se pasaron por tamiz de 250 micras (malla 60) y se almacenaron a temperatura ambiente para su posterior utilización.

4.2.2 MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA FIBRA DE CAÑA

Se utilizó el método descrito por Andrade-Mahecha (2011) con modificaciones, el cual constó de cuatro pasos:

1. TRATAMIENTO ALCALINO: Se utilizó una relación de 18:1 (solución de y fibra). 5%p/v a temperatura ambiente por 13 horas. El pH final fue de 14.2, posterior a lo cual se centrifugó la solución (3000 rpm/20 min). Se lavó y centrifugó 3 veces más bajo las mismas condiciones.
2. TRATAMIENTO QUELANTE: El material resultante se diluyó en agua destilada y se ajustó el pH a 5 con una solución de ácido acético al 10% v/v para su posterior

tratamiento quelante con una solución de EDTA (0.025% v/v) a temperatura de 70°C por 1 hora.

3. DESLIGNIFICACIÓN Y BLANQUEAMIENTO

Se realizó en dos etapas, en la primera utilizando ácido paracético al 5% durante 2 horas a 75°C y después utilizando peróxido de hidrógeno con 2% de NaOH, 0.3% MgSO₄ y 0.2% DTPA (ácido dietilenotriaminoacético) en relación a la pulpa seca, agitando durante 3 horas a 90°C. A continuación se lavó con agua destilada y se centrifugó a 3000 rpm/20 min. Después se repitió la operación (con ácido paracético y peróxido de hidrogeno) con lavados sucesivos (3).

4. TRATAMIENTO ALCALINO: Se utilizó una solución de KOH al 5% p/v con relación 1:2 respecto a la pulpa, dejándose 13 horas a temperatura ambiente (pH final 14.2). Posterior a lo cual se lavó tres veces con agua destilada y se volvió a centrifugar a las condiciones mencionadas anteriormente.

La pulpa lavada fue diluida en agua destilada y sometida a agitación mecánica, neutralizando con H₂SO₄ (4%). La mezcla fue sometida a lavados sucesivos con agua destilada.

5. HIDRÓLISIS ÁCIDA: Se utilizó HCl concentrado, a 80°C por 2 horas. Después la mezcla se enfrió en un baño de hielo y se lavó sucesivamente con agua destilada hasta neutralizar la solución (PH 7.0-7.3) empleando ciclos de centrifugación (3000rpm/20 min).

Al final la suspensión coloidal fue secada en una estufa tipo Felisa a 60°C, para eliminar toda humedad y se almacenó a temperatura ambiente para su posterior utilización.

4.2.3 FABRICACIÓN DE PELÍCULAS REFORZADAS POR MEDIO DE EXTRUSIÓN TERMOPLÁSTICA.

Siguiendo lo reportado por Galicia-García (2010) en investigaciones con fibras naturales como reforzamientos de películas base almidón, se incrementó el reforzamiento de fibra modificada hasta 5%. Posterior a lo cual, se eligió la mayor concentración de reforzamiento (5%) para fabricar formulaciones de almidón/gelatina de manera manual en forma de polvos (Tabla 8), posterior a lo cual se extrudieron utilizando los perfiles de temperaturas 50-90-70°C y 30 rpm a 15% de humedad.

Los reforzamientos fueron silicato de magnesio, celulosa reciclada de papel y fibra de caña modificada.

Tabla 8.- Formulaciones de almidón/gelatina con reforzamientos para ser extrudidas

Tipo de almidón	% de almidón	% de grenetina	% de glicerol	% de reforzamiento
Maíz nativo	35	45	20	0
Maíz nativo	35	40	20	5
Papa nativo	35	45	20	0
Papa nativo	35	40	20	5
Maíz hidrolizado	35	45	20	0
Maíz hidrolizado	35	40	20	5
Maíz hidrolizado	35	30	20	15
Papa hidrolizado	35	40	20	5

4.2.4 CARACTERIZACIÓN

4.2.4.1 ENSAYOS DE TRACCIÓN

Se realizaron ensayos de tracción de las películas siguiendo la norma ASTM D638-00 para películas tipo IV de la misma manera que se explicó la sección 3.2.1.1. Se calculó la resistencia máxima a la tracción, deformación a la ruptura, módulo de elasticidad y energía al límite elástico.

4.2.4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Muestras en polvo de fibra de caña y fibra de caña modificada se midieron en un difractómetro de rayos X (Rigaku, Ticsón AZ, USA), con un ángulo de incidencia de 5°, 30 kV de potencia y 16 mA. Los datos obtenidos se graficaron en el programa Origin Pro 8.5, y se determinó la cristalinidad de la celulosa utilizando el programa

4.2.4.3 MICROSCOPÍA ELECTRONICA DE BARRIDO

Muestras de fibra de caña, fibra de caña modificada y celulosa reciclada se midieron utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (Philips® XL30 ESEM, Eindhoven Holanda) en modo ambiental, con 20 kV, las micrografías se obtuvieron utilizando el software ESEM XL-30.

4.2.4.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Muestras de fibra de caña, fibra de caña modificada químicamente, y películas se analizaron en un espectrofotómetro de transformada de Fourier (Spectrum GX Modelo FT-IR, Marca Perkin Elmer), utilizando un barrido de 4000-650 cm^{-1} , a un intervalo de 1 cm^{-1} y resolución de 4 cm^{-1} , utilizando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR).

4.3 RESULTADOS

4.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS REFORZAMIENTOS

4.3.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

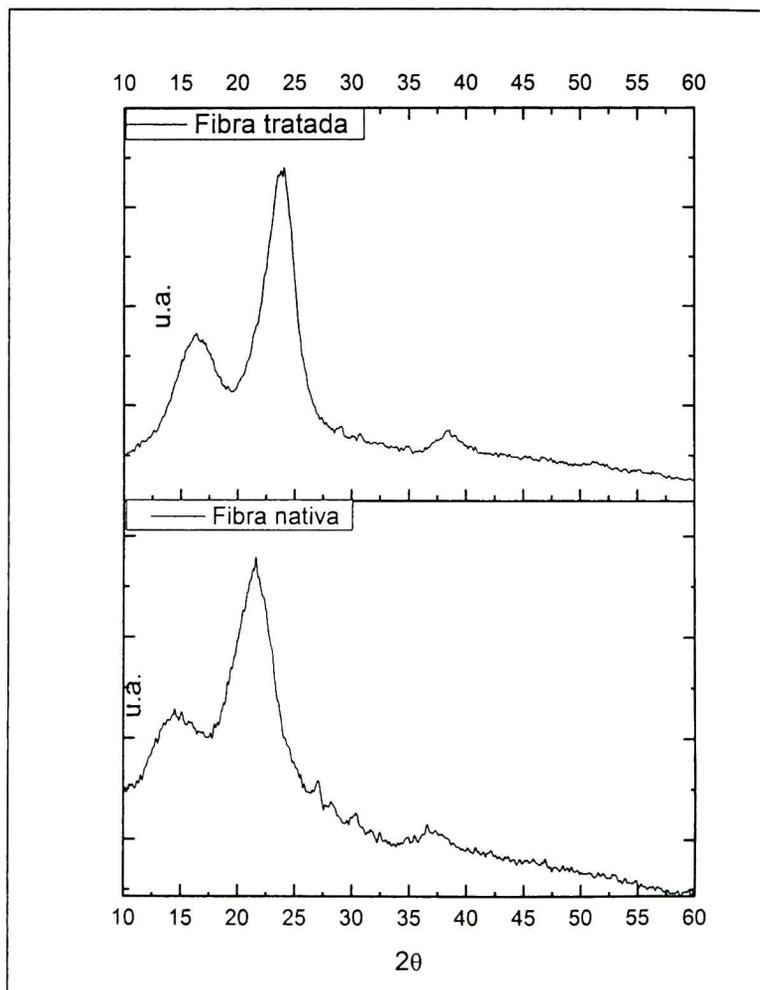


Figura 14. Difractograma de la fibra nativa y fibra modificada.

Para determinar la cristalinidad de la celulosa se han utilizado diversos métodos como el de Segal et al (1962) que consiste en determinar el índice de cristalinidad en base a la altura del pico correspondiente al plano 002 y la altura mínima, sin embargo, este método al considerar únicamente un pico, excluye los otros dos que se encuentran en la fibra nativa y modificada (Figura 14). Por esa razón se utilizó el

método de deconvolución asociado a la forma y número de picos, encontrándose un incremento en el índice de cristalinidad posterior a la modificación química. La cristalinidad de la fibra nativa fue de 7.4% y la de la fibra modificada fue del 76.5%, cuyo valor es parecido al reportado por Park et al (2010) en celulosa microcristalina.

En la Figura 14, el pico de mayor altura correspondió al plano cristalino 002, y el que se encuentra alrededor de los 15° correspondió al plano 101, y el de 35° al plano 040 de acuerdo a lo reportado anteriormente por Hult et al (2003) y Garvey et al (2005). Por su parte Park et al (2010) reportaron cinco picos cristalinos en celulosa de alta pureza, correspondientes a los planos 101, 10-1, 021, 002 y 040.

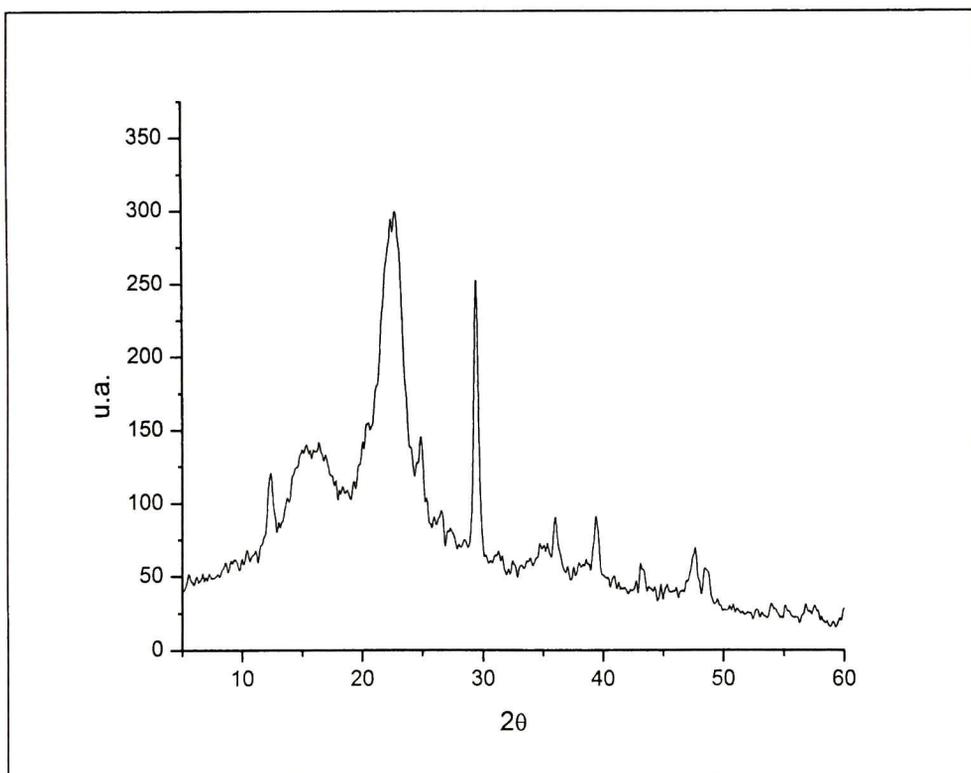


Figura 15. Difractograma de la celulosa reciclada de papel.

Los picos correspondientes a la celulosa reciclada característicos de la celulosa son los que se encuentran en 15.4° , 22.4° y 34.6° (Visakh et al, 2010), los cuales corresponden a las redes cristalinas 101, 002 y 040 respectivamente. Los picos que se

encuentran en 29.54° y 12.48° corresponden a CaCO_3 y Silimanita (Al_2SiO_5) respectivamente, los cuales podrían ser considerados como agentes contaminantes de la celulosa reciclada. El porcentaje de cristalinidad fue determinado utilizando de igual manera la deconvolución, y tuvo un valor de 41%.

4.3.1.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

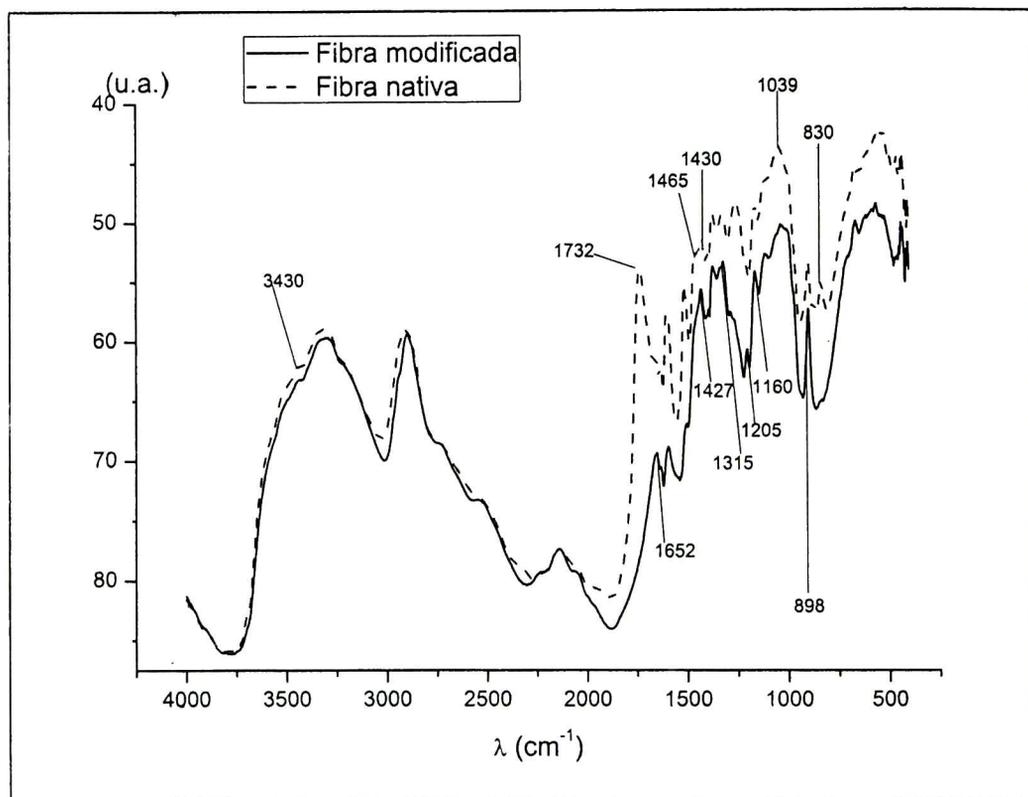


Figura 16. Espectro infrarrojo de la fibra nativa y modificada.

Las bandas características de la celulosa se observaron en los números de onda 898 (correspondiente a los enlaces C-H), 1160 (C-O-C), 1205 (O-H), 1315, 1427 (CH_2) y 1652 (C=O) los cuales se observaron en la fibra nativa, como en la modificada. Mientras que en la fibra nativa se obtuvieron bandas en los números de onda 830 (C-C), 1039, 1465 (C-H), 1430 (C=C) y 3430 (OH) propios de la lignina, y las bandas en 1732 (C=O) correspondiente a la hemilcelulosa. Datos similares han sido reportados por Morán (2008) Martínez et al (2007) Contreras et al (2010).

Es decir, que la modificación química de la fibra, permitió el adelgazamiento de la misma, así como su deslignificación.

4.3.1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

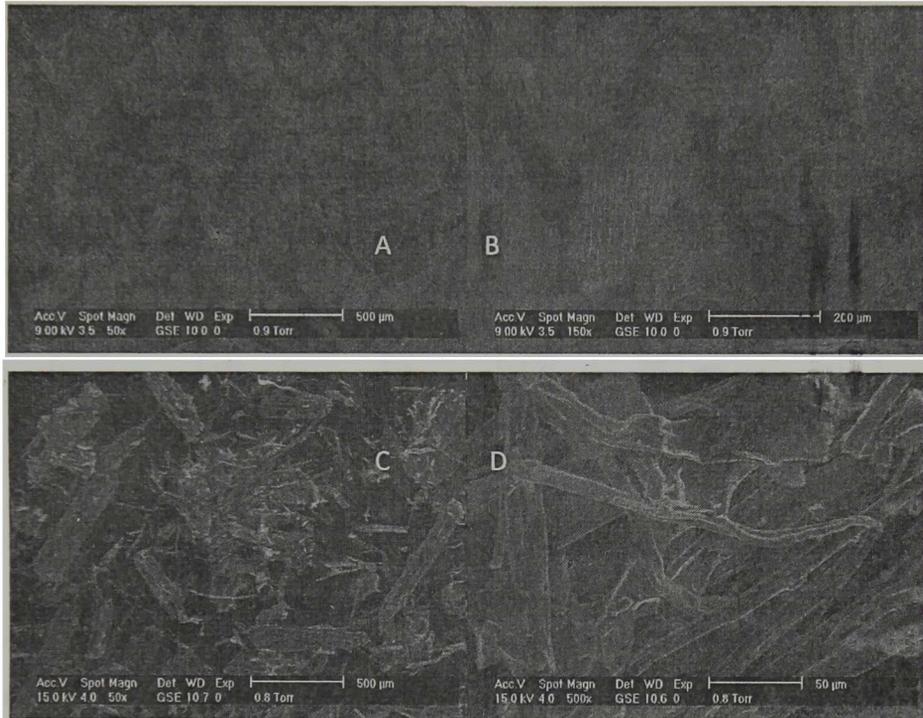


Figura 17. Micrografías. A, B. Fibra nativa. C.D. Fibra modificada.

La modificación química de la fibra de caña, permitió deslignificarla, así como disminuir su diámetro (Figura 17). El diámetro de las fibras modificadas fue en promedio de 12.28 micras.

Los materiales lignocelulósicos reciben este nombre debido a que contienen celulosa y lignina, este último es un polímero que otorga el engrosamiento de los tallos, por lo que los tratamientos que permiten retirar este compuesto, incrementan la disponibilidad de la celulosa pura, y una mayor área superficial.

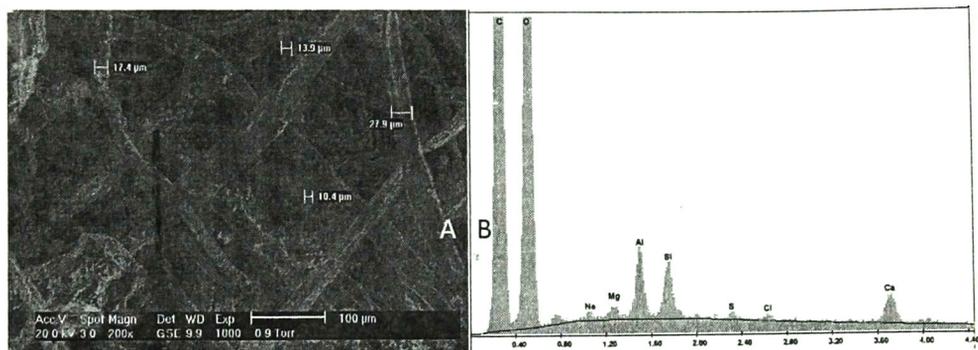


Figura 18. A. Micrografía de la celulosa reciclada. B. EDS de la celulosa reciclada.

La microscopía electrónica de barrido permitió observar de manera puntual los contaminantes de la celulosa reciclada, los cuales coinciden con lo reportado en la difracción de Rayos X. El diámetro de la celulosa reciclada fue en promedio de 16.65 micras.

4.3.3 ENSAYOS DE TRACCIÓN

4.3.3.1 PELÍCULAS EXTRUDIDAS CON DIFERENTE CANTIDAD DE FIBRA MODIFICADA.

La resistencia máxima a la tracción ($\sigma_{m\acute{a}x}$) mostró cambios en todos los casos cuando se le agregó fibra modificada a las películas. En el caso del maíz nativo este valor disminuyó con 1% de fibra, mientras que con 3 % (dejar espacio) volvió a incrementar su valor para disminuir finalmente con 5% de fibra. La formulación con almidón de maíz modificado incrementó el $\sigma_{m\acute{a}x}$ con 1% de fibra, para reducirse con 3 % y 5 % (espacio con el signo) de fibra modificada respectivamente. Esto muestra un cambio radical en la conformación de la muestra al fabricarse con almidón nativo o hidrolizado, se podría decir que el almidón nativo de maíz interactúa mejor con 3 % de fibra, mientras que el almidón de maíz hidrolizado con 1 % de fibra.

Los valores de la resistencia máxima a la tracción de las películas con formulaciones que contenían almidón de papa nativo fueron diferentes. En este caso el máximo valor de $\sigma_{m\acute{a}x}$ se obtuvo con 1% de fibra, la $\sigma_{m\acute{a}x}$ disminuyó al aumentar la cantidad de

fibra. Por su parte las películas con formulaciones que contenían almidón de papa hidrolizado presentaron una mayor resistencia máxima a la tracción sin adición de fibra, disminuyendo su valor hasta el 5%.

La deformación a la ruptura (ϵ) fue mayor en las películas extrudidas fabricadas con almidones hidrolizados de maíz y papa. El incremento de fibra en estas películas mostró una disminución de esta característica, como lo han reportado previamente (Gilfillan et al, 2012) en materiales base-almidón con fibras.

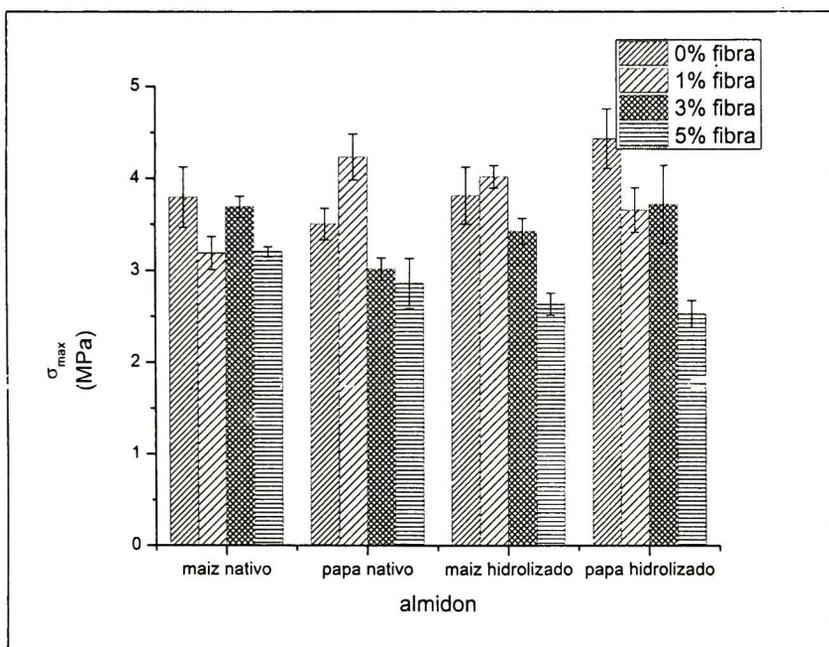


Figura 19. Resistencia máxima a la tracción de las películas fabricadas por extrusión, con diferentes tipos de almidones y diferentes concentraciones de fibra modificada.

Comparando esta deformación a la ruptura con la presentada en las películas con formulaciones que contenían almidón nativo de maíz, con 1%, 3% y 5% de fibra, cuyos valores son menores a los correspondientes a las películas con almidón de maíz hidrolizado, se podría decir que la modificación permite una mejor mezcla de componentes, que les confiere valores mayores de elongación. Siendo más evidente en la película de almidón hidrolizado con 1% de fibra.

En el caso de las películas de almidón de papa nativo e hidrolizado, se observó que la modificación permitió una mayor deformación a la ruptura en todos los casos. Primero en las películas de almidón nativo de papa sin la adición de fibra, se presentó un valor casi 50 % menor que en aquellas que fueron fabricadas con almidón de papa hidrolizado. Por su parte las películas fabricadas con almidón de papa nativo con 1 %, 3 % y 5 % de fibra presentaron menores valores de elongación que aquellas fabricadas con almidón de papa hidrolizado. Corroborando lo dicho anteriormente, que la modificación permite una mayor integración de los componentes de cada formulación.

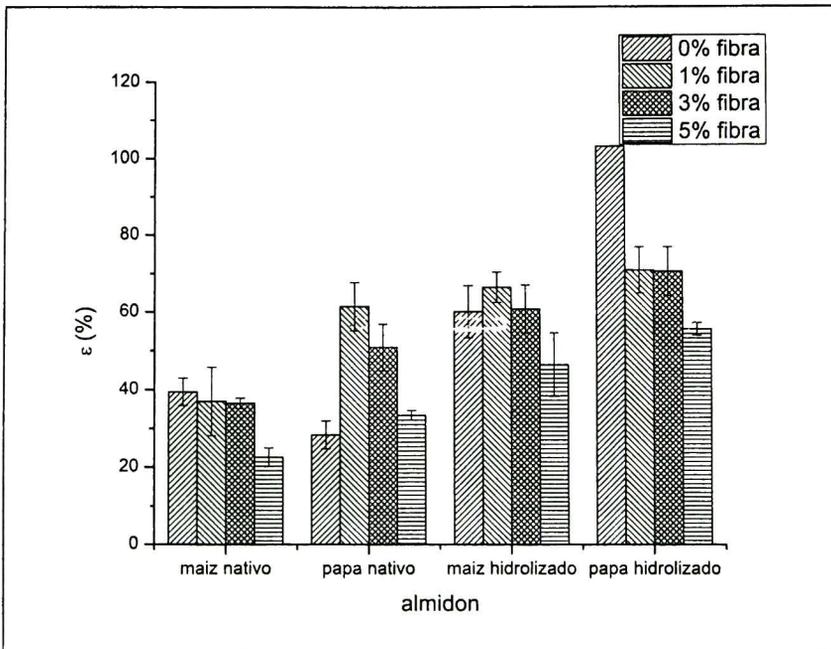


Figura 20. Deformación a la ruptura de películas fabricadas por extrusión, con diferentes tipos de almidones y diferente cantidad de fibra.

El módulo de elasticidad indica el esfuerzo a la deformación que presenta un material, usualmente presenta un comportamiento contrario al de la deformación a la ruptura. Es decir, aquellas películas que presentan una mayor deformación, tienen un módulo más pequeño, caso contrario, las películas con mayor módulo elástico tienen una menor deformación.

En el caso de las películas fabricadas con almidón de maíz nativo e hidrolizado, aquellas que fueron fabricadas con almidón de maíz hidrolizado, presentaron un valor más grande en el módulo de elasticidad sin la adición de fibra. Con 1 % de fibra, el módulo de elasticidad tuvo un mayor valor en las películas elaboradas con almidón de maíz hidrolizado, lo mismo que con 3% de fibra. Con 5 % de fibra el valor del módulo aumentó en las películas producidas con almidón nativo, de acuerdo a lo reportado anteriormente por Gilfillan et al (2012). Cabe destacar que el comportamiento de las películas con almidón de maíz hidrolizado con 3 % y 5 % de fibra respectivamente, presentaron una deformación mayor con relación a aquellas fabricadas con almidón de maíz nativo.

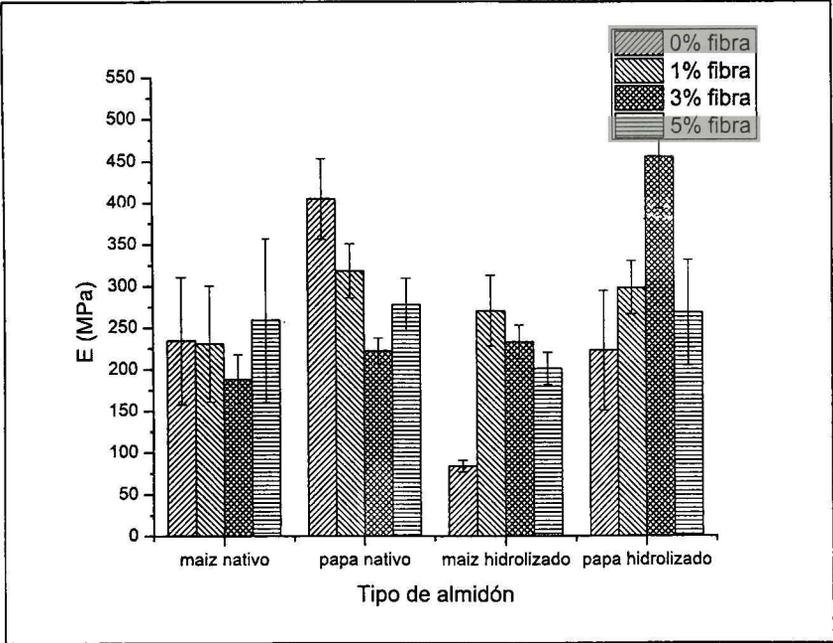


Figura 21. Módulo de elasticidad de las películas fabricadas por extrusión, con diferentes tipos de almidones y diferentes concentraciones de fibra.

Las películas extrudidas elaboradas con almidones de papa nativo e hidrolizado, presentaron un comportamiento diferente. Con 0% de fibra, el módulo fue mayor en las películas con almidón nativo de papa, lo mismo que con 1 % de fibra. Mientras

que, con 3 % de fibra las películas con almidón de papa hidrolizado presentaron un módulo prácticamente el doble con relación a aquellas fabricadas con almidón de papa nativo. Por su parte las películas con 5 % fibra presentaron un módulo de elasticidad mayor cuando contenían almidón de papa nativo. La deformación a la ruptura de la muestra de almidón de papa hidrolizado con 3 % de fibra presentó una deformación mayor con relación a la muestra de almidón nativo de papa con 3 % de fibra.

Benéz et al (2012) encontraron un incremento en el módulo, con 10 % de diferentes fibras, siendo este valor mayor a humedades relativas bajas. En el caso de los tratamientos con almidón de papa hidrolizado, se presentó un mayor módulo de elasticidad, la muestra con 3 % de fibra, y en orden decreciente 1 % fibra, 5 % y 0 %. Únicamente los tratamientos con 3 % y 5 % de fibra presentaron un incremento en el módulo, al procesarse con almidón hidrolizado de papa.

4.3.3.2 PELÍCULAS EXTRUDIDAS CON DIFERENTE TIPO DE REFOZAMIENTO

La resistencia máxima a la tracción de las películas extrudidas con diferente tipo de reforzamiento mostró diferencias significativas en la prueba de comparación de medias de Tukey con α 0.05 dependiendo del tipo de almidón y del tipo de reforzamiento en la matriz.

Con 5 % de fibra modificada en las películas, los valores de la resistencia máxima a la tracción disminuyeron en todos los ensayos, debido a una posible aglomeración de las mismas que impidió su distribución homogénea en la matriz almidón/gelatina, dado que se han reportado casos similares previamente en películas base-almidón (Savadekar y Mhaske, 2012). De acuerdo al tipo de reforzamiento, fue la celulosa reciclada de papel, la que confirió valores más altos de resistencia máxima a la tracción de las películas almidón/gelatina comparado con los otros reforzamientos.

No fue posible procesar la muestra con formulación que contenía almidón de papa hidrolizado con silicato a las condiciones establecidas previamente en el diseño de experimentos. Esto debido a que hubo un incremento en la viscosidad del almidón que impidió el deslizamiento del material a través del cañón.

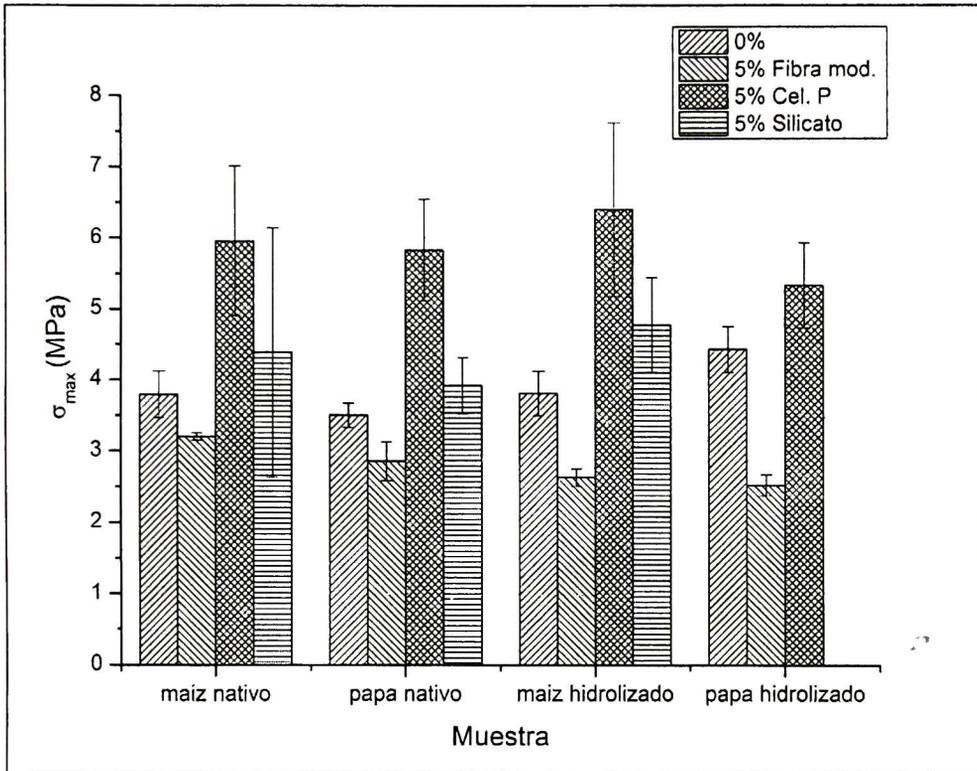


Figura 22. Resistencia máxima a la tracción de películas extrudidas con diferente tipo de reforzamiento.

De acuerdo a la Figura 23, la adición de reforzamiento disminuyó la deformación a la ruptura de las muestras, tal como se ha reportado previamente (Müller et al, 2009; Savadekar y Mhaske, 2012). Se presentaron diferencias significativas entre muestras de acuerdo con el tipo de reforzamiento, específicamente en las películas fabricadas con almidón de papa hidrolizado.

La disminución de la deformación a la ruptura fue mayor en las muestras reforzadas con celulosa reciclada y con silicato de magnesio, esto puede deberse a que los

componentes inorgánicos de estos reforzamientos, no se enlazaron con la matriz almidón/gelatina, y probablemente únicamente formaron interacciones del tipo Vander Waals, que disminuyeron la deformación (Venditti et al, 2005; Hubbe et al, 2007; Rashid et al, 2011).

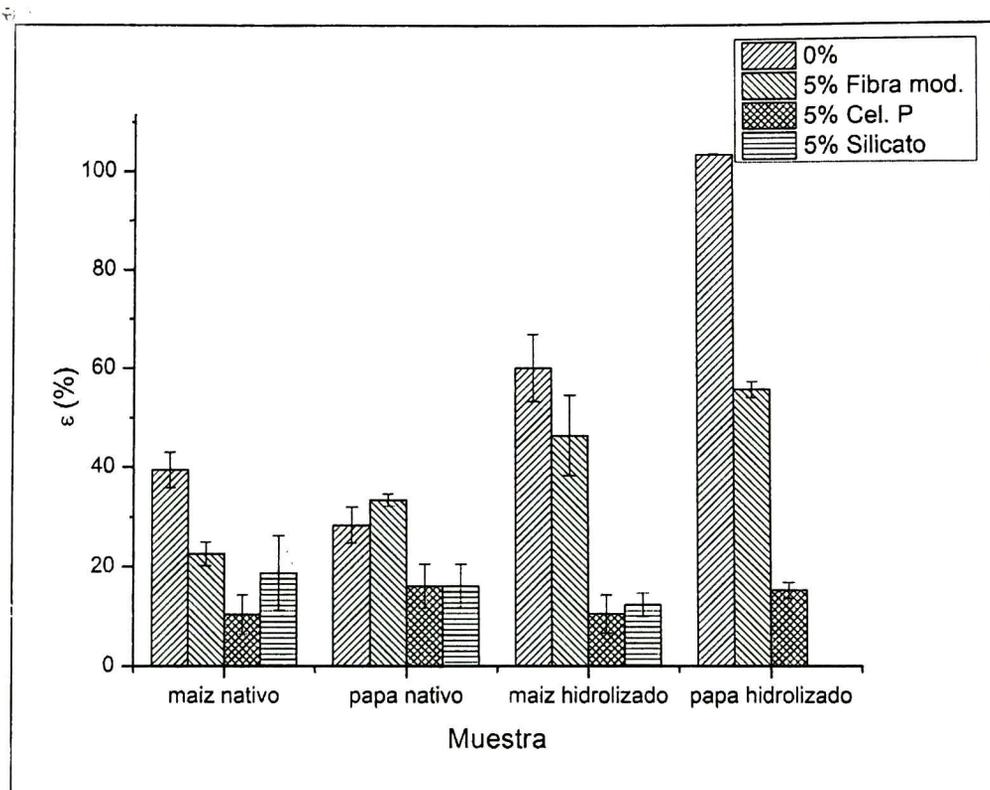


Figura 23. Deformación a la ruptura de las películas extrudidas con diferentes tipos de reforzamientos y diferentes tipos de almidón.

Los valores del módulo de elasticidad presentaron diferencia significativa debido al tipo de almidón, así como al tipo de reforzamiento de acuerdo a la prueba de comparación de medias de Tukey con α 0.05. El error fue mayor cuando se utilizaron almidones nativos en las formulaciones, lo cual se debió principalmente a una falta de homogeneidad en las películas, debida a una falta de interacción entre los componentes.

Los valores más bajos del módulo, los presentaron las formulaciones con almidones de maíz y papa nativos (7.17 ± 3.27 y 4.16 ± 1.34), esto puede atribuirse a la estructura ramificada de los almidones nativos, que resultaron en un menor número de grupos hidroxilo libres que puedan interactuar con la celulosa, y también a los agentes contaminantes que contenía la celulosa reciclada, que fueron básicamente sales inorgánicas.

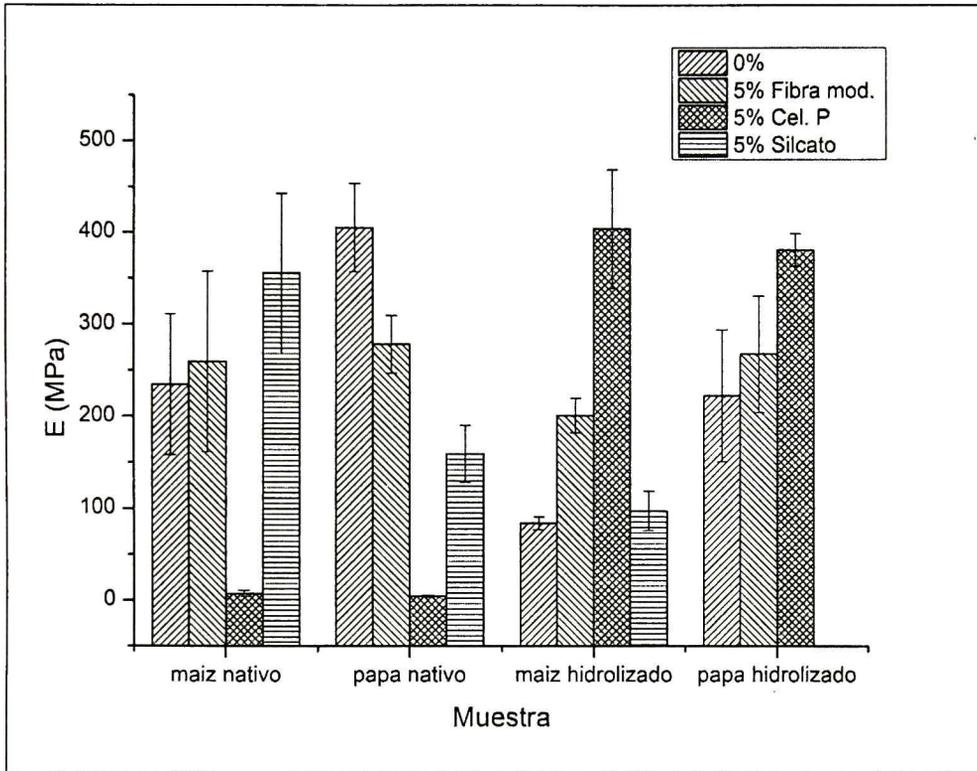


Figura 24. Módulo de elasticidad de las películas extrudidas con diferente tipo de almidón y diferente tipo de reforzamiento.

Sin embargo, se observó que los valores más altos del módulo de elasticidad los presentaron las películas fabricadas con formulaciones de almidón hidrolizado de maíz y papa con celulosa reciclada como reforzamiento (403.78 ± 64.855 MPa y 381.37 ± 17.68 MPa, respectivamente).

Hietala et al (2013) reportaron valores del módulo de elasticidad de 622.9 ± 34.8 MPa con 5 % de nanocelulosa como reforzamiento en películas de almidón termoplástico, con un módulo de elasticidad inicial de 455.3 ± 39.2 MPa, es decir, los autores reportaron un incremento del 29.9 % en su valor. En la Figura 24, los valores del módulo en las películas extrudidas con formulaciones de almidón de maíz hidrolizado y almidón de papa hidrolizado, reforzadas con fibra modificada presentaron un incremento en el valor del módulo de elasticidad de 58.3 % y 17.0 % respectivamente.

Por su parte el incremento en los valores del módulo fue de 79.2 % y 41.62 %, para películas fabricadas con formulaciones de almidones hidrolizados de maíz y papa respectivamente, reforzadas con celulosa reciclada de papel. Es decir, que la interacción con la matriz almidón/gelatina fue mayor con la celulosa reciclada con relación a la celulosa modificada químicamente.

S

De acuerdo a la Figura 25, el tipo de reforzamiento que presentó una mejor interacción con la matriz que contenía almidones hidrolizados de maíz y papa, fue la celulosa reciclada de papel. Estos resultados indican que la celulosa reciclada no únicamente permite disminuir el costo de fabricación del material, sino que además evita la generación de efluentes causada por la modificación química de los materiales lignocelulósicos.

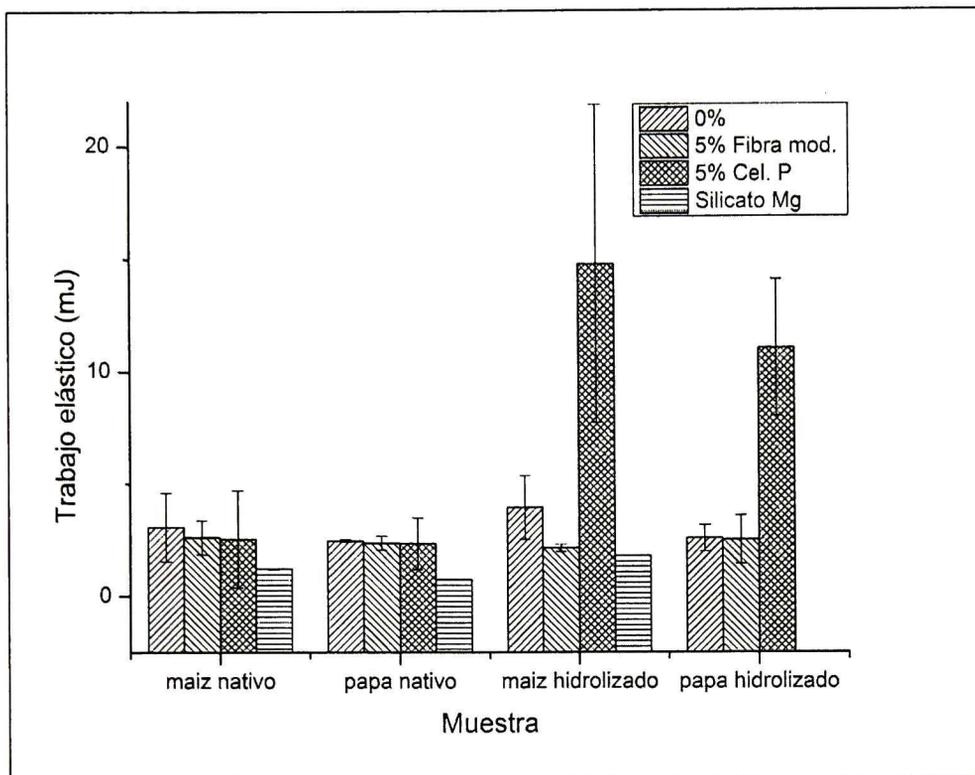


Figura 25. Trabajo elástico de las películas fabricadas por extrusión con diferente tipo de almidón y diferente tipo de reforzamiento.

4.4 CONCLUSIONES

Las caracterizaciones de la fibra modificada mostraron que la modificación química proporcionó un adelgazamiento así como su deslignificación. Los picos de la difracción de Rayos X mostraron un incremento en su cristalinidad posterior a la modificación de 7.4 % a 76.5%, cuyos picos correspondieron a las redes cristalinas 101, 002 y 040, los cuales también se observaron en la celulosa reciclada de papel.

La celulosa reciclada de papel, presentó una cristalinidad de 11 %, y los contaminantes se identificaron como CaCO_3 y Silimanita (Al_2SiO_5) por medio de la difracción de Rayos X.

Los ensayos de tracción, de las películas extrudidas con formulaciones de almidones nativos y modificados de maíz y papa con diferentes cantidades de celulosa modificada como reforzamiento, revelaron que las formulaciones con almidones modificados interactuaron mejor con el reforzamiento. Mientras que el análisis de varianza mostró un mejor distribución de la fibra modificada como reforzamiento en la matriz de almidón hidrolizado de maíz/ gelatina.

Por otra parte, el análisis de los ensayos de tracción de las películas extrudidas que contenían formulaciones con almidones nativos e hidrolizados de maíz y papa, con diferentes tipos de reforzamiento, mostraron que los componentes inorgánicos, no forman enlaces con la matriz, dado que el silicato como reforzamiento, proporcionó las películas con valores de tenacidad más bajos.

Mientras que, la celulosa reciclada como reforzamiento, fue la que confirió mejores características de tracción a las películas extrudidas cuyas formulaciones contenían almidones hidrolizados de maíz y papa, con valores de módulo de elasticidad de 403.78 ± 64.855 MPa y 381.37 ± 17.68 MPa, respectivamente, y valores de tenacidad de 14.78 ± 7.07 mJ y 11.05 ± 3.03 mJ respectivamente.

Por lo anterior, la celulosa reciclada de papel, se puede considerar como un reforzamiento que evita la generación de efluentes causada por la modificación química de la fibra, y también mejora el desempeño de las matrices con almidones hidrolizados de maíz y papa.

4.5 REFERENCIAS

Alemdar, A., Sain, M., 2008. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology* 68 (2), 557–565.

-
- Angelini LG, Lazzeri A, Levita G, Fontanelli D, Bozzi C. (2000). Ramie (*Boehmeria nivea* (L) Gaud) and Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) fibres for composite materials: agronomical aspects, morphology and mechanical properties. *Industrial Crops and Products*, 11(2–3):145–61.
- Angles, M.N., Dufresne, A., 2000. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. Structural analysis. *Macromolecules* 33 (22), 8344–8353.
- Avérous, L., Boquillo, N. 2004. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, 56, 111–122.
- Badwan, A., Al-Remawi, M., Rashid, I. 2007. Mineral-fiber solid dispersion, method for preparing the same and use thereof as pharmaceutical tableting aid. *Eur. Pat. Appl. EP 1, 997, 480 A1*.
- Benezet J.C., Stanojlovic-Davidovic A., Bergeret A., Ferry L., Crespy A. 2012. Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibres *Industrial Crops and Products* 37, 435– 440.
- Chen, Y., Liu, C., Chang, P.R., Cao, X., Anderson, D.P., 2009. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers* 76 (4), 607–615.
- Colonna P, Arrouays D, Asther M, Axelos M, Collectif 2006. *La chimie verte*, TD Lavoisier.
- Contreras Q. H. J., Trujillo P. H. A., Arias O., G., Pérez C., J. L., Delgado F. E. 2010. Espectroscopia ATR-FTIR de celulosa: aspecto instrumental y tratamiento matemático de espectros. *e-Gnosis*, 8, pp. 1-13. Universidad de Guadalajara Guadalajara, México.

Del Rio J.C., Martinez A.T., Gutierrez A. 2007. Presence of 5-hydroxyguaiacyl units as native lignin constituents in plants as seen by Py-GC/MS. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis* 79(1–2), 33–8.

Frost and Sullivan. *Strategic Analysis of Pharmaceutical Excipients in Europe*. 2005. <http://www.frost.com/prod/servlet/report-brochure.pag?id=B533-01-00-00-00>.

Garvey C.J., Parker I.H., Simon G.P. 2005. On the interpretation of X-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibres. *Macromolecules Chemistry Physicist*, 206:1568-1575.

Gilfillan W. N., Nguyen D. M.T., Sopade P.A., Doherty W. O.S., 2012. Preparation and characterisation of composites from starch and sugar cane fibre *Industrial Crops and Products* 40, 45– 54.

Hubbe M, Venditti R., Rojas O. 2007. What happens to cellulose fibers during papermaking and recycling? A review. *BioResources*. 2 (4), 739-788.

Hietala, M., Mathew, A.P., Oksman, K. 2013. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. *European Polymer Journal*, 49, 950-956.

Hult L.E., Iversen T., Sugiyama J. 2003. Characterization of the supramolecular structure of cellulose in wood pulp fibres. *Cellulose*, 10:103-110.

Kittipongpatana O. S., Kittipongpatana N. 2012. Preparation and physicomechanical properties of co-precipitated rice starch-colloidal silicon dioxide. *Powder Technology* 217 377–382.

-
- Kvien, I., Sugiyama, J., Votrubec, M., Oksman, K. 2007. Characterization of starchbased nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 42, 8163–8171.
- Luo, S., Netravali, A.N., 1999. Interfacial and mechanical properties of environment-friendly green composites made from pineapple fibers and poly(hydroxybutyrate-co-valerate) resin. *Journal of Materials Science* 34 (15), 3709–3719.
- Martínez J. D., Velásquez Jiménez J., Ramírez W., Gañan Rojo P. 2007. Modificación de resinas fenólicas con lignina procedente del pulpeo alcalino del bagazo de caña. Modification of phenolic resins by lignin from alkaline sugarcane bagasse pulping *Scientia et Technica XIII*, 36 Universidad Tecnológica de Pereira, 683-688.
- Mathew, A. P., & Dufresne, A. 2002. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecules*, 3(3), 609–617.
- Mathew, A.P., Thielemans, W., Dufresne, A., 2008. Mechanical properties of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Journal of Applied Polymer Science* 109 (6), 4065–4074.
- Morán J. Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra Sisal – Caracterización. 2do Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales – Posadas – Misiones, Octubre, 2008.
- Müller C. M. O. Laurindo J. B., Yamashita F. 2009 Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films, *Food Hydrocolloids* 23, 1328–1333.

-
- Park S., Baker J.O., Himmel M. E., Parilla P. A., Johnson D. K. 2010. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for Biofuels*, 3-10.
- Prachayawarakorn J., Sangnitdej P., Boonpasith P. 2010. Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cottonfiber or low-density polyethylene. *Carbohydrate Polymers* 81,425–433.
- Rashid I., Al-Remawi M., Leharne S. A., Chowdhry B. Z., Adnan Badwan A. 2011. A novel multifunctional pharmaceutical excipient: Modification of the permeability of starch by processing with magnesium silicate. *International Journal of Pharmaceutics* 411 18–26.
- Rashid, I., Daraghmeh, N., Al-Remawi, M., Leharne, S.A., Chowdhry, B.Z., Badwan, A., 2009. Characterization of chitin-metal silicates as binding superdisintegrants. *Journal of Pharmacy Science* 98, 4887–4901.
- Ray S. S., Bousmina M. 2005. Biodegradable polymers and their layered silicate nano composites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, 50(8), 962–1079.
- Saheb D.N., Jog J.P.1999) Natural fiber polymer composites: a review. *Advance in Polymer Technology* 18(4), 351–63.
- Savadekar N. R., Mhaske S. T. 2012. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films, *Carbohydrate Polymers* 89, 146– 151.
- Segal L , Creely J.J., Martin A.E. Jr, Conrad C.M. 1962. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Texile Research Journal* 29, 786-794.

-
- Sun R, Fang JM, Rowlands P, Bolton J. 1998. Physicochemical and thermal characterization of wheat straw hemicelluloses and cellulose. *Journal of Agriculture Food Chemistry* 46(7):2804–9.
- Tang, S., Xiong, Z. P., Tang, H. H. 2008. Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate Polymers*, 72, 521–526.
- Teixeira, E., Pasquini, D.M., Curvelo, D., Corradini, A.A.S., Belgacem, E., Dufresne, M.N.A., 2009. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers* 78 (3), 422–431.
- Tserki V, Zafeiropoulos NE, Simon F, Panayiotou C. 2005. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Composites Part A* 36(8):1110–8.
- Vallejos, M.E., Curvelo, A.A.S., Teixeira, E.M., Mendes, F.M., Carvalho, A.J.F., Felissia, F.E., Area, M.C. 2011. Composite materials of thermoplastic starch and fibers from the ethanol-water fractionation of bagasse. *Industrial Crops and Products* 33 (3), 739–746.
- Visakh, P. M. y Thomas, S. 2010. Preparation of bionanomaterials and their polymer nanocomposites from waste and biomass. *Waste Biomass Valor* 1, 121–134.
- Vongsurakrai V. Varavinit S. 2012. Effect of nano silicon dioxide on tablet properties of rice starch, *Advanced Materials Research* 93 679–682.
- Venditti R.A., Chang H.M., Copeland K.L. 2005. Evaluation of various adhesive contaminants (stickies) analysis methods. Tracking stickies concentrations across unit operations in old corrugated container recycling plants. *Progress in Paper Recycling*. 14 (2), 9-16.

-
- Xiong, H., Tang, T. S., Zou, P. 2008. The structure and properties of a starch-based biodegradable film. *Carbohydrate Polymers*, 263–268.
- Wetzel, B., Hauptert, F., Friedrich, K., Zhang, M. Q., Rong, M. Z. 2004. Impact and wear resistance of polymer nanocomposites at low filler content. *Polymer Engineering and Science*, 42(9), 1919–1927.
- Wu, M., Wang, M., Ge, M. 2009. Investigation into the performance and mechanism of SiO₂ nanoparticles and starch composite films. *The Textile Institute*, 100(3), 254–259.

CAPITULO 5

CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ ALMIDÓN/GELATINA REFORZADA

5.1 INTRODUCCIÓN

Para mejorar la procesabilidad en el extrusor de los materiales con base almidón, se utilizan plastificantes. Sin embargo, algunos de estos plastificantes, como el glicerol, son higroscópicos, con lo cual incrementan la habilidad del almidón termoplástico de absorber humedad de la atmósfera. La naturaleza hidrofílica de los almidones plastificados puede ser modificada con la adición de microfibras de celulosa o nanofibras, las cuales mejoran la resistencia al agua, resistencia a la tracción y módulo de Young (Alemdar y Sain, 2008; Chen et al, 2009; Teixeira et al, 2009).

Se ha investigado sobre la adición de distintos componentes a la matriz termoplástica, con el fin de mejorar las propiedades de los materiales de base almidón. Kaewtatip et al (2013) añadieron almidón entrecruzado en una matriz de almidón termoplástico para mejorar las propiedades de tensión. Shirai et al (2013) estudiaron el efecto del ácido poliláctico (PLA) combinado con el almidón y adipato o ester de citrato en la mezcla, para mejorar la procesabilidad del mismo en la fabricación de películas sopladas

Por su parte, la gelatina es una proteína animal, que ha sido investigada previamente por su capacidad para formar películas por casting (Krochta et al, 2002; Andreuccetti et al, 2009, 2010). Krishna et al (2012) estudiaron el comportamiento de la gelatina plastificada con glicerol en la fabricación de películas usando el proceso de moldeo por compresión extrusión. Hanani et al (2012) fabricaron películas de gelatina de

diferentes fuente (cerdo, pescado y res) por extrusión, encontrando que no existen diferencias significativas en las propiedades mecánicas derivadas de la fuente, sin embargo, la temperatura y la velocidad del husillo son los parámetros que determinaron las características mecánicas y de barrera de las películas.

Los materiales lignocelulósicos tienen un buen potencial como fibras reforzantes, son abundantes en la naturaleza y renovables. La adición de este tipo de materiales a matrices de almidón ha sido estudiada con anterioridad, (Averous y Boquillon, 2004; Luo and Netravali, 1999; Mathew et al, 2008; Müller et al, 2009; Vallejos et al., 2011) y se ha reportado que debido a una fuerte interacción entre la fibra y la matriz de almidón, la transferencia de estrés se incrementa, dando como resultado un incremento en las propiedades mecánicas. La resistencia óptima se ha encontrado cuando existe una buena dispersión en toda la matriz, evadiendo la aglomeración de partículas.

Algunos autores (Vallejos et al, 2011) reportaron que la adición de más de 10 % de contenido de fibra disminuyó la resistencia a la tracción. Este comportamiento fue atribuido a la aglomeración de fibra como consecuencia de la pobre dispersión en la matriz de base almidón.

Existe un interés en investigar las propiedades de la nanocelulosa como reforzamiento en matrices poliméricas biodegradables (Choi y Simonsen 2006; Lu et al, 2006; Mathew y Dufresne, 2002; Lu et al, 2004; Savadekar y Mhaske, 2012) como no biodegradables (Ljungberg et al, 2005; Chazeau et al, 2000; Samir et al, 2005) debido a que es un material sustentable, abundante en la naturaleza y biodegradable (Turbak et al, 1983; Herrick et al, 1983; Hietala et al, 2012).

Las nanofibras de celulosa se obtienen de materiales lignocelulósicos como la madera y subproductos del cultivo usando tratamientos mecánicos y químicos (Azizi et al, 2004; Hubbe et al, 2008; Chen et al, 2011; Tonoli et al, 2012; Savadekar y Mhaske, 2012) dependiendo del método de separación el tamaño puede variar entre 20-40

μm de diámetro hasta algunos micrómetros de largo (Siró et al, 2010; Svagan et al, 2007).

El mayor problema de utilizar celulosa de escala micrométrica y nanométrica es el proceso de obtención de la misma, ya que requieren diferentes productos químicos peligrosos y abrasivos (Turbak et al, 1983; Herrick et al, 1983; Azizi Samir et al, 2004; Hubbe et al, 2008; Chen et al, 2011; Svagan et al, 2007; Oksman et al, 2009). Lo anterior complica la ventaja de utilizar la celulosa como material sustentable. Debido a esta problemática, en esta parte de la investigación se utilizó como reforzamiento de la matriz polimérica, celulosa reciclada de papel, y fibra de caña, así como nanocelulosa cristalina donada por el Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques (CRML) de la Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR).

5.2 MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó gelatina de origen animal (Cranburry, NJ, USA), almidón de maíz y papa nativos (Almex, México, DF), e hidrolizados por extrusión, glicerol (Sigma-Aldrich, St-Louis Missouri, USA) como plastificante.

Celulosa reciclada de papel (Kimberly Clark, SJR, México), fibra de caña, y gel de celulosa (3 % de sólidos) donado por el Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques (CRML) de la Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), Quebec, Canadá. Este material se produjo utilizando un oxidación alcalina de la celulosa en NaOCl/NaBr/TEMPO (Benkaddour et al, 2014; Gomes et al, 2010; Guimond et al, 2010; Leroux et al, 2010). Este proceso permite obtener fibras de celulosa térmicamente estables.

5.2.1 EXTRUSIÓN Y MOLDEO POR COMPRESIÓN

Esta experimentación se realizó en el Centre de recherche sur les matériaux avancés, en la sede ubicada en el département de Chimie de la Université Laval, Québec, Canadá.

Se utilizó un extrusor doble-husillo (Thermo Scientific Haake PolyLab OS system, Germany) con un dado cilíndrico de 5 mm de diámetro con sistema de enfriamiento por aire, el cual permitió la fabricación de pellets (Figura 26) Se utilizó un perfil de temperaturas de 25-30-40-50-55-60°C y 30 rpm (Emin & Schuchmann, 2013). Los materiales fueron mezclados de manera manual previa a su alimentación al extrusor.

Para optimizar los efectos de la concentración de almidón, velocidad de husillo, y moldeo por compresión, se realizó un diseño experimental de tres factores. La concentración de almidón de maíz fue variada de 45 % a 55 % (porcentaje en masa), la velocidad de husillo se varió de 30 a 50 rpm, mientras que la temperatura de moldeo fue variada entre 70 °C y 90 °C.

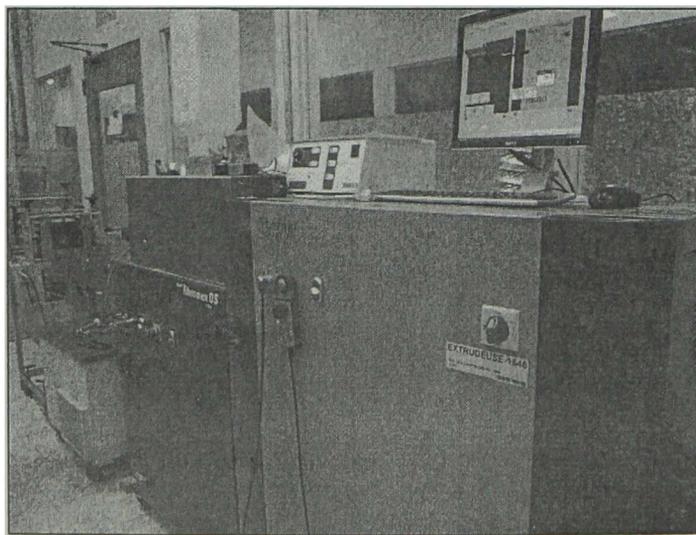


Figura 26. Extrusor doble husillo (Thermo Scientific Haake PolyLab OS system) utilizado para la fabricación de pellets.

Los datos obtenidos fueron analizados utilizando el software SigmaPlot (Systat Software Inc.). El contenido de glicerol (25% w/w) y el contenido de humedad (25% w/w) se seleccionaron de acuerdo a experimentaciones anteriores con materiales base almidón (Aguilar-Palazuelos et al, 2007; Galicia-García et al, 2011; Pushpadass et al, 2009).

5.2.2 ADICIÓN DE GEL DE CELULOSA

Dos concentraciones diferentes de gel de celulosa (ver sección 5.2) se utilizaron 24.3 % (0.34 % en base seca) y 12.2 % (0.68% en base seca). Las formulaciones se procesaron con 25 % de contenido de humedad. Las placas se fabricaron utilizando moldes de 11.5 x 11.5 x 2 cm, utilizando una prensa con calefacción (Carver Mini C press, Wabash, In. USA) con 2 Ton de fuerza durante 10 min a 90 °C.

5.2.3 ADICIÓN DE CELULOSA

La celulosa reciclada y la fibra de caña, se adicionaron a concentraciones de 3 % y 5 % como se determinó previamente (Capítulo 4) en las formulaciones con almidones de maíz y papa nativos e hidrolizados, con 25 % de contenido de humedad.

Las placas se fabricaron usando compresión moldeo en una prensa con calefacción (Carver Mini C press, Wabash, In. USA), con 2 Ton de fuerza de compresión durante 10 minutos a 90 °C, utilizando un molde de dimensiones 11.5 cm x 11.5 cm x 2 cm.

5.2.2 CARACTERIZACIÓN

5.2.2.1 ENSAYOS DE TRACCIÓN DE LAS PLACAS

Los ensayos se realizaron siguiendo lo reportado en la norma ASTM D638, utilizando una máquina universal Instron modelo 5565 con probetas de dimensiones 1.67 x 2.87

x 9.53 mm. La velocidad de deformación fue de 10 mm/min, se utilizaron siete replicas por muestra.

5.2.2.2 DENSIDAD

Muestras de pellets fueron medidas en un picnómetro Ultrapyc 1200e (Quantachrome, USA) de gas automático (nitrógeno) con una estación de medida para determinar la densidad y volumen real de sólidos a temperatura ambiente.

5.2.2.3 HUMEDAD

Se utilizó una termobalanza MS-70 / MX-50, con una interface de computadora que permite obtener una curva de humedad con respecto al tiempo.

5.2.2.2 REOLOGÍA

La caracterización reológica se hizo en un reómetro Ares (TA Instruments, New Castle, UK) usando la geometría de platos paralelos con 25 mm de diámetro. Se utilizó como temperatura 100°C.

5.2.2.3 ANALISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS

La estabilidad térmica fue medida utilizando un dispositivo Metler Toledo TGA/SDTA 822e (Columbus, Ohio, USA), con muestras de 5-10 mg, usando crisoles de alúmina. Las pruebas fueron realizadas utilizando un ambiente de gas nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con temperatura entre 50 °C y 800 °C.

5.2.2.4 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Se utilizó un equipo Phillips® XL30 ESEM (Eindhoven Holland), en modo ambiental y en modo vacío. La celulosa fue secada a 50 °C durante 24 horas, posteriormente

colocada en una oblea de Silicio y cubierta con oro. Los almidones y la matriz polimérica fueron colocados en un trozo de aluminio utilizando cinta de carbón doble adhesiva.

5.2.2.5 NANOINDENTACIÓN

Las pruebas de nanoindentación se realizaron en un sistema de nanoindentación IBIS (Fisher Crips Laboratories) usando una punta berkovich con 200 nm de radio nominal de curvatura. Muestras de 80 mm de diámetro de la matriz sin reforzamiento, celulosa reciclada y matriz con celulosa reciclada fueron utilizadas. Veinticinco indentaciones se realizaron en la superficie de cada muestra, disminuyendo la carga de 400 mN a 40 mN con separaciones de 50 micrómetros. La calibración del indentador se realizó con policarbonato estándar ($E = 3$ GPa, $H = 0.19$ GPa) de acuerdo a lo reportado por Alvarado-Orozco et al (2010). La dureza y el módulo reducido se determinaron utilizando el método de Oliver y Pharr (2004).

La dureza del material está definida como una medición de la resistencia del material a una deformación plástica. Debido a esto la dureza (H) puede ser medida con una prueba de indentación de la máxima carga aplicada (P_{max}) dividida entre el área de contacto (A), la cual está en función de la profundidad de penetración. Por otro lado, el módulo reducido se obtiene utilizando la siguiente ecuación.

$$E_r = (1 - \nu_r^2) \left[\frac{1}{E^*} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right]^{-1}$$

Donde E y ν son el módulo de Young y el coeficiente de Poisson respectivamente, el subíndice i corresponde al indentador, y la r al material de estudio. Debido a que los valores del coeficiente de Poisson de la matriz almidón/gelatina se desconocen por tratarse de un material de nueva síntesis, se reportó únicamente como módulo reducido.

5.2.2.6 MICROSOPIA ACUSTICA DE FUERZA ATÓMICA (ATOMIC FORCE ACOUSTIC MICROSCOPY)

Se utilizó un sistema SPM-AFM (Bruker/Veeco/Digital Instruments Nanoscope IV Dimension 3100) para realizar las mediciones. Se utilizó la sonda AFM de silicio recubierto de diamante (BudgetSensors model ContDLC) con longitud nominal de 450 micras, una constante de resorte de 0.2 N/m y una frecuencia de resonancia de 13 kHz. Para un material isotrópico, el módulo de indentación M es igual al módulo del deformación del plano $M = E/(1-\nu^2)$, donde E es el módulo de Young.

El método de microscopia de fuerza atómica de resonancia acústica (RT-AFAM, sus siglas en inglés), la punta en el cantiléver del AFM (atomic force microscope) se contacta con la superficie de la muestra. El sistema punta-muestra es excitado por medio de un barrido de frecuencias alrededor de su frecuencia de resonancia, a partir de un dispositivo piezoeléctrico acoplado a la parte inferior de la muestra. Un fotodiodo detector sigue las vibraciones del cantiléver enviando una señal feedback a un amplificador lock-in de alta frecuencia (HF2LI, Zurich Instruments). La señal se amplificó y filtró utilizando una señal de excitación como referencia.

La microscopia de fuerza atómica de resonancia acústica es una técnica por medio de la cual un espectro resonante es leído y almacenado por cada pixel con una imagen de 256 x 256 pixeles. Cada espectro experimental resonante, tiene un ajuste de un modelo de oscilador armónico, lo cual permite obtener mapas de observación de: amplitud, fase, frecuencia (Enriquez-Flores et al, 2012). Del mapa de frecuencia se puede obtener los cambios en la frecuencia de resonancia, los cuales están asociados con las variaciones en la rigidez de contacto y como consecuencia al módulo de indentación de la muestra (Flores-Ruiz et al, 2014)

☺

5.3 RESULTADOS

5.3.1 ENSAYOS DE TRACCIÓN DE LAS PLACAS

Mediante un análisis de varianza de tres vías, no se encontró diferencia significativa entre los promedios debida a las interacciones entre la cantidad de almidón vs la velocidad de husillo con una $p=0.761$. Así también, no se encontró diferencias significativas entre los promedios debidas a la interacción cantidad de almidón vs temperatura de prensa ($p=0.477$). Sin embargo, si se presentó una interacción entre la velocidad del husillo y la temperatura de la prensa ($p=0.002$). Hassan y Norziah (2012) no encontraron un comportamiento lineal en películas fabricadas a partir de almidón y gelatina, con glicerol o sorbitol como plastificante, debidas al incremento de concentración de gelatina.

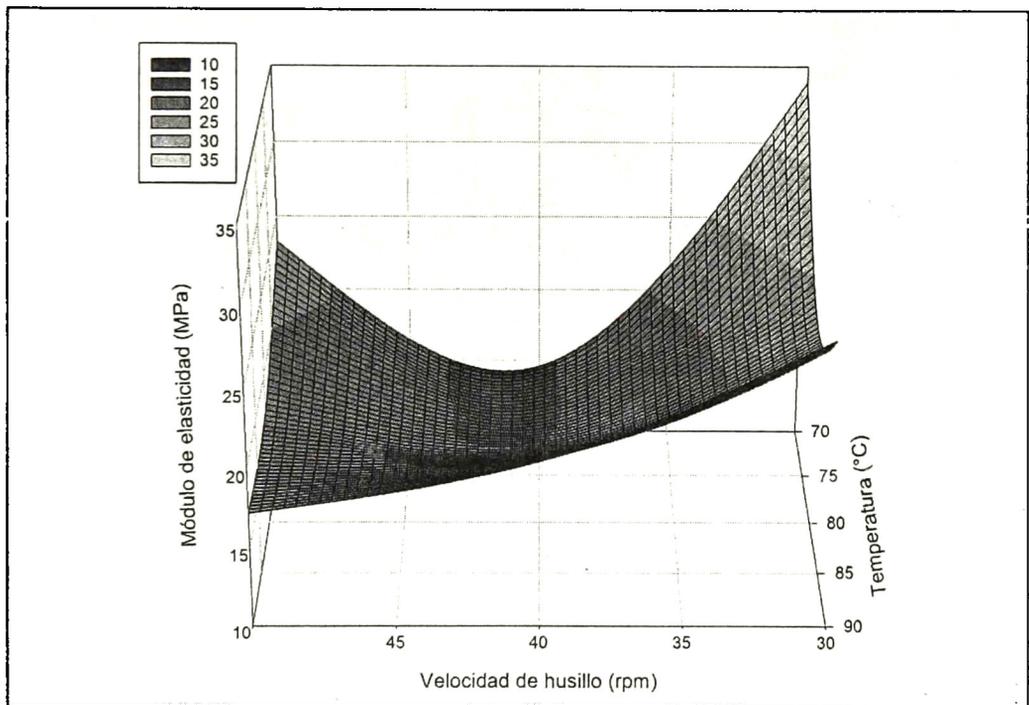


Figura 27. Comportamiento del Módulo de Elasticidad de las probetas, con respecto a la velocidad de husillo y temperatura de compresión de las placas.

En la Figura 27, se observó el comportamiento del módulo de elasticidad (E) con respecto a la velocidad de husillo y temperatura. Aunque el valor más alto lo

presentó a 70 °C y 30 rpm, el tratamiento a 90 ° presentó un comportamiento lineal, a medida que aumentó la velocidad del husillo. Este comportamiento lineal puede deberse al cambio en la humedad relativa del material, el cual disminuye con el incremento de la temperatura, lo cual provoca que las placas sean más homogéneas. Gilfillan et al (2012) reportan que el módulo de elasticidad está directamente relacionado con la humedad relativa de los materiales a base almidón. Por su parte el incremento en la velocidad de husillo disminuye el módulo de elasticidad de las probetas. Rodríguez-Castellanos et al (2013) reportaron que el efecto del incremento de la velocidad de husillo disminuye la resistencia a la tracción y la deformación a la ruptura.

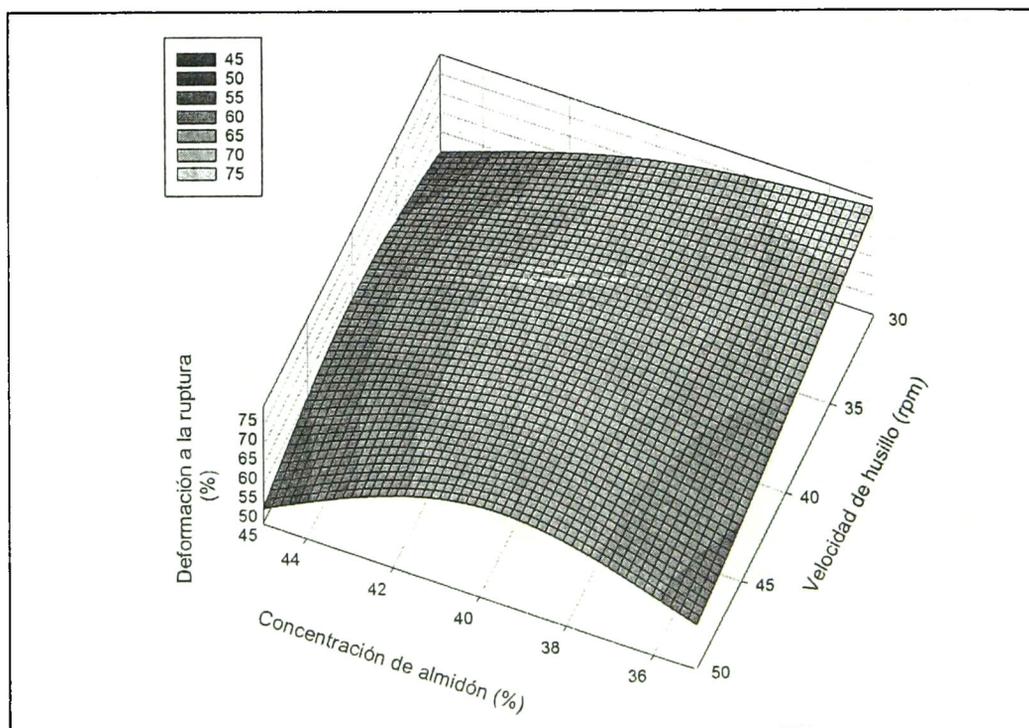


Figura 28. Deformación a la ruptura de las probetas, con respecto a la concentración de almidón y velocidad de husillo.

El efecto de la concentración de diferente tipo de almidón en la deformación a la ruptura depende de la velocidad de husillo, esto de acuerdo al ANOVA de tres vías ($p=0007$). También existe una interacción estadísticamente diferente entre la

velocidad de husillo y la temperatura de moldeo ($p=0.001$). La deformación a la ruptura fue mayor a bajas velocidades de husillo y concentración de almidón (Figura 28). En estudios previos (Hassan y Norziah, 2007) se ha reportado en películas base almidón/gelatina que la deformación a la ruptura incrementa con la adición de gelatina en la matriz, mejorando su flexibilidad, actuando como un plastificante. De igual manera en estudios de materiales compuestos de gelatina, se ha reportado que la resistencia máxima a la tracción se mejora con la adición de polisacáridos de cadenas largas (Pranoto et al, 2007) produciendo un entrecruzamiento con la gelatina que permite una relajación molecular incrementando la deformación a la fractura.

5.3.1.1 ADICIÓN DE CELULOSA RECICLADA Y FIBRA

La deformación por tracción en el límite elástico disminuyó a medida que se incrementó el contenido de celulosa en la formulación. Presentando interacción entre el tipo de almidón y la cantidad de refuerzo ($p \leq 0.001$). La deformación incrementó cuando el contenido de fibra de caña fue del 5 %, resultados similares fueron reportados por Gilfillan et al (2012). Por su parte, el esfuerzo de tracción incrementó con el contenido de celulosa, mientras que el contenido de fibra no tiene un efecto importante en esta característica.

El ANOVA indicó que las diferencias de los valores del módulo debida al tipo de almidón no fue lo suficientemente grande como para excluir la posibilidad de que la diferencia sea sólo debido a la variabilidad del muestreo aleatorio ($p= 0.761$), por lo cual no hay diferencia estadísticamente significativa. Sin embargo, el módulo de elasticidad incrementó a medida que aumentó el contenido de celulosa en la matriz (Figura 29) lo mismo que la energía a la fractura ($p = 0.015$). Por otro lado, la fibra de caña no tuvo un efecto importante en estas propiedades. Lo cual se debe principalmente al tamaño de las fibras, la orientación, la aglomeración y la falta de interacción entre la fibra de caña y la matriz.

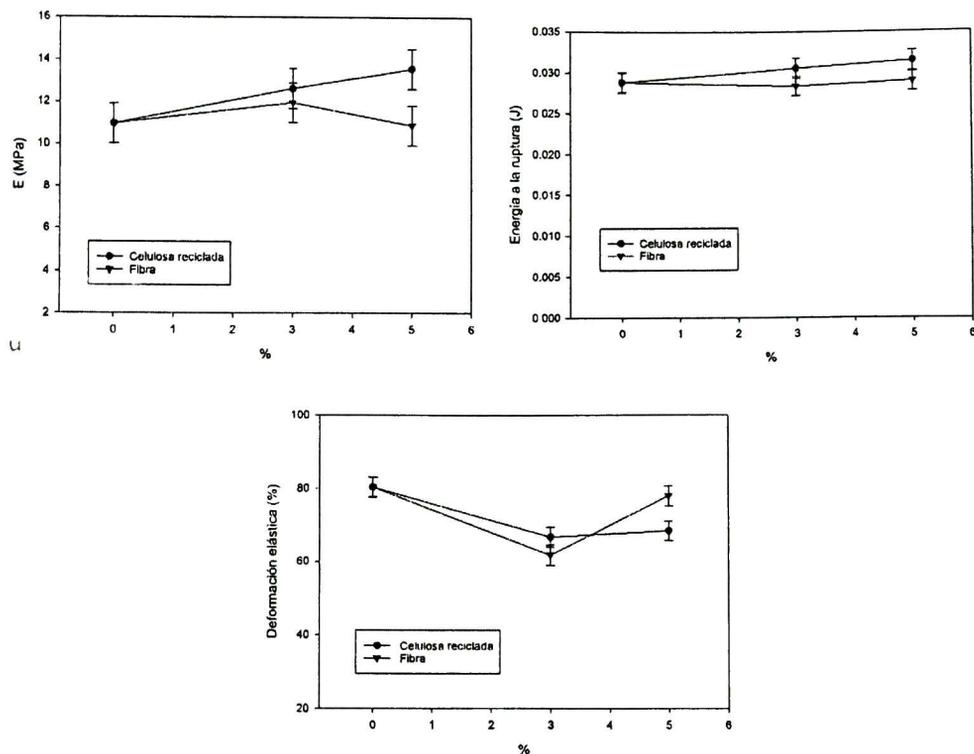


Figura 29. Ensayos de tracción de la matriz con diferente concentración de celulosa reciclada y fibra como reforzamiento.

Kunanopparat et al (2008) estudiaron el impacto del tipo de fibra (madera y cáñamo) en las propiedades mecánicas de una matriz polimérica de gluten de trigo, reportando una mejora en las propiedades mecánicas de los materiales, especialmente el módulo de elasticidad con 20 % de fibra. Estos autores no reportan diferencias significativas en las propiedades mecánicas de los materiales debidas a la adición de cáñamo o fibra de madera, a pesar de que las fibras de madera contienen más lignina y morfología diferente.

Gilfillan et al (2012) reportaron que la humedad relativa afecta de manera significativa el módulo de Young de las películas de almidón reforzadas con fibra de caña. Un incremento en la humedad relativa puede ocasionar una disminución en las propiedades mecánicas en materiales base almidón, esto está relacionado con el efecto plastificante que ejerce el agua sobre el almidón. Las fibras naturales

presentan menor sensibilidad al agua con relación al almidón, por lo que la incorporación de fibras de celulosa en matrices de almidón, implica una reducción en la higroscopicidad, mejorando sus propiedades mecánicas (Benezet et al, 2012).

Estos resultados pueden deberse a la compatibilidad química y estructural entre el almidón-gelatina y las cadenas de celulosa, como se ha reportado previamente para matrices de almidón reforzadas con celulosa (Avérous y Boquillon, 2004; Ma et al., 2005; Müller et al, 2009).

5.3.1.2 ADICIÓN DE GEL DE CELULOSA

El análisis de varianza, mostró que existe una diferencia significativa en la variable respuesta deformación a la ruptura, debida al porcentaje de gel de celulosa añadido. De la misma manera, se presentó una interacción estadísticamente significativa debida al tipo de almidón y porcentaje de gel de celulosa ($p=0.002$). Mientras que, la variable respuesta deformación elástica, mostró diferencias significativas debidas a la adición de gel de celulosa ($p=0.001$).

La deformación en el límite elástico (deformación elástica) disminuyó en un promedio de 67 % al 12.2 % de concentración de gel de celulosa, con respecto a las probeta sin reforzamiento. De la misma manera la deformación a la ruptura disminuyó de 12.2 % a 16.81 % de concentración de gel de celulosa. Es decir, que la deformación disminuyó a medida que se incrementó la concentración de gel de celulosa, tal como lo reportaron Savadekar y Mhaske (2012) a bajas concentraciones de nanocelulosa.

Los valores promedio de energía a la fractura no mostraron diferencia suficiente para considerarse significativa debida a la adición de la celulosa ($p= 0.802$). De la misma manera, existe una interacción entre el tipo de almidón contenido en la formulación y el porcentaje de gel de celulosa ($p= 0.002$). Otros autores han reportado un incremento en el módulo de elasticidad debido a la adición de fibras de celulosa

celulosa (Müller et al, 2009) y diferentes tipos de fibras (Avérous y Boquillo, 2004; Curvelo et al, 2001; Funke et al, 1998; Gáspar et al, 2005; Lu et al, 2006).

Tabla 9.- Ensayos de tracción de las placas fabricadas con formulaciones con diferente tipo de almidón y diferente cantidad de gel de celulosa.

Tipo de Almidón	% de NNC	Deformación Elástica (%)	Módulo de Elasticidad (MPa)	Energía a la Ruptura (J)	Deformación a la ruptura (%)
Maíz Nativo	0	77.437 ± 3.95	11.09 ± 1.62	0.025 ± 2.7E-3	77.44 ± 4.82
	12.2	21.82 ± 4.68	10.27 ± 1.92	0.032 ± 3.2E-3	70.20 ± 5.71
	24.3	24.10 ± 4.68	10.01 ± 1.92	0.027 ± 3.3E-3	57.46 ± 5.71
Maíz Hidrolizado	0	96.50 ± 3.95	10.43 ± 1.62	0.032 ± 2.7E-3	96.50 ± 4.82
	12.2	28.68 ± 4.68	10.33 ± 1.92	0.027 ± 3.2E-3	63.56 ± 5.71
	24.3	25.30 ± 4.68	13.22 ± 1.92	0.028 ± 3.2E-3	55.20 ± 5.71
Papa Nativo	0	63.31 ± 3.95	10.0 ± 1.75	0.027 ± 2.7E-3	63.31 ± 4.82
	12.2	31.89 ± 6.04	6.32 ± 2.48	0.026 ± 4.1E-3	72.40 ± 7.37
	24.3	17.70 ± 4.68	15.26 ± 1.92	0.028 ± 3.2E-3	63.68 ± 5.71
Papa Hidrolizado	0	84.33 ± 3.95	11.27 ± 1.62	0.031 ± 2.7E-3	84.33 ± 4.82
	12.2	22.74 ± 5.23	15.96 ± 2.14	0.034 ± 3.6E-3	61.33 ± 6.38
	24.3	21.37 ± 4.68	13.72 ± 1.92	0.037 ± 3.2E-3	66.74 ± 5.71

Sin embargo, los resultados del ANOVA indicaron que, las diferencias entre los valores promedio del módulo de elasticidad dependiendo del tipo de almidón, no fueron lo suficientemente grandes para determinarlas estadísticamente significativas ($p=0.156$). De igual manera los valores del módulo de elasticidad dependiendo del porcentaje de gel de celulosa añadido no fueron significativamente diferentes ($p=0.135$). Por su parte el tipo de almidón en la formulación no presentó interacción significativa con el porcentaje de gel de celulosa ($p=0.154$).

Los resultados obtenidos en el presente trabajo, pueden deberse a una baja concentración (en peso seco) de gel de celulosa, o bien a un incremento en la humedad de las placas relacionada con la adición de la celulosa, lo cual pudo haber disminuido el módulo de elasticidad de las placas fabricadas con formulaciones de almidones hidrolizados.

5.3.2 DENSIDAD

El efecto en la densidad debida a la adición de celulosa reciclada en las matrices, fue diferente de acuerdo al tipo de almidón, por un lado se observó una disminución de la misma con 3 % de celulosa, y posteriormente un incremento al 5 % de celulosa (Figura 30). La muestra correspondiente a la matriz con almidón de maíz nativo presentó un comportamiento diferente, que puede atribuirse a la presencia de humedad y/o incompatibilidad de los componentes.

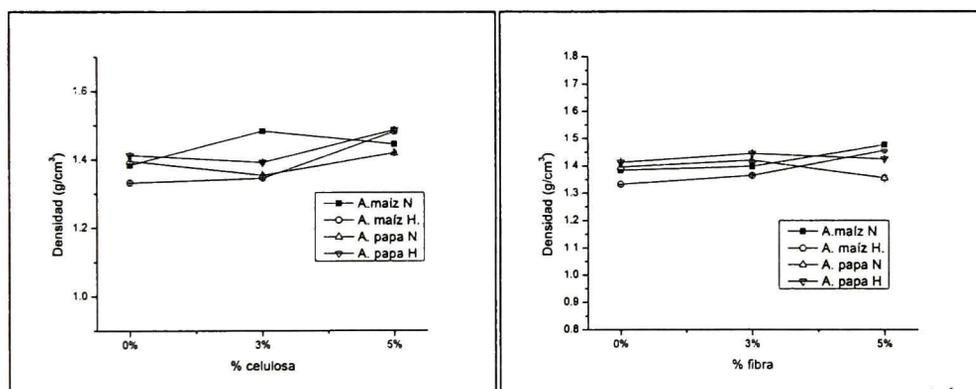


Figura 30. Densidad de los pellets con respecto al tipo de almidón contenido en la matriz reforzada con celulosa reciclada y fibra, respectivamente.

El efecto de la adición de fibra con la densidad varió de acuerdo con el origen del almidón, más que con el tipo de almidón. De tal manera, que aumentó la densidad de los materiales cuyas matrices contienen almidón de maíz (Figura 30), a medida que se incrementó la cantidad de fibra, mientras que, la densidad disminuyó ligeramente con 5 % de fibra, en los materiales cuyas matrices fueron fabricadas con la adición de

almidón de papa. Es decir, las matrices con almidón de papa (nativo e hidrolizado) presentaron mayor compatibilidad con 5 % de fibra de caña, dando como resultado materiales más compactos, a diferencia de los almidones de maíz (nativo e hidrolizado).

Bénézet et al (2012) reportaron que la adición de fibras a una matriz de almidón contribuye a disminuir la densidad del material, dependiendo de la fuente de fibra. De la misma manera, la fibra disminuyó el radio de expansión del almidón. Estos autores explican que durante la extrusión del almidón con fibra, dos procesos pueden ocurrir, por un lado las fibras pueden incrementar la viscosidad de material tal que disminuye la habilidad del mismo a expandirse. Por otro lado, las fibras pueden actuar como agentes nucleantes resultando en una mayor superficie de contacto entre gránulos de almidón.

Se puede decir, que la variación en la densidad de acuerdo al incremento del gel de celulosa en la formulación, depende del tipo de almidón, y si las condiciones de mezclado fueron las adecuadas para el mezclado de los componentes. De tal manera que la matriz fabricada con almidón hidrolizado incrementó su densidad conforme se adicionó gel de celulosa en la formulación. Las matrices fabricadas con almidones nativos disminuyeron su densidad, y la matriz fabricada con almidón de papa hidrolizado no presentó variaciones importantes en sus valores de densidad.

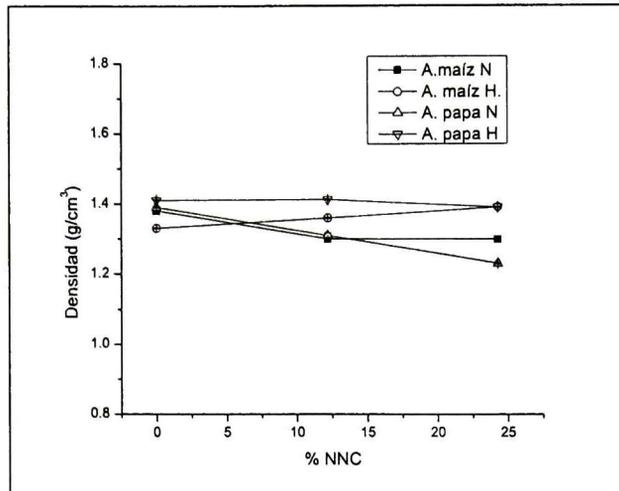


Figura 31. Densidad de los pellets con respecto al tipo de almidón contenido en la matriz reforzada con gel de celulosa.

5.3.3 HUMEDAD

En estudios anteriores (Averous y Boquillon, 2004) explicaron que el principal problema de estabilidad de los materiales fabricados con almidones es la susceptibilidad a absorber humedad del ambiente, y por lo tanto a incrementar su densidad.

La interacción de celulosa reciclada con la matriz almidón de maíz hidrolizado/gelatina; proporcionó un material más estable, ya que mantiene el contenido de humedad en la matriz a medida que se incrementó el contenido de celulosa (Figura 32). La humedad en casi todos los casos se ve disminuida con la presencia de 3 % de celulosa reciclada, como se ha reportado con anterioridad (Curvelo et al, 2001; Funke et al, 1998; Gáspar et al, 2005; Ma et al, 2005; Müller et al, 2009), lo cual permitiría en algunos casos mantener la flexibilidad de los materiales, y mejorar sus propiedades mecánicas.

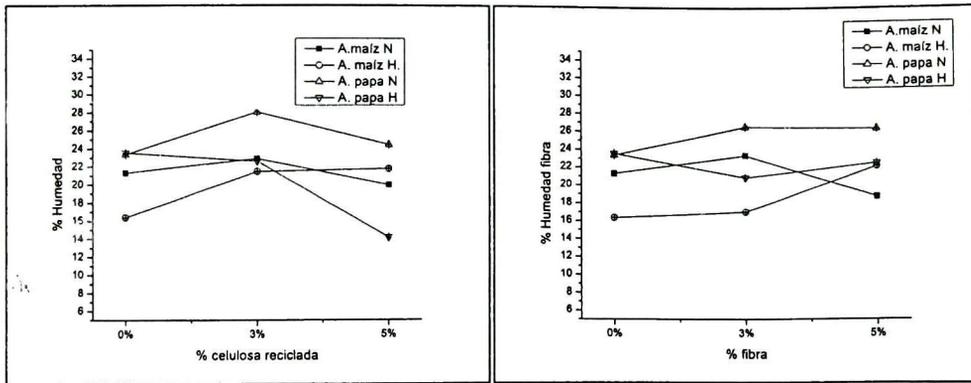


Figura 32. Efecto en la humedad de los pellets con respecto al tipo de almidón en la matriz reforzada con diferentes concentraciones de celulosa y fibra de caña, respectivamente.

Müller et al (2009) reportaron que la adición de fibras de celulosa a películas de almidón disminuyó la susceptibilidad de las mismas a la humedad del ambiente, y mejoró las propiedades mecánicas de las películas. Sin embargo, ese estudio lo realizaron utilizando el método de vaciado para formar las películas con concentraciones de fibra entre 10 % y 50 % con respecto a la concentración de almidón.

La matriz fabricada con almidón de papa hidrolizado disminuyó su humedad a medida que se incrementó el contenido de gel de celulosa, resultados similares reportaron Müller et al (2009) en películas de almidón de yuca.

La adición de gel de celulosa en las matrices (Figura 33) incrementó la humedad de los materiales, especialmente a concentraciones de 12.4%, esto porque puede existir porosidad en el material, que podría disminuir las propiedades mecánicas en consecuencia. Con 24.3% de celulosa se observó que la humedad disminuyó, es decir que la interacción entre la celulosa con la matriz de almidón resulta en materiales con menos grupos hidrofílicos libres para absorber humedad del ambiente.

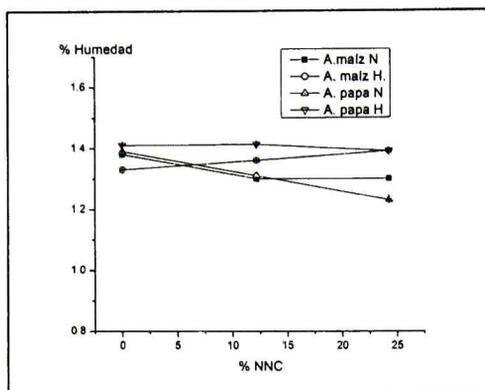


Figura 33. Contenido de humedad de los pellets con respecto al tipo de almidón contenido en la matriz reforzada con diferentes concentraciones de gel de celulosa.

5.3.4 REOLOGÍA

5.3.4.1 ADICIÓN DE CELULOSA RECICLADA Y FIBRA DE CAÑA

En la Figura 34, se observó que la matriz que contenía almidón de maíz hidrolizado en la formulación, disminuyó su viscosidad aparente proporcionalmente al contenido de celulosa reciclada. Mientras que, en el caso de la matriz fabricada con formulación que contenía almidón de papa hidrolizado, la adición de celulosa en la formulación, disminuyó la curva de viscosidad.

La fibra de caña, disminuye la viscosidad de las formulaciones con almidón de maíz nativo, almidón de maíz hidrolizado y almidón de papa hidrolizado, a medida que se incrementa el contenido de fibra (Figura 34). En el caso del almidón de papa nativo, el incremento en la concentración de fibra no provocó grandes efectos en la curva de viscosidad, comparado con las muestras sin reforzamiento. Sin embargo, se pudo observar que a bajas frecuencias de oscilación, la matriz con almidón hidrolizado de maíz incrementó su viscosidad con 3 % de fibra.

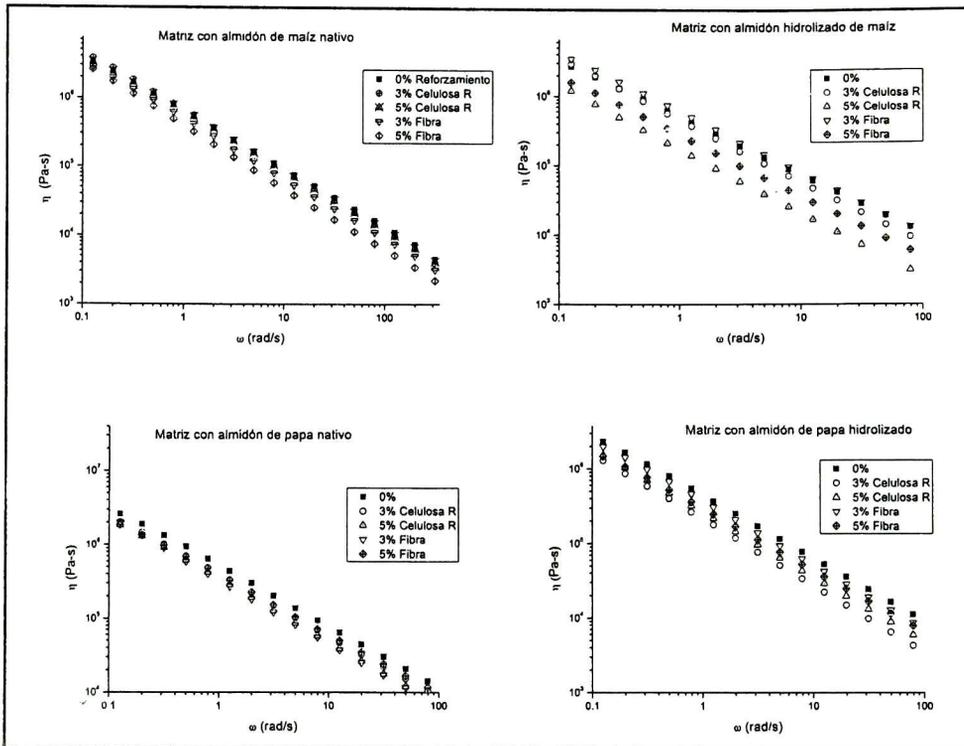


Figura 34. Viscosidad aparente a 100°C de las matrices. Efecto de la adición de celulosa reciclada o fibra de caña como reforzamiento.

Emin y Schuchmann (2013) reportaron un comportamiento similar en la disminución de la viscosidad del almidón por efecto de cizallamiento, este comportamiento reológico es típico para masas fundidas de polímeros (Dealy y Larson, 2006). Las mediciones fueron realizadas por los autores directamente en el extrusor, por lo cual reportaron que un aumento en la velocidad de tornillo conllevó a disminuir la viscosidad aparente del almidón. Esto sucede debido que hay mayor carga mecánica la cual disminuye la viscosidad del polímero (Brümmer et al, 2002; Lai y Kokini, 1991; Liu et al, 2010; Van den Einde et al, 2004). Por el contrario, el aumento de la velocidad de alimentación conduce a mayor viscosidad en el material debido a la disminución de la aportación de energía mecánica (van Lengerich, 1990).

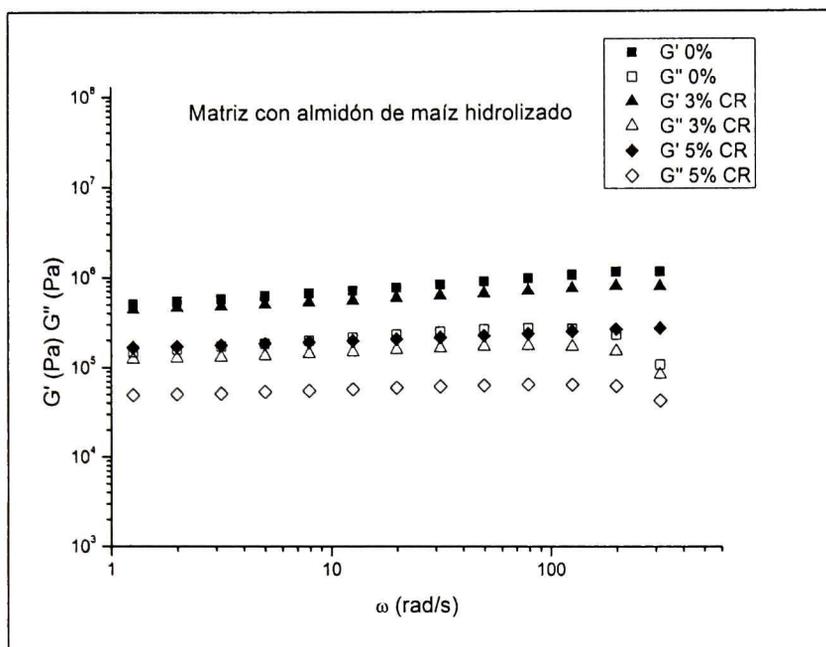


Figura 35. Módulos de almacenamiento (G') y módulos de pérdida (G'') de la matriz con almidón hidrolizado reforzado con celulosa reciclada con 3 % y 5 %.

Los módulos G' (módulo de almacenamiento) y G'' (módulo de pérdida) indicaron que el material se comporta como un gel a 100°C ($G' > G''$). Rodríguez-Hernández et al (2006) obtuvieron resultados similares en mezclas de almidón de maíz waxy con gelana, estos autores observaron que la adición de gelana a una dispersión de almidón mejoró las propiedades viscoelásticas del mismo a 75 °C. De tal manera que los módulos de almacenamiento fueron de entre 3 a 20 veces mayores que el almidón individual.

Esto porque a temperaturas mayores a los 70 °C, las pastas comienzan a perder su estructura granular, justo después de la gelatinización, por esa razón la adición de agua a la formulación, afecta el comportamiento de los materiales en altas temperaturas. Zandi et al (2007) reportaron que los geles de gelatina, perdieron la elasticidad cuando fueron calentados por arriba de su punto de fusión (25-30 °C), y se formó una solución polimérica viscosa. Por arriba de este rango de temperatura (30-50 °C) G' no depende de la temperatura o de la frecuencia angular. Con el

incremento de la concentración de gelatina, observaron que los valores de G' incrementaron significativamente en la fase gel.

Por su parte, la gelatina a baja temperatura, tiene la capacidad de experimentar una transición de desorden-orden conformacional, de tal manera que es capaz de formar redes termorreversibles mediante la asociación de hélices en zonas de unión estabilizadas por enlaces de hidrógeno. Este mecanismo de gelificación termorreversible ha sido investigado ampliamente (Veis, 1964; Dickerson et al, 1969; Stainsby, 1977).

Después de un proceso de gelificación de gelatina a bajas temperaturas Michón et al (1997) observaron que el gel se derritió en dos pasos y que siempre que la temperatura incrementó, G' disminuyó, debido a que las zonas de unión de la proteína se derritieron. Esto provocó una diferencia en la estabilidad térmica de la gelatina debida a las "zonas de unión", lo que pudo explicar la evolución de G' durante la fusión del gel.

La adición de celulosa reciclada al 3 % incrementó la curva del módulo G' a bajas frecuencias de oscilación de las matrices con almidones de maíz nativo e hidrolizado respectivamente (Figura 36). Sin embargo, con 5 % de adición de celulosa reciclada el módulo G' disminuyó en la matriz con almidón de papa nativo. Por su parte, los módulos G' se vieron disminuidos al incrementar el contenido de celulosa reciclada, lo cual indicó que la celulosa no funcionó como un reforzamiento a esa temperatura.

Kaur et al (2008), observaron el efecto en G' del almidón al añadir goma de Cassia como aditivo, encontrando que para almidón de papa nativo, G' disminuyó a medida que se incrementó el contenido de goma, mientras que para almidón waxy entrecruzado G' aumentó con el contenido de goma. En el caso de almidones con alta amilosa, G' disminuyó a medida que se incrementó el contenido de goma de cassia, de tal manera que con 5 % de concentración G' disminuyó con respecto a la concentración de 2 %.

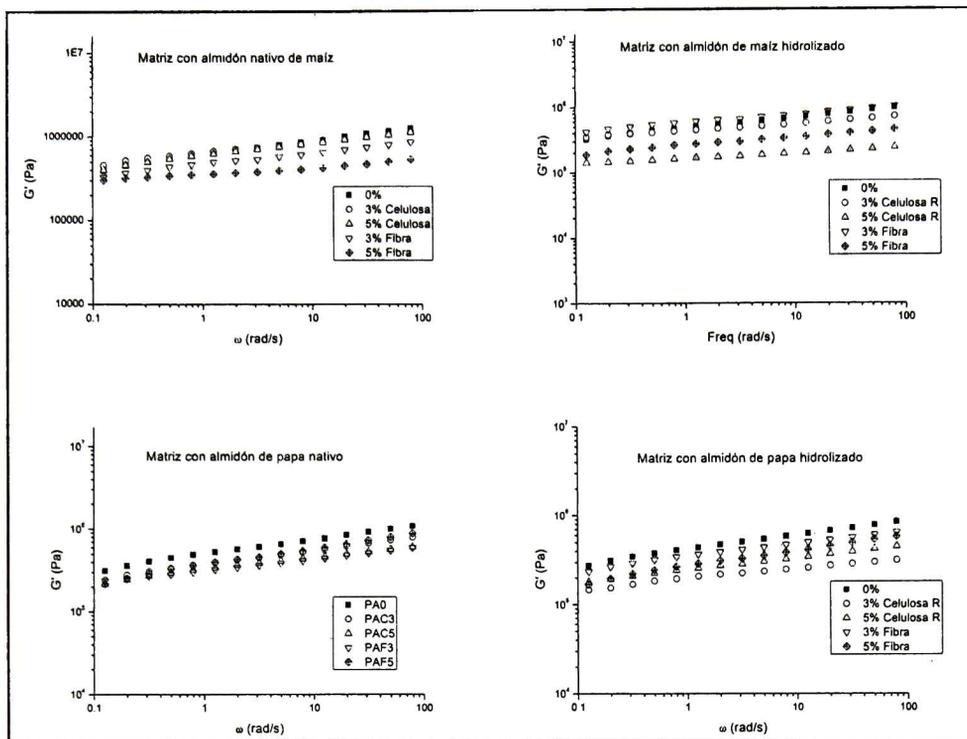


Figura 36. Módulo de almacenamiento (G') a 100 °C de las matrices fabricadas con diferentes tipos de almidones, utilizando celulosa reciclada y fibra como reforzamiento respectivamente.

La adición de fibra de caña en las matrices disminuyó el módulo G' a 100 °C, en la matriz de almidón de maíz nativo y en la matriz de almidón de papa nativo (Figura 36). Únicamente se presentó una interacción al 3 % de fibra con la matriz con almidón de maíz hidrolizado, que incrementó ligeramente el valor de G' en toda la curva. Esto concuerda con lo observado en la viscosidad aparente, y puede deberse a la presencia de lignina y hemilcelulosa en la fibra, los cuales también se comportan como un gel a esa temperatura, con viscosidades similares.

Como se puede ver, el módulo G'' es directamente proporcional a los cambios en la viscosidad. El módulo G' es el módulo de almacenamiento de energía que tiene el material, en el cual se comporta como un sólido en este caso, que necesita la energía suficiente para fluir, en este caso dada por el movimiento rotacional. Por lo cual,

podría decirse que una disminución en el módulo G' y en la viscosidad, causa una mayor fluidez en el material dentro del extrusor, a 100 °C. O bien a un problema de interacción entre la gelatina y los reforzamientos en la formulación, lo que puede ser la causante de la disminución de G' .

El efecto de la adición de reforzamiento en la matriz de almidón-gelatina no fue posible de ver a esta temperatura (100 °C), debido a que por la concentración de agua ($\approx 25\%$) existe una competencia por la misma entre la gelatina, celulosa y almidón. Esto hace que el almidón no se depolimerice completamente y rompa su estructura granular, provocando que la G' medida, correspondiera al almidón en la formulación, opacando la presencia de la fibra y celulosa en las muestras a esa temperatura.

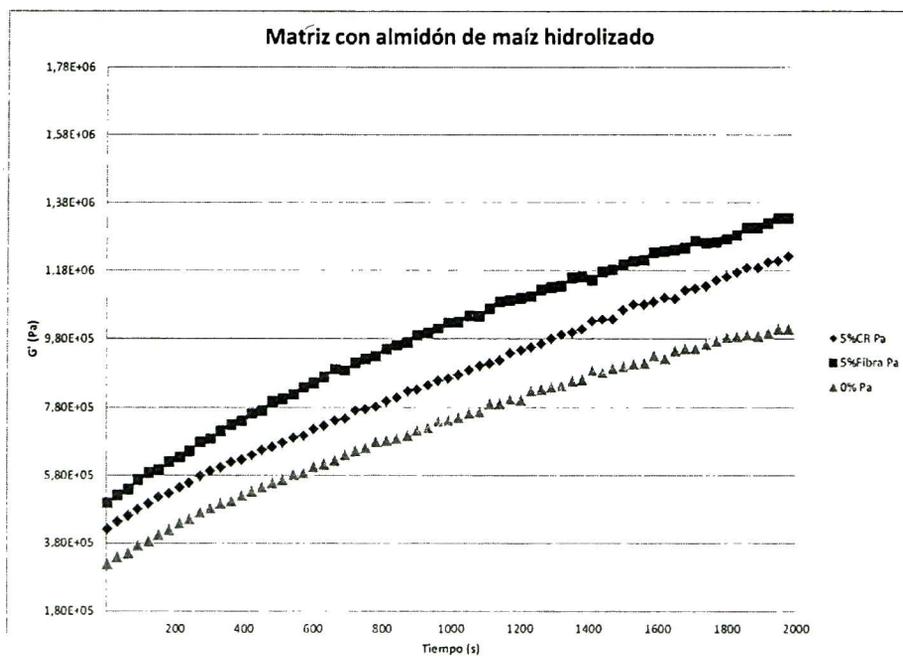


Figura 37. Efecto de la adición de celulosa en el módulo de almacenamiento (G') con respecto al tiempo.

En la Figura 37 se muestra efecto de la adición de reforzamiento en las curvas del módulo G' con respecto al tiempo. El incremento de G' con respecto al tiempo debida

a la presencia de fibra y celulosa como reforzamiento. Esto quiere decir que se puede apreciar el efecto de los reforzamientos en la matriz almidón-gelatina después del enfriamiento del material.

Chen et al (2002), estudiaron el comportamiento de geles de k-carragenina, usando G' como parámetro para medir la fuerza de los geles, de tal manera que curvas G' vs tiempo mayores indicaron geles más fuertes. Estos autores reportan la influencia de la temperatura con respecto a la curva, en la que observaron que a bajas temperaturas los geles de K-carragenina son más fuertes. Es decir, que en las matrices almidón-gelatina, el crecimiento de la curva G' indicó que los materiales fueron reforzados con la adición de fibra y celulosa reciclada en la formulación, a 100 °C. Resultados similares han sido reportados previamente en geles de proteínas (Braga et al 2006; Knudsen et al 2006)

5.3.4.2 ADICIÓN DE GEL DE CELULOSA

En la Figura 38 se muestra el módulo de almacenamiento con respecto a la cantidad de gel de celulosa, los comportamientos dependiendo del tipo de almidón fueron distintos. Se observó que en general la capacidad de almacenar energía fue mayor sin la adición de ningún tipo de fibra (a 100 °C). Por un lado en el caso del almidón de maíz nativo e hidrolizado se obtuvo una disminución del módulo de almacenamiento a medida que se incrementó el contenido de gel de celulosa en la formulación. Por otro lado, la adición de gel de celulosa en las matrices poliméricas de almidón de papa nativo e hidrolizado no disminuyó el módulo de almacenamiento en proporción a la cantidad de celulosa. Este fenómeno puede deberse a las interacciones entre las fibras de celulosa y el almidón de papa (nativo e hidrolizado).

Una disminución del módulo G' , indica que el material tiende a fluir con menos esfuerzo dentro del extrusor, es decir, la energía necesaria para procesar estos polímeros a 100 °C, disminuye al adicionar celulosa en las formulaciones.

Chiou et al (2005) estudiaron los efectos reológicos (a 25 °C) de nano arcillas incorporadas en almidones de trigo, papa, maíz y maíz waxy, incluyendo arcillas de Na⁺ en diferentes concentraciones, reportando que un material de reforzamiento hidrófilo produce materiales con mayor módulo de elasticidad que aquellos hidrofóbicos.

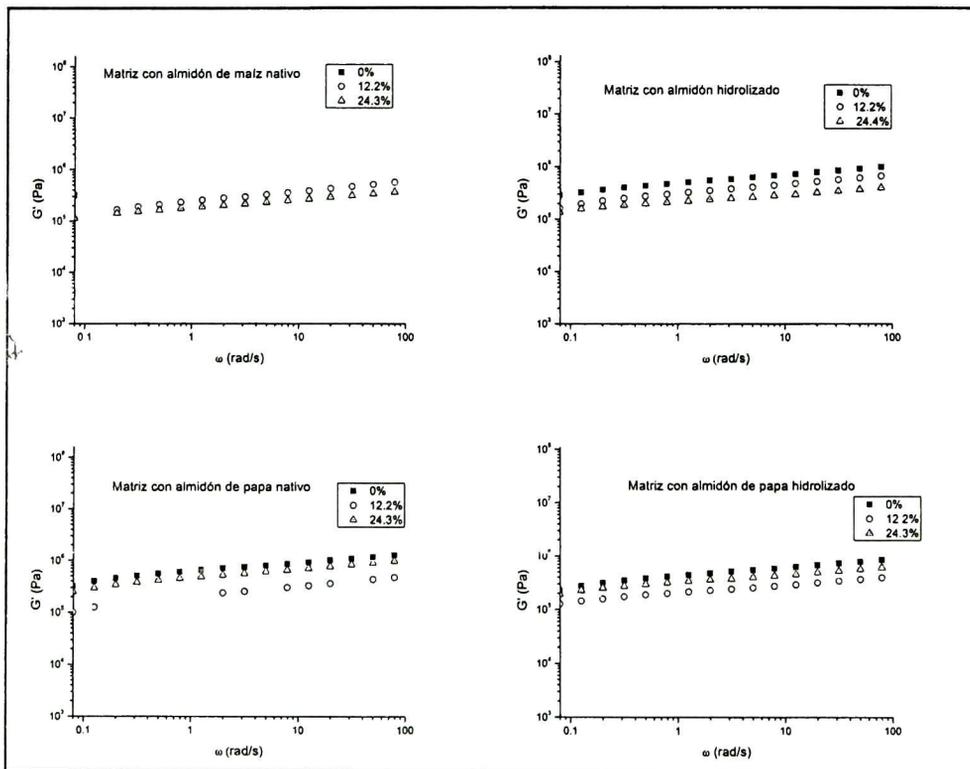


Figura 38. Efecto en el módulo de almacenamiento (G') de la adición de gel de celulosa en las matrices fabricadas con diferentes tipos de almidones.

Durante el proceso de extrusión de materiales base almidón, la viscosidad juega un papel importante, ya que una alta viscosidad puede resultar en promover la degradación molecular del material polimérico, lo cual ocasiona materiales con bajas propiedades mecánicas.

Walia et al (2000) reportaron que la relación de viscosidad del almidón termoplástico y el poli (hidroxi éster éter), puede ser controlado mediante el contenido de

humedad del almidón termoplástico y temperatura, de tal manera que tuvo un efecto substancial en la dispersión y tipo de morfología del producto. La deformación de la fase dispersa almidón fue posible bajo altas condiciones de humedad (con menor radio de viscosidad), conllevando a morfologías del tipo laminar y fibrilar. Cuando los mismos materiales fueron procesados a bajo contenido de humedad, se produjo una morfología dispersa (con mayor radio de viscosidad), de tal manera que cuando las viscosidades de los materiales fueron significativamente diferentes, el polímero con menor viscosidad emigró a la superficie.

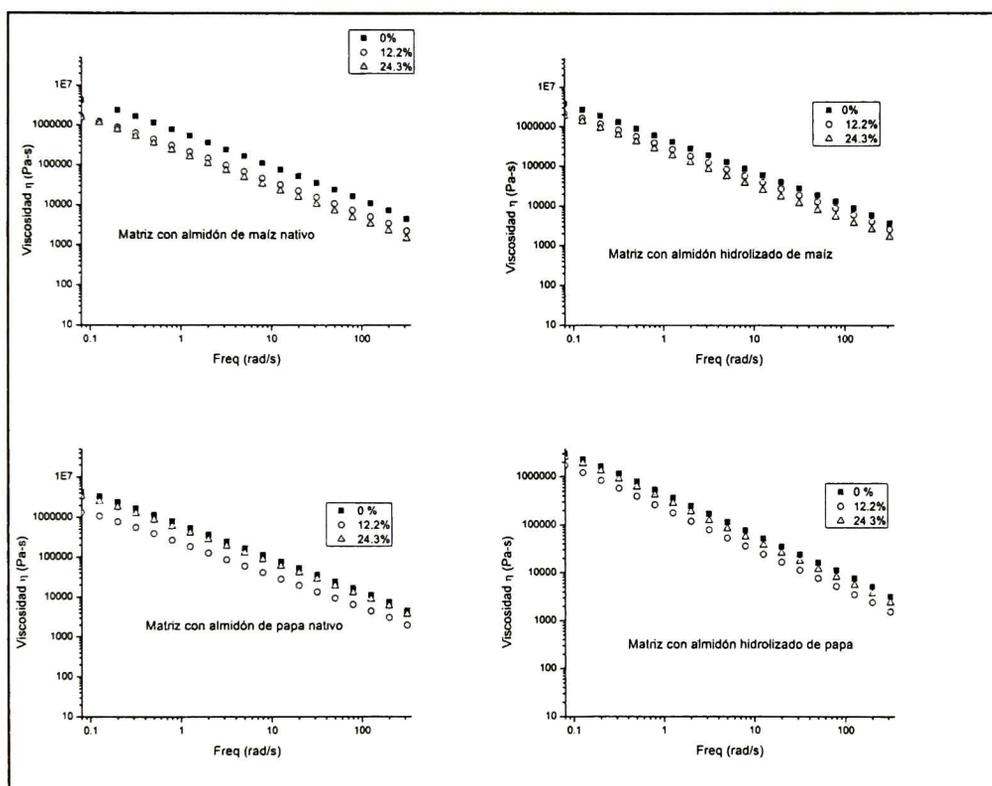


Figura 39. Efecto de la adición de gel de celulosa en la viscosidad aparente de las matrices fabricadas con diferentes tipos de almidón.

El contenido de glicerol, el contenido de humedad y la temperatura afectan la viscosidad de cizallamiento (Thunwall et al, 2008) y las propiedades del almidón termoplástico soplado. Tal que, cuando la viscosidad de cizallamiento es mayor que

un valor crítico, el almidón termoplástico se puede volver demasiado rígido para expandirse durante el soplado, por lo cual es deseable disminuir la viscosidad.

Sin embargo, si la viscosidad es demasiado baja, la superficie del material extrudido se vuelve pegajosa, tal que se vuelve difícil de separar del molde o entre sí (películas de doble pared). Una baja viscosidad acompañada de alta temperatura y alto contenido de plastificante también puede causar la formación de burbujas en el producto extrudido y la ruptura de la masa fundida estirada.

La dificultad de observar el efecto de la adición de gel de celulosa a la matriz de almidón-gelatina, se debe a que para que exista una gelatinización completa del almidón bajo condiciones de cizalla se necesita un exceso de agua (Liu, 2009). Por arriba del 63 % de acuerdo con Wang (1991), de tal manera que a una concentración de ≈ 25 %, no es posible observar el efecto de la adición, y por el contrario disminuye el G'

Usando un sistema en línea, algunos autores han estudiado el efecto de temperatura durante el proceso, y por lo tanto la viscosidad, reportando que la máxima viscosidad aparente ocurre entre 120-140 °C de temperatura de barril para diferentes velocidades de cizallamiento (Li et al, 2004). Por esta razón algunos autores, reportan mediciones reológicas de almidón con glicerol y agua como plastificantes a 120 °C (Tiwari et al, 2008; Zullo e Iannace, 2009)

Chan et al (2007) reportaron que en matrices de almidón-proteína (caseína), cuando la temperatura aumentó, la resistencia al flujo de la caseína se debilitó mucho más rápido que la de una muestra de almidón. Mientras que, la resistencia de la caseína al flujo extensional fue más dependiente de la temperatura, que del flujo de cizallamiento. Por otro lado, el almidón mostró una menor dependencia a la temperatura de flujo extensional.

Cuando se pretende soplar el material a la salida del extrusor, una alta viscosidad extensional incrementa la fuerza de enrollado lo que es favorable para promover la estabilidad de las burbujas. Una alta viscosidad extensional puede ser obtenida incrementando el peso molecular y el endurecimiento por deformación. El endurecimiento por deformación es favorable para la homogeneidad de las películas en espesor (Zullo e Iannace, 2009; Munsted et al, 2005).

5.3.5 ANALISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS

5.3.5.1 ADICIÓN DE CELULOSA RECICLADA Y FIBRA

La celulosa reciclada mostró cuatro escalones (Figura 40), la mayor pérdida de masa ocurrió entre los 133-330°C como resultado de un rompimiento en las cadenas poliméricas, mientras que entre los 330-507°C se rompieron los enlaces glucosídicos en las cadenas. La fibra presenta dos escalones importantes, el primero entre 168-320°C y un segundo entre 329-486°C.

Previamente Lerdkanchanaporn et al (1998) reportaron una degradación de celulosa entre 216-542 °C, y del Avicel (celulosa) entre 276.1-542.0 °C. Hietala et al (2013) mostraron dos escalones de degradación de pulpa de papel kraft y micro/nano fibras, el primero entre 15.-350 °C con 70 % de pérdida de masa en fibras y 40 % en micro/nano fibras. El segundo escalón se encontró entre 350-525 °C, y sobre los 550 °C los autores no observaron ningún evento. En la celulosa reciclada se observaron estos mismos escalones (Figura 40), la pérdida de masa por encima de los 500 °C fue atribuida a los agentes contaminantes encontrados reportados anteriormente (Figura 18B).

La matriz con almidón hidrolizado de maíz, presentó dos escalones importantes de pérdida de masa, el primero entre 155-267 °C, y el segundo presentó la máxima pérdida de masa entre 267-576 °C. La degradación del almidón termoplástico ha sido reportada previamente a 273 °C (Kaushik et al, 2010), y para nanofibras de celulosa

estos autores reportaron 283.2 °C. Mientras que, Mu et al (2012) mostraron que la gelatina tiene tres escalones de pérdida de masa el primero entre 23-125 °C, relacionado a la pérdida de agua en el material. El segundo escalón presentó la mayor pérdida de masa a los 250 °C; los autores asociaron este valor con el contenido de glicerol en la película. El tercer escalón estuvo entre 265-460 °C atribuido a la degradación de las cadenas de gelatina, y arriba de los 600 °C, reportaron la degradación térmica de estructuras estables.

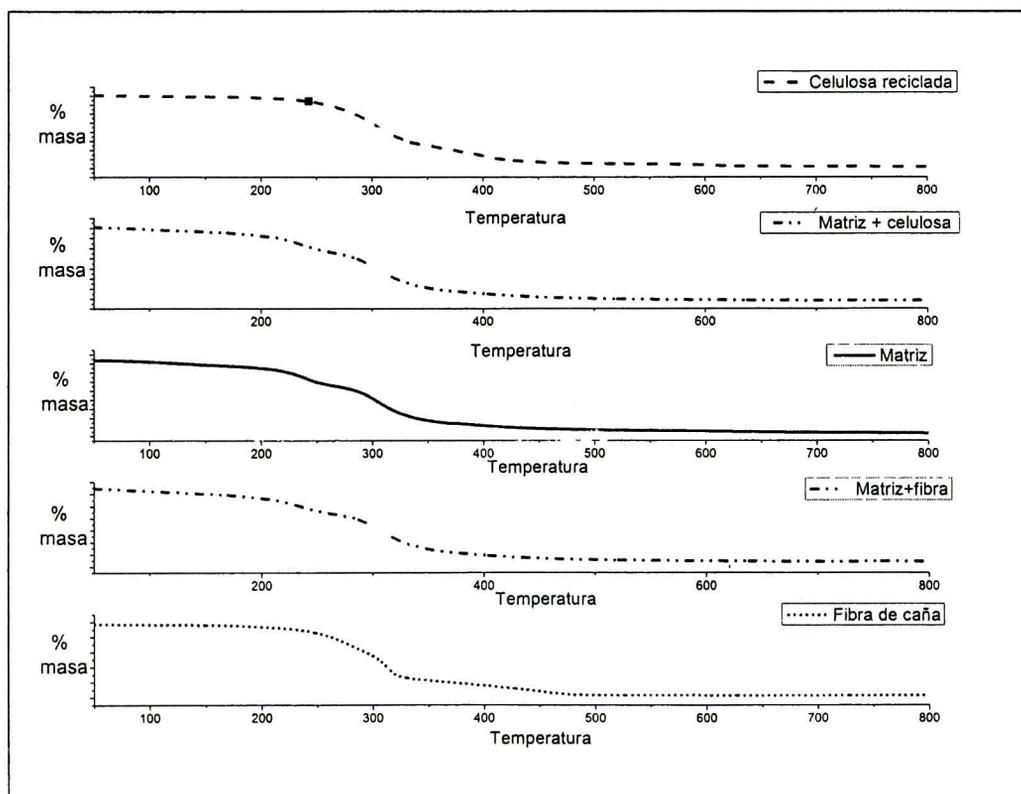


Figura 40. Efecto en la estabilidad térmica de la adición de celulosa reciclada y fibra de caña en la matriz fabricada con almidón de maíz hidrolizada.

En el termograma correspondiente a la matriz con celulosa reciclada como reforzamiento, el primer escalón se puede atribuir a la pérdida de agua libre contenida en la muestra, debido a que el porcentaje de pérdida de masa es pequeño con relación al presentado en la matriz sin reforzamiento a la misma temperatura. El segundo escalón corresponde a la degradación debida a la presencia de glicerol y

posiblemente al inicio de la degradación del almidón termoplástico. Mientras que, el tercer escalón corresponde a la degradación total del almidón, gelatina y celulosa.

La literatura reporta que la adición de micro/nanocelulosa, mejora las propiedades mecánicas, aunque, disminuye la estabilidad térmica y aumenta la sensibilidad de los materiales base almidón a la humedad (Kvien et al, 2007; Cao et al, 2009; Teixeira et al, 2009). Por lo que, la disminución de pérdida de masa en el primero escalón (asociado al agua libre) indica que existe una disminución de sensibilidad a la humedad ambiental de la matriz al adicional celulosa reciclada, este efecto se debe a la dispersión del reforzamiento en la matriz, y a la similaridad química, aunque también a una adhesión ocasionada por puentes de hidrógeno (Xie et al, 2009).

La adición de fibra en la matriz, disminuyó su estabilidad térmica, encontrándose tres escalones con pérdidas de masa significativas, el primero entre los 50-118 °C, atribuido al agua libre. El segundo entre los 117-247 °C y el tercero entre los 253-333 °C. Esta caída en la estabilidad térmica se puede deber a la hemicelulosa presente en la fibra. Gilfillan et al (2012) reportaron una disminución de la estabilidad térmica de películas de almidón termoplástico reforzadas con fibra de caña, con temperaturas pico de 274 °C y 315 °C, respectivamente. Estos autores mencionaron que la adición de fibra incrementó la temperatura del segundo pico, y que la humedad relativa del ambiente no afectó la estabilidad térmica del material.

5.3.5.2 ADICIÓN DE GEL DE CELULOSA

La matriz fabricada con almidón de papa hidrolizado, presentó tres escalones de pérdida de masa. Los dos escalones con mayor pérdida de masa ocurrieron entre los 182-318 °C (asociado al glicerol de la muestra) y el segundo entre los 320-508 °C (descomposición de la matriz), mientras que el primer escalón se atribuyó a la pérdida del agua libre. Estos resultados son similares a los reportados previamente en una matriz fabricada con almidón hidrolizado (Figura 40).

El gel de celulosa, presentó un máximo de pérdida de masa en dos etapas. La primera comenzó alrededor de los 193 °C y el segundo a los 262 °C. Kaushik et al (2010) reportaron valores descomposición de nanofibras de celulosa a 283 °C con un pico de temperatura de descomposición térmica a los 337 °C.

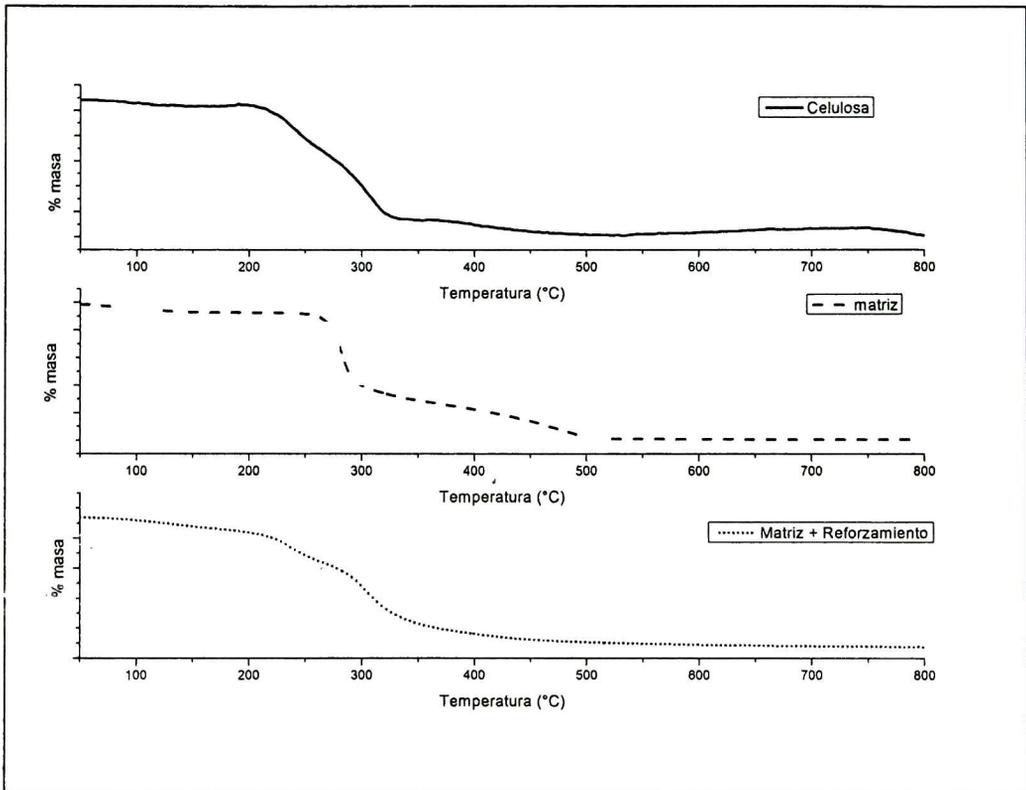


Figura 41. Efecto de la adición de gel de celulosa como reforzamiento en la matriz polimérica fabricada con almidón de papa hidrolizado.

Por su parte la matriz reforzada presentó tres escalones, el primero asociado a la presencia de agua en la matriz, el segundo escalón presentó un máximo alrededor de los 215 °C, este puede asociarse a la celulosa, dado que presenta un comportamiento similar a esa temperatura. El tercer escalón tuvo un máximo cercano a los 284 °C, este último escalón que terminó a los 350 °C, se asoció con el desdoblamiento de las cadenas de gelatina en la matriz, o al contenido de glicerol en la formulación.

García et al (2009) mencionaron que el glicerol puede reducir la estabilidad térmica de los materiales base almidón y modificar su degradación en un rango entre 120 y 300 °C. Hoque et al (2011) reportaron que un incremento en el contenido de glicerol puede prevenir la interacción proteína-proteína incrementando la sensibilidad térmica de películas de gelatina.

5.3.6 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

En las micrografías (Figura 42B) se observaron las fibras de celulosa, las cuales tuvieron un promedio de 15.5 micras de diámetro. Se puede observar también, la presencia de porosidades (Figura 42A), tal como fue reportado por Al Hassam y Norziah (2012) en películas de almidón/gelatina con glicerol como plastificante. La porosidad se puede asociar a la emigración del agua característica de los materiales hidrofílicos, lo cual puede ocasionar una disminución en la densidad de los materiales.

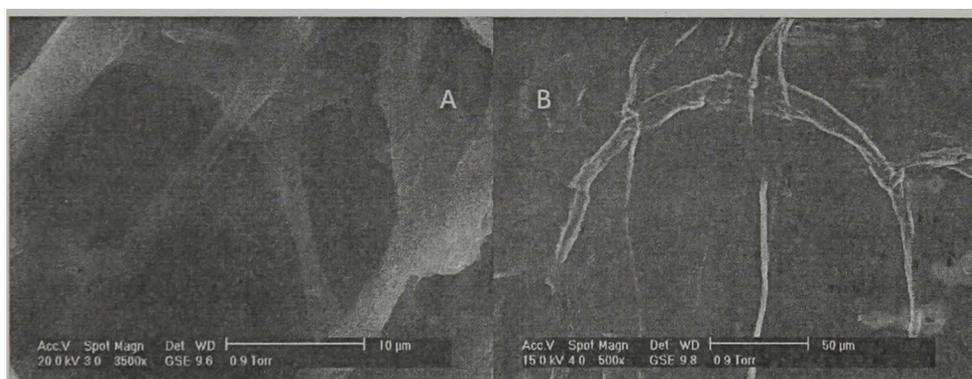


Figura 42. Micrografías. A. Parte del corte transversal a 3500 x de la matriz reforzada con gel de nanocelulosa. B. Gel de nanocelulosa.

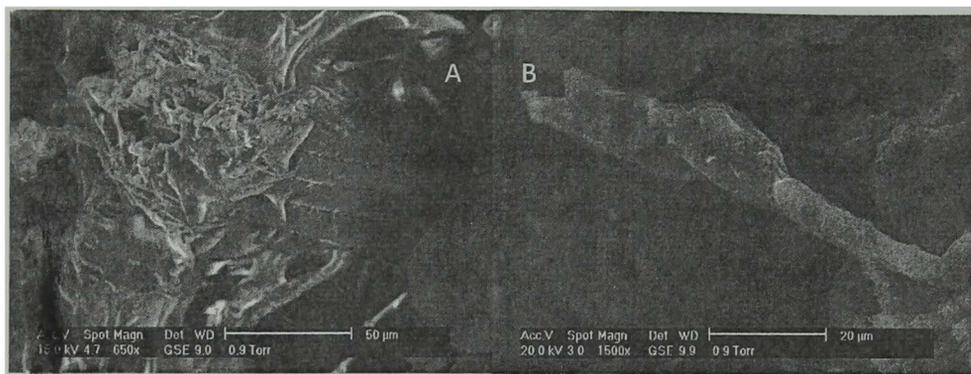


Figura 43. Micrografías. A. Acercamiento a 650 x de la matriz almidón/gelatina reforzada con fibra. B. Acercamiento a 1500 x de la matriz almidón/gelatina reforzada con celulosa reciclada.

La fibra de caña no tiene una buena interacción con la matriz almidón/gelatina como se observó en la Figura 43 B, dado que es posible distinguir grandes porosidades entre los componentes. Esto se debe principalmente al tamaño del diámetro de la fibra, así como también a la falta de interacción entre los grupos químicos hidroxilo de la matriz almidón/gelatina y la fibra de caña.

Por su parte la celulosa reciclada de papel, tiene una mejor interacción con la matriz (Figura 43 B), disminuyendo la porosidad observable a 1500 X. Esto puede deberse a la interacción entre la celulosa y la matriz almidón/gelatina, así como a la mayor disponibilidad de área superficial de la celulosa con respecto a la fibra de caña.

5.3.7 NANOINDENTACIÓN

Los resultados mecánicos reportados previamente mostraron la posible existencia de una interface entre la matriz de almidón/gelatina y la celulosa reciclada como reforzamiento. Por esa razón, se realizaron mediciones de nanoindentación para observar in situ el efecto de este reforzamiento en la matriz.

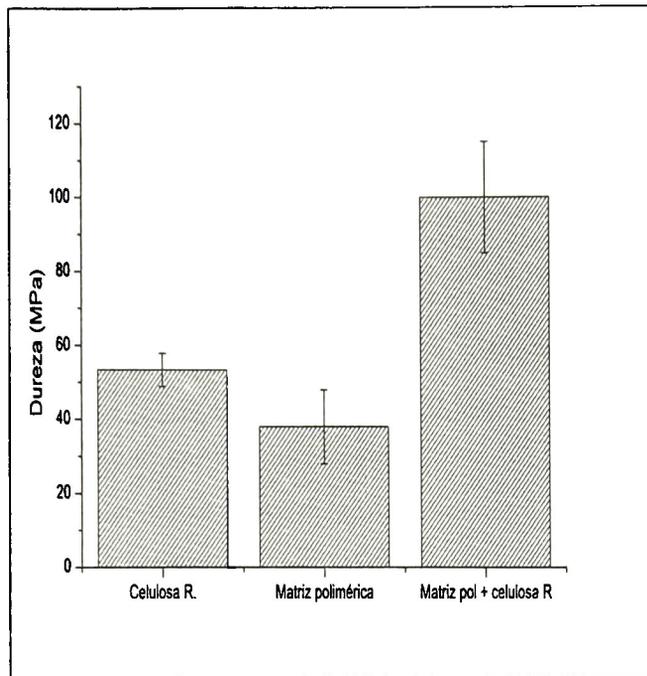


Figura 44. Efecto en la dureza de la adición de celulosa reciclada en la matriz.

El incremento de la dureza en la matriz almidón/gelatina debida a la adición de celulosa reciclada como reforzamiento fue observada (Figura 44). El valor de la dureza en la matriz fue de 38 MPa, mientras que, la matriz polimérica reforzada con celulosa reciclada presentó 100 MPa, es decir, se observó un incremento en su valor de 263 % con respecto a la matriz sin reforzamiento. Jee y Lee (2010) reportaron valores de dureza en el policloruro de vinilo (PVC) de 86.9 MPa y Curti et al (2005) reportaron un valor en el polietilen tereftalato (PET) de 118 MPa.

En polímeros naturales Chitchi et al (2013) reportaron durezas desde 640 MPa hasta 2400 M para almidón y gluten respectivamente. Para Lyocell se han encontrado 620 MPa (Lee et al, 2007) y para hidroxialcanoatos Yun et al (2008) encontró dureza de 7.7 MPa y para polihidroxibutiratos de 330 MPa, ambas matrices reforzadas con 1 % de nanotubos de carbono.

Valores de dureza de 141.7 MPa, en muestras de almidón termoplástico inyectado, han sido previamente reportadas por Morín-Alcázar et al (2007), valor que

incrementó hasta 177 MPa posterior a tres meses de almacenamiento de los inyectados. Estos autores mencionaron que la dureza está relacionada con la retrogradación del almidón. Debido a que en la matriz de estudio se fabricó con almidón de maíz hidrolizado, la retrogradación fue menor comparada con un almidón nativo, esto puede explicar el valor de la dureza de la matriz almidón/gelatina, la cual tiene un valor más pequeño que los reportados previamente en almidón termoplástico de maíz.

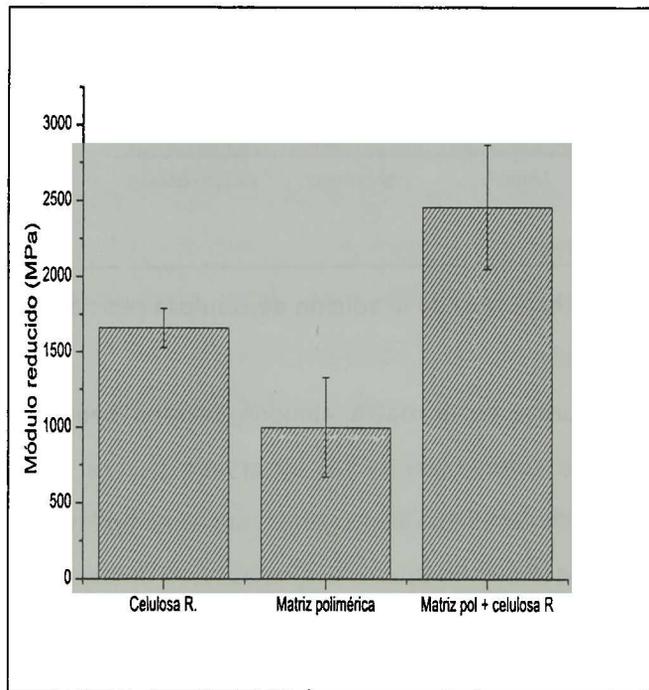


Figura 45. Efecto de la adición de celulosa reciclada en el módulo reducido de la matriz almidón/gelatina.

Ortiz-Zarama et al (2014) encontraron valores de 30.7 MPa en películas de gelatina, y de 14.0 Mpa en gelatinas reforzadas con nanotubos de carbono, esto puede deberse a que la gelatina es un polímero suave (Yun et al, 2008). Debido sus propiedades de adhesividad la gelatina es usada para propósitos médicos (Wang et al, 2012), esta propiedad puede incrementar la adhesión de la celulosa reciclada en la matriz, lo cual incrementó la dureza del material.

El módulo reducido mostró un incremento del 223 % después de la adición de celulosa reciclada en la matriz almidón/gelatina. Estos resultados sugieren una buena adhesión debida a la compatibilidad química entre la celulosa y la matriz, que permitió la unión de grupos hidroxilo de los tres componentes (almidón hidrolizado de maíz, celulosa, gelatina) durante la extrusión y compresión. De la misma manera, la extrusión pudo favorecer la dispersión de la celulosa en la matriz, incrementando la densidad del polímero y como consecuencia las propiedades mecánicas.

Bajardo et al (2004), observaron un incremento en las propiedades nanomecánicas de una matriz polimérica, al incrementar el contenido de fibra en la matriz. Zirkel et al (2011) por su parte, reportaron una disminución en los valores del módulo reducido en espumados, de etilen propilen compolímeros fluorados, a medida que se incrementó la temperatura de procesamiento. De tal forma, que los parámetros de procesamiento afectan directamente el módulo reducido de los materiales poliméricos.

5.3.8 MICROSCOPIA ACUSTICA DE FUERZA ATÓMICA (ATOMIC FORCE ACOUSTIC MICROSCOPY, AFAM)

La técnica de AFAM, fue utilizada para evaluar las propiedades mecánicas a nanoescala de la matriz almidón/gelatina reforzada con celulosa reciclada (5 %). Se estudió esta muestra en particular, debido a que los resultados presentados en los ensayos mecánicos (Apartado 4.3.3.2, Figura 29, Figura 45), sugerían la existencia de una interface entre la matriz y el refuerzo.

La figura Figura 46 muestra la topografía de la muestra obtenida de manera simultánea durante el experimento de AFAM, en las variaciones del módulo de indentación fueron de 2.1 GPa a 2.7 GPa (Figura 46 B). Estos valores concordaron con los obtenidos previamente mediante la indentación (Figura 45). De igual manera no se observaron de manera aislada fibras de celulosa durante el experimento, revelando una superficie y módulos de indentación con pequeñas variaciones.

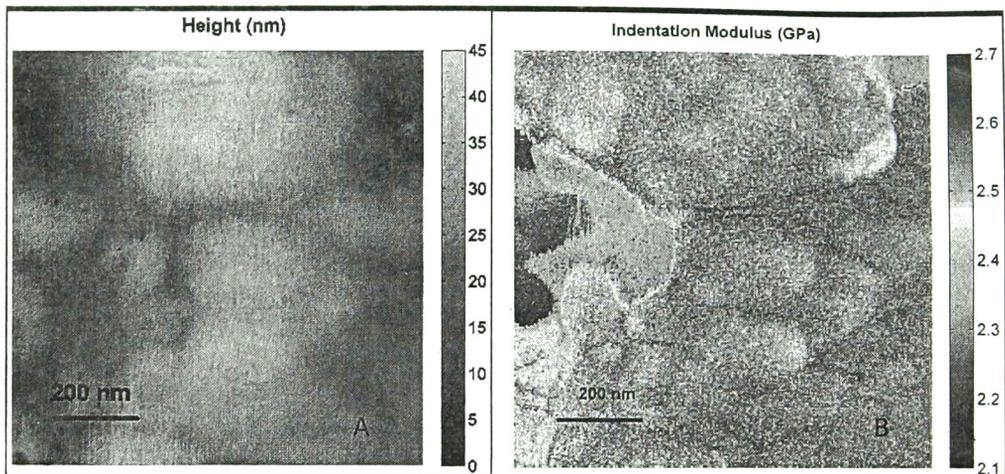


Figura 46. Resultados del experimento de Microscopía acústica de fuerza atómica (AFAM). A. Topografía. B, Módulo de indentación.

Los valores del módulo de indentación, indicaron que durante el procesamiento de la formulación, hubo una buena dispersión de celulosa en la matriz almidón/gelatina, lo que permitió una mejor transferencia de carga, resultando en un incremento en las propiedades de tracción y en un módulo de indentación más homogéneo.

La técnica de AFAM ha sido utilizado para reportar el módulo de Young de composites de silicio orgánico reforzados con silicio orientado (Marinello et al, 2011). En un estudio de nanocompuestos de silica-epoxica, Preghenella et al (2006), encontraron que los resultados de AFAM pudieron relacionarse con las propiedades termomecánicas a granel y las superficies de fractura se correlacionaron con la prueba mecánica.

5.4 CONCLUSIONES

La adición de gel de celulosa con 15.5 micras de diámetro en promedio, a las matrices de almidón/gelatina disminuyó su deformación elástica así como su deformación a la

ruptura en un 67 % y 16.81 % respectivamente a una concentración de gel de celulosa de 12.2 %. Por su parte el módulo de elasticidad como la energía a la fractura se incrementaron ligeramente.

Los cambios en los valores de la densidad de las matrices fabricadas con distintos tipos de almidón, se relacionaron directamente con la absorción de humedad del ambiente causada por la celulosa. Las matrices fabricadas con almidones hidrolizados, presentaron una mayor absorción de humedad al 22.3 % de adición de gel de celulosa.

Los análisis reológicos, mostraron que las matrices almidón/gelatina a 100 °C, se comportan como un gel, y que la adición de gel de celulosa disminuyó la viscosidad aparente, así como su módulo de almacenamiento G' en todas las formulaciones. De la misma manera, los análisis termogravimétricos revelaron que el gel de celulosa, disminuyó la estabilidad térmica de la matriz almidón de papa hidrolizado/gelatina.

Por otra parte, la fibra de caña no presentó un buen desempeño como reforzamiento de las matrices almidón/gelatina, dado que disminuyó la estabilidad térmica de las mismas, así como sus propiedades mecánicas, esto se debió a una falta de interacción entre las matrices almidón/gelatina y la fibra de caña, incrementando la absorción de humedad del ambiente por sus porosidades, como se comprobó en la microscopia electrónica de barrido. Sin embargo, en el estado fundido a 100 °C, se observó que la adición de 3 % de fibra de caña incrementó la viscosidad de la matriz con almidón de maíz hidrolizado a bajas frecuencias, así como su módulo de almacenamiento G' , lo cual se asoció con la presencia de lignina y hemilcelulosa en la fibra sin tratar. Esta misma muestra de almidón hidrolizado de maíz/gelatina reforzada con fibra incrementó su densidad y humedad a medida que se adicionó fibra de caña.

La celulosa reciclada, mejoró las propiedades de tracción de las matrices almidón/gelatina, incrementando el módulo de elasticidad en un 15 %, y

disminuyendo la deformación elástica en un 21.25 %, mientras que, la energía a la ruptura incrementó ligeramente. Los cambios en la densidad causados por la adición de celulosa reciclada, dependieron del tipo de almidón, aunque, no se asociaron con la absorción de humedad del ambiente, excepto en la matriz de almidón de maíz hidrolizado/gelatina. Sin embargo, los resultados termogravimétricos mostraron que la adición de celulosa reciclada disminuyó la sensibilidad a la humedad de la matriz almidón de maíz hidrolizado/gelatina.

La viscosidad aparente disminuyó en todas las matrices al adicionarse celulosa reciclada como reforzamiento, y de igual manera el módulo de almacenamiento G' , excepto para la matriz de almidón de maíz hidrolizado/gelatina con 3 % de reforzamiento a bajas frecuencias de oscilación. Esto indicó que hay algún tipo de interacción entre la matriz y la celulosa reciclada, que se pudo romper al incrementar la cizalla (oscilación), rompiendo el gel.

Los resultados de nanoindentación mostraron un incremento en el módulo reducido de la matriz de almidón hidrolizado de maíz/gelatina al adicionar celulosa reciclada como reforzamiento, así como un aumento en la dureza del material. Esto indicó que debido a la compatibilidad química entre el reforzamiento y la matriz permitió una mejor transferencia de carga, lo cual se comprobó mediante el mapeo de módulos de indentación utilizando microscopía acústica de fuerza atómica. Es decir, que la celulosa reciclada, presenta un mayor potencial para ser usado como reforzamiento en matrices almidón/gelatina debida a las interacciones de los grupos OH presentes en los componentes.

5.5 REFERENCIAS

Aguilar-Palazuelos, E., Martínez-Bustos, F., Jiménez-Arévalo, O. A., Galicia-García, T. y Delgado-Rangel, J. A. Potentiality of some natural fibres and native starch

for making biodegradable materials. pp. 279-294, Chapter 10. En: Terrance P. Klening Ed. Food Engineering Research Developments. Nova Science Publishers, Inc. New York (2007). ISBN: 1-60021-906-3

Alemdar A., Sain M., 2008. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology* 68, 2, 557–565.

Alvarado-Orozco, J.M.; Cardenas-Jaramillo, C.; Torres-Torres, D.; Herrera-Basurto, R.; Hurtado-Macias, A.; Muñoz-Saldana, J.; Trapaga-Martinez, G. *Materials Resesearch Society SymposiumProceedings*. 2010, 18, 1243.

Andreuccetti C., Carvalho R.A., Grosso C.R.F., 2009. Effect of hydrophobic plasticizers on functional properties of gelatin-based films. *Food Research International* 42, 1113–1121.

Andreuccetti C., Carvalho R.A., Grosso C.R.F. 2010. Gelatin-based films containing hydrophobic plasticizer and saponin from *Yucca schidigera* as the surfactant. *Food Research International* 43, 1710–1718.

Angles M.N., Dufresne A. 2000. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. Structural analysis. *Macromolecules* 33 (22), 8344–8353.

Averous L., Boquillon N., 2004. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers* 56 (2), 111–122.

Azizi Samir M.A.S., Alloin F., Paillet M., Dufresne A. 2004. Tangling effect in fibrillated cellulose reinforced nanocomposites. *Macromolecules*, 37(11):4313–6.

Baiardo M., Zini E., Scandola M. 2004. Flax fibre–polyester composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 35, 6, 703–710

-
- Benezet J.C., Stanojlovic-Davidovic A., Bergeret A., Ferry L., Crespy A. 2012. Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibres *Industrial Crops and Products* 37, 435–440
- Bennick A. 2002. Interaction of plant polyphenols with salivary proteins. *Critics Review of Oral Biological Medicine*, 13(2):184–96.
- Braga A.L.M., Menossi M., Cunha R.L. 2006. The effect of the glucono- δ -lactone/caseinate ratio on sodium caseinate gelation. *International Dairy Journal*, 16, 389–398
- Brümmer T., Meuser F., van Lengerich B., Niemann C., 2002. Effect of extrusion cooking on molecular parameters of corn starch. *Starch – Stärke* 54, 1–8.
- Cao N., Yang X., Fu Y. 2009. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. *Food Hydrocolloids* 23, 729–735.
- Chan P S.K., Chen J., Ettelaie R., Law Z., Alevisopoulos S., Day E., Sam Smith S. 2007 Study of the shear and extensional rheology of casein, waxy maize starch and their mixtures *Food Hydrocolloids* 21, 716–725
- Chazeau, L., Cavaille, J. Y., Perez, J. 2000. Plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers II. Plastic behavior. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 38(3), 383–392.
- Chen Y., Liao M-L., Dunstan D.E. 2002. The rheology of K⁺-k-carrageenan as a weak gel. *Carbohydrate Polymers*, 50, 109-116.
- Chiou B.S., Yee E., Glenn G.M, Orts W. J. 2005. Rheology of starch–clay nanocomposites *Carbohydrate Polymers* 59, 467–475

-
- Curvelo, A. A. S., Carvalho, A. J. F., Agnelli, J. A. M. 2001. Thermoplastic starchcellulosicfibers composites: Preliminary results. *Carbohydrate Polymers*, 45, 183–188.
- Curti P. S., de Moura M. R., Veiga W., Radovanovic E., Rubira A. F., Muniz E. C., 2005. Characterization of PNIPAAm photografted on PET and PS surfaces. *Applied Surface Science* 245 223–233
- Chen Y., Liu C., Chang P.R., Cao, X., Anderson D.P., 2009. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers* 76 (4), 607–615.
- Chen W, Yu H, Liu Y, Chen P, Zhang M, Hai Y. 2011. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*83(4):1804–11.
- Chichti E., George M, Delenne J-Y, Radjai F., Lullien-Pellerin V. 2013. Nano-mechanical properties of starch and gluten biopolymers from atomic force microscopy. *European Polymer Journal* 49, 3788–3795
- Choi, Y., Simonsen, J. 2006. Cellulose nanocrystal-filled carboxymethyl cellulose nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(3), 633–639.
- Dealy J.M., Larson R.G. 2006. *Structure and Rheology of Molten Polymers: from Structure to Flow Behavior and Back Again*. Hanser Verlag, p. 516.
- Dickerson R.E. Geis, I. *The Structure and Action of Proteins*, Harper and Row, New-York, pp. 220, 1969.

-
- Emin M.A., Schuchmann H.P. 2013. Analysis of the dispersive mixing efficiency in a twin-screw extrusion processing of starch based matrix *Journal of Food Engineering* 115, 132–143
- Enríquez-Flores C.I., Gervacio-Arciniega J.J. Cruz-Valeriano E., de Urquijo-Ventura P. Gutiérrez-Salazar B.J., Espinoza-Beltrán F. J. Fast frequency sweeping in resonance-tracking SPM for high-resolution AFAM and PFM imaging. *Nanotechnology* 2012, 23, 495705.
- Flores-Ruiz, F.J.; Reyes-Reyes, J.L.; Chiñas-Castillo, F.; Espinoza-Beltran, F.J. 2014. Resonance Tracking Atomic Force Acoustic Microscopy Quantitative Modulus Mapping of Carbon Nanotubes-Reinforced Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Polymer, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 40628.
- Funke U., Bergthaller W., Lindhauer M. G. 1998. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 293–296.
- Galicia-Garcia, T., Martinez-Bustos, F., Jimenez-Arevalo, O., Martinez, A.B., Ibarra-Gomez, R., Gaytan-Martinez, M., Mendoza-Duarte, M. 2011. Thermal and microstructural characterization of biodegradable films prepared by extrusion–calendering process. *Carbohydrate Polymers*, 83, 354–361.
- García N.L., Fama L., Dufresne A., Aranguren M., Goyanes S. 2009. A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. *Food Research International*, 42, 976–982
- Gáspar M., Benkó Z., Dogossy G., Réczey K., Czigány, T. 2005. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 563–569.

-
- Gilfillan W. N., Nguyen D. M.T., Sopade P.A., Doherty W. O.S. 2012. Preparation and characterisation of composites from starch and sugar cane fibre
Industrial Crops and Products 40, 45– 54.
- Hanani Z.A.N., Beatty E., Roos Y.H., Morris M.A., Kerry J.P 2012. Manufacture and characterization of gelatin films derived from beef, pork and fish sources using twin screw extrusion. Journal of Food Engineering, 113, 606-614.
- Hassan A., Norziah M.H. 2012. Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers .Food Hydrocolloids 26, 108-117
- Herrick FW, Casebier RL, Hamilton JK, Sandberg KR. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 1983;37:797–813.
- Hietala M., Mathew A.P., Oksman K. 2013. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. European Polymer Journal, 49, 950-956.
- Hoque M.S., Benjakul S., Prodpran T., 2011. Effects of partial hydrolysis and plasticizer content on the properties of film from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin gelatin. Food Hydrocolloids, 25, 82-90.
- Hubbe M.A., Rojas O.J., Lucia L.A., Sain M. Cellulosic nanocomposites: a review. BioResources 2008;3(3):929–80.
- Jee, A-Y., Lee, M. 2010. Comparative analysis on the nanoindentation of polymers using atomic force microscopy. Polymer Testing, 29, 95-99.

-
- Kaewtatip K., Thongmee J. 2013. The effects of cross-linked starch on the properties of thermoplastic starch *Materials and Design* 45, 586–589
- Kaushik A., Singh M., Verma G., 2010. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. *Carbohydrate Polymers* 82, 337-345
- Knudsen J. C., Karlsson A.O., Ipsen R., Skibsted L.H. 2006. Rheology of stirred acidified skim milk gels with different particle interactions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*. 274, 56-61.
- Krishna M., Nindo C.I., Min Sea C. 2012. Development of fish gelatin edible films using extrusion and compression molding *Journal of Food Engineering* 1080, 337–34.
- Krochta, J.M., 2002. Proteins as raw materials for films and coatings: Definitions, current status, and opportunities. In: Gennadios, A. (Ed.), *Protein-Based Films and Coatings*. CRC Press, New York, pp. 1–31
- Kaur L., Jaspreet Singh J., Singh H., McCarthy O.J. 2008. Starch–cassia gum interactions: A microstructure – Rheology study *Food Chemistry* 111, 1–10
- Kunanopparat T., Menut P., Morel M-H, Guilbert S. 2008. Reinforcement of plasticized wheat gluten with natural fibers: From mechanical improvement to deplasticizing effect *Composites: Part A* 39, 777–785
- Kvien, I., Sugiyama, J., Votrubec, M., Oksman, K. 2007. Characterization of starch based nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 42, 8163–8171.

-
- Lai, L., Kokini, J., 1991. Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (a review). *Biotechnology Progress* 7 (3), 251–266.
- Lee S-H., Wang S., Pharr G. M., Xu H. 2007. Evaluation of interphase properties in a cellulose fiber-reinforced polypropylene composite by nanoindentation and finite element analysis *Composites: Part A* 38, 1517–1524
- Lerdkanchanaporn S., Dollimore D., Alexander K. S. 1998. A simultaneous TG-DTA study of the degradation in nitrogen of cellulose to carbon, alone and in the presence of other pharmaceutical excipients. *Thermochimica Acta* 324, 25±32
- Liu, W.-C., Halley, P.J., Gilbert, R.G., 2010. Mechanism of degradation of starch, a highly branched polymer, during extrusion. *Macromolecules* 43 (6), 2855– 2864
- Liu X, Yu L, Liu H, Chen L, Li L. In situ thermal decomposition of starch with constant moisture in a sealed system. *Polymer Degradation Stability* 2008;93:260–2.
- Ljungberg N., Bonini C., Bortolussi F., Boisson C., Heux, L., Cavaille, J. Y. 2005. New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: Effect of surface and dispersion characteristics. *Biomacromolecules*, 6(5), 2732–2739.
- Luo S., Netravali A.N. 1999. Interfacial and mechanical properties of environment-friendly green composites made from pineapple fibers and poly(hydroxybutyrate-co-valerate) resin. *Journal of Materials Science* 34 (15), 3709–3719.

-
- Lu Y., Weng L., Cao, X. 2006. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites—Reinforced plasticized starch biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 63(2), 198–204.
- Lu, Y., Weng, L., Zhang, L. 2004. Morphology and properties of soy protein isolate thermoplastics reinforced with chitin whiskers. *Biomacromolecules*, 5(3), 1046–1051.
- Marinello F., Schiavuta P., Vezzùb S., Patelli A. Carmignato S., Savio E. 2011. Atomic force acoustic microscopy for quantitative nanomechanical Characterization. *Wear* 271 534–538
- Mathew A. P., Dufresne A. 2002. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecules*, 3(3), 609–617.
- Ma, X., Yu, J., Kennedy J. F. 2005. Studies on the properties of natural fibersreinforced thermoplastics starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 62, 19–24.
- Mathew, A.P., Thielemans, W., Dufresne, A., 2008. Mechanical properties of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Journal of Applied Polymer Science* 109 (6), 4065–4074.
- Michon C. Cuvelier G., Relkin P., Launay B. 1997. Influence of thermal history on the stability of gelatin gels. *International Journal of Biological Macromolecules* 20 ,259–264
- Morin-Alcazar S., Muñoz-Saldaña J., Aguilar-Palazuelos E., Jiménez-Arevalo O., Ramírez-Bon R., Martínez-Bustos F.2007. Nanoindentation and structural characterization of molded starch. *Physics state solid* 4-11, 4242–4247

-
- Munstedt H, Steffl T, Malmberg A. Correlation between rheological behaviour in uniaxial elongation and film blowing properties of various polyethylenes. *Rheology Acta* 2005;45:14–22.
- Mu C., Guo J., Li X., Lin W., Li D., 2012. Preparation and properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatin edible films. *Food Hydrocolloids* 27, 22-29
- Müller C. M. O. Laurindo J. B., Yamashita F. 2009 Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocolloids* 23, 1328–1333
- Oksman K, Mathew AP, Sain M. 2009. Novel bionanocomposites: processing, properties and potential applications. *Plast, Rubber Composites* 38(9/10):396–404.
- Oliver W.C., Pharr G. M. 2004. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 19 (1) 3-20
- Ortiz-Zarama M.A., Jiménez-Aparicio A., Perea-Flores M.J., Solorza-Feria J. 2014. Barrier, mechanical and morpho-structural properties of gelatin films with carbon nanotubes addition *Journal of Food Engineering* 120 (2014) 223–232
- Pranoto, Y., Lee, C. M., Park, H. J. 2007. Characterizations of fish gelatin films added with gellan and K-carrageenan. *LWT- Food Science and Technology*, 40(5), 766-774.

-
- Preghenella M., Pegoretti A., Migliaresi C. 2006. Atomic force acoustic microscopy analysis of epoxy–silica nanocomposites. *Polymer Testing* 25, 443–451
- Pushpadass H. A., Marx D., Wehling R., Hanna M. 2009. Extrusion and Characterization of Starch Films. *Cereal Chemistry*. 86 (1) 44-51.
- Rodríguez-Castellanos W., Martínez-Bustos F., Jiménez-Arévalo O., González-Núñez R., Galicia-García T. 2013. Functional properties of extruded and tubular films of sorghum starch-based glycerol and *Yucca Schidigera* extract. *Industrial Crops and Products* 44, 405– 412
- Rodríguez-Hernández A., Durand S., Garnier C., Tecante A., Doublier J.L. 2006. Rheology-structure properties of waxy maize starch–gellan mixtures *Food hydrocolloids* 20 (8), 1223-1230
- Samir M.A.S.A., Alloin F., Dufresne A. 2005. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, 6(2), 612-626.
- Savadekar N. R., Mhaske S. T. 2012. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. *Carbohydrate Polymers* 89,146– 151
- Shirai M. A., Grossmann M.V.E., Mali S., Yamashita F., Garcia P.S., Müller C.M.O. 2013. Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. *Carbohydrate Polymers* 92,19– 22
- Siró I., Plackett D. 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17(3), 459-494.

Stainsby, G. In: The Science and Technology of gelatin, Ward, A.G. and Courts, A. (eds.), Academic Press, London, pp. 179, 1977

Svagan A.J., Azizi Sami M.A.S., Berglund L. 2007. Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness. *Biomacromolecules*, 8(8):2556–63.

Teixeira E., Pasquini d.M., Curvelo D., Corradini A.A.S., Belgacem E., Dufresne, M.N.A., 2009. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers* 78 (3), 422–431.

Tonoli, G.H.D., Teixeira, E.M., Corrêa, A.C., Marconcini, J. M., Caixeta, L.A., Pereira-da-Silva, M.A, Mattoso, L.H.C. (2012). Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and Properties. *Carbohydrate Polymers*, 89; 80-88.

Thunwall M., Kuthanova V., Boldizar A., Rigdahl M. 2008. Film blowing of thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers* 71, 583–590.

Turbak A.F., Snyder F.W., Sandberg K.R. 1983. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *Journal of Applied Polymer Science Symposium*.37:815–23.

VallejosM.E., Curvelo A.A.S., Teixeira E.M., Mendes F.M., Carvalho A.J.F., Felissia F.E., Area M.C. 2011. Composite materials of thermoplastic starch and fibers from the ethanol-water fractionation of bagasse. *Industrial Crops and Products* 33 (3), 739–746.

van den Einde, R.M., Akkermans, C., van der Goot, A.J., Boom, R.M., 2004. Molecular breakdown of corn starch by thermal and mechanical effects. *Carbohydrate Polymers* 56 (4), 415–422.

van Lengerich B. 1990. Influence of extrusion processing on in-line rheological behavior, structure, and function of wheat starch. In: Faridi, H., Faubion, J.M. (Eds.), *Dough Rheology and Baked Product Structure*. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 421–472.

Veis A. *The Macromolecular Chemistry of Gelatin*, Academic Press, New York, pp 433, 1964.

Walia P.S., Lawton J.W., Shogren R.L., Felker F.C. 2000. Effect of moisture level on the morphology and melt flow behavior of thermoplastic starch/poly(hydroxy ester ether) blends. *Polymer*, 41:8083–93.

Wang S.S., Chiang W.C., Zhao B.L., Zheng X.Z., Kim I.H. 1991. Experimental analysis and computer simulation of starch–water interaction during phase transition. *Journal of Food Science*. 56:121–4.

Xie F.W., Yu L., Su B, Liu P., Wang J., Liu H.S, et al. 2009. Rheological properties of starches with different amylose/amylopectin ratios. *Journal of Cereal Science* 49: 371–7.

Yun S., Gadd G., Latella B., Lo V., Russell R., Holden P., 2008. Mechanical properties of biodegradable polyhydroxyalkanoates/single wall carbon nanotube nanocomposite films. *Polymer Bulletin* 61 (2), 267–275

Zandi M, Mirzadeh H., Mayer C. 2007. Early stages of gelation in gelatin solution detected by dynamic oscillating rheology and nuclear magnetic spectroscopy *European Polymer Journal* 43, 1480–1486

Zirkel L., Maier V., Durst K., Münstedt H. 2011. Compression moduli of foamed films of fluorinated ethylene propylene copolymers determined by nanoindentation *Polymer Testing* 30, 286–293

Zullo R., Iannace S. 2009. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. *Carbohydrate Polymers* 77. Pág 376–383.

CAPITULO 6

PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ ALMIDÓN/GELATINA POR EXTRUSIÓN MOLDEO POR SOPLADO

6.1 INTRODUCCIÓN

La extrusión moldeo por soplado comienza con un polímero fundido formando un parison, el cual es cerrado en molde por el cual se inyecta aire de soplado para dar la forma del molde. Después del enfriamiento del plástico, el molde es abierto, y el contenedor es expulsado.

Algunos polímeros comunes para ser procesados por este método son polietileno de alta densidad, polipropileno y policloruro de vinilo, los cuales en ocasiones son coextrudidos con etilen vinil alcohol o nylon para proporcionar mayores propiedades de barrera (Lee, 2006).

El tipo de contenedores obtenidos por extrusión moldeo por soplado, deben tener características mecánicas adecuadas que les permitan soportar impactos normales de manipulación, transporte, y caídas accidentales (Jamshidian et al, 2010). Estas características están determinadas no solamente por la naturaleza del material, sino también por sus condiciones de procesamiento.

El análisis mecánico dinámico (DMA) en polímeros, permite conocer mayor información respecto a la estructura de los mismos, así como del movimiento de sus cadenas. Es posible obtener la temperatura de transición vítrea por medio del DMA, así como las interacciones entre los componentes de la matriz, y el efecto de los diferentes aditivos en la misma (Jiang et al, 2006; Blahovec et al, 2014). De la misma manera el DMA es un método de caracterización que permite estudiar la gelatinización de los almidones bajo cizalla a humedades bajas (Xie et al, 2008).

De acuerdo con Nair et al (2001) el módulo dinámico de compósitos depende del tipo de matriz, el largo de la fibra, la carga de la fibra, la dispersión de las mismas y la adhesión con la matriz, de la misma manera los autores explican que el amortiguamiento en las regiones de transición dependen de la relajación de la matriz con fibra y la interface entre la fibra y la matriz, así como también del largo de la fibra y la carga, estos autores estudiaron el efecto de adicionar fibras de sisal al poliestireno.

Para determinar si un polímero es biodegradable, es posible realizar ensayos de biodegradación en condiciones de compostaje controladas (Kim et al, 2005; Kale et al, 2007A, 2007B; Ahn et al, 2011), el tipo de composta, la atmósfera, temperatura, humedad y pH son parámetros que pueden influir en la degradación del material. Las propiedades del polímero como su densidad, estructura química, cristalinidad, son factores que influyen en el tiempo de biodegradación del mismo (Gómez et al, 2014).

6.2 MATERIALES Y MÉTODOS

6.2.1 EXTRUSION MOLDEO POR SOPLADO

Se fabricaron pellets de almidón hidrolizado de maíz/gelatina, de almidón hidrolizado de papa/gelatina, ambas formulaciones con reforzamiento de 5% de celulosa (Whatman) y sin reforzamiento, esto se realizó utilizando un extrusor monohusillo marca Cinvestav, con un dado de diámetro de 10 mm aproximadamente, utilizando un perfil de temperaturas de 35-40-50°C y 30 rpm.

La extrusión moldeado por soplado, se realizó en el Laboratorio de Procesamiento de Polímeros del Anexo de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México, en Ciudad Universitaria, México D.F.

Se utilizó un extrusor Vulcano (México), con relación L/D 20:1 y un dado vertical de 3 cm de diámetro. Con tornillo de compresión con un ángulo en la rosca de 17° El molde utilizado fue de tipo botella con volumen de 500 mL, el cierre y apertura del molde, así como su desplazamiento horizontal, se realizó de forma automática a través de un panel de control.

6.2.2 ENSAYOS DE TRACCIÓN

De las paredes de los envases soplados, así como del parison se cortaron probetas del tamaño adecuado para ser estudiadas siguiendo la ASTM D638 (2001) utilizando un texturómetro universal Texture Analyzer TA-XT2® (Texture Technologies Corp., Scarsdale, NY/Stable MicroSystems, Haslemere, Surrey, UK), con una velocidad de deformación de 1 mm/s.

6.2.2 CARACTERIZACIÓN DINAMICO MECÁNICA DE LA MATRIZ

Se utilizó un equipo TA Instruments RSA3 (New Castle, UK) con control de temperatura. Se utilizó el método de flexión de tres puntos, que se utiliza comúnmente para compósitos, con muestras rectangulares de matriz de almidón hidrolizado de maíz/gelatina, con 40 x 25mm y 1.35 mm de espesor. Se evaluaron las muestras de 35-120°C.

El módulo de almacenamiento (E') representa la rigidez del material viscoelástico, es decir, a la energía almacenada en el material. Se asocia con las propiedades elásticas del material. La pérdida del módulo del material está asociada con la respuesta viscosa o el efecto amortiguador del material. Es el componente del módulo complejo y está asociado con la energía de disipación del material, la cual no se recupera y es una pérdida del sistema. (Singh and Morthy, 2007).

La $\tan \delta$ es una relación de la pérdida del módulo con respecto al módulo de almacenamiento. Esto otorga un pico en una región, en la cual la velocidad de disminución del módulo de almacenamiento es mayor que la de la pérdida del módulo. De tal manera que un pico indica una transición del material de una región a otra.

6.2.3 HUMEDAD

Se determinó la humedad utilizando una termobalanza MX-50, la cual se programó a temperatura de 100°C, y por medio del software RSFig versión 2.41 se registró la pérdida de humedad del material con respecto al tiempo.

6.2.4 ENSAYOS DE BIODEGRADACIÓN

Para determinar la biodegradación de los polímeros, tanto la ASTM como el ISO, han utilizado diferentes estándares como la digestión anaeróbica, tratamiento con aguas residuales y el compostaje.

La biodegradación de un plástico bajo condiciones de compostaje de acuerdo al ASTM D5338 se determina correlacionando la mineralización del carbón orgánico con la biodegradabilidad del plástico, de tal manera que con al menos 60% de mineralización del material, este se considera biodegradable. La ISO 14855-1 en cambio sugiere que la mineralización del material debe ser del 90% para demostrar su biodegradabilidad. La medición de CO₂ se suele medir con cromatografía de gases o bien valoración ácido-base (ASTM D5338-98, ISO/DIS 14855-1).

Placas de la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina y de la matriz con celulosa se procesaron en una prensa hidráulica (Carver Mini C press, Wabash, In. USA), a 100°C, por 10 min con 2 Ton de presión, posterior a lo cual se colocaron en una composta común, dentro de dos contenedores de plástico (Facultad de Foresterie, géographie et géomatique de la Université Laval, Qc, Ca). Las placas se colocaron a 15 cm de la superficie de la composta, los contenedores se introdujeron en una cámara de crecimiento con control de humedad y temperatura, las cuales se ajustaron a 50% HR y 35°C. La cámara cuenta con un dispositivo de medición de CO₂ producido, las muestras se realizaron por cuatuplicado y se promediaron para analizar el comportamiento y velocidad de degradación.

6.2.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Se utilizó un calorímetro Perkin-Elmer (Massachusetts, USA) con muestras de entre 5mg y 6 mg, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min, de 50-200°C. Se utilizaron crisoles aluminio.

6.2.6 ANALISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS

Las mediciones se hicieron con oxígeno y nitrógeno como gas, en un equipo TA, TGA Q5000 (New Castle, UK) , con temperatura de barrido de 50-800°C, y una velocidad de calentamiento de 10°C/min, utilizando crisoles de platino.

6.2.7 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Se colocaron muestras de las placas fabricadas por compresión moldeo en una placa de aluminio y se les aplicó un baño de oro, para posteriormente ser observadas en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM 5400 LV).

6.3 RESULTADOS

6.3.1 ENSAYOS DE TRACCIÓN

Se midió el espesor de los parison y de los materiales soplados respectivamente, los datos se analizaron en el programa Origin Pro. 8.5, y por medio de la prueba de comparación de medias LSD de Fisher con 0.05, se comprobó que hubo diferencias significativas entre los parison y el material soplado con la misma formulación. La matriz fabricada con almidón de maíz hidrolizado, disminuyó su espesor un 63% después del soplado, mientras que la matriz con almidón de papa hidrolizado

disminuyó su espesor 42.5% después del soplado. Sin embargo, el espesor entre materiales soplados no presentó diferencias significativas.

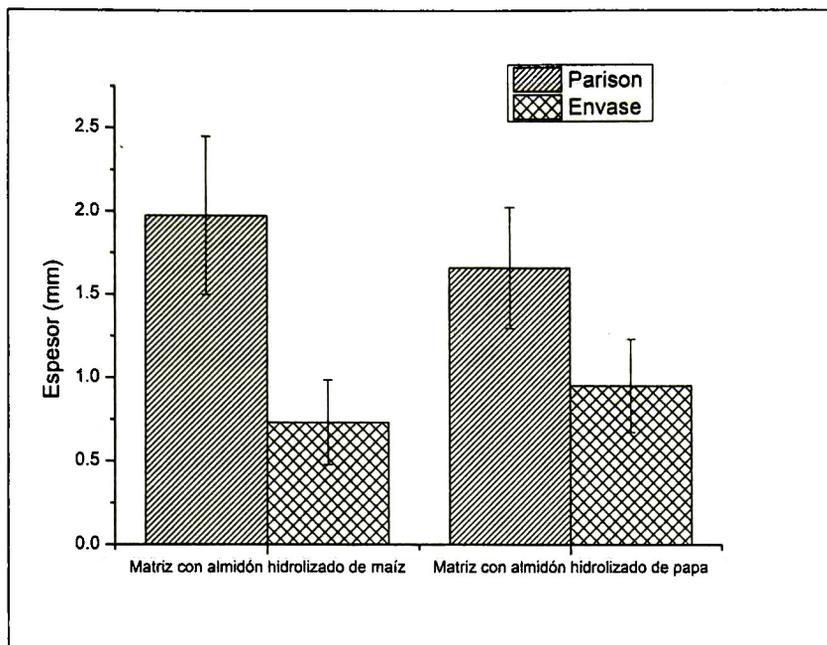


Figura 47. Espesor de los parison y del material soplado.

La reducción del espesor posterior al soplado tiene dependencia con la capacidad de expansión del parison formado.

La resistencia máxima a la tracción disminuyó después del soplado de los parison (Figura 48A). La prueba de comparación de medias Fisher LSD, con 0.05 mostró una diferencia significativa entre el parison y envase soplado de la muestra correspondiente matriz fabricada con almidón de maíz hidrolizado, con una reducción del 34.5%. Mientras que la resistencia máxima a la tracción de la matriz fabricada con almidón de papa hidrolizado, disminuyó su resistencia máxima a la tracción un 26% después del soplado.

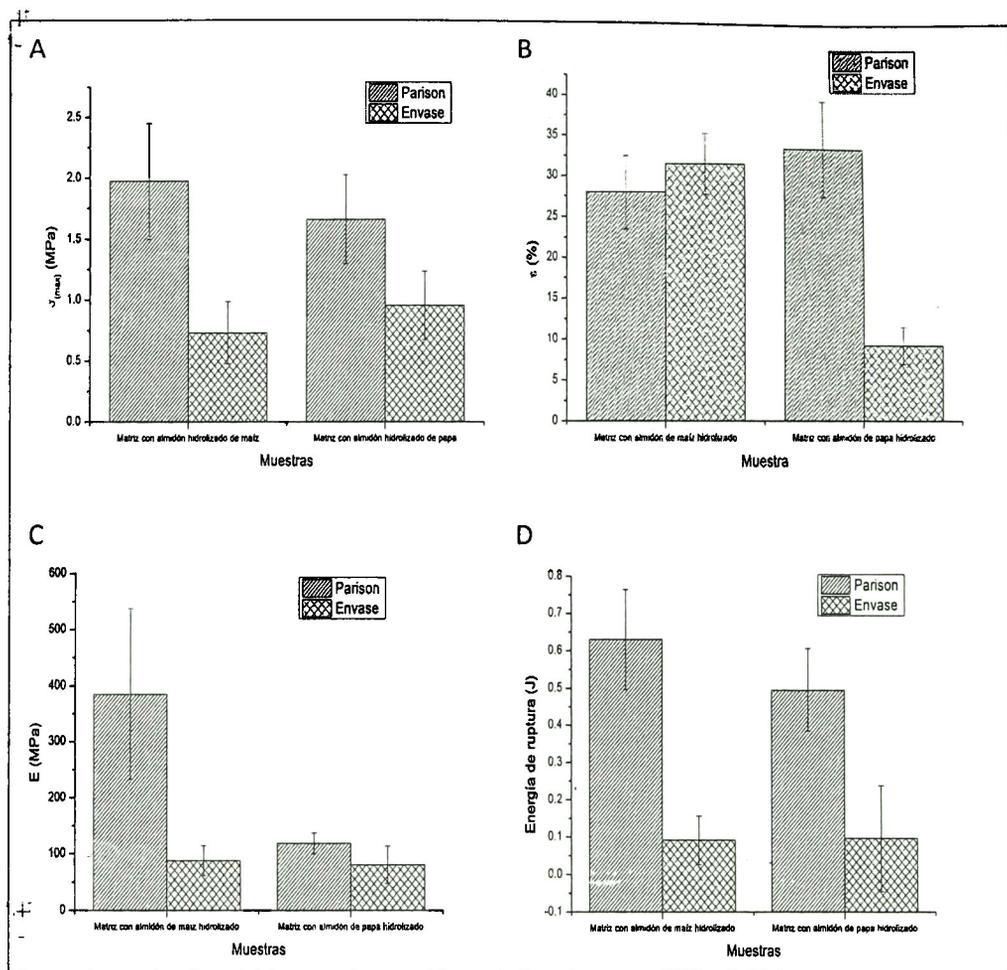


Figura 48. Ensayos de tracción del material soplado y el parison. A. Resistencia máxima a la tracción. B. Deformación a la ruptura. C. Módulo de elasticidad. D. Energía a la fractura.

La deformación a la ruptura de la matriz fabricada con almidón de papa hidrolizado disminuyó 75% después del soplado (Figura 48B), esto pudo deberse a una retrogradación del material debido a la temperatura del aire de soplado. Por otra parte, la matriz fabricada con almidón de maíz hidrolizado presentó una mayor deformación a la ruptura, sin diferencia significativa después del soplado. Al

El módulo de elasticidad (Figura 48C) de la matriz fabricada con almidón hidrolizado de maíz, tuvo una disminución del 77% causada por la reorientación de las cadenas poliméricas como resultado del proceso de soplado. Al contrario, la matriz con

almidón de papa hidrolizado, exhibió el parison con la más alta deformación a la ruptura, este comportamiento se ha observado previamente en películas extrudidas de almidón nativo de papa, y puede deberse a los enlaces éster-fosfato que el almidón de papa contiene de manera natural (Gillgrena et al, 2011). Y por la misma razón tuvo los valores del módulo de elasticidad, sin una disminución significativa, esto pudo haber ocurrido debido a la retrogradación del material y/o a un rompimiento de cadenas debido a la cizalla (Rodríguez-Castellanos et al, 2013).

El parison de la matriz con almidón de maíz hidrolizado, fue el que necesitó una mayor energía para romperse (Figura 48D), disminuyendo este valor después del soplado un 85.5%, en el caso de la matriz fabricada con almidón de papa hidrolizado, disminuyó un 80.5% el valor de la energía a la ruptura después del soplado.

6.3.2 CARACTERIZACIÓN DINAMICO MECÁNICA DE LA MATRIZ

En la Figura 49, se observa que el módulo de almacenamiento disminuyó conforme se incrementó la temperatura del material. Al añadir celulosa como reforzamiento en la matriz, los valores del módulo de almacenamiento aumentaron, y hubo una transición con pico alrededor de los 80°C, la cual se puede asociar a la adición de celulosa. Este incremento en los valores del módulo de almacenamiento se debió a una interacción entre la matriz polimérica y el reforzamiento (Satyanarayana et al, 2009), como reportaron Garcia et al (2009) en películas de almidón de yuca y almidón waxy con glicerol.

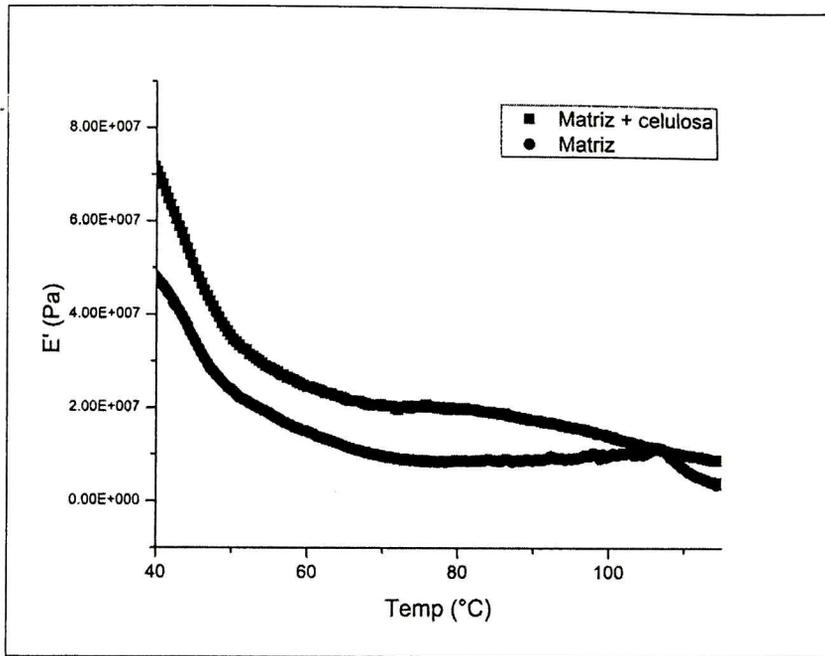


Figura 49. Módulo de almacenamiento (E') con respecto a la temperatura de la matriz de almidón hidrolizado de maíz/gelatina reforzada con celulosa y sin reforzamiento.

Gamon et al (2013) reportaron un incremento en el módulo de almacenamiento del ácido poliláctico reforzados con fibras de bambú por debajo de la transición vítrea de la matriz de PLA (menos de 57°C), el valor del módulo incrementó conforme el tamaño de las fibras se reducía. Mientras que al añadir fibras de *Miscaunthus* (MIS), el efecto se observó entre los 70-90°C, en donde el módulo de almacenamiento incrementó conforme se incrementó la cantidad de reforzamiento.

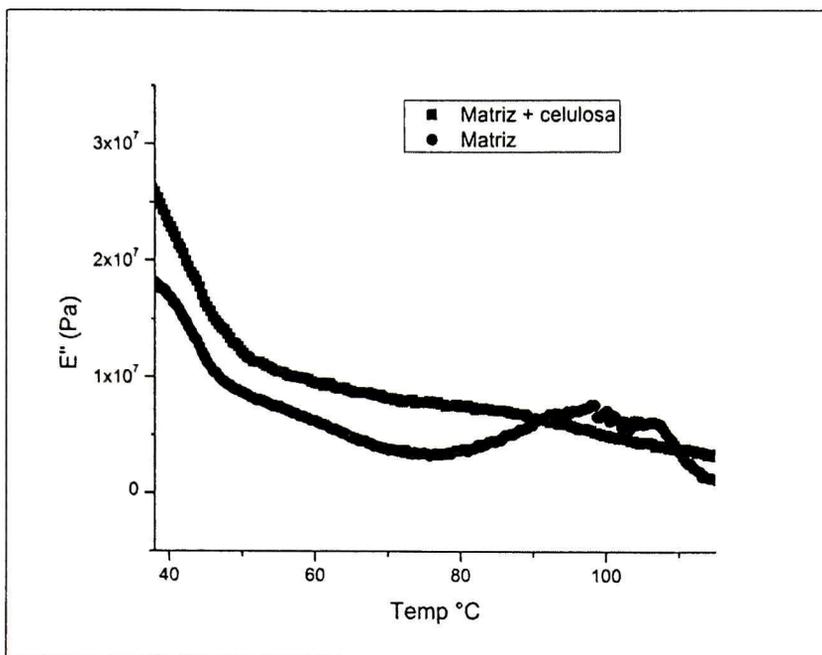


Figura 50. Módulo de pérdida con respecto a la temperatura de la matriz de almidón hidrolizado de maíz/gelatina con celulosa como reforzamiento, y sin reforzamiento.

En estudios de compósitos de almidón de chícharo reforzados con Carboximetilcelulosa (CMC) y celulosa microcristalina (CM), Ma et al (2008) reportaron que el módulo de almacenamiento disminuyó con la temperatura, de la misma manera la adición de reforzamientos incrementó los valores del módulo de almacenamiento. Estos autores determinaron que la Tg del almidón termoplástico es de 47.2°C.

Por medio del análisis mecánico dinámico a compósitos de aceite de soja epoxidado acrilado con diferentes tipos de reforzamiento de celulosa se demostró no solamente un incremento en módulo de almacenamiento, sino que la mejor compatibilidad fue celulosa derivada de papel reciclado, mejorando la amortiguación del compósito (O'Donnell et al, 2004). Esto porque las fibras (materiales lignocelulósicos) tratadas química o mecánicamente aumentan el módulo de almacenamiento de los compósitos (Saha et al, 1999; Aziz y Ansell, 2004, Huda et al, 2008). En cuanto a la

pérdida del módulo (Figura 2), se observa un incremento, debido a la adición de celulosa como reforzamiento, resultados similares fueron reportados por Averous y Boquillón (2004) en compósitos de almidón reforzados con celulosa y por Singh y Mohanty (2007) en una matriz de polihidroxiturato covalentado reforzada con fibra de maple, estudio en el cual los valores del módulo de pérdida incrementaron de acuerdo a la adición de fibra.

Sin embargo, se observó entre 90-110°C un aumento en la pérdida del módulo en la matriz sin reforzamiento, es decir que a esa temperatura la matriz incrementó su viscosidad. Esto se pudo observar mejor en la $\tan \delta$ (Figura 51).

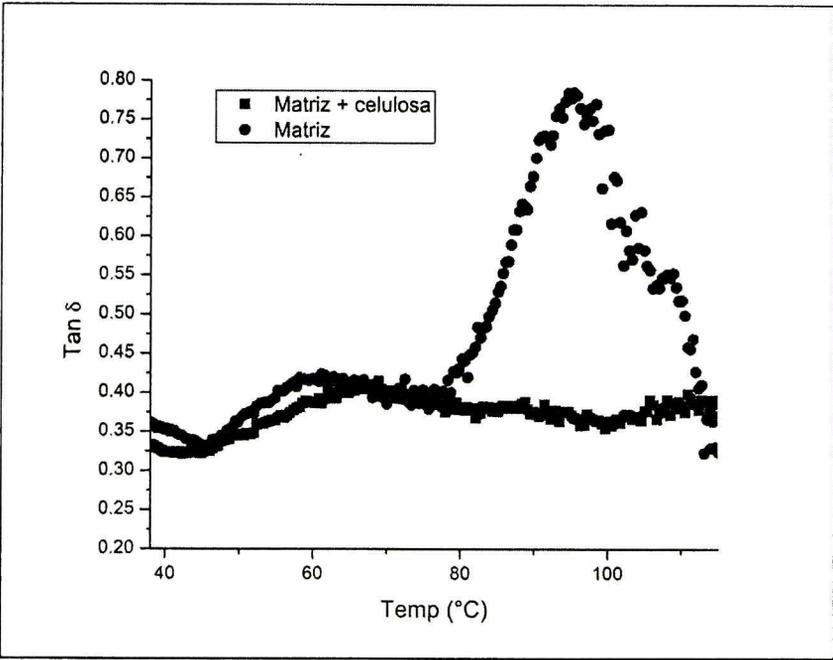


Figura 51. Relación E''/E' ($\tan \delta$) con respecto a la temperatura de la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina reforzada con celulosa, y sin reforzamiento.

En la Figura 51, se observa que la $\tan \delta$ de la matriz exhibió dos transiciones, una a los 60°C y otra a los 95°C. La primera transición se pudo asociar a la gelatina, dado que Farris et al (2011) reportaron alrededor de 50°C una transición en películas de gelatina con pectina, los autores relacionaron esta transición con una Tg de los

bloques rígidos de gelatina compuesta principalmente por aminoácidos prolina e hidroxiprolina (Chiellini et al, 2001).

La transición a los 95°C, se puede relacionar a un incremento en la viscosidad de la matriz, debida al almidón, Yu et al (1998) reportaron valores de transición en el almidón extrudido de entre 78-88°C, estos valores disminuían en proporción al contenido de glicerol añadido. De la misma manera Aguilar-Palazuelos (2007) reportó una transición alrededor de los 85-90°C en $\tan \delta$ de almidón inyectado. Xie et al (2008) reporta la temperatura de gelatinización del almidón cerca de los 70°C, esta transición alcanzó arriba de los 80°C cuando la velocidad de calentamiento incrementó, es decir, que los resultados obtenidos en el análisis dinámico mecánico dependen de la velocidad de calentamiento. De la misma manera los autores reportaron que la altura de la transición de $\tan \delta$ (o pico) depende del espesor de la muestra, siendo más alto conforme incrementa el espesor.

Existen dos aspectos relacionados con la viscosidad de la matriz polimérica correspondidos al almidón. Primero, que la viscosidad incrementa durante la gelatinización del almidón debido a la disolución del mismo en el agua presente en la matriz (5%). Posterior a esta temperatura, el comportamiento de la matriz será la de un gel como se observó previamente en los ensayos reológicos a 100°C, y por lo tanto al incrementar la temperatura la viscosidad disminuye radicalmente.

Al añadir celulosa como reforzamiento en la matriz, el comportamiento de la gráfica de $\tan \delta$ cambia, tal que, hubo una transición con un máximo alrededor los 67°C, esta se coligó a la interacción entre la celulosa y la gelatina en la matriz, puesto que en los resultados de análisis termogravimétrico de la celulosa se reportó una transición a los 65°C. Incrementos en las temperaturas de transición fueron reportados por Averous et al (2001) en compósitos de almidón reforzados con diferentes fibras. Por otra parte no se observa la transición con máximo en 95°C, es decir, que la presencia de celulosa como compósito incrementó la elasticidad del material a esa temperatura disminuyendo la viscosidad del material.

Averous y Boquillon (2004) reportaron un incremento en la pérdida del módulo de compósitos de almidón cuando fueron reforzados con celulosa. De igual manera hubo una disminución de la altura de la $\tan\delta$ a medida que la longitud de las fibras aumentaba. Esa disminución la asociaron a una reducción de las unidades móviles, como se ha observado en termoplásticos reforzados. En cuanto a la temperatura de las transiciones, los autores observaron un incremento dependiendo del largo de las fibras y contenido de las mismas, lo cual consideraron como un efecto interfacial e interacciones de enlace hidrógeno entre los componentes polares.

6.3.3 HUMEDAD Y EQUILIBRIO

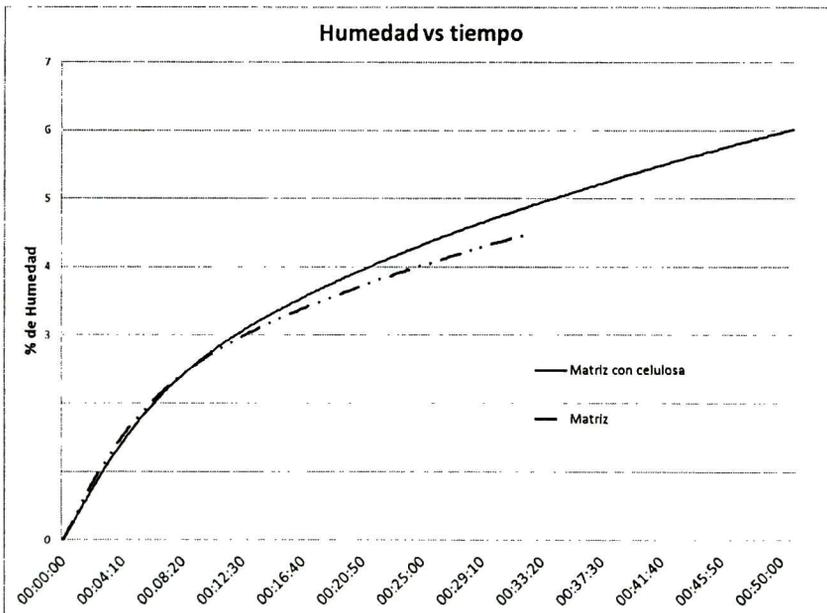


Figura 52. Curva de Humedad vs Tiempo

La humedad de las muestras aumentó con el contenido de celulosa como reforzamiento, y el equilibrio tarda más en alcanzarse como se muestra en la Figura 52. La matriz alcanza el equilibrio a los 33 minutos, mientras que la matriz con celulosa a los 50 minutos, es decir que la humedad presente, se trata de agua ligada dentro del material.

La muestra con 5% de celulosa, tardó alrededor de 17 minutos en alcanzar el equilibrio, este incremento en tiempo y en humedad debido a la celulosa ha sido reportado previamente en materiales reforzados con fibras lignocelulósicas (Rodríguez et al, 2006). Gilfillan et al (2012) reportaron al disminuir la humedad relativa se incrementa el módulo de almacenamiento de películas de almidón, es decir, que la humedad es un parámetro importante a controlar para poder hacer estudios mecánico dinámicos.

Rodriguez et al (2006), obtuvieron una disminución de la temperatura de transición vítrea de compósitos de ácido poliláctico con fibras de sisal; con el aumento de la humedad. Los contenidos de humedad en los materiales compuestos, se pueden reducir tratando las fibras químicamente, para disminuir su higroscopicidad, ya que se ha demostrado que la absorción de humedad afecta directamente las propiedades mecánicas del material (Faruk et al, 2012).

El almidón tiene alta sensibilidad a la humedad, lo cual afecta las propiedades mecánicas de los materiales base almidón, sin embargo al modificar el almidón, la sensibilidad a la humedad disminuye (Zhou et al, 2008) También se debe considerar que el contenido de humedad del material es un parámetro importante para la biodegradación del mismo, dado que la modificación de las fibras puede retrasar la biodegradación de los materiales compuestos (Satyanarayana et al, 2009).

La adición de celulosa en materiales con base almidón incrementa la absorción de humedad del material (Svagan et al, 2007; Alemdar y Sain, 2008; Savadekar NR, Mhaske, 2012).El grado de cristalinidad de la celulosa añadida, así como su tamaño puede ayudar a disminuir la absorción de humedad, ya que la formación de una red de fibras dentro de la matriz disminuye la absorción de agua del ambiente en materiales base almidón (Hietala et al, 2012). De la misma manera el tipo de plastificante utilizado afecta la higroscopicidad del material (Mali et al, 2005)

6.3.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Se ha reportado previamente un incremento en la estabilidad térmica de algunos polímeros por la adición de fibras modificadas en la matriz (Pracella et al, 2006; Gamon et al; 2013). Sin embargo en estudios de compósitos de almidón con nanofibras de celulosa se ha mostrado que las transiciones por encima de 0.5% de concentración de celulosa disminuyen la estabilidad térmica de los materiales en base almidón (Savadekar y Mhaske, 2012).

En la Figura 53, se presentan los termogramas de las muestras de la matriz almidón/gelatina y almidón/gelatina reforzada con celulosa, en los cuales la transición de la matriz ocurrió a los 130°C aproximadamente y la transición de la matriz reforzada a 140°C. Las transiciones que se observan son endotérmicas, producto de la gelatinización del almidón, estos resultados son similares a los reportados por Stepto (2006), quien estudió inyectados de almidón de papa, y localizó un pico endotérmico a 150°C, con 12% de contenido de humedad en la muestra. De la misma manera a 42% de contenido de humedad el pico endotérmico se presentó en 75°C. Billiaderis et al (1980) determinaron las temperaturas de gelatinización de diferentes tipos de almidones, siendo entre los 82-99°C la temperatura de gelatinización del almidón de maíz de alta amilosa, sin embargo la adición de otros componentes como gelatina y glicerol en este caso, modificaron esta temperatura.

Liu et al (2009), reportaron que las transiciones que se pueden observar en el DSC dependen de la velocidad de calentamiento. El almidón que se utilizó en la formulación de la matriz, es almidón hidrolizado de maíz, Man et al (2013) reportaron que no existe diferencia en la temperatura de gelatinización y entalpia entre almidones hidrolizados y no hidrolizados de arroz con alta amilosa. Esto porque el contenido y tamaño de las cadenas de amilosa, así como la distribución de los gránulos de almidón, y el arreglo molecular de la matriz afectan la gelatinización del mismo (Miao et al, 2011).

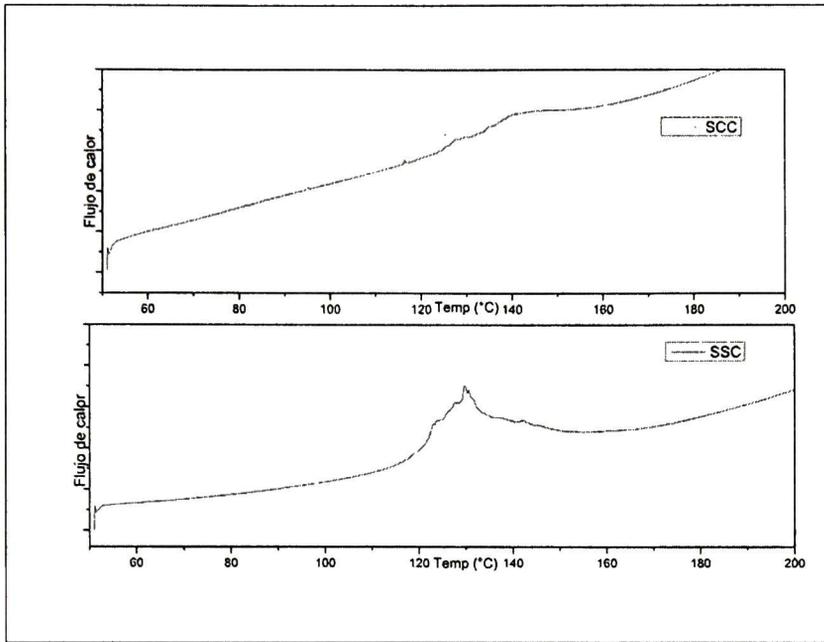


Figura 53. Termogramas de las muestras: SCC (matriz + celulosa), SSC (matriz almidón hidrolizado/gelatina).

Krishna et al (2012) reportaron una temperatura de transición vítrea de películas de gelatina proveniente del pez gato depende de la temperatura de extrusión y del contenido de glicerol como plastificante. Altas temperaturas de extrusión fueron asociadas con un incremento en el valor de la temperatura de transición vítrea (en 29°C), de la misma manera los autores demostraron que una concentración de 20% de glicerol, incrementó la humedad de las películas disminuyendo su Tg.

Es decir, que de acuerdo a lo reportado por diversos autores en materiales base almidón o gelatina, reforzados con celulosa y los resultados obtenidos en este trabajo, la adición de celulosa en la matriz almidon/gelatina (Figura 53) es la responsable del incremento en la estabilidad térmica de la matriz, disminuyendo la movilidad de las cadenas.

6.3.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICOS

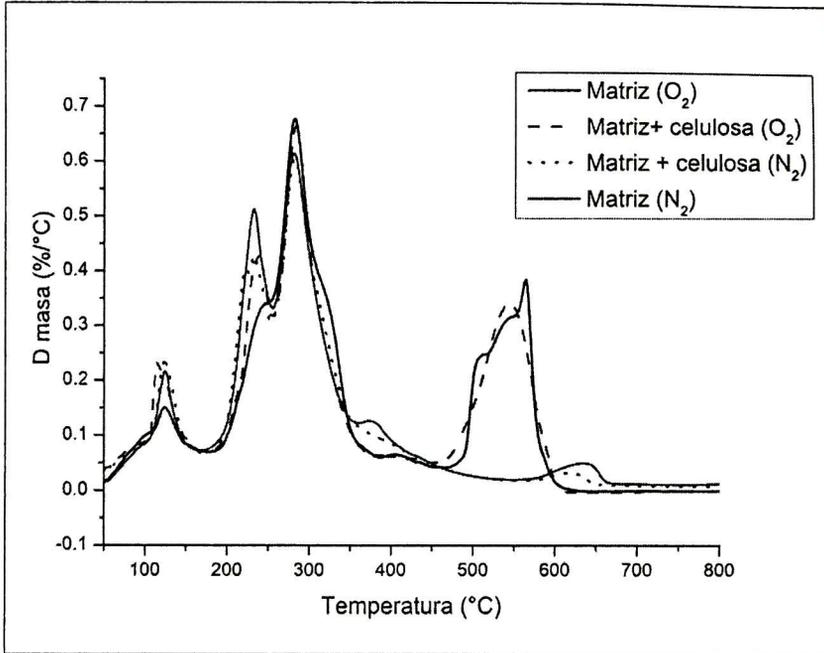


Figura 54. Derivada de la masa de las muestras de matriz almidón/gelatina reforzadas con celulosa utilizando Oxígeno y Nitrógeno como gas ambiental.

De acuerdo a los resultados presentados en la Figura 54, el pico correspondiente a la degradación del almidón se encuentra cercano a los 300°C. Por otra parte, el pico que se encontró cercano a los 120°C corresponde muy posiblemente al glicerol, debido a que no se presenta esta transición en las materias primas. Por otra parte una diferencia importante es la transición que se presentó en los materiales estudiados con Oxígeno como gas ambiental ya que al adicionar celulosa en la matriz aparece el pico a 237°C que se asocia a la celulosa especialmente en este caso. De igual manera el pico a los 561°C disminuye a 544°C, esta transición se puede asociar a la completa degradación del material, siendo especialmente la gelatina la que se descompone en cadenas más cortas a esta temperatura. En la Figura 55 se presenta más detalladamente las transiciones.

Algunos autores sugieren que es la adición de glicerol la que disminuye la estabilidad térmica de los materiales base almidón, ocurriendo mayor pérdida de masa entre los 120-300°C (García et al, 2009). Los resultados obtenidos en este trabajo al adicionar celulosa son similares a los reportados por Kaushik et al (2010); Gilfillan et al (2012) en compósitos base almidón reforzados con celulosa.

Sin embargo existen estudios que demuestran que la adición de reforzamientos en una matriz polimérica base almidón, puede incrementar su estabilidad térmica (Zhang et al, 2007; Alvarez y Vazquez, 2004).

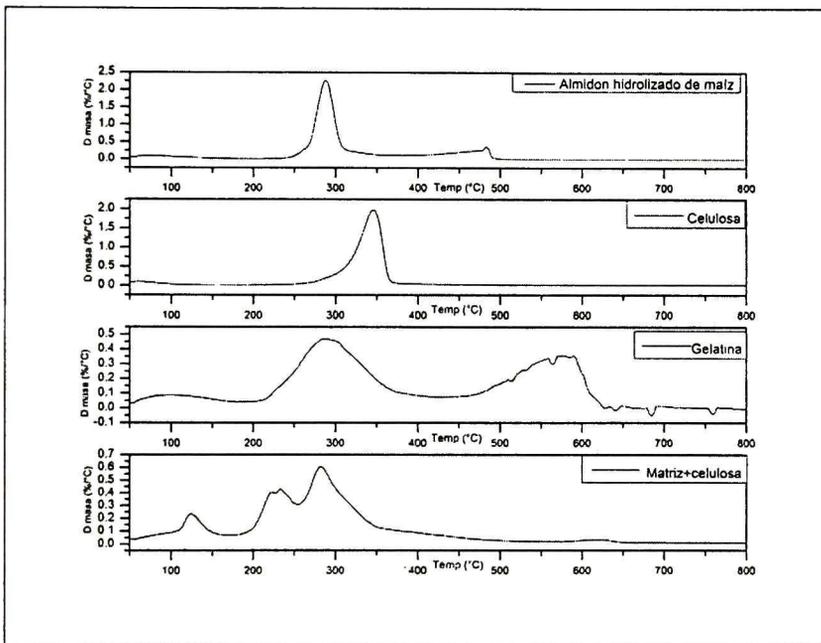


Figura 55. Termogramas de las materias primas y la matriz con celulosa.

La degradación del almidón hidrolizado de maíz ocurre a los 287°C (Figura 55), el pico de la celulosa se presentó a los 345°C, mientras que la gelatina presenta diversas transiciones, la primera con un máximo a los 95°C, asociada al agua contenida en la misma, el segundo a los 285°C, que corresponde al rompimiento de los enlaces entre largas cadenas mientras que a 590°C, se da la completa desnaturalización de la gelatina.

El termograma correspondiente a la matriz con celulosa, presentó diversas transiciones, la primera a 125°C, que como se mencionó con anterioridad, se asocia al glicerol en la matriz. La segunda transición presenta dos picos uno a 220°C y otro a 233°C, mientras que el pico más alto correspondiente a la mayor pérdida de masa ocurrió a 281°C. Es difícil determinar a qué componente corresponde cada uno de ellos, debido a que tanto la celulosa, como la gelatina y el almidón, tienen temperaturas similares de degradación. Analizando el rango de temperaturas en que ocurren estas tres transiciones, que son de 170-452°C y comparando con las materias primas, el primer componente en comenzar a degradarse es la gelatina, seguido por el almidón, posterior a lo cual la celulosa se degradó y finalmente la gelatina continuó desnaturalizándose. En la Tabla 10, se presentan los rangos de temperatura, pérdidas de masa de cada transición.

Tabla 10. Rango de temperatura de las transiciones y pérdida de masa de las materias primas y de la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina + celulosa

Material	Transiciones							
	Escalón	% pérdida masa	Escalón	% pérdida masa	Escalón	% pérdida masa	Escalón	% pérdida masa
Almidón	50-136°C	2.00%	274-297°C	60.52%	411-486°C	15.06%	Almidón	
Celulosa	57.39-84.17°C	3.84%	320-357°C	76.71%				
Gelatina	70.30-141.17°C	8.547%	253-331.17°C	46.02%	521.41-603.73°C	35.82%		
Matriz + celulosa	105-137°C	11.48%	213-242°C	19.44%	271-384	41.7%	596.45-639.16	2.39%

6.3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

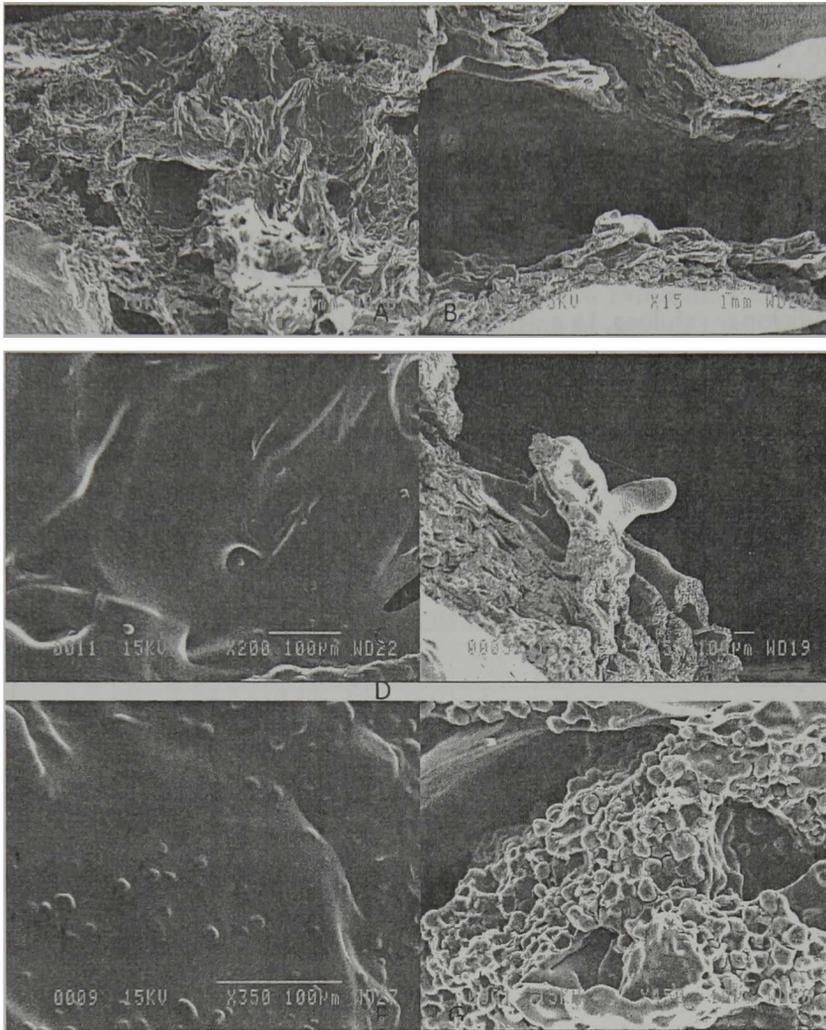


Figura 56. Micrografías de la matriz + celulosa (A, C, E) y de la matriz (B,D,F) a diferentes magnitudes, tomadas después de la prueba de análisis mecánico dinámico.

Las micrografías obtenidas por medio de la microscopía electrónica de barrido, demostraron que la matriz sin reforzamiento (Figura 56,B), presentó mayor porosidad, esto se debe a que al incrementar la temperatura de la matriz esta incrementó su viscosidad y expandió. Cuando la temperatura disminuyó no fue posible para la matriz recuperar su proporción original, creando espacios vacíos llamados poros, y perdiendo la estabilidad dimensional. En la Figura 51 se observó

que las transiciones de la matriz podían indicar una separación de fases debida al calentamiento y deformación aplicados, la Figura 56F, comprueba esta teoría, ya que se observó esta separación de fases, haciendo posible distinguir pequeños cúmulos cuadrados separados, que por su tamaño podrían tratarse del almidón separado de la matriz.

Por otro lado, la Figura 8A, reveló que hubo una mayor estabilidad dimensional en la matriz al adicionar celulosa. La existencia de una interface entre los componentes de la matriz se comprueba también de esta manera, y se puede atribuir a la celulosa como la clave de estas interacciones, cuando se aplica cizalla a altas temperaturas.

6.3.7 ENSAYOS DE BIODEGRADACIÓN

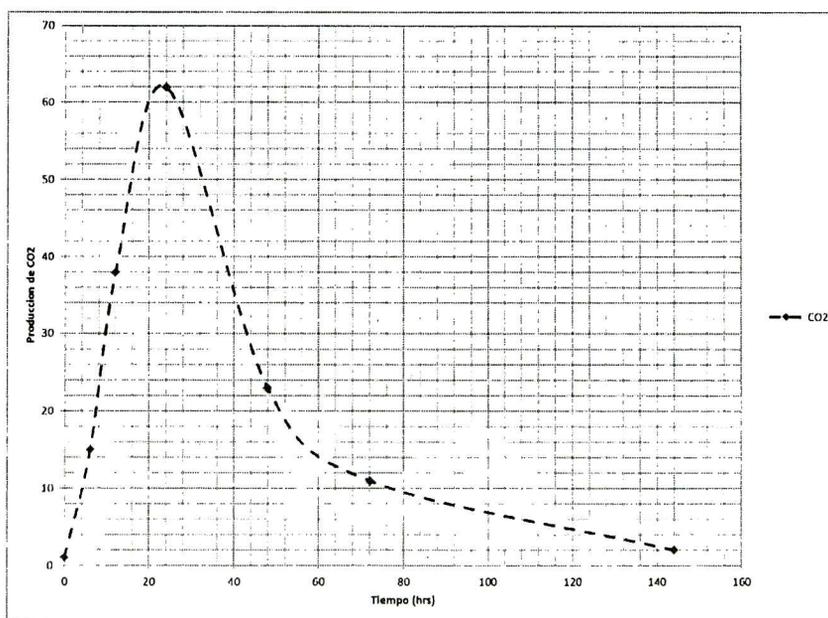


Figura 57. Producción de CO2 vs tiempo de las muestras de matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina + celulosa.

En algunos trabajos se menciona la degradabilidad de materiales compuestos mediante la pérdida de peso después de ser enterrados (Kaiser, 200; Hazarika et al, 2014; Canché-Escamilla et al, 2011), sin embargo en el caso de los materiales

susceptibles a la humedad como es el caso de la matriz gelatin/almidón/celulosa, la pérdida de peso puede ser circunstancial a la humedad del suelo. Por lo cual resultó más apropiado medir la producción de CO₂, para determinar la velocidad de degradación.

La medición de la producción de CO₂, determina la degradación aeróbica del material, y se puede relacionar con el tiempo en que fue expuesto a condiciones de suelo (Figura 58), estudios similares se han realizado con anterioridad para determinar la biodegradabilidad de polímeros (Modelli et al, 1999; Calmon et al, 2000).

El tipo de gráfico indica que la producción de dióxido de carbono terminó al cabo de poco más de 140 horas (menos de 6 días), es decir que el material se degrada en su totalidad en menos de una semana.

Phua et al (2012) estudiaron la biodegradabilidad de un material compuesto por polibutilen-succinato con órganomontmorillonite con anhídrido maleico como compatibilizador, en condiciones controladas de biodegradación, estos autores reportan un incremento en la producción de CO₂ que indica la biodegradabilidad del material de acuerdo a la norma ASTM 5988.

Phua et al (2012) estudiaron la biodegradabilidad de un material compuesto por polibutilen-succinato con órganomontmorillonite con anhídrido maleico como compatibilizador, en condiciones controladas de biodegradación, estos autores reportan un incremento en la producción de CO₂ que indica la biodegradabilidad del material de acuerdo a la norma ASTM 5988.

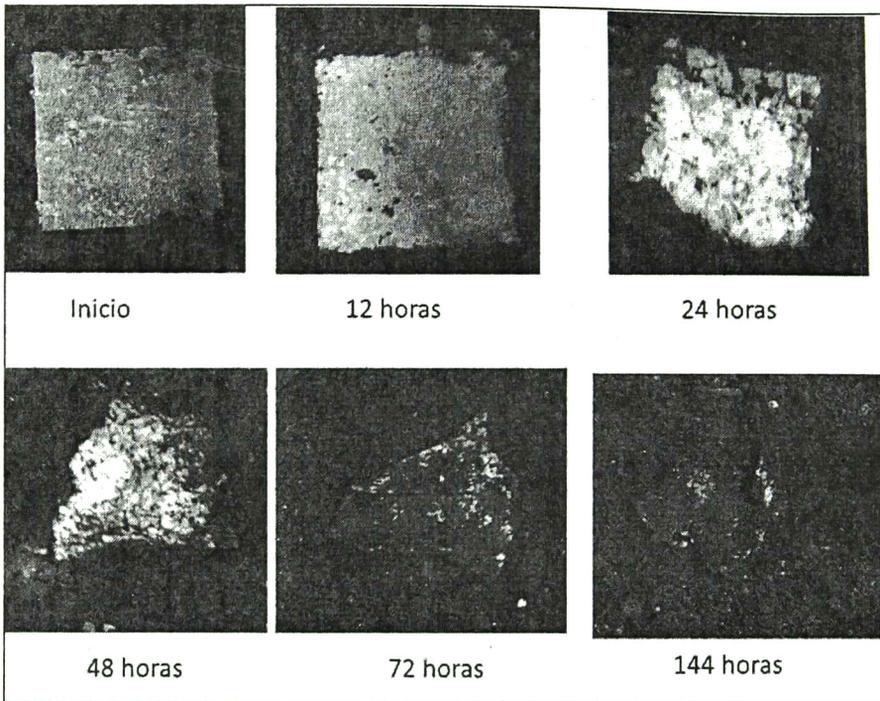


Figura 58. Degradación en suelo de la matriz reforzada con celulosa.

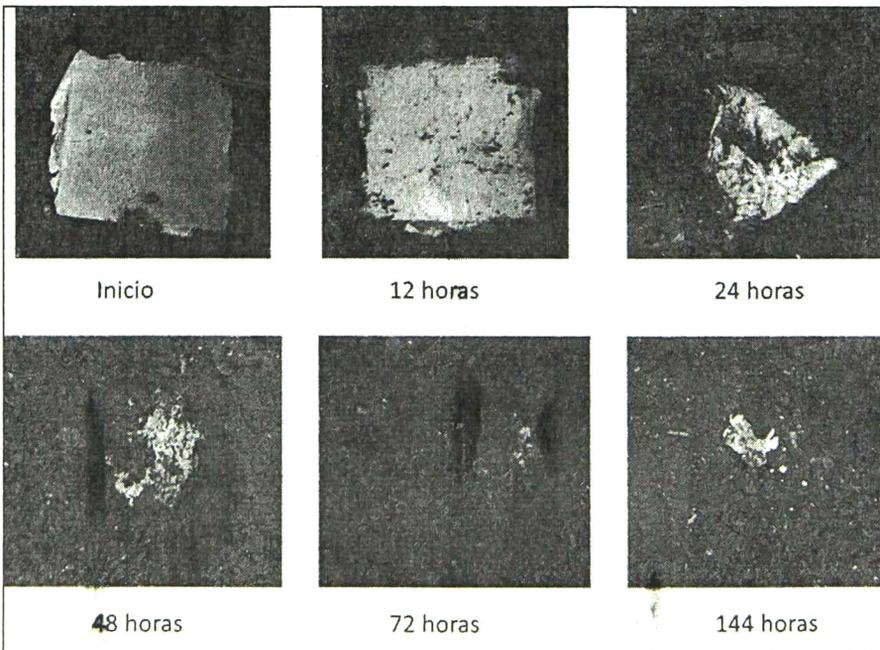


Figura 59. Degradación en composta de la matriz almidón/gelatina.

Ahn et al (2011) investigaron la biodegradabilidad de tres tipos de bioplásticos, PLA, PLA con almidón y fibras de pluma de ave, y fibras de pluma de ave con almidón. Al cabo de 60 días a 50°C de incubación, los autores reportaron un incremento paulatino en la producción de CO₂ de los materiales, considerándose biodegradables.

Por su parte la biodegradación de botellas de ácido poliláctico (PLA) en condiciones simuladas y en suelo, fue estudiada por Kale et al (2007) durante 30 días, siendo evaluado su aspecto visual y mineralización. Los autores reportaron que no hubo una completa degradación una vez transcurrido el tiempo experimental, debido a múltiples factores que afectan la degradación del PLA en condiciones de composta (63%HR y 65°C), como el origen de la composta, pH, acción enzimática, etc.

Durante la biodegradación de un polímero, este primero se degrada a sus monómeros, para ser luego mineralizados (Shah et al, 2008). En el caso de los polímeros sintéticos se requieren incluso condiciones especiales para iniciar el rompimiento de las cadenas poliméricas, y en el caso de polímeros biodegradables, como policaprolactona, se inicia la degradación con enzimas, para ayudar a la absorción por microorganismos (Goldberg, 1995).

Termogramas de las muestras se presentan en la Figura 60, en la cual se observó que después de 24 horas la pérdida de masa de la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina reforzada con celulosa, ocurre entre 50-165 °C, es decir, que ocurrió un rompimiento de cadenas debida a la acción de los microorganismos presentes en la composta. Aunque algunos autores hablan de la hidrólisis de los materiales biodegradables como inicio de la biodegradación, en este caso la humedad de la cámara de crecimiento fue de 50 %HR, es decir que el efecto de la presencia de agua en el ambiente no se podría considerar significativo para iniciar la biodegradación, sino a la acción de hongos y bacterias sobre la matriz polimérica.

En el caso de la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina, después de 24 horas bajo condiciones de composta, se observó la mayor pérdida de masa entre 172-346

°C, esto se debió a la presencia de material orgánico proveniente de la composta, puesto que la evidencia de fotografía muestra la degradación del material (Figuras 58 y 59), y el termograma de la composta indicó que alrededor del mismo escalón de temperatura, se degradó gran parte de la composta. Es decir, que la matriz con celulosa tardó un poco más en degradarse con relación a la matriz sin reforzamiento.

Para corroborar lo anterior, se obtuvo la Figura 61, en la cual se comparó la curva de la derivada de la masa (DTGA) posterior a 48 horas en condiciones de composta de los materiales, esto porque de acuerdo a la curva de producción de CO₂ (Figura 57), a este tiempo la matriz está prácticamente degradada. En los termogramas que comparan las reacciones ocurridas posterior a 48 horas del material en condiciones de composta, se observó que las curvas difieren entre sí, debida a la acción de los microorganismos en la matriz polimérica, siendo más evidente el cambio en otro tipo de materia orgánica en la muestra correspondiente a la matriz sin reforzamiento.

Canché-Escamilla et al (2011) reportaron la biodegradación del almidón termoplástico mediante curvas de DTGA, encontrando sólo un pico a 235°C después de 45 días de biodegradación por inoculación con *A. niger*. Los tiempos de degradación presentados en este trabajo son mucho más cortos, y en condiciones similares a las naturales para biodegradación de cualquier materia biológica.

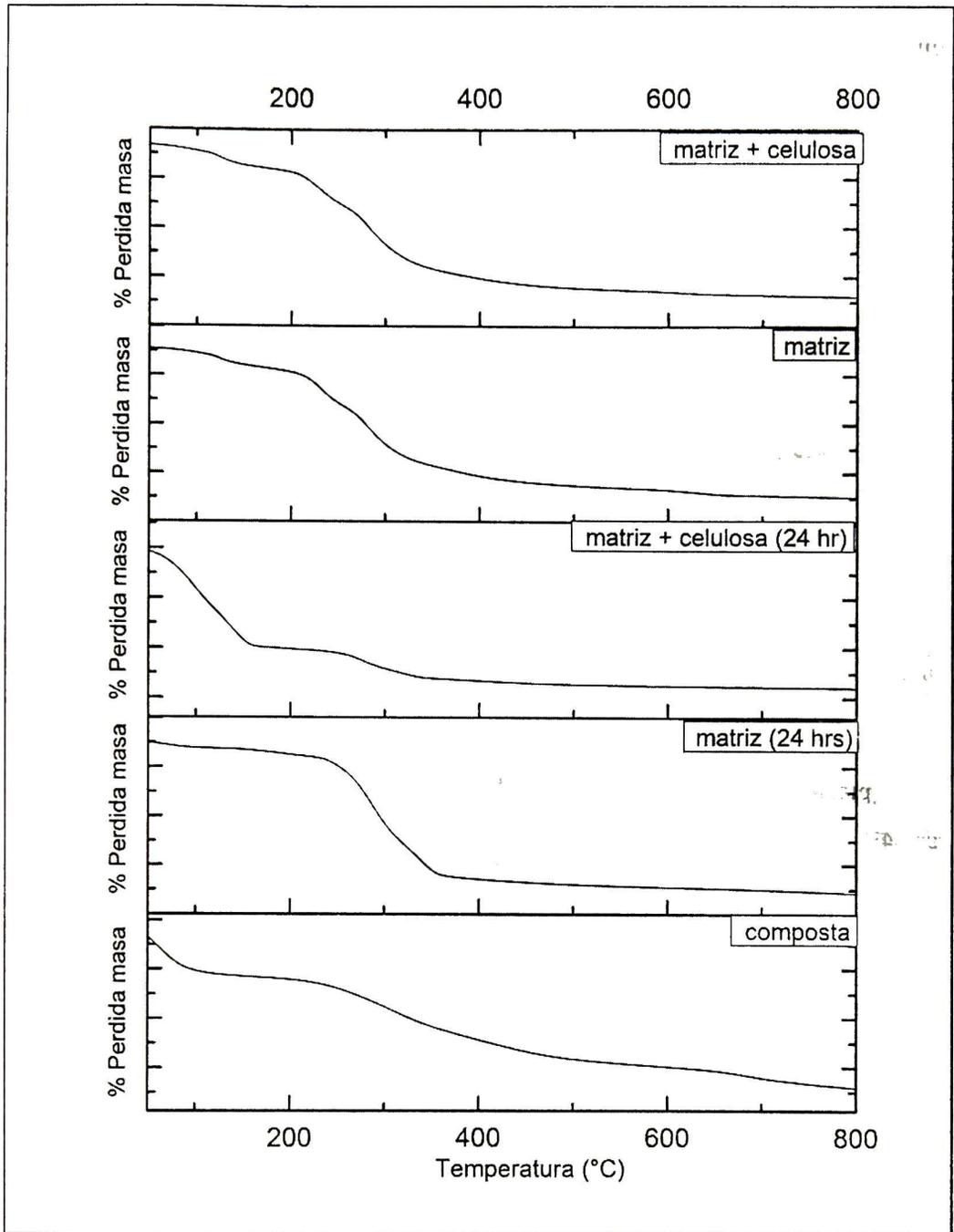


Figura 60. Termogramas de la pérdida de masa de la matriz almidón hidrolizado/gelatina y matriz reforzada después de 24 horas en composta, y termograma de la composta.

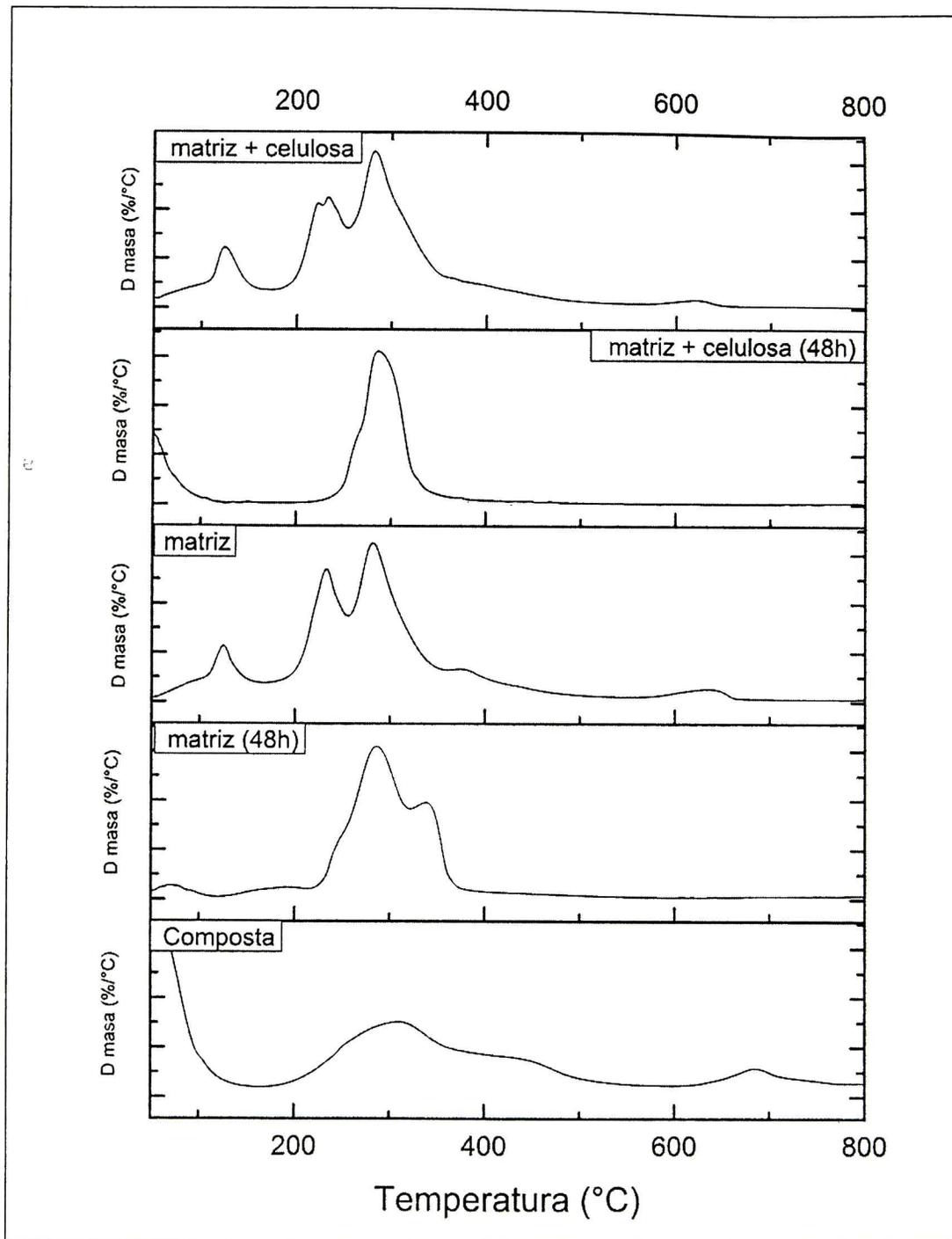


Figura 61. Termogramas de la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina y almidón hidrolizado de maíz/gelatina reforzada con celulosa, antes y después de 48 horas en condiciones de composta.

6.3.8 EXTRUSIÓN MOLDEO POR SOPLADO DE LA MATRIZ REFORZADA

Los pellets de la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina reforzados con 5% de celulosa, fueron fabricados como se describió previamente en la sección 6.2.1, con la apariencia mostrada en la Figura 62.

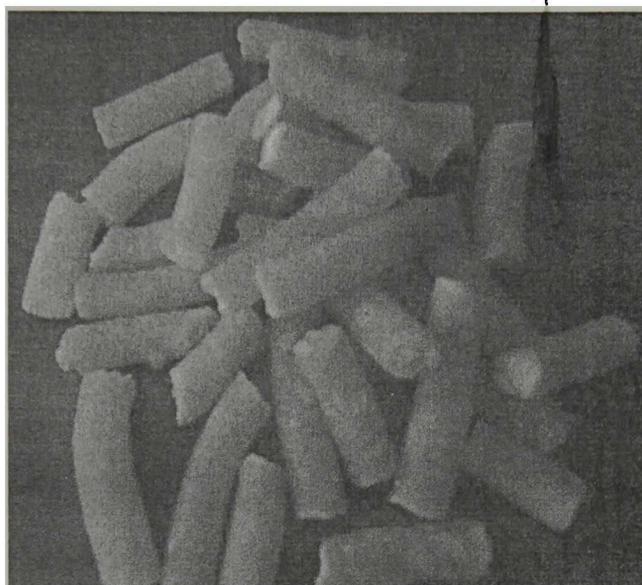


Figura 62. Pellets de la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina reforzados con celulosa

A la salida del dado, se formó el parison (Figura 63). Se espera a que la superficie del mismo se viera homogénea y a que saliera de forma continua para cortar el parison y cerrar el molde. Después del soplado el molde fue abierto, y se desprendió el envase fabricado. En la Figura 64 se muestran algunos de los envases fabricados por moldeo por extrusión-soplo.

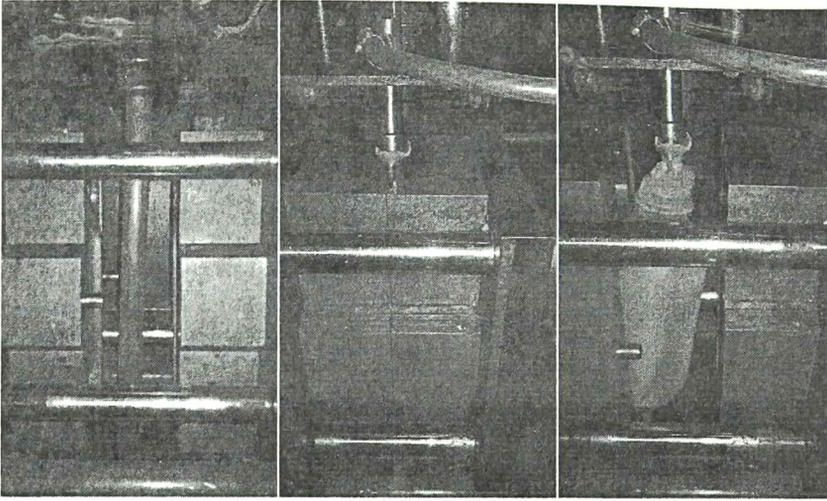


Figura 63. Fabricación de contenedores tipo envase utilizando extrusión moldeo por soplado

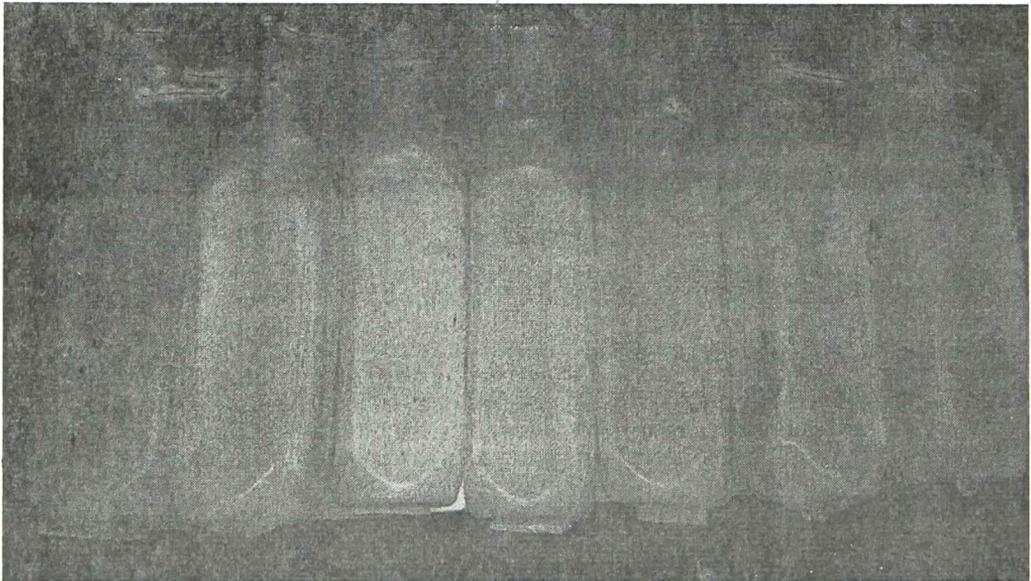


Figura 64. Envases prototipo, fabricados con una matriz de almidón hidrolizado de maíz/gelatina reforzados con celulosa.

La figura 65 muestra el efecto de la celulosa como reforzamiento en la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina, en los envases soplados. Se puede observar a simple vista una mayor estabilidad dimensional en el envase reforzado, lo cual complementa los estudios realizados previamente en la matriz con reforzamiento.

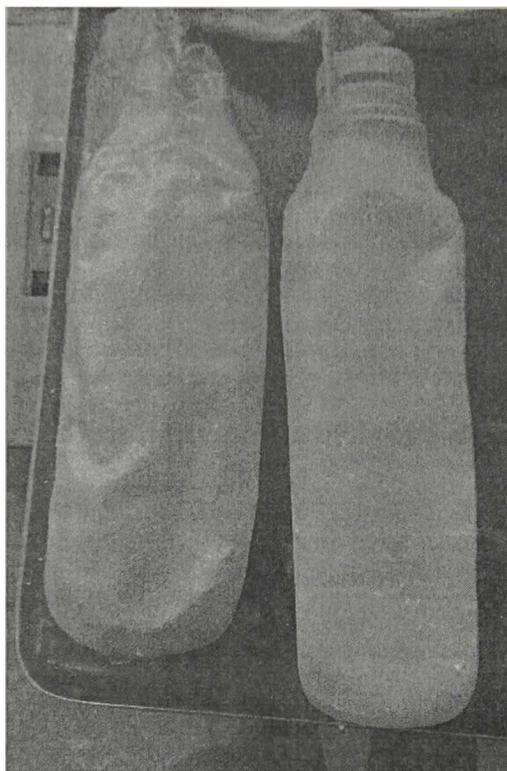


Figura 65. Efecto de la adición de celulosa a la de matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina en el aspecto visual del envase soplado.

6.4 CONCLUSIONES

Los ensayos de tracción comprobaron la orientación de las cadenas poliméricas del material antes y después del soplado. La matriz almidón de maíz hidrolizado/gelatina presentó mejores características mecánicas después de ser procesadas usando moldeo por extrusión-soplo, teniendo un 28 % de incremento en el alargamiento a la ruptura. Un módulo de elasticidad de 472 MPa y 116.21 MPa,

con una energía a la ruptura de 0.63 J y 0.09 J, en el parison y material soplado respectivamente.

La adición de celulosa en la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina, disminuyó su viscosidad ayudando a la procesabilidad del material a las temperaturas utilizadas en el extrusor, esto se pudo comprobar por medio de la calorimetría diferencial de barrido y del análisis mecánico dinámico. De la misma manera por medio del análisis mecánico dinámico fue posible observar el efecto de reforzamiento de la matriz al añadir 5 % de celulosa, y la existencia de una interface entre los componentes después de la adición del reforzamiento.

Los análisis termogravimétricos demostraron la compatibilidad de todos los componentes que integran la matriz y el reforzamiento, de igual manera la adición de celulosa disminuyó la estabilidad térmica de la matriz, arriba de los 200 °C.

La celulosa incrementó la capacidad de absorber humedad del ambiente de la matriz, así como su tiempo de biodegradación. A pesar de eso se encontró que el promedio de degradación de la matriz polimérica reforzada con celulosa en condiciones de composta es de seis días, tiempo mucho más corto que el reportado para cualquier otro bioplástico.

6.5 REFERENCIAS

- Ahn H.K., Huda M.S., Smith M.C., Mulbry W., Schmidt W.F., Reeves J.B. III. 2011. Short Communication Biodegradability of injection molded bioplastic pots containing polylactic acid and poultry feather fiber Bioresource Technology 102, 4930–4933

-
- Alemdar A, Sain M. 2008. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science Technology*, 68(2):557–65.
- Alvarez V.A., Vazquez A. 2004. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 84, 13–21
- Alves V. D., Mali S., Beléia A., Grossmann M. V. E. 2007. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, 78, 941–9
- American Society for Testing Materials (ASTM). 2001 D 638-00 Standard Test Method or Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, PA, United States.46.
- American Society for Testing Materials. ASTM D5338-98e1. Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials under Controlled Composting Conditions.
- Averous L, Fringant C, Moro L. 2001. Plasticized starch–cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer*;42: 6565–72.
- Averous L., Boquillon L. 2004. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers* 56,111–122
- Aziz SH, Ansell MP. 2004. The effect of alkalization on mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fiber composites: part II—Cashew nut shell liquid matrix. *Composites Science Technology*;64:1231–8.
- Blahovec J., Lahodová M. 2011. DMA peaks in potato cork tissue of different mealiness. *Journal of Food Engineering*. 103, 273–278.

-
- Canché-Escamilla G., Canché-Canché M., Duarte-Aranda S., Cáceres-Farfán M., Borges-Argález R. 2011. Mechanical properties and biodegradation of thermoplastic starches obtained from grafted starches with acrylics. *Carbohydrate Polymers* 86, 1501– 1508.
- Calmon A, Dusserre-Bresson L, Bellon-Maurel V, Feuilloley P, Silvestre F. 2000. An automated test for measuring polymer biodegradation. *Chemosphere* 2000; 41:645-51.
- Chiellini E., Cinelli P., Grillo Fernandes E., El-Refaie S. K., Lazzeri A. 2001. Gelatin-based blends and composites. Morphological and thermal mechanical characterization. *Biomacromolecules*, 2(3), 806-811.
- Dhakal H.N., Zhang Z.Y., Richardson M.O.W. 2007. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology*. 67:1674–83.
- García N.L., Famá L., Dufresne A., Aranguren M., Goyanes S. 2009. Comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. *Food Research International* 42, 976–982
- Farris S., Schaich K.M., Liu L., Cooke P.H., Piergiovanni L., Yam K.L. 2011. Gelatinepectin composite films from polyion-complex hydrogels *Food Hydrocolloids* 25, 61-70.
- Faruka O., Bledzka A.K., Fink H-P., Sain M. 2012. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science* 37, 1552– 1596.
- Gamon G., Evon P., Rigal L. Twin-screw extrusion impact on natural fibre morphology and material properties in poly(lactic acid) based biocomposites. *Industrial Crops and Products* 46 (2013) 173– 185

-
- Gómez E.F., Luo X., Li C., Michel F.C., Li Y. 2014. Biodegradability of crude glycerol-based polyurethane foams during composting, anaerobic digestion and soil incubation. *Polymer Degradation and Stability* 102 (2014) 195-203
- Gilfillan W.N., Nguyen D.M.T., Sopade P.A., Doherty W. O. S. 2012. Preparation and characterisation of composites from starch and sugar cane fibre *Industrial Crops and Products* 40 (2012) 45– 54.
- Gillgren T., Blennow A., Pettersson A. J., Stading M. 2011. Modulating rheo-kinetics of native starch films. *Carbohydrate Polymers* 83, 383–391.
- Goldberg D. 1995. A review of the biodegradability and utility of poly (caprolactone). *Journal of Environment Polymer Degradation*, 3:61–8.
- Hazarika A., Mandal M, Maji T.K. 2014. Dynamic mechanical analysis, biodegradability and thermal stability of wood polymer nanocomposites *Composites: Part B* 60, 568–576
- Hietala M., Mathew A. P., Oksman K. 2013. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. *European Polymer Journal* 49, 950-956.
- Huda MS, Drzal LT, Mohanty AK, Misra M. 2008. Effect of chemical modifications of the pineapple leaf fiber surfaces on the interfacial and mechanical properties of laminated biocomposites. *Composite Interfaces*, 15:169–91.
- ISO/DIS 14855-1. Determination of the Ultimate Aerobic Biodegradability and Disintegration of Plastic Materials under Controlled Composting Conditions—Method by Analysis of Evolved Carbon dioxide.

-
- Jiang W., Qiao X., Sun K. 2006. Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/polyethylene-co-vinyl alcohol) blends. *Carbohydrate Polymers*, 65: 139-143.
- Jamshidian M., Tehrani E.A., Imran M., Jacquot M., Desobry S. 2010. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 9, 552-571
- Kaiser J.P. 2001. Testing the performance and the disintegration of biodegradable bags for the collection of organic wastes. *Macromolecules Symposium*;165:115–22.
- Kale G., Auras R., Singh P. 2007. Comparison of degradability of poly(lactide) packages in composting and ambient exposure conditions, *Packaging Technology Science* 19, 49–70.
- Kale G., Auras A., Singh S.P., Narayan R. 2007. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions *Polymer Testing* 26, 1049–1061
- Kaushik A., Singh M., Verma G. 2010. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. *Carbohydrate Polymers* 82, 337–345.
- Kim H.S., Yang H.S., Kim H.J. 2005. Biodegradability and mechanical properties of agrofleur filled polybutylene succinate biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*; 97:1513-21.
- Krishna M., Nindo C.I., Min S.C. 2012. Development of fish gelatin edible films using extrusion and compression molding. *Journal of Food Engineering* 108, 337–344

-
- Lee T.J., Kwon S.H., Kima B.K. 2014. Biodegradable sol-gel coatings of waterborne polyurethane/gelatinchemical hybrids. *Progress in Organic Coatings* 77, 1111–1116.
- Lee N.C. 2006. The extrusion blow moulding system. In: *Practical guide to blow moulding*. Shawbury, U.K.: Rapra Technology Limited. 81–98.
- Liu P., Yu L., Liu H., Chen L., Li L. 2009. Glass transition temperature of starch studied by a high-speed DSC. *Carbohydrate Polymers* 77:250–253.
- Ma X., Chang P R., Yu J. 2008. Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethylcellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites. *Carbohydrate Polymers* 72, 369–375
- Man J., Yang Y., Zhang C., Zhang F., Wang Y., Gu M., Liu Q., Wei C. 2013. Morphology and structural characterization of high-amylose rice starch residues hydrolyzed by porcine pancreatic α -amylase *Food Hydrocolloids* 31, 195-203
- Miao M., Zhang T., Mu W. M., Jiang, B. 2011. Structural characterizations of waxy maize starch residue following in vitro pancreatin and amyloglucosidase synergistic hydrolysis. *Food Hydrocolloids*, 25, 214-220.
- Modelli A, Calcagno B, Scandola M. 1999. Kinetics of aerobic polymer degradation in soil by means of the ASTM D 5988-96 standard method. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 7:109-16.
- Nair K.C.M., Thomas S., Groeninckx G. 2001. Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres. *Composites Science and Technology* 61, 2519–2529.
- O'Donnell A, Dweib M.A., Shenton H.W., Wool R.P. 2004. Natural fiber composites with plant oil-based resin. *Composites Science and Technology*, 64:1135–45.

-
- Pereda M., Ponce A.G., Marcovich N.E., Ruseckaite R.A., Martucci J.F. 2011. Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with potential antimicrobial activity *Food Hydrocolloids* 25, 1372-1381
- Pothana LA, Oommenb Z, Thomas S. 2003. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology*, 63:283–93.
- Pracella M, Chionna D, Anguillesi I, Kulinski Z, Piorkowska E. 2006. Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with hemp fibres. *Composites Science and Technology*, 66:2218–30.
- Rodríguez-Castellanos W., Martínez-Bustos F., Jiménez-Arévalo O., González-Núñez R., Galicia-García T. 2013. Functional properties of extruded and tubular films of sorghum starch-based glycerol and *Yucca Schidigera* extract. *Industrial Crops and Products* 44, 405– 412
- Saha A, Das S, Bhatta D, Mitra B. 1999. Study of jute fiber reinforced polyester composites by dynamic mechanical analysis. *Journal of Applied Polymer Science*;71:1505–13.
- Satyanarayana K. G., Arizaga G. G. C., Wypych F. 2009. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview *Progress in Polymer Science* 34, 982–1021
- Savadekar N.R., Mhaske S.T. 2012. Synthesis of nanocellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. *Carbohydrate Polymers*, 89(1):146–51.
- Shah A.A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S. 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review *Biotechnology Advances* 26, 246–265.

-
- Svagan A.J., Azizi Sami M.A.S., Berglund L. 2007. Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness. *Biomacromolecules*, 8(8):2556–63.
- Singh S., Mohanty A. K. 2007. Wood fiber reinforced bacterial bioplastic composites: Fabrication and performance evaluation *Composites Science and Technology* 67, 1753–1763.
- Stepito R.F.T. Understanding the processing of thermoplastic In: World polymer congress and 41st international symposium on macromolecules, MACRO-2006. 2006 [in CD-ROM. paper no. 1862]
- Xie F., Yu L. Chen L., Li L. 2008. A new study of starch gelatinization under shear stress using dynamic mechanical analysis. *Carbohydrate Polymers* 72, 229–234.
- Zhang Q-X., Yu Z-Z, Xie X-L, Naito K., Kagawa Y. 2007. Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites. *Polymer* 48, 7193-7200
- Zhou J., Zhang J., Ma Y., Tong J. 2008. Surface photo-crosslinking of corn starch sheets. *Carbohydrate Polymers* 74, 405–410

CAPITULO 7

CONCLUSIONES GENERALES

Los ensayos de tracción de las películas extrudidas mostraron, debido a sus valores de deformación a la ruptura y módulo de elasticidad, que las formulaciones más apropiadas para fabricar materiales soplados con buenas características contenían un porcentaje de gelatina de 45 %, almidón 35 % y glicerol 20 %.

Mientras que la celulosa reciclada como reforzamiento, fue la que proporcionó mejores características de tracción a las películas extrudidas cuyas formulaciones contenían almidones hidrolizados de maíz y papa, con valores de módulo de elasticidad de 403.78 ± 64.855 MPa y 381.37 ± 17.68 MPa, respectivamente, y valores de tenacidad de 14.78 ± 7.07 mJ y 11.05 ± 3.03 mJ respectivamente.

En la reología se observó que el comportamiento de las matrices de almidón/gelatina, se comportaron como un gel a 100°C , y que la adición de celulosa reciclada a la matriz de almidón hidrolizado de maíz/gelatina, incrementó su valor del módulo de almacenamiento a baja frecuencia de oscilación, lo cual indicó la existencia de una interacción entre la matriz y la celulosa. Los resultados de la nanoindentación mostraron un incremento en el valor de la dureza y módulo reducido de 263 % y 223 % respectivamente, posterior a la adición de celulosa en la matriz. Además la microscopia acústica de fuerza atómica exhibió una superficie homogénea producto de una buena dispersión de la celulosa en la matriz, con valores de módulo de indentación entre 2.1-2.7 GPa. Es decir, que la compatibilidad química de los componentes de la matriz (almidón hidrolizado, gelatina, glicerol, celulosa) produjo interacciones de tipo puentes de hidrógeno, atribuidas a los grupos OH, que permitió una transferencia de carga hacia el reforzamiento.

Las caracterizaciones: reológicas, análisis dinámico mecánico y la calorimetría diferencial de barrido permitieron explicar que la disminución de la viscosidad de la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina ocasionada por la adición de celulosa, permite una disminución del torque en la extrusión, ayudando a la procesabilidad del material, especialmente a temperaturas cercanas a los 100°C .

Aunque la adición de celulosa disminuyó la estabilidad térmica de la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina arriba de los 200°C , le proporcionó una estabilidad dimensional después del procesamiento, tanto en compresión moldeo de placas, como en los envases fabricados por extrusión moldeo por soplado.

Los ensayos de biodegradabilidad en composta mostraron que el promedio de degradación de la matriz almidón de maíz hidrolizado/gelatina reforzada con celulosa es de seis días.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES GENERALES

Los ensayos de tracción de las películas extrudidas mostraron, debido a sus valores de deformación a la ruptura y módulo de elasticidad, que las formulaciones más apropiadas para fabricar materiales soplados con buenas características contenían un porcentaje de gelatina de 45 %, almidón 35 % y glicerol 20 %.

Mientras que la celulosa reciclada como reforzamiento, fue la que proporcionó mejores características de tracción a las películas extrudidas cuyas formulaciones contenían almidones hidrolizados de maíz y papa, con valores de módulo de elasticidad de 403.78 ± 64.855 MPa y 381.37 ± 17.68 MPa, respectivamente, y valores de tenacidad de 14.78 ± 7.07 mJ y 11.05 ± 3.03 mJ respectivamente.

En la reología se observó que el comportamiento de las matrices de almidón/gelatina, se comportaron como un gel a 100 °C, y que la adición de celulosa reciclada a la matriz de almidón hidrolizado de maíz/gelatina, incrementó su valor del módulo de almacenamiento a baja frecuencia de oscilación, lo cual indicó la existencia de una interacción entre la matriz y la celulosa. Los resultados de la nanoindentación mostraron un incremento en el valor de la dureza y módulo reducido de 263 % y 223 % respectivamente, posterior a la adición de celulosa en la matriz. Además la microscopía acústica de fuerza atómica exhibió una superficie homogénea producto de una buena dispersión de la celulosa en la matriz, con valores de módulo de indentación entre 2.1-2.7 GPa. Es decir, que la compatibilidad química de los componentes de la matriz (almidón hidrolizado, gelatina, glicerol, celulosa) produjo interacciones de tipo puentes de hidrógeno, atribuidas a los grupos OH, que permitió una transferencia de carga hacia el reforzamiento.

Las caracterizaciones: reológicas, análisis dinámico mecánico y la calorimetría diferencial de barrido permitieron explicar que la disminución de la viscosidad de la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina ocasionada por la adición de celulosa, permite una disminución del torque en la extrusión, ayudando a la procesabilidad del material, especialmente a temperaturas cercanas a los 100 °C.

Aunque la adición de celulosa disminuyó la estabilidad térmica de la matriz almidón hidrolizado de maíz/gelatina arriba de los 200 °C, le proporcionó una estabilidad dimensional después del procesamiento, tanto en compresión moldeo de placas, como en los envases fabricados por extrusión moldeo por soplado.

Los ensayos de biodegradabilidad en composta mostraron que el promedio de degradación de la matriz almidón de maíz hidrolizado/gelatina reforzada con celulosa es de seis días.

Nanomechanical properties and thermal stability of recycled cellulose reinforced starch-gelatin polymer composite

Wendy Rodríguez-Castellanos,¹ Francisco Javier Flores-Ruiz,¹ Fernando Martínez-Bustos,¹ Fernando Chiñas-Castillo,² Francisco Javier Espinoza-Beltrán¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) IPN, Unidad Querétaro, Lib. Norponiente 2000, Real de Juriquilla, C.P. 76230, Querétaro Qro, México

²Department of Mechanical Engineering, Instituto Tecnológico de Oaxaca, Oaxaca, Oax. Calz. Tecnológico No. 125, CP. 68030, Oaxaca Oax, México

Correspondence to: F. Martínez-Bustos (E-mail: fmartinez@qro.cinvestav.mx)

ABSTRACT: Samples of starch-gelatin polymer reinforced with 5% of recycled cellulose were prepared using an extrusion-compression molding process. Nanoindentation and atomic force acoustic microscopy (AFAM) techniques were used to study the effect of reinforcement at nanoscale level. Nanoindentation tests show a 163% increase in hardness and 123% of elastic modulus enhancement after recycled cellulose inclusion. AFAM shows that distribution of recycled cellulose into the polymer matrix is rather homogeneous at nanoscale which improves load transfer. Thermogravimetric analysis indicates an increase in thermal stability of the cellulose reinforced polymer matrix samples. © 2014 Wiley Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, 132, 41787.

KEYWORDS: biodegradable; biopolymers and renewable polymers; cellulose and other wood products; extrusion

Received 12 August 2014; accepted 13 November 2014

DOI: 10.1002/app.41787

INTRODUCTION

Production of biodegradable packaging from natural polymers to reduce consumption of synthetic plastics and environmental contamination has been widely investigated.^{1–4} Starch-based materials are promising candidates for packaging materials because of its availability, competitive price, and thermoplasticity.^{5,6} Mechanical properties of thermoplastic starch (TPS) have been improved adding additives such as plasticizers, cross-linking agents, proteins, antimicrobial agents, antioxidants, and texturizing agents. However, if plasticizer is overused the elastic modulus is reduced due to a phase-separation of the polymer matrix.^{7–9} On the other hand, natural fibers have been used as reinforcement, improving the elastic modulus and decreasing hygroscopicity and plasticizing effect of water.^{10–13}

In nature, starch, protein, and cellulose are combined to form stable structures as cereal grains. The formation of such structures involves interfacial compatibility between mixtures of hydrophobic and hydrophilic polymers.¹⁴ When a grain is broken, the cracks propagate through the starch granules, not at the interface starch-protein, although when cereal flour is processed by extrusion it is not possible to have a material with the same mechanical properties and complex interfaces as the original grain. Guessama *et al.*¹⁵ have studied the mechanical

properties of continuous and dispersed phase in starch-zein composite materials using nanoindentation, reporting a break in the modulus and hardness near the interface. This behavior indicated that there is a lack of adhesion between components, resulting in fragility. Bourmaud *et al.*¹⁶ demonstrated that the mechanical behavior of biocomposites reinforced with vegetable fibers depend of morphology and mechanical properties of fibers.

Nanoindentation has been used to obtain mechanical properties from synthetic fibers such as glass fibers or carbon fibers.^{17–20} More recently this technique was used to evaluate elastic modulus and hardness of natural fibers and its anisotropy.^{21,22} Similarly, this technique was successfully applied to study the effect of the reinforcement in polymers.^{23–25}

Atomic force microscopy (AFM) has been used in the study of polymers to obtain topography images,^{25–30} determine average surface roughness,^{16,24,31,32} hardness and apparent friction coefficient³³ and estimate the interfacial interaction strength at the interface between a polymer monolayer and a solid substrate.³⁴ Atomic force acoustic microscope (AFAM) is used to map the elastic modulus distribution of hard surfaces having variations in composition by an ultrasonic frequency that is applied to the tip or sample, providing maps of stiffness which can be converted to elastic modulus map.^{35–41}

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL (LA) C. WENDY RODRIGUEZ CASTELLANOS TITULADA: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CONTENEDORES BIODEGRADABLES A PARTIR DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO UTILIZANDO LA TECNOLOGÍA DE EXTRUSIÓN MOLDEO POR SOPLADO, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 18 DIAS DEL MES DE FEBRERO



DR. FERNANDO MARTÍNEZ BUSTOS



DR. OMAR ACONELTZIN JIMÉNEZ ARÉVALO



DR. RAFAEL RAMIREZ BON



DR. JUAN FRANCISCO PEREZ ROBLES



DR. RUBEN GONZALEZ NUÑEZ



DRA. MAGDALENA TRUJILLO BARRAGÁN



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0012986