



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.
Posgrado en Materiales Poliméricos

“ESTUDIO DEL EFECTO DEL CONTENIDO Y
TAMAÑO DE PARTÍCULAS DE LA TESTA DE LA
SEMILLA DEL FRUTO DE PICH (*Enterolobium
cyclocarpum*) SOBRE LAS PROPIEDADES DE UN
ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO A BASE DE DICHO
FRUTO”

Tesis que presenta

JUAN PABLO COLLÍ PACHECO

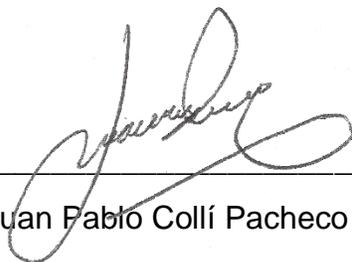
En opción al título de

MAESTRO EN MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán, México
Marzo 2018

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

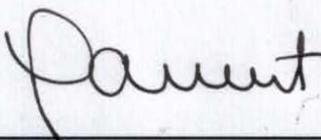


Juan Pablo Collí Pacheco



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Juan Pablo Collí Pacheco titulado "Estudio del efecto del contenido y tamaño de partículas de la testa de la semilla del fruto de pich (*Enterolobium cyclocarpum*) sobre las propiedades de un almidón termoplástico a base de dicho fruto" fue realizado en la Unidad de Materiales, en la línea de Reciclado y Procesamiento de Materiales, en los laboratorios de Físicoquímica, Micromecánica, Materiales Compuestos y Planta piloto de procesamiento de plásticos del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Carlos Rolando Rios Soberanis y la Codirección del Dr. Emilio Pérez Pacheco, perteneciente al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos



Dr. Manuel Martínez Estévez
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 7 de marzo de 2018

AGRADECIMIENTOS

A DIOS

Por haberme guiado en el camino y otorgado la sabiduría y fortaleza para culminar con éxito esta meta.

A MIS PADRES

Juan Pablo Colli Dzul y María Lucía Pacheco Uc, por sus enseñanzas y apoyo incondicional para que este sueño se hiciera realidad.

A MIS HERMANOS

Pablo Alejandro Collí Pacheco y Jessica Lucía Collí Pacheco, por el apoyo que siempre me brindaron durante el transcurso de este camino.

A MI FAMILIA

Les agradezco sus consejos y todo su apoyo porque sin ellos no hubiera logrado alcanzar esta meta.

AL CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN

Por haberme brindado la oportunidad de cursar el Posgrado, otorgándome los conocimientos y herramientas necesarias para llevar a cabo satisfactoriamente este proyecto.

A MIS ASESORES

Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis, por aceptarme en su grupo de investigación, le agradezco la enseñanza y conocimientos transmitidos, mi sincera admiración y respeto.

Dr. Emilio Pérez Pacheco, por su apoyo, consejos y recomendaciones a lo largo de este trabajo.

A LOS TÉCNICOS

M. en C. José Rodríguez Laviada, por su apoyo en la realización de las diferentes técnicas de caracterización y desarrollo de experimentos.

I. Q. Santiago Duarte Aranda, por su apoyo en la obtención de las micrografías SEM.

A MIS REVISORES

Por sus sugerencias y recomendaciones que contribuyeron al enriquecimiento de este trabajo.

A LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UADY

Especialmente al Dr. David Abram Betancur Ancona y al Q.I. Felipe de Jesús Flores Narváez, por las facilidades brindadas para el uso del micro-extrusor y el calorímetro diferencial de barrido.

A LA UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

Especialmente al Dr. Rogelio Ramírez Casillas del Departamento de Madera, Celulosa y Papel “Ing. Karl Augustin Grellmann” del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, por su apoyo en la realización de los estudios de composición proximal.

AL CONACyT

Por la beca otorgada con número de registro 589299 y número de apoyo 422141, para cursar mis estudios de Maestría.

A MIS COMPAÑEROS

Por su ayuda, apoyo y recomendaciones durante el desarrollo de este trabajo.

A todas las personas que en su momento formaron parte de la realización de este trabajo y la conclusión de esta meta, ¡muchas gracias!

Juan Pablo

ÍNDICE

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD	I
RECONOCIMIENTO.....	II
AGRADECIMIENTOS	III
ÍNDICE	VI
LISTADO DE FIGURAS	IX
LISTADO DE TABLAS.....	XII
GLOSARIO DE TÉRMINOS	XIII
RESUMEN.....	1
ABSTRAC	3
INTRODUCCIÓN.....	5
OBJETIVOS	7
GENERAL	7
ESPECÍFICOS.....	7
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES.....	8
1.1. ALMIDÓN.....	8
1.1.1. <i>Información general.....</i>	<i>8</i>
1.1.2. <i>Estructura y propiedades.....</i>	<i>9</i>
1.1.2.1. Amilosa	11
1.1.2.2. Amilopectina	12
1.1.3. <i>Cambios estructurales del almidón durante tratamientos térmicos</i>	<i>13</i>
1.1.3.1. Gelatinización	14
1.1.3.2. Gelación.....	16
1.1.3.3. Retrogradación.....	16
1.2. ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO	18
1.2.1. <i>Información general.....</i>	<i>18</i>
1.2.2. <i>Sustancias plastificantes.....</i>	<i>19</i>
1.2.3. <i>Producción de almidón termoplástico</i>	<i>20</i>
1.3. PICH.....	23
1.3.1. <i>Información general.....</i>	<i>23</i>
1.3.2. <i>Almidón de pich.....</i>	<i>24</i>
1.3.2.1. Composición proximal.....	24
1.3.2.2. Morfología de los gránulos	25
1.3.2.3. Características fisicoquímicas	25

1.4. MATERIALES COMPUESTOS	27
1.4.1. <i>Información general.....</i>	27
1.4.2. <i>Componentes.....</i>	28
1.4.3. <i>Refuerzos y rellenos en materiales poliméricos.....</i>	28
1.4.3.1. <i>Rellenos.....</i>	29
1.4.3.2. <i>Refuerzos.....</i>	31
1.4.3.3. <i>Rellenos de refuerzo.....</i>	31
1.4.4. <i>Materiales compuestos biodegradables.....</i>	32
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS	34
2.1. MATERIALES	34
2.1.1. <i>Almidón de pich (Enterolobium cyclocarpum).....</i>	34
2.1.2. <i>Almidón de maíz.....</i>	34
2.1.3. <i>Plastificante.....</i>	34
2.1.4. <i>Partículas de las semillas de pich (PSP).....</i>	34
2.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
2.2.1. <i>Molienda y tamizado de las testas.....</i>	35
2.2.2. <i>Secado de los almidones y las testas molidas.....</i>	35
2.2.3. <i>Preparación de las mezclas.....</i>	35
2.2.4. <i>Procesamiento del almidón termoplástico (TPS).....</i>	36
2.2.5. <i>Conformado de las placas de TPS con PSP.....</i>	37
2.2.6. <i>Obtención de probetas.....</i>	37
2.2.7. <i>Acondicionamiento de humedad de las probetas.....</i>	38
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL	39
2.3.1. <i>Composición proximal de la testa de pich.....</i>	39
2.3.2. <i>Análisis Termogravimétrico (TGA).....</i>	39
2.3.2.1. <i>Partículas de la semilla de pich (PSP).....</i>	39
2.3.2.2. <i>Materiales compuestos (TPS/PSP).....</i>	39
2.3.3. <i>Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....</i>	40
2.3.3.1. <i>Partículas de la semilla de pich (PSP).....</i>	40
2.3.3.2. <i>Materiales compuestos (TPS/PSP).....</i>	40
2.3.4. <i>Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....</i>	40
2.3.4.1. <i>Materiales compuestos (TPS/PSP).....</i>	40
2.3.5. <i>Propiedades mecánicas (Ensayo de tensión).....</i>	41
2.3.5.1. <i>Materiales compuestos (TPS/PSP).....</i>	41
2.3.6. <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....</i>	42
2.3.6.1. <i>Testa de la semilla de pich.....</i>	42
2.3.6.2. <i>Medición del diámetro de las PSP.....</i>	42
2.3.6.3. <i>Materiales compuestos (TPS/PSP).....</i>	42

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIONES	44
3.1. COMPOSICIÓN PROXIMAL DE LA TESTA DE PICH	44
3.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	47
3.2.1. <i>Partículas de la semilla de pich (PSP)</i>	<i>47</i>
3.2.2. <i>Materiales compuestos (TPS/PSP).....</i>	<i>48</i>
3.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	50
3.3.1. <i>Partículas de la semilla de pich (PSP)</i>	<i>50</i>
3.3.2. <i>Materiales compuestos (TPS/PSP).....</i>	<i>51</i>
3.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	53
3.4.1. <i>Materiales compuestos (TPS/PSP).....</i>	<i>53</i>
3.5. PROPIEDADES MECÁNICAS (ENSAYO DE TENSIÓN)	56
3.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	65
3.6.1. <i>Testa de la semilla de pich</i>	<i>65</i>
3.6.2. <i>Diámetro de las PSP</i>	<i>66</i>
3.6.3. <i>Materiales compuestos (TPS/PSP).....</i>	<i>67</i>
 CONCLUSIONES	 71
SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	73
REFERENCIAS	74

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura del almidón.....	9
Figura 1.2 a) Representación esquemática de la estructura de la amilosa, b) Los residuos de D-glucosa están unidos a través de enlaces glucosídicos α -(1,4), c) Sus cadenas escasamente ramificadas adoptan una disposición helicoidal.....	12
Figura 1.3 a) Representación esquemática de la estructura de la amilopectina, b) Enlaces glucosídicos α -(1,4) y α -(1,6), los cuales impiden la formación de una hélice	13
Figura 1.4 Representación conceptual de los cambios en los gránulos de almidón durante el calentamiento y enfriamiento en agua. T_g = temperatura de transición vítrea; T_m = temperatura de fusión.....	15
Figura 1.5 Árbol de pich	23
Figura 1.6 a) Fruto y b) Semillas maduras de pich.....	24
Figura 1.7 Micrografías SEM de los gránulos de almidón obtenidos por métodos M1, M2 y M3.	26
Figura 1.8 Distribución de tamaño de gránulo de almidón obtenida con métodos M1, M2 y M3.	26
Figura 2.1 a) Testas vacías de la semilla de pich, b) Molienda de las testas, c) Tamizado de las testas para obtener partículas con los diámetros promedios adecuados	35
Figura 2.2 Extrusión de la mezcla de almidón, glicerol y partículas.....	36
Figura 2.3 Proceso de prensado de los pellets de TPS con partículas de la testa de la semilla de pich para la obtención de las diferentes películas	37
Figura 2.4 Placas de TPS de pich obtenidas mediante el proceso de termo-compresión: a) Matriz (TPS, 0% PSP) b) TPS/PSP con diámetro promedio de 425 μ m y 5% p/p, c) TPS/PSP con diámetro promedio de 425 μ m y 10% p/p, d) TPS/PSP con diámetro promedio de 425 μ m y 20% p/p, e) TPS/PSP con diámetro promedio de 600 μ m y 5% p/p, f) TPS/PSP con diámetro promedio de 600 μ m y 10% p/p, g) TPS/PSP con diámetro promedio de 600 μ m y 20% p/p, h) TPS/PSP con diámetro promedio de 1180 μ m y 5% p/p, i) TPS/PSP con diámetro promedio de 1180 μ m y 10% p/p y j) TPS/PSP con diámetro promedio de 1180 μ m y 20% p/p.....	38
Figura 2.5 Analizador termogravimétrico utilizado para el TGA.....	39
Figura 2.6 Espectrómetro utilizado para el análisis FTIR.....	40

Figura 2.7 Calorímetro Diferencial de Barrido utilizado en el análisis DSC.....	41
Figura 2.8 Probetas de la matriz(TPS de pich) y de los materiales compuestos (TPS de pich/PSP).....	42
Figura 2.9 Ensayo de tensión de las probetas.....	42
Figura 2.10 Microscopio utilizado para las pruebas SEM	43
Figura 3.1 Curvas TGA y DTG de la testa de la semilla de pich	47
Figura 3.2 a) Curva de descomposición (TGA) y b) curva derivada (DTGA) para el TPS de pich (matriz) y los materiales compuestos (TPS de pich/PSP)	48
Figura 3.3 a) Curva de descomposición (TGA) y b) curva derivada (DTGA) para el TPS de maíz (matriz) y los materiales compuestos (TPS de maíz/PSP).....	49
Figura 3.4 Espectro de FTIR de la testa de la semilla de pich	50
Figura 3.5 Espectro de FTIR de a) TPS de pich (matriz) y los materiales compuestos (TPS de pich/PSP) y b) TPS de maíz (matriz) y los materiales compuestos (TPS de maíz/PSP)	52
Figura 3.6 Termogramas de las curvas DSC de a) Matriz (100% TPS de pich), b) 95% TPS de pich - 5% partículas de 425 μm , c) 90% TPS de pich / 10% partículas de 1180 μm y d) 80% TPS de pich / 20% partículas de 600 μm	54
Figura 3.7 Entalpía de fusión (ΔH_f) corregida de la matriz (TPS de pich) y de los materiales compuestos (TPS/PSP) en función de la concentración y diámetro promedio de las partículas	54
Figura 3.8 Gráficas de efectos principales e interacción para tensión	59
Figura 3.9 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para tensión.....	59
Figura 3.10 Gráficas de efectos principales e interacción para deformación	60
Figura 3.11 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para deformación.....	60
Figura 3.12 Gráficas de efectos principales e interacción para módulo	61
Figura 3.13 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para módulo	61
Figura 3.14 Micrografías de la cara externa de la testa vacía	65
Figura 3.15 Micrografías de la cara interna de la testa vacía	65
Figura 3.16 Micrografías de la sección transversal de la testa vacía.....	66
Figura 3.17 Micrografías de las partículas de las semillas de pich tamizadas con las mallas a) No. 16, b) No. 30 y c) No. 40.....	67

Figura 3.18 Micrografías de las probetas ensayadas a tensión: **a)** Matriz (TPS de pich), **b)** TPS/partículas con diámetro promedio de 425 μm y 10% p/p, **c)** TPS/partículas con diámetro promedio de 600 μm y 5% p/p y **d)** TPS/partículas con diámetro promedio de 1180 μm y 20% p/p 68

Figura 3.19 Micrografías que muestran las cavidades existentes entre las partículas de pich y la matriz debido a la poca adherencia entre ambas 69

Figura 3.20 Micrografías de las probetas ensayadas a tensión: **a)** Matriz (TPS de maíz), **b)** TPS/partículas con diámetro promedio de 425 μm y 20% p/p, **c)** TPS/partículas con diámetro promedio de 600 μm y 20% p/p y **d)** TPS/partículas con diámetro promedio de 1180 μm y 5% p/p 70

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1 Características morfológicas y contenido de amilosa de los gránulos de almidón de diversas fuentes vegetales	10
Tabla 1.2 Propiedades fisicoquímicas de los componentes del almidón.....	11
Tabla 1.3 Composición proximal de almidones aislados con tres métodos.....	25
Tabla 1.4 Características fisicoquímicas de los almidones aislados con tres métodos	26
Tabla 1.5 Algunos rellenos y refuerzos y sus contribuciones a los plástico.....	30
Tabla 3.1 Composición proximal de la testa de la semilla del fruto de pich.....	45
Tabla 3.2 Propiedades térmicas de la matriz (TPS de pich) y los materiales compuestos (TPS de pich/PSP).....	53
Tabla 3.3 Propiedades mecánicas de la matriz (TPS de pich) y los compuestos (TPS de pich/partículas de la testa de pich).....	56
Tabla 3.4 Propiedades mecánicas de la matriz (TPS de maíz) y los compuestos (TPS de maíz/partículas de la testa de pich).....	57
Tabla 3.5 Diámetros promedio obtenidos de las PSP molidas y tamizadas con diferentes mallas	66

GLOSARIO DE TÉRMINOS

AD	Almidón desestructurado
ATP	Almidón termoplástico
ATR	Reflexión total atenuada
B.S.	Base seca
Da	Daltons
DMA	Análisis Dinámico Mecánico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DTGA	Análisis Termogravimétrico Diferencial
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
HR	Humedad relativa
PCL	Policaprolactona
PHB	Polihidroxibutiratos
PLA	Ácido poliláctico
PP	Polipropileno
PSP	Partículas de las semilla de pich
RTA	Reflexión total atenuada
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SME	Energía mecánica específica
T₀	Temperatura de inicio u “onset”
T_f	Temperatura final
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis Termogravimétrico
T_p	Temperatura máxima de pico “at peak”
TPS	Almidón termoplástico
ΔH_f	Entalpía de fusión

RESUMEN

En este trabajo de investigación se presentan los resultados basados en el estudio de las propiedades fisicoquímicas, térmicas y mecánicas de un material compuesto, utilizando como matriz un almidón termoplástico (TPS) de las semillas del fruto de pich (*Enterolobium cyclocarpum*) y la incorporación de diferentes concentraciones y diámetros de partículas de testas de la semilla del mismo fruto, como relleno. Los resultados fueron comparados con un material compuesto de similares características, cuya variación fue la sustitución de la matriz de TPS de pich por una de TPS de maíz, que es comúnmente utilizado en la actualidad.

Se elaboró un diseño experimental de 2x3x3. El primer factor es el tipo de almidón de la matriz (pich y maíz), el segundo factor corresponde a la concentración en peso (5, 10 y 20%), por último, el tercer factor se refiere al diámetro promedio de partícula (425, 600 y 1,180 μm). Como referencia fueron designadas mezclas de almidón de pich/glicerol y almidón de maíz/glicerol sin partículas adicionadas.

Se detallan los materiales y metodología utilizados en este estudio, la cual consistió principalmente en moler y tamizar las partículas de la semilla de pich (PSP), mezclar dichas partículas junto a los almidones con glicerol (el cual actuó como plastificante) para obtener TPS mediante extrusión, con lo cual, posteriormente producir placas utilizando el método de termo-compresión y finalmente, obtener probetas del material compuesto.

De igual forma, se presentan los resultados de los análisis fisicoquímicos (composición proximal, FTIR y SEM) y térmicos (TGA) de las PSP, así como los análisis fisicoquímicos (FTIR y SEM), térmicos (TGA y DSC) y mecánicos (ensayo de tensión) de los materiales compuestos obtenidos.

Mediante el análisis SEM se observó una distribución homogénea en la superficie de fractura de las muestras, indicando que los gránulos de almidón estaban completamente desestructurados.

Los resultados de las pruebas mecánicas a tensión indican que los materiales compuestos obtenidos alcanzan su máximo cuando la concentración de partículas es del 5% en peso y con diámetro promedio de 1,180 μm , dichas propiedades son más significativas en los compuestos elaborados a base de TPS de maíz, sin embargo, estos valores son inferiores a los presentados por la matriz por sí sola, teniendo las partículas un efecto de relleno en los materiales compuestos.

ABSTRAC

In this research work, results are presented based on the study of the physicochemical, thermal and mechanical properties of a composite material, using as matrix a thermoplastic starch (TPS) of the seeds of the pich fruit (*Enterolobium cyclocarpum*) and the incorporation of different concentrations and diameters of seed particles from the seed of the same fruit, as a filling. The results were compared with a composite material of similar characteristics, whose variation was the substitution of the matrix of TPS of pich for one of TPS of corn, which is commonly used at present.

An experimental design of 2x3x3 was developed. The first factor is the type of starch in the matrix (pich and corn), the second factor corresponds to the concentration in weight (5, 10 and 20%), finally, the third factor refers to the average particle diameter (425, 600 and 1,180 μm). As reference, mixtures of pich starch/glycerol and corn starch/glycerol without added particles were designated.

The materials and methodology used in this study are detailed, which consisted mainly of grinding and sieving the particles of the pich seed (PSP), mixing said particles together with the starches with glycerol (which acted as a plasticizer) to obtain TPS through extrusion, with which, later produce plates using the thermo-compression method and finally, obtain specimens of the composite material.

Likewise, the results of the physicochemical (proximal composition, FTIR and SEM) and thermal (TGA) analyzes of the PSP are presented, as well as the physicochemical (FTIR and SEM), thermal (TGA and DSC) and mechanical (test of tension) analyzes of the obtained composite materials.

Through the SEM analysis, a homogeneous distribution was observed on the fracture surface of the samples, indicating that the starch granules were completely unstructured.

The results of the tension mechanical tests indicate that the obtained composite materials reach their maximum when the concentration of particles is 5% by weight and with an average diameter of 1,180 μm , said properties are more significant in the compounds made from TPS of corn, however, these values are lower than those presented by the matrix alone, the particles having a filling effect on the composite materials.

INTRODUCCIÓN

Hoy, más que nunca, existe presión de la sociedad ante la necesidad de reducir la cantidad de plásticos desechados en el medio ambiente [1]. Durante la última década, el volumen del plástico y su eliminación, aunado al largo tiempo necesario para su descomposición genera problemas ambientales los cuales, junto con el agotamiento de las reservas de petróleo, han llevado a un creciente interés en el diseño de nuevos polímeros amigables con el medio ambiente. En el mercado muchos polímeros biodegradables, como la policaprolactona (PCL) y el ácido poliláctico (PLA), ya se encuentran disponibles. Sin embargo, su uso masivo como sustitutos de los polímeros tradicionales como el polipropileno (PP) está limitado por su costo relativamente alto [2, 3].

En la búsqueda de alternativas de materiales económicamente atractivos, diversos grupos de investigación se han ocupado de la elaboración de materiales biodegradables a partir de materias primas naturales, abundantes y de bajo costo, entre los cuales destaca el almidón, por ser es un material muy prometedor para el efecto [1, 3].

El almidón es un polisacárido vegetal que se almacena en las raíces, tubérculos y semillas de las plantas. Está en el endospermo de todos los gránulos. Proviene de diversas fuentes con diferentes estructuras cristalinas [4]. Después de la celulosa, el almidón es el segundo polímero renovable más abundante en la naturaleza [5]. Químicamente es una mezcla de dos polisacáridos muy similares, la amilosa y la amilopectina; contienen regiones cristalinas y no cristalinas en capas alternadas. La amilosa tiene una estructura lineal formada a partir de la unión de D-glucosa mediante enlaces α -(1-4) y la amilopectina donde la D-glucosa además de estar unida por enlaces α -(1-4), presenta ramificaciones unidas por enlaces α -(1-6). La cristalinidad es producida por el ordenamiento de las cadenas de amilopectina [6, 7].

Las posibilidades de transformar el almidón nativo en un material termoplástico son considerablemente interesantes. Para convertir un almidón seco en un material bioplástico es necesario romper y fundir la estructura granular semicristalina del mismo [8, 9]. El almidón sin los aditivos adecuados (plastificantes) no tiene las propiedades necesarias para trabajar como un termoplástico. Los plastificantes incrementan la flexibilidad del almidón debido a su habilidad para reducir la interacción de los enlaces de hidrógeno, además de aumentar el espacio molecular [10]. El producto resultante se conoce como almidón termoplástico (TPS, por sus siglas en inglés); tiene la desventaja de ser muy hidrofílico debido a la existencia de grupos hidroxilo conectados a las unidades glucosídicas que forman este polisacárido, además de ofrecer menor resistencia mecánica en comparación a los polímeros sintéticos [11].

Actualmente, convertido en un material termoplástico, el almidón es ya una alternativa interesante para polímeros sintéticos en aplicaciones que no requieren de durabilidad a largo plazo ni rendimiento mecánico elevado [3].

Durante los últimos años, se ha visto un gran interés por tener fuentes no convencionales para la obtención de almidón, tales como las semillas del fruto de pich (*Enterolobium cyclocarpum*), las cuales presentan nuevas o mejores propiedades funcionales que los tradicionalmente utilizados. Debido a esto, muchas investigaciones han centrado su atención en la preparación y caracterización de nuevas formulaciones de TPS y la búsqueda de nuevas aplicaciones para polímeros y materiales compuestos a base de almidón.

En este trabajo, se pretende estudiar la influencia de la incorporación de diversas concentraciones y tamaños de partículas de la testa de la semilla del fruto de pich como una especie de relleno sobre una matriz termoplástica a base de *Enterolobium cyclocarpum*.

OBJETIVOS

General

Estudiar el efecto de la incorporación de diversas concentraciones y tamaños de partículas de la testa de la semilla del fruto de pich (*Enterolobium cyclocarpum*) sobre las propiedades fisicoquímicas, térmicas y mecánicas de un almidón termoplástico obtenido del endospermo de la semilla de pich.

Específicos

- Realizar la caracterización fisicoquímica de la testa de la semilla del fruto de pich (composición proximal, FTIR y SEM).
- Evaluar las propiedades térmicas de la testa de la semilla del fruto de pich (TGA)
- Estudiar la influencia de la incorporación de diversas concentraciones (5, 10 y 20 %) y tamaños (1,180, 600 y 425 μm) de partículas de la testa de la semilla del fruto de pich en probetas de TPS a base del endospermo de la semilla de pich, mediante la determinación de su resistencia mecánica por medio de ensayos de tensión.
- Realizar la caracterización fisicoquímica de los materiales compuestos obtenidos (FTIR y SEM).
- Evaluar las propiedades térmicas de los materiales compuestos obtenidos a través de métodos calorimétricos (TGA y DSC).
- Comparar la resistencia mecánica (ensayos de tensión), propiedades fisicoquímicas (FTIR y SEM) y térmicas (TGA y DSC) de los materiales compuestos a base de TPS de pich como matriz con materiales compuestos a base de TPS de maíz como matriz.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1. ALMIDÓN

1.1.1. Información general

El almidón es un polisacárido de reserva alimenticia predominante en las plantas, el cual es almacenado en la raíz, tal es el caso de la yuca; en los tubérculos, como la papa; o en frutas y semillas, como los cereales. Pero, no sólo es una importante reserva para las plantas, sino también para los seres humanos, debido a que proporciona gran parte de la energía que consumen a través de los alimentos [12]. Los almidones representan una fracción importante en un gran número de productos agrícolas como son: los cereales (maíz, trigo, arroz), en los cuales se ha reportado un contenido de almidón del 30 al 80%; las leguminosas (frijol, chícharo, haba) con un contenido entre 25 a 50%; los tubérculos (papa y yuca) con un 60 a 90%; y algunas frutas (plátano y mango) que en su estado inmaduro alcanzan contenidos de almidón de hasta el 70% en base seca [13].

El almidón es una sustancia que se obtiene exclusivamente de los vegetales que lo sintetizan a partir del dióxido de carbono que toman de la atmósfera y del agua que reciben del suelo. Durante la fotosíntesis, las plantas absorben la luz del sol, la cual transforman en energía química. La energía, el dióxido de carbono y el agua son convertidos en azúcares que se almacenan en forma de glucosa, generándose uniones entre estas moléculas para formar las largas cadenas del almidón, que pueden llegar a tener hasta 2,000 o 3,000 unidades de glucosa [14].

Desde el punto de vista químico, el almidón es un polisacárido resultante de unir moléculas de glucosa que forman largas cadenas, aunque pueden aparecer otros constituyentes en cantidades mínimas. El polímero del almidón está constituido de unidades de anhidroglucosa ($C_6H_{10}O_5$) (*Figura 1.1*)[14].

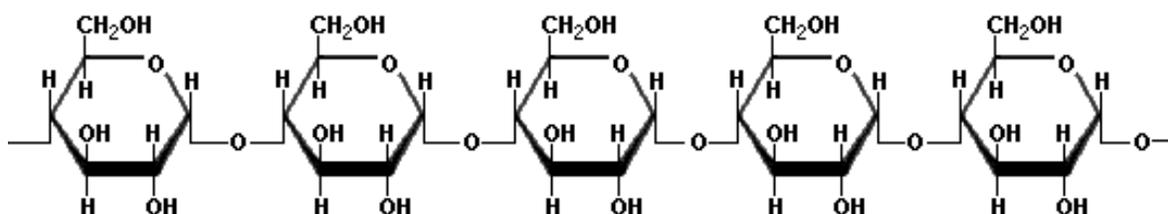


Figura 1.1 Estructura del almidón

Se diferencia de los demás hidratos de carbono existentes en la naturaleza en que se presenta como un conjunto de gránulos o partículas. Estos gránulos son relativamente densos e insolubles en agua fría, aunque pueden dar lugar a suspensiones cuando se dispersan en el agua, suspensiones que pueden variar en sus propiedades en función de su origen [14]. La morfología, composición química y estructura de los gránulos son características de cada especie botánica [13].

El tamaño de los gránulos de almidón varía de 0.5 a 100 μm . Es posible encontrar gránulos de gran tamaño en el almidón de papa (15 a 100 μm) y gránulos tan pequeños como los del almidón de amaranto (0.8 a 2.5 μm) [13]. En la *Tabla 1.1* se presentan algunas características morfológicas y contenido de amilosa de los gránulos de almidón de diversas fuentes vegetales.

1.1.2. Estructura y propiedades

El almidón está estructuralmente formado por una mezcla de dos componentes polisacáridos de alto peso molecular: amilosa y amilopectina [14]. Como resultado de ello, el almidón contiene regiones cristalinas y no cristalinas en capas alternadas debido a sus constituyentes [15].

La amilosa es un polímero lineal, no es soluble en agua, pero puede formar micelas hidratadas por su capacidad para enlazar moléculas vecinas por puentes de hidrógeno y generar una estructura helicoidal que es capaz de desarrollar un color azul por la formación de un complejo con el yodo [16]. Mientras que la amilopectina es un polímero ramificado, parcialmente soluble en agua caliente y en presencia de yodo produce un color rojizo violeta [17].

Tabla 1.1 Características morfológicas y contenido de amilosa de los gránulos de almidón de diversas fuentes vegetales [18-23].

Fuente de almidón	Tamaño (μm)	Forma	Amilosa (%)
Maíz	20	Poligonal	25
Maíz ceroso	30	Poligonal	1-3
Papa	35	Ovalada	20
Tapioca	18	Truncada, redonda	11
Trigo	25	Ovalada, truncada	27
Arroz	7	Redonda, poligonal	17
Cebada	23	Redonda, elíptica	22
Plátano	10-40	Elíptica	25-30
Sorgo	35	Esférica	25
Centeno	28	Redonda o lenticular	27
Avena	7	Poliédrica	23
Mango	5-10	Esférica	25-30
Ramón	3-33	Oval, esférica	27
Pich/Parota	20-28	Redonda, oval	17-21

La amilosa y la amilopectina pueden separarse tratando los grupos de almidón con agua caliente, donde la amilosa se difunde disolviéndose y quedando amilopectina en forma de residuo insoluble [24].

La proporción de estos dos polímeros varía según la fuente botánica y su organización física dentro de la estructura granular, confiriéndole propiedades fisicoquímicas y funcionales únicas [15]. Las propiedades más importantes a considerar para determinar la utilización del almidón en la elaboración de alimentos y otras aplicaciones industriales incluyen las fisicoquímicas: gelatinización y retrogradación; y las funcionales: solubilidad, hinchamiento, absorción de agua, sinéresis y comportamiento reológico de sus pastas y geles [25]. En la *Tabla 1.2* se presentan algunas propiedades fisicoquímicas de los componentes del almidón.

Tabla 1.2 Propiedades fisicoquímicas de los componentes del almidón [15].

Propiedad	Amilosa	Amilopectina
Estructura molecular	Lineal	Ramificada
Longitud promedio de cadena	10 ³ Da	20 – 25 Da
Grado de polimerización	10 ³ Da	10 ⁴ – 10 ⁵ Da
Complejo con yodo	Azul (650 nm)	Púrpura (550 nm)
Afinidad de yodo	19-20%	1%
Valor azul	1.4	0.05
Estabilidad en solución acuosa	Retrograda fácilmente	Estable
Hidrólisis con β -amilasa	70%	55-60%
Hidrólisis con β -amilasa y dextrinaza	100%	100%
Propiedades de película	Fuerte	Quebradiza

1.1.2.1. Amilosa

La amilosa es un polímero esencialmente lineal formado en promedio, de 500 a 600 unidades de D-glucosa unidas por enlaces α -(1,4), con una baja proporción de enlaces α -(1,6), repartidas en cadenas que van de 1 a 20, de acuerdo al número de ramificaciones presentes en la molécula (*Figura 1.2*)[26].

Tiene la facilidad de adquirir una conformación tridimensional helicoidal, en la que cada vuelta de hélice consta de seis moléculas de glucosa. El interior de la hélice contiene sólo átomos de hidrógeno, y es por tanto lipofílico, mientras que los grupos hidroxilo están situados en el exterior de la hélice. La mayoría de los almidones contienen alrededor del 25% de amilosa. Los dos almidones de maíz comúnmente conocidos como ricos en amilosa que existen comercialmente poseen contenidos aparentes de amilosa alrededor del 52% y del 70-75% [27].

Este biopolímero se ha considerado como responsable del fenómeno de gelación (proceso de formación de un gel) en el momento de elevar la temperatura en alimentos hechos a base de almidón, así mismo se ha demostrado que es más susceptible a formar complejos con moléculas anfifílicas (moléculas que tienen una parte polar y una apolar, tales como algunas clases de lípidos) [28].

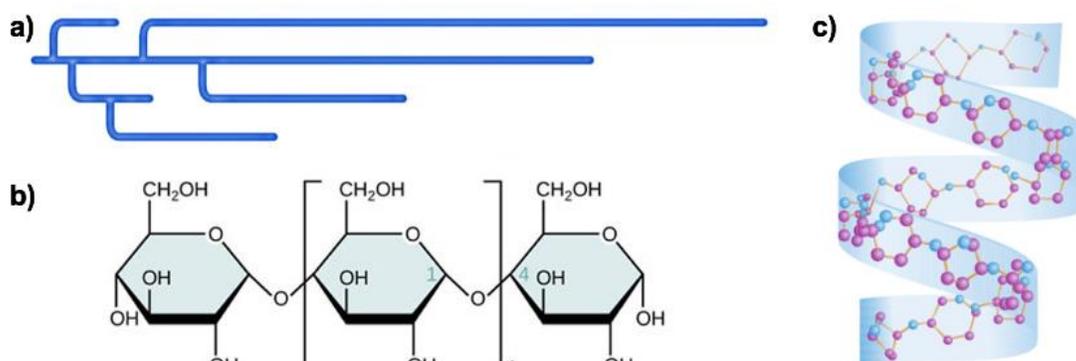


Figura 1.2 a) Representación esquemática de la estructura de la amilosa, **b)** Los residuos de D-glucosa están unidos a través de enlaces glucosídicos α -(1,4), **c)** Sus cadenas escasamente ramificadas adoptan una disposición helicoidal

1.1.2.2. Amilopectina

La amilopectina se diferencia de la amilosa en que contiene ramificaciones que le dan una forma molecular similar a la de un árbol (*Figura 1.3*); las ramas están unidas al tronco central (semejante a la amilosa) por enlaces α -(1,6), localizados cada 15-25 unidades lineales de glucosa; esta característica permite que la amilopectina forme puentes de hidrógeno entre la ramificaciones, dando lugar a una estructura muy estable que se puede considerar como cristalina [29].

La amilopectina, por calentamiento en agua, proporciona soluciones claras y de alta viscosidad, que son además filamentosas y cohesivas. Al contrario de la amilosa, casi no tiene tendencia a la retrodegradación, no presenta envejecimiento ni formación de geles, aunque la concentración sea muy alta. La viscosidad decrece fácilmente en medio ácido, en tratamientos en autoclave o por fuerte agitación mecánica [30].

Su peso molecular es muy alto, varía entre 10^6 y 10^7 Daltons, esto depende del origen botánico del almidón. La amilopectina constituye alrededor del 75% de los almidones más comunes. Aquellos almidones que están constituidos exclusivamente por amilopectina son conocidos como céreos o cerosos. La amilopectina de papa es la única que posee en dos tercios de su molécula grupos éster fosfato, unidos más frecuentemente en una posición O-6, mientras que el tercio restante lo hace por posición O-3 [31].

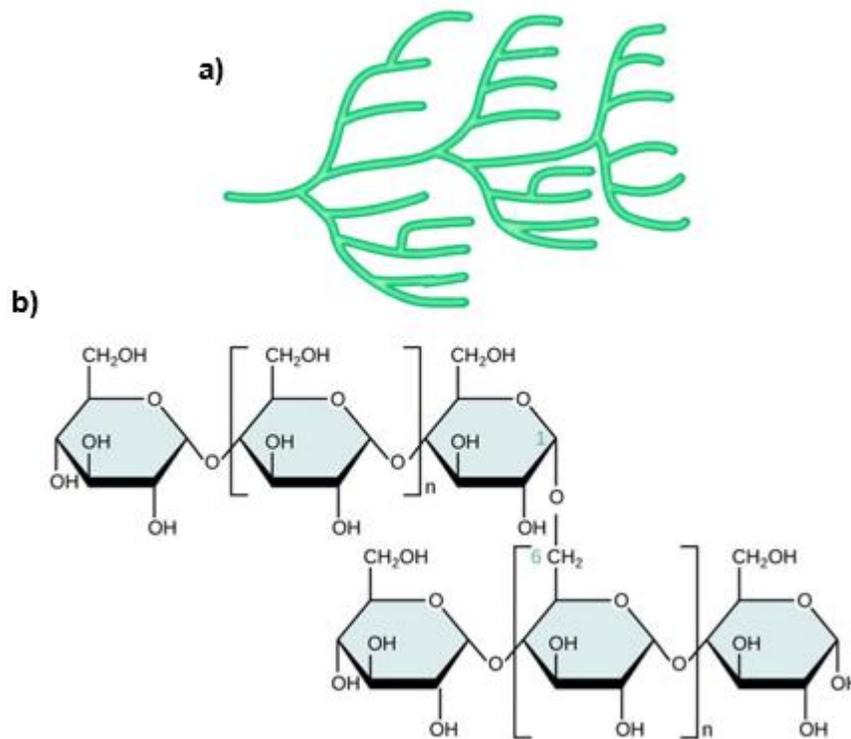


Figura 1.3 a) Representación esquemática de la estructura de la amilopectina, **b)** Enlaces glucosídicos α -(1,4) y α -(1,6), los cuales impiden la formación de una hélice

El gránulo de almidón está organizado en una estructura en forma de anillos, las moléculas de amilopectina son perpendiculares a los anillos y están dirigidas hacia la superficie exterior del gránulo. Debido a esta orientación, las moléculas forman regiones cristalinas y no cristalinas (amorfos). La última se forma en los puntos de ramificación del polímero (alta presencia de enlaces α -(1,6)). La relación entre estas estructuras es el principal factor que determina las propiedades del almidón [27].

1.1.3. Cambios estructurales del almidón durante tratamientos térmicos

El almidón presenta cambios cuando se le aplican tratamientos hidrotérmicos, controlando las condiciones de humedad y temperatura, cuyo fin es obtener ciertas propiedades en la solución. Como resultado de estos tratamientos pueden presentarse fenómenos como la gelatinización, gelación y retrogradación, los cuales se describen a continuación.

1.1.3.1. Gelatinización

Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, pero se hidratan al calentarse en un medio acuoso, a este proceso se le conoce como gelatinización. Esto origina la pérdida del orden molecular (colapso molecular) que se manifiesta dentro del gránulo, cambia de una forma semicristalina a una forma eventualmente amorfa [32, 33].

La gelatinización total del gránulo se produce normalmente dentro de un intervalo amplio de temperatura (*Figura 1.4*). Se ha postulado que son tres los procesos que constituyen a este fenómeno [34]. Estos procesos son eventos fuera del equilibrio que a su vez resultan en los fenómenos meta-estables de gelatinización, gelación y retrogradación del almidón. Estos eventos son:

- a) difusión del agua dentro del gránulo de almidón; cuando empieza a absorber agua, los puentes de hidrógeno de la región amorfa se rompen permitiendo que el agua se asocie con los grupos hidroxilos libres.
- b) fusión de la región amorfa; se caracteriza por una transición hélice-enrollamiento al azar que es facilitada por la hidratación, las cadenas de amilosa se difunden en medio acuoso y tienen una mayor movilización molecular dentro del gránulo, en este punto el hinchamiento es reversible [35] y las propiedades ópticas del gránulo no se pierden, por ejemplo la birrefringencia.
- c) desintegración de las zonas cristalinas cuando el calentamiento es continuo; en este punto el hinchamiento llega a ser irreversible debido a la disociación de las dobles hélices propias de la región cristalina (amilopectina) hasta que finalmente se pierde su estructura [36]. La amilosa fuera del gránulo forma una malla tridimensional y produce un gel [15, 37].

Los geles obtenidos una vez que el almidón ha sufrido la gelatinización, presentan diversas propiedades las cuales van a depender del contenido de amilosa y amilopectina [33, 38]. La temperatura a la cual ocurre este proceso se le conoce como temperatura de gelatinización (T_g).

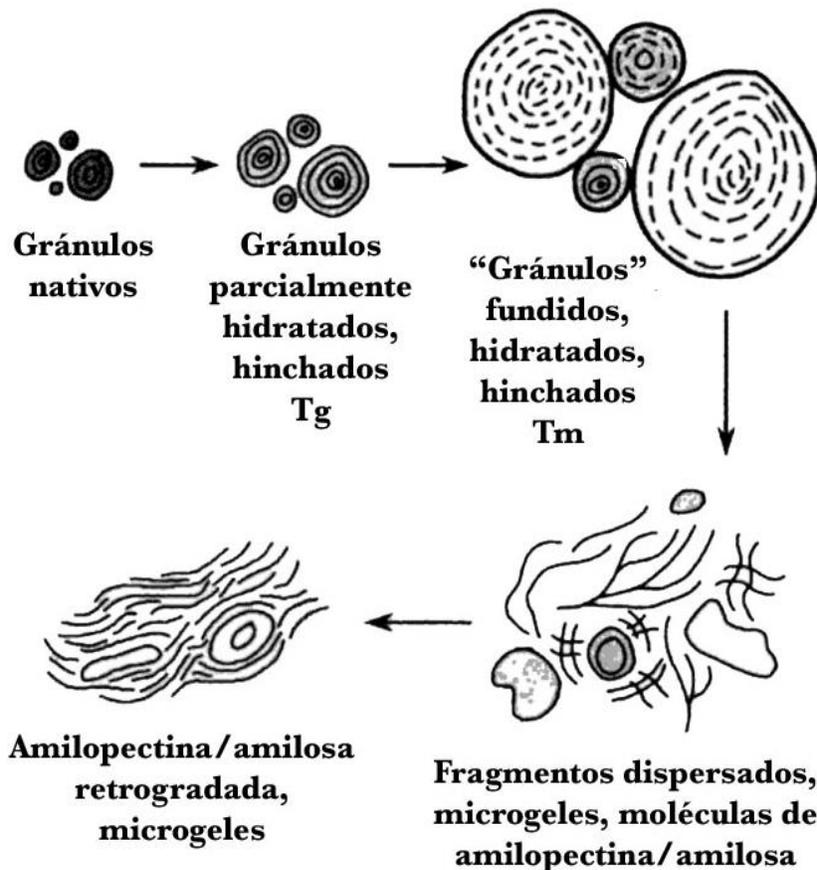


Figura 1.4 Representación conceptual de los cambios en los gránulos de almidón durante el calentamiento y enfriamiento en agua. T_g = temperatura de transición vítrea; T_m = temperatura de fusión

Cuando la cantidad de agua es limitada, no ocurre una gelatinización completa en el intervalo usual de temperatura, sin embargo, conforme la temperatura se incrementa las regiones cristalinas se funden [33, 39].

El proceso de gelatinización puede estar influenciado por diversos factores (tiempo, temperatura, humedad, almacenamiento y/o preparación del material), por ello se utilizan diferentes técnicas para su investigación como: punto final de birrefringencia, viscosidad, difracción de rayos X, valoración azul del complejo amilosa/yodo, digestibilidad enzimática, resonancia magnética nuclear, entre otras como la calorimetría diferencial de barrido (DSC), que es una de las técnicas más empleadas [32, 40-43].

1.1.3.2. Gelación

Después de la gelatinización o formación de pastas de almidón, las moléculas de amilosa y amilopectina pueden considerarse como disueltas. Durante el enfriamiento la dispersión del almidón gelatinizado adquiere, dependiendo de la concentración, una consistencia de pasta suave o gel [44].

La amilosa y la amilopectina liberadas durante la gelatinización del almidón, se reasocian e incrementan la rigidez entre y dentro de los gránulos hinchados formando una especie de red. La amilosa usualmente gelifica fuera del gránulo inmediatamente después de la gelatinización. La amilopectina permanece en el gránulo hinchado, donde lentamente recristaliza [28].

La gelación de amilosa se realiza en pocas horas, debido a su naturaleza lineal, es ampliamente asumido que esta macromolécula es la responsable de la gelación del almidón [34], mientras que el proceso de reorganización en la amilopectina lleva mucho más tiempo, se cree que se forma una red vía recristalización de las cadenas cortas externas de la molécula [45].

1.1.3.3. Retrogradación

El término retrogradación, ha sido utilizado para describir los cambios que ocurren cuando las moléculas de almidón gelatinizado empiezan a reorganizarse, formando una o más estructuras ordenadas, es decir pasan de un estado inicial amorfo a un estado final más cristalino, se puede ver como el fenómeno opuesto a la gelatinización. La retrogradación es un proceso complejo y depende de muchos factores, como el tipo y concentración de almidón, regímenes de cocimiento y enfriamiento, pH y la presencia de solutos como lípidos, sales, azúcares [32, 34, 46-48].

El proceso de retrogradación consiste en dos etapas:

- 1) la gelación de las cadenas de amilosa que son exudadas del gránulo durante la gelatinización y
- 2) la recristalización de la amilopectina [34].

Se ha visto que la retrogradación o cristalización de geles de almidón a corto plazo, se atribuye a la gelación y cristalización de la fracción de amilosa [42, 49] y los cambios que ocurren a largo plazo durante el almacenamiento de geles de almidón, a la fracción de amilopectina, esto puede ser debido a la magnitud de su estructura, a temperatura ambiente la vida promedio de su recristalización es de 2 a 10 días [50].

La formación de estos cristales viene acompañada por un incremento gradual en la rigidez y la separación de fases entre el polímero y el solvente (sinéresis). La presencia de cristales influye en la textura, digestibilidad y aceptación de los productos con base en almidón por parte del consumidor [33, 51]. Este fenómeno ocurre en geles de almidón o en productos horneados, fritos o extruidos, donde las moléculas de almidón interaccionan después del añejamiento [33]. La retrodegradación del almidón o el endurecimiento de los productos, es más lento cuando el contenido de humedad es mayor.

1.2. ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO

1.2.1. Información general

El almidón, como se mencionó en la *Sección 1.1.2*, está formado por dos unidades estructurales: amilosa y amilopectina. Las posibilidades de transformar el almidón nativo en un material termoplástico son considerablemente interesantes. No es un polímero termoplástico, sin embargo, bajo ciertas condiciones de procesamiento (presencia de plastificante, temperatura y esfuerzos cortantes) puede convertirse en un material con tales propiedades [8].

Para convertir el almidón semicristalino en un material amorfo (durante la plastificación), se requiere la sustitución parcial de los puentes de hidrógeno originales entre las macromoléculas de amilosa y amilopectina por los puentes de hidrógeno que se forman con el plastificante. El producto resultante se conoce como almidón desestructurado (AD), almidón termoplástico (ATP) [52] o (TPS), por sus siglas en inglés.

El TPS presenta varios atributos, además de su biodegradabilidad, es un material renovable, flexible y se puede acondicionar muy fácilmente a diferentes procesos de termoplastificación usando equipos estándar utilizados en la fabricación de polímeros sintéticos, tales como inyección por moldeo, extrusión por soplado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, extrusión de película plana y radiación por moldeo [53, 54].

Sin embargo, el TPS es un material que generalmente presenta poca estabilidad cuando las condiciones de humedad son muy altas [55-57]. Uno de los problemas con el uso del TPS en bioplásticos es su naturaleza frágil, causada relativamente por su baja temperatura de transición vítrea (T_g) y la falta de relajación del pico que ocurre por debajo de la transición vítrea (sub- T_g) debido al encadenamiento molecular del almidón [58, 59]. Adicionalmente, la migración eventual de los plastificantes al ambiente aumenta la fragilidad del material [60], la cual se incrementa con el paso del tiempo debido a la disminución del volumen libre y la retrogradación del almidón [61].

Otro problema en el desarrollo de TPS es la presencia de un alto contenido de amilosa porque disminuye la flexibilidad en comparación con los TPS hechos a partir de altos contenido de amilopectina [62]. Además, durante el almacenamiento los TPS hechos a partir de almidones nativos experimentan cambios estructurales, presentándose una mayor fragilidad o rigidez dependiendo del contenido de plastificante [63].

1.2.2. Sustancias plastificantes

Los productos fabricados únicamente por almidón, destacan por su elevada fragilidad. Para combatir esta limitación, se hace necesaria la adición de distintos componentes llamados plastificantes con el objetivo de mejorar su flexibilidad y procesabilidad [64]. Los plastificantes son solventes de bajo peso molecular con elevados puntos de ebullición (no son volátiles). Reducen la resistencia de los enlaces secundarios entre las moléculas de cadena larga haciendo por tanto al polímero blando y flexible [65].

El almidón sin los aditivos adecuados (plastificantes) no tiene las propiedades necesarias para trabajar como un termoplástico, caracterizándose por ser susceptible al envejecimiento y a la recristalización, además de prestar alta absorción de agua [10]. Un plastificante óptimo debe ser polar, hidrofílico y ser compatible con el almidón. El plastificante incrementa la flexibilidad en las películas al reducir los enlaces de hidrogeno entre las cadenas del almidón [66-68]. Los plastificantes utilizados comúnmente son los polialcoholes como el glicerol y el sorbitol, que son agregados a los almidones para incrementar la resistencia en sus películas, no obstante afectan la permeabilidad al vapor de agua [69].

Los plastificantes disminuyen la transición vítrea (T_g) de los polímeros, la cual es importante en las propiedades mecánicas de las películas [70], ya que, por debajo de ella se tiene una estructura rígida y quebradiza. Pero si se logra disminuir la T_g , los enlaces intermoleculares no se rompen.

A una mayor proporción de glicerol/almidón, la movilidad de las cadenas de almidón aumentan y las moléculas de glicerol debilitan los puentes de hidrogeno. Si la temperatura de transición vítrea se baja a temperatura ambiente, al ser aplicado un esfuerzo en las películas, la elongación puede aumentar. Si la T_g se disminuye por debajo de 20 °C no se observará un incremento en el esfuerzo de tensión, pero sí de elongación [71].

Los plastificantes solubles en agua como el glicerol son efectivos agentes suavizantes para los almidones [72]. Cuanto más se incluye una sustancia plastificante en una matriz polimérica, la elongación y la deformación se incrementan mientras que el esfuerzo de ruptura, el módulo de Young disminuyen [73]. El porcentaje de inclusión de los plastificantes se encuentra entre el 5 y 25% [74], aunque se han reportado rangos entre 10 y 30% por peso con respecto al almidón [75].

1.2.3. Producción de almidón termoplástico

En aplicaciones no alimentarias existe un interés creciente en la producción de almidones termoplásticos que se puedan usar como un sustituto biodegradable para plásticos desechables. Con este fin, el almidón se extruye con plastificantes de alta viscosidad como glicerol o sorbitol, dando lugar a masas plásticas amorfas, transparentes y refundibles [76].

Con el fin de obtener una masa termoplástica amorfa a partir de almidón, las estructuras en los gránulos tienen que estar desordenadas. Se describen tres transiciones ordinarias durante la gelatinización del almidón. La gelatinización implica 1) la pérdida de cristalinidad del gránulo, 2) una absorción de calor cuando se altera la conformación del almidón y 3) la hidratación del almidón, acompañada por hinchamiento del gránulo y disminución del tiempo de relajación de las moléculas de agua. Estos procesos tienen lugar casi o simultáneamente [77].

Los modelos clásicos de gelatinización en los que el almidón se calienta en exceso de agua en condiciones de cizallamiento no son aplicables para el proceso de cocción por extrusión. Las dos principales diferencias son el bajo contenido de humedad y la alta viscosidad utilizada en la cocción por extrusión. Durante la cocción por extrusión tanto la temperatura como el cizallamiento contribuyen a la gelatinización del almidón. La viscosidad de la masa fundida es mayor a contenidos de humedad más bajos, lo que da como resultado un aumento de la tensión de cizallamiento mecánico y, por lo tanto, un mayor grado de gelatinización [76].

Van Der Burgt, *et al.* [76], produjeron almidón termoplástico a partir de almidón de maíz y mezclas agua-glicerol como plastificantes. El proceso lo llevaron a cabo en un extrusor de doble husillo co-rotacional, donde la velocidad de extrusión se mantuvo constante a 110 rpm. El propósito fue evaluar cuatro diferentes relaciones almidón/glicerol (80/20, 82/18, 84/16 y 88/12). Las conclusiones a las que llegaron fue que tanto el glicerol como el agua protegieron al almidón de la degradación inducida por las altas fuerzas de corte durante el proceso de extrusión.

Usando un proceso similar, Myllymaki, *et al.* [78], plastificaron almidón de cebada con mezclas de glicerol y agua, en una extrusora doble husillo co-rotacional equipado con tres zonas de calentamiento y un cabezal. El glicerol y el agua fueron alimentados en la primera zona a través de una bomba peristáltica y el almidón se incorporó mediante un extrusor alimentador de doble husillo. Las variables de estudio fueron: los flujos de alimentación de los materiales, la rapidez y la temperatura de extrusión en el cabezal. Encontraron que hubo un grado de depolimerización en el TPS, que fue influenciado principalmente por el contenido de agua y glicerol, mientras que la rapidez de extrusión afectó la energía mecánica específica (SME).

En una metodología diferente, Ma, *et al.* [79], así como Huang & Yu [80], para la producción de un almidón termoplástico mezclaron inicialmente un almidón de maíz con los plastificantes (glicerol, etanolamina) a 3,000 rpm por 2 minutos, usando un mezclador de alta velocidad. El material previamente mezclado lo dejaron en reposo durante 48 h. Posteriormente, se alimentó manualmente un extrusor de tornillo simple con una relación L/D de 25:1. La rapidez de giro en el tornillo la mantuvieron en 20 rpm y trabajaron un perfil de temperaturas de 130, 135, 140 y 120 °C desde la zona de alimentación hasta el dado.

En un proceso similar, Da Róz, *et al.* [81], evaluaron un almidón de maíz con diferentes plastificantes; durante el proceso de manufactura del TPS, se realizó inicialmente una pre mezcla manual del almidón y el plastificante. Posteriormente, se llevó a cabo una mezcla a 150 °C en un mezclador equipado con rodillos en la que mantuvieron una velocidad de torque a 60 rpm. El tiempo de la mezcla se fijó en 6 minutos. Las muestras para ensayo se elaboraron mediante compresión en caliente a 160 °C en forma de placas con espesores que oscilaron entre 1 y 2 mm.

1.3. PICH

1.3.1. Información general

El pich (*Enterolobium cyclocarpum* (Jacq.) Griseb. (Fabaceae)), también llamado Parota, Guanacaste u Orejón (*Figura 1.5*), es un árbol con una distribución natural desde México, América Central y las Antillas hasta el norte de Sudamérica, alcanza hasta 30 m de altura y desarrolla una copa muy extendida (en algunos casos, más de 20 m de ancho). Puede encontrarse en diversos tipos de vegetación, como el bosque tropical húmedo, el bosque tropical seco y el bosque muy húmedo premontano [82-84]. En México, se encuentra a lo largo de la vertiente del Golfo de México desde el sur de Tamaulipas hasta la Península de Yucatán y en la costa del Pacífico desde Sinaloa hasta Chiapas [85, 86].



Figura 1.5 Árbol de pich

El fruto de este árbol (*Figura 1.6*) es una vaina ancha, aplanada, curva e indehiscente. Las semillas maduras (*Figura 1.6*) tienen una testa dura e impermeable, de modo que pocas veces son atacadas por insectos. Dichas características se deben a capas de esclereidas lignificadas [87]. Se ha reportado una producción anual de fruto de pich de 725 kg/árbol [88]. Las semillas son un alimento típico en los estados de Morelos, Guerrero y Michoacán, donde las consumen tostadas, molidas o mezcladas con diferentes carnes en salsas de chile [89, 90].

Existen diversas formas en que se pueden aprovechar las semillas de *E. cyclocarpum* como parte de la alimentación humana, ya sean cocidas y luego tostadas, o cocinadas al vapor. Los frutos completos inmaduros se utilizan en la elaboración de sopas, y las almendras o semillas pueden mezclarse con otros alimentos. El fruto maduro completo es ingerido por animales en pastoreo y las vainas, si se cuecen (con lo que aumenta su biodisponibilidad) pueden ser aprovechadas como alimento para animales monogástricos [91]. El valor nutricional de las semillas enteras radica en su contenido de proteínas (200–400 g/kg) [84] y carbohidratos (631 g/kg Extracto libre de nitrógeno, b.s.), encontrándose el almidón en mayor concentración [91, 92].

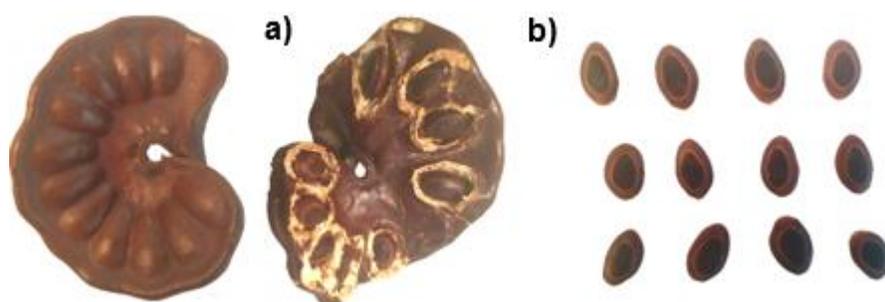


Figura 1.6 a) Fruto y b) Semillas maduras de pich

1.3.2. Almidón de pich

1.3.2.1. Composición proximal

Estrada-León, *et al.* [23], aislaron almidón de pich mediante tres métodos: bisulfito de sodio (M1), agua destilada (M2) y remoción de ácido (M3). La composición proximal de los almidones aislados de harina de pich con los diferentes métodos se muestra en la *Tabla 1.3*.

Los resultados de la composición proximal en los almidones de pich aislados utilizando los tres métodos (M1, M2 y M3) no sólo difieren entre sí, sino que también son diferentes de otras composiciones proximales de almidones de Ramón, Maíz y Makal reportados en otros trabajos [22, 93, 94]. Tanto la fuente botánica como el método de extracción, por lo tanto, son factores importantes a considerar en el aislamiento del almidón y son de gran relevancia para su aplicación en la industria.

Tabla 1.3 Composición proximal de almidones aislados con tres métodos [23].

Método	Humedad (%)	Cenizas (%)	Lípidos (%)	Fibra cruda (%)	Proteínas (%)	Extracto libre de nitrógeno (%)
M1	10.1 ± 0.3	0.9 ± 0.0	1.3 ± 0.1	0.9 ± 0.3	1.9 ± 0.0	84.9 ± 0.7
M2	8.9 ± 0.4	0.5 ± 0.0	1.3 ± 0.0	0.7 ± 0.2	3.5 ± 0.1	85.0 ± 0.7
M3	11.1 ± 1.5	0.5 ± 0.0	1.4 ± 0.4	0.6 ± 0.3	1.1 ± 0.0	85.4 ± 2.3

M1 = Aislamiento usando bisulfito de sodio; M2 = Aislamiento usando agua destilada; M3 = Remoción de ácido. Los valores se expresan como media ± desviación estándar (n = 3).

1.3.2.2. Morfología de los gránulos

De acuerdo a los resultados del trabajo realizado por Estrada-León, *et al.* [23], es posible apreciar las micrografías SEM (*Figura 1.7*) y la distribución de tamaño de gránulos del almidón de pich (*Figura 1.8*) obtenidos con tres métodos de aislamiento. Los gránulos de pich presentan una forma ovalada redonda, algunos de los cuales exhiben un par de fracturas. También encontraron pequeñas estructuras esféricas que rodean el gránulo de almidón (marcados en los círculos en la *Figura 1.7*), muy similar a los reportados por Palacios-Fonseca, *et al.* [93], los cuales corresponden a cuerpos proteicos.

1.3.2.3. Características fisicoquímicas

La *Tabla 1.4* muestra las características fisicoquímicas del almidón de la semilla de pich, extraído por tres métodos distintos, de acuerdo a lo reportado por Estrada-León, *et al.* [23]. La relación amilosa/amilopectina es importante dada las propiedades funcionales que proporcionan; la amilosa es responsable de la formación y estabilidad de los geles mientras que la amilopectina proporciona viscosidad [15]. Almidones con un alto contenido de amilopectina podrían formar geles con una baja tendencia a la retrogradación [95]. Una característica física de los almidones es la blancura y en muchas aplicaciones, esta característica es particularmente importante como parámetro de calidad [96].

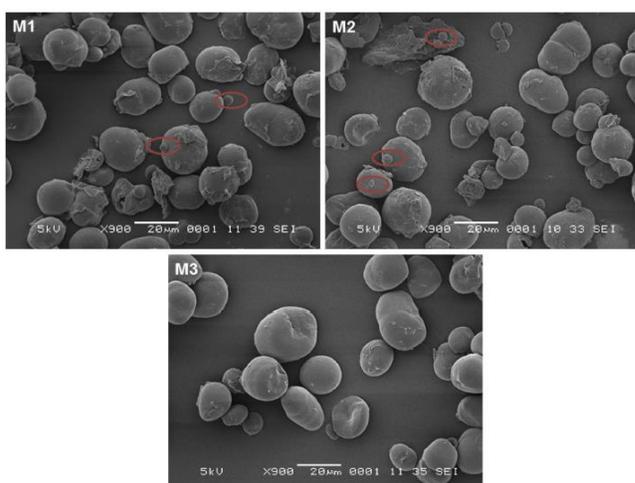


Figura 1.7 Micrografías SEM de los gránulos de almidón obtenidos por métodos M1, M2 y M3.

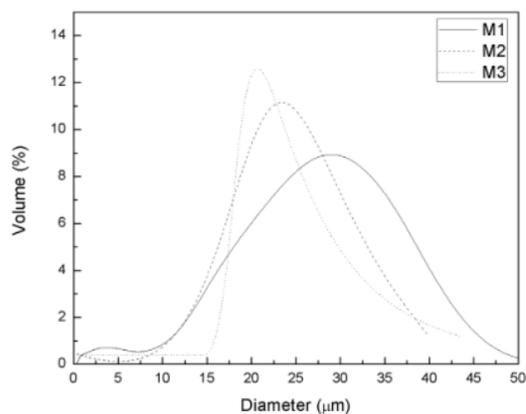


Figura 1.8 Distribución de tamaño de gránulo de almidón obtenida con métodos M1, M2 y M3.

Tabla 1.4 Características fisicoquímicas de los almidones aislados con tres métodos [23].

Parámetro	M1	M2	M3
Amilosa (%)	17.5 ± 0.2	21.3 ± 0.4	21.1 ± 0.7
Amilopectina (%)	82.5 ± 0.2	78.7 ± 0.4	78.8 ± 0.7
Relación amilosa/amilopectina	1:4.7	1:3.7	1:3.7
Almidón total (%)	84.0 ± 0.2	84.2 ± 0.3	84.3 ± 0.2
Rendimiento de almidón	32 ± 0.5	28 ± 1.0	28 ± 0.8
pH	6.5 ± 0.2	5.7 ± 0.3	6.3 ± 0.2
Claridad	4.9 ± 0.1	5.8 ± 0.3	5.5 ± 0.0
L*	86.5 ± 0.3	86.1 ± 0.1	88.8 ± 0.1
A*	-0.2 ± 0.0	-0.04 ± 0.0	0.3 ± 0.0
B*	5.1 ± 0.0	4.3 ± 0.0	2.9 ± 0.0
Ángulo de tono	92.3 ± 0.2 c	90.6 ± 0.1	83.8 ± 0.2
Cromaticidad C*	5.10 ± 0.1	4.3 ± 0.1	2.9 ± 0.1

M1 = Aislamiento usando bisulfito de sodio; M2 = Aislamiento usando agua destilada; M3 = Remoción de ácido. Los valores se expresan como media ± desviación estándar (n = 3). *% de rendimiento = (peso seco del almidón recuperado de la extracción x 100)/peso seco de la harina.

1.4. MATERIALES COMPUESTOS

1.4.1. Información general

Se puede distinguir una cuarta categoría de materiales además de los metales, los cerámicos y los polímeros, esta cuarta categoría son los materiales compuestos. De alguna forma, son los más interesantes en ingeniería porque su estructura es más compleja que los otros tres tipos [97].

Los materiales compuestos se forman cuando dos o más materiales o fases se utilizan juntas para dar una combinación de propiedades que no se pueden lograr de otra manera. Se pueden seleccionar para obtener combinaciones no usuales de rigidez, peso, desempeño a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad. Los materiales compuestos ponen de manifiesto la forma en que materiales distintos pueden trabajar sinérgicamente [98].

No hay una definición realmente adecuada de material compuesto pero la argumentación precedente da algunas indicaciones sobre el alcance del tema. En función del planteamiento a adoptar en este caso, hay tres puntos principales a incluir en la definición de material compuesto aceptable de uso en aplicaciones estructurales.

- I. Consta de dos o más materiales físicamente distintos y separables mecánicamente.
- II. Puede fabricarse mezclando los distintos materiales de tal forma que la dispersión de un material en el otro pueda hacerse de manera controlada para alcanzar unas propiedades óptimas.
- III. Las propiedades son superiores, y posiblemente únicas en algún aspecto específico, a las propiedades de los componentes por separado.

El último punto proporciona el principal impulso al desarrollo de los materiales compuestos. En plásticos reforzados, se combinan fibras y plásticos con excelentes propiedades físicas y mecánicas para dar un material con otras nuevas y superiores [99].

1.4.2. Componentes

Los materiales compuestos están conformados por tres fases:

- I. el refuerzo, que aporta resistencia y rigidez, puede ser en forma de fibras, partículas u otras geometrías [97, 100];
- II. la matriz, que es el material que se desea reforzar [100]; y
- III. la interfase, que es la responsable de la adecuada compatibilidad entre la matriz y el refuerzo; la calidad de la interfase determina las propiedades finales del material permitiendo una correcta adhesión fibra-matriz, en particular, las grandes diferencias entre las propiedades elásticas de la matriz y de las fibras deben estar comunicadas a través de la interfase o, en otras palabras, los esfuerzos que actúan sobre la matriz se transmiten a las fibras a través de la interfase [99, 100].

Las fases son generalmente insolubles una en otra, pero debe existir una fuerte adhesión entre sus interfases [97].

1.4.3. Refuerzos y rellenos en materiales poliméricos

La mayoría de las propiedades de los polímeros son intrínsecas, es decir, son características esenciales del polímero específico. Algunas de estas propiedades se relacionan y se controlan con la estructura molecular. Sin embargo, muchas veces es necesario modificar las propiedades mecánicas, químicas y físicas en un grado mucho mayor que el permitido por la simple alteración de la estructura molecular fundamental. Por ello, sustancias alogenas, denominadas *aditivos*, se introducen intencionadamente para modificar muchas de estas propiedades y para aumentar la utilidad del polímero [101].

Los aditivos para compuestos poliméricos se han clasificado de forma variada como rellenos, refuerzos o rellenos de refuerzo [102]. Algunos materiales poliméricos como películas, fibras o plásticos se emplean sin aditivos, pero la resistencia mecánica y el precio de la mayoría de los elastómeros y materiales compuestos plásticos dependen de la presencia de rellenos o refuerzos apropiados [103].

1.4.3.1. Rellenos

Según la norma ASTM-D-883 de la American Society for Testing and Materials, un relleno es un material relativamente inerte que se incorpora al plástico para modificar su resistencia mecánica, estabilidad, propiedades de uso, u otras características o para reducir su precio [103].

De acuerdo con una definición ampliamente aceptada, los rellenos son sólidos esféricos o esferoidales de escaso tamaño y bajo costo, juegan un papel muy importante en la fabricación de compuestos plásticos ya que pueden mejorar el procesamiento, reducen el costo, proporcionan cuerpo, aceleran el curado o endurecimiento, minimizan la contracción, reducen la fisuración, mejoran la resistencia térmica, añaden resistencia y proporcionan propiedades eléctricas, mecánicas y químicas especiales [103-105].

Tradicionalmente, la mayor parte de los rellenos se consideraban como aditivos, ya que, debido a sus desfavorables características geométricas, área superficial o composición química superficial, sólo podían aumentar moderadamente el módulo del polímero, cuando la resistencia (tracción, flexión) permanecía sin cambios o incluso disminuía. Su principal contribución era la reducción del costo de los materiales mediante la sustitución del polímero más caro [102].

Los rellenos incluyen ceniza, carburo de calcio, carbonato de calcio, relleno de carbono, carborundo (carburo de silicio), alfa celulosa, negro de carbono, coral, polvo de coque, tierra de diatomeas, ferrita, fibra molida, pedernal, tierra de fuller, relleno de vidrio, esferas de vidrio, cáñamo, negro de humo, polvo de cuero, relleno de macerado, carbonato de magnesio, mica, relleno particulado, piedra pómez, cuarzo, serrín, talco, vermiculita y harina de madera [105].

Los rellenos típicos se enlistan en la *Tabla 1.5*. Los colorantes y aditivos pueden reducir en gran medida la resistencia al impacto de los plásticos [104].

Tabla 1.5 Algunos rellenos y refuerzos y sus contribuciones a los plásticos* [104]

Relleno o refuerzo	Propiedades mejoradas													
	Resistencia química	Resistencia al calor	Aislamiento eléctrico	Resistencia al impacto	Resistencia a la tracción	Estabilidad dimensional	Rigidez	Dureza	Lubricidad	Conductividad eléctrica	Conductividad térmica	Resistencia a la humedad	Procesabilidad	Recomendado para uso en ^a
Alumina tabular	•	•				•								S/P
Trihidrato de alúmina, partículas finas			•				•					•	•	P
Polvo de aluminio										•	•			S
Asbesto	•	•	•	•		•	•	•						S/P
Bronce							•	•		•	•			S
Carbonato de calcio ^b		•				•	•	•					•	S/P
Metasilicato de calcio	•	•				•	•	•				•		S
Silicato de calcio		•				•	•	•						S
Negro de carbón ^c		•				•	•			•	•		•	S/P
Fibra de carbón										•	•			S
Celulosa				•	•	•	•	•						S/P
Alfa celulosa			•		•	•								S
Carbón en polvo	•											•		S
Algodón (fibras maceradas/cortadas)			•	•	•	•	•	•						S
Vidrio fibroso	•	•	•	•	•	•	•	•				•		S/P
Corteza de abeto													•	S
Grafito	•				•	•	•	•	•	•	•			S/P
Yute				•			•							S
Caolín	•	•				•	•	•	•			•	•	S/P
Caolín (calcinado)	•	•	•			•	•	•				•	•	S/P
Mica	•	•	•			•	•	•	•			•		S/P
Disulfuro de molibdeno							•	•	•			•	•	P
Nylon (fibras maceradas/cortadas)	•	•	•	•	•	•	•	•	•				•	S/P
Orlón	•	•	•	•	•	•	•	•				•	•	S/P
Rayón			•	•	•	•	•	•						S
Sílice amorfa			•									•	•	S/P
Fibras de sisal	•			•	•	•	•	•				•		S/P
TFE-fluorocarbono						•	•	•	•					S/P
Talco	•	•	•			•	•	•	•			•	•	S/P
Harina de madera			•		•	•								S

*La tabla no muestra diferencias en el grado de mejora, el caolín calcinado, por ejemplo, generalmente da una resistencia eléctrica mucho mayor que el caolín. Del mismo modo, no se distinguen diferencias en las características de los productos de una partida, como el talco (que varía mucho de un grado a otro y de un tipo a otro).

a – Símbolos: P – solamente en termoplásticos; S – solamente en termoestables; S / P – tanto termoplásticos como termoestables. b – La función principal del carbonato de calcio es mejorar la apariencia moldeada. c – Las funciones principales están impartiendo resistencia U-V y colorante, también se utiliza en termoplásticos entrecruzados.

1.4.3.2. Refuerzos

Los refuerzos son materiales inertes y fuertes unidos a un plástico para mejorar las propiedades tales como resistencia, rigidez, resistencia al impacto, resistencia a la contracción dimensional, etc. [105]

Los refuerzos, siendo mucho más rígidos y más fuertes que el polímero, suelen aumentar su módulo y su resistencia. Por lo tanto, la modificación de la propiedad mecánica puede considerarse como su función principal, aunque su presencia puede afectar significativamente la expansión térmica, la transparencia, la saturación térmica, etc. [102]. Los refuerzos mejoran notablemente la resistencia al transferir el esfuerzo aplicado a la fibra de refuerzo más fuerte [106].

Algunos tipos de refuerzos incluyen fibras de vidrio, grafito, boro, nylon, polipropileno, algodón, sisal y asbesto. Hay fibras inorgánicas y orgánicas que tienen diámetros que varían de aproximadamente uno a más de 100 micrómetros. Las propiedades son diferentes para los diferentes tipos, diámetros, formas y longitudes [105].

1.4.3.3. Rellenos de refuerzo

El término relleno de refuerzo ha sido acuñado para describir aditivos discontinuos, cuyo aspecto, forma y/o química superficial se han modificado adecuadamente con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas del polímero, particularmente la resistencia. Los rellenos de refuerzo inorgánicos son más rígidos que la matriz y se deforman menos, provocando una reducción global en la deformación de la matriz, especialmente en la proximidad de la partícula como resultado de la interfaz partícula-matriz. Se caracterizan por una relativamente alta relación de aspecto α , definida como la relación de la longitud sobre el diámetro de una fibra o la relación del diámetro sobre el espesor para las plaquetas y las hojuelas. Para las esferas, que tienen una capacidad mínima de refuerzo, la relación de aspecto es la unidad. Un parámetro útil para caracterizar la efectividad de un relleno es la relación de su área superficial A con su volumen V , que necesita ser lo más alto posible para un refuerzo efectivo [102].

Al desarrollar rellenos de refuerzo, los objetivos de las modificaciones de proceso o material son aumentar la relación de aspecto de las partículas y mejorar su compatibilidad y adhesión interfacial con la matriz polimérica químicamente disímil. Tales modificaciones pueden no sólo mejorar y optimizar la función primaria de la carga (en este caso su uso como modificador de la propiedad mecánica), sino también introducir o mejorar funciones adicionales [102].

Algunos rellenos de refuerzo consisten en plaquetas de talco, fibras de asbesto, partículas de carbonato de calcio y hojuelas de mica, los cuales aportan efectos beneficiosos sobre la rigidez y la resistencia al calor; el sulfato de bario mejora la absorción acústica, la wollastonita aumenta la resistencia al rayado, las esferas de vidrio sólido aumentan la capacidad de saturación dimensional y aumenta la dureza, las esferas de vidrio huecas de menor densidad y las combinaciones de fibras de vidrio con rellenos particulados proporcionan propiedades únicas que no pueden alcanzarse con rellenos simples [105].

1.4.4. Materiales compuestos biodegradables

Según la norma ASTM los plásticos biodegradables son plásticos degradables donde la degradación resulta por la acción natural de microorganismos como bacterias, hongos y algas. Esta degradación consiste en una cadena de reacciones en las que las moléculas orgánicas pierden átomos de carbono y donde las moléculas más complejas se convierten en moléculas más simples. A su vez, esta degradación usualmente es causada por acción biológica, que comúnmente actúa simultáneamente con la degradación no biológica que puede ser causada por fotodegradación o por la acción de moléculas de agua (hidrólisis) [107].

Los materiales compuestos biodegradables o biocompuestos se definen como materiales que integran dos o más componentes que se descomponen de forma natural después de su vida útil. Aunque se han estudiado múltiples matrices y refuerzos, el almidón es uno de los biopolímeros más estudiados y se usa en múltiples aplicaciones industriales [107, 108].

Por otra parte, las fibras naturales procedentes de plantas representan una fuente de refuerzo renovable y con marcados beneficios medioambientales. Se utilizan fibras naturales ya que estas poseen ciertas ventajas frente a las fibras sintéticas que incluyen biodegradabilidad, baja densidad, resistencia aceptable, bajo costo, alta dureza y menos uso de recursos no renovables [107, 108]. Consecuentemente el uso de este tipo de fibras ha aumentado notablemente, siendo así que al 2006, la Organización de Agricultura y Alimentos en Estados Unidos lo declaró como el año internacional de las fibras naturales, debido al incremento en el consumo y demanda de los productos basados en fibras [107].

Hasta ahora son pocas las investigaciones que se han encaminado a desarrollar materiales compuestos completamente biodegradables; tales esfuerzos se han enfocado en mezclas de polímeros obtenidos de fuentes renovables tales como ácido poliláctico (PLA), ésteres de celulosa, polihidroxibutiratos (PHB), almidones de diversas fuentes, con fibras naturales de lino, ramio, *Eucalyptus Urograndis*, fibras de hoja de piña, yute, Sisal, palma aceitera, etc. Dichas investigaciones han mostrado que la inclusión de fibras incrementa el esfuerzo, el módulo y la estabilidad térmica de la matriz termoplástica original, con una consecuente disminución de la elongación; este comportamiento se atribuye a la fuerte adhesión entre la interfase fibra-matriz debido a la similaridad química del almidón y las fibras de celulosa [100].

En este sentido, debido a su amplia disponibilidad y el carácter renovable, materiales termoplásticos obtenidos por la plastificación del almidón (TPS) se encuentran entre los más prometedores.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MATERIALES

2.1.1. Almidón de pich (*Enterolobium cyclocarpum*)

Las semillas del árbol de pich (*Enterolobium cyclocarpum*) fueron recolectadas en la localidad de Calkiní, Campeche, México, entre junio y septiembre de 2015. La extracción del almidón de pich se realizó mediante el método con bisulfito de sodio, descrito por Estrada-León, *et al* [23]. Este almidón presentó un contenido de amilosa del 17.5% y amilopectina del 82.5% así como una humedad del 10.1% [23].

2.1.2. Almidón de maíz

El almidón de maíz se usó como referencia y fue suministrado por Droguería Cosmopolita (*Ciudad de México*), con un contenido de amilosa del 27.33% y amilopectina del 72.33% y una humedad del 10% [109]. El almidón de maíz es la materia prima más utilizada en la elaboración de empaques biodegradables y es también el material más estudiado en el área de preparación y caracterización del almidón termoplástico [81, 110, 111].

2.1.3. Plastificante

Se utilizó glicerol como plastificante en presentación de líquido incoloro de viscosidad media. Este material presentó una pureza del 98% y fue adquirido grado industrial en Farmacias Comercio (*Mérida, Yucatán*).

2.1.4. Partículas de las semillas de pich (PSP)

Las partículas de la testa (cubierta) de las semillas del fruto de pich con las que se trabajó en este estudio fueron obtenidas de las mismas semillas recolectadas de las cuales se extrajo el almidón nativo.

2.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.2.1. Molienda y tamizado de las testas

Las testas vacías de la semilla del fruto de pich se molieron con un molino de cuchillas rotacionales (*Modelo 880804, Brabender, Alemania*) utilizando mallas de 2 mm de diámetro. Posteriormente se utilizó una tamizadora (*Modelo RX-29, Ro-Tap, W.S. Tyler, E.U.A.*) con mallas No. 16, 30 y 40 de acuerdo a la norma ASTM E 11-17 [112], para obtener partículas con un diámetro promedio de 1,180, 600 y 425 μm , respectivamente (*Figura 2.1*).

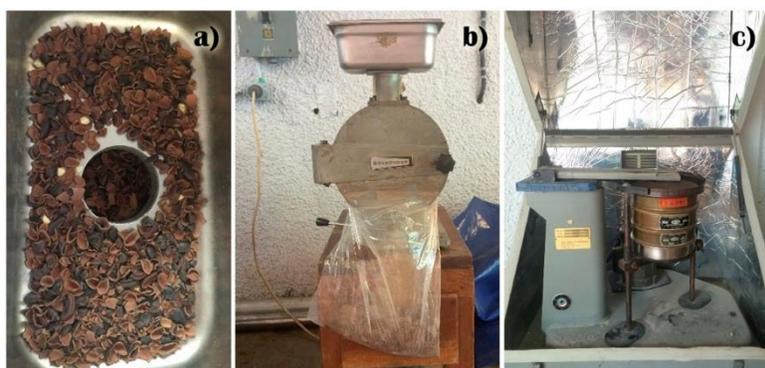


Figura 2.1 a) Testas vacías de la semilla de pich, b) Molienda de las testas, c) Tamizado de las testas para obtener partículas con los diámetros promedios adecuados

2.2.2. Secado de los almidones y las testas molidas

Los almidones de pich y maíz, así como las partículas de la testa, se colocaron en un horno de temperatura constante (*Modelo DKN602, Yamato Scientific Co. Ltd., Japón*) a 50 °C durante 48 h para la eliminación de humedad. Posteriormente, se mantuvieron a temperatura ambiente durante 24 h en desecadores de vidrio provistos con sílice a una humedad relativa (HR) del 7%.

2.2.3. Preparación de las mezclas

Similar al proceso reportado por Ma, *et al.* [79] y Huang & Yu [80], el almidón de pich se mezcló con glicerol con ayuda de un mezclador de alta velocidad (*Modelo MX150-MX, Black & Decker, E.U.A.*) en una proporción de 30% respecto al peso total, durante 5 minutos. Después, la mezcla resultante se colocó en una bolsa de polipropileno con cierre hermético y se mantuvo en refrigeración durante 48 h para permitir que las moléculas de almidón de pich granular se hinchen.

Transcurrido ese tiempo, se procedió a incorporar las partículas molidas y tamizadas a las mezclas previas de almidón de pich/glicerol y almidón de maíz/glicerol. Se elaboraron diferentes materiales compuestos de acuerdo a un diseño experimental factorial 2x3x3, siendo el primer factor el tipo de almidón usado como matriz (pich y maíz), el segundo factor la concentración en peso (5, 10 y 20%) de las partículas de la semilla de pich y por último, el tercer factor se refiere al diámetro promedio de las partículas (425, 600 y 1,180 μm). Como referencia fueron designadas las mezclas previas de almidón de pich/glicerol y almidón de maíz/glicerol a la que se le denominó control (0% partículas).

2.2.4. Procesamiento del almidón termoplástico (TPS)

Las 20 mezclas se procesaron en un micro-extrusor de doble usillo (*Modelo Prism USALAB 16, Thermo Electron Corp., R.U.*) con un diámetro (D) de 16 mm y una relación L/D 25:1, a una velocidad de 130 rpm. El perfil de temperatura a lo largo del cilindro del extrusor fue de 100, 120, 140, 140, 140 y 100 °C (desde la zona de alimentación hasta el dado) [113]. Se empleó un dado en forma de prisma trapezoidal con un orificio de salida de 4 mm de diámetro (*Figura 2.2*).

Una vez extruidas las diferentes combinaciones de TPS con las partículas de la testa de pich, se procedió a peletizarlas para su posterior procesamiento.



Figura 2.2 Extrusión de la mezcla de almidón, glicerol y partículas

2.2.5. Conformado de las placas de TPS con PSP

Se utilizó un molde de acero inoxidable de 120 mm x 120 mm x 1 mm (largo, ancho y espesor, respectivamente), para formar placas por el método de termo-compresión mediante una prensa manual (*Modelo C, Carver, E.U.A.*), provista de platos calefactores y sistema de enfriamiento por circulación de agua. Las condiciones de procesamiento fueron 162 °C, fuerza de cierre de 7,000 lb (3.5 Tm) y ciclo de trabajo de 20 minutos (8 de calentamiento y 12 de enfriamiento bajo presión) (*Figura 2.3*).



Figura 2.3 Proceso de prensado de los pellets de TPS con partículas de la testa de la semilla de pich para la obtención de las diferentes películas

Al final del moldeo por termo-compresión, se obtuvieron placas de las matrices (pich y maíz) y de los materiales compuestos (TPS/PSP) con sus diferentes proporciones de tamaños de partículas y porcentajes en peso (*Figura 2.4*).

2.2.6. Obtención de probetas

Debido a que algunas placas resultaron ser demasiado rígidas y para evitar una posible fractura al momento del maquinado con el suaje, las probetas de TPS de pich se obtuvieron mediante una cortadora de disco de diamante (*Modelo CAZ-EL-7, Truper, E.U.A.*), dichas probetas fueron de geometría rectangular (12 x 1.9 cm aproximadamente); por otra parte, las probetas de TPS de maíz se maquinaron con el cortador suaje y se ajustaron a las dimensiones de acuerdo a la norma ASTM D638-14 [114].

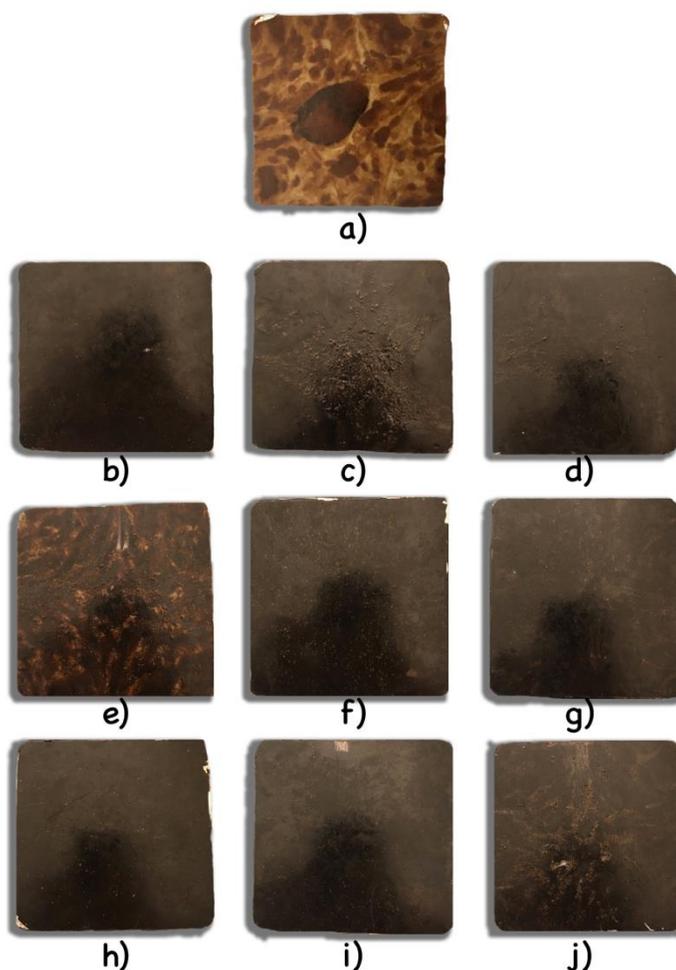


Figura 2.4 Placas de TPS de pich obtenidas mediante el proceso de termo-compresión: **a)** Matriz (TPS, 0% PSP) **b)** TPS/PSP con diámetro promedio de 425 μm y 5% p/p, **c)** TPS/PSP con diámetro promedio de 425 μm y 10% p/p, **d)** TPS/PSP con diámetro promedio de 425 μm y 20% p/p, **e)** TPS/PSP con diámetro promedio de 600 μm y 5% p/p, **f)** TPS/PSP con diámetro promedio de 600 μm y 10% p/p, **g)** TPS/PSP con diámetro promedio de 600 μm y 20% p/p, **h)** TPS/PSP con diámetro promedio de 1180 μm y 5% p/p, **i)** TPS/PSP con diámetro promedio de 1180 μm y 10% p/p y **j)** TPS/PSP con diámetro promedio de 1180 μm y 20% p/p

2.2.7. Acondicionamiento de humedad de las probetas

Las probetas obtenidas se acondicionaron a una humedad relativa, mediante el empleo de desecadores provistos de sales de nitrato de magnesio hexahidratado (52.9% HR), manteniendo constante las muestras a temperatura de 25 °C.

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL

2.3.1. Composición proximal de la testa de pich

La determinación de los contenidos de lignina, cenizas y extraíbles, se realizaron de acuerdo a las técnicas TAPPI T 222-om-98 [115], T 211-om-85 [116] y T 264-om-88 [117], respectivamente. La holocelulosa se determinó por el método Wise [118]. Todos los análisis se hicieron por duplicado.

2.3.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

2.3.2.1. Partículas de la semilla de pich (PSP)

El análisis termogravimétrico de las PSP se realizó en un analizador termogravimétrico (*Modelo TGA 8000, Perkin Elmer, E.U.A.*) bajo flujo de nitrógeno seco de 20 ml/min (*Figura 2.5*). Durante el análisis, la canasta de aluminio se calentó de 50 a 650 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Este análisis se realizó por triplicado.

2.3.2.2. Materiales compuestos (TPS/PSP)

El análisis termogravimétrico de las probetas de los materiales compuestos (TPS/PSP) y de la matriz (TPS) se realizó de manera similar, utilizando las mismas condiciones de análisis.

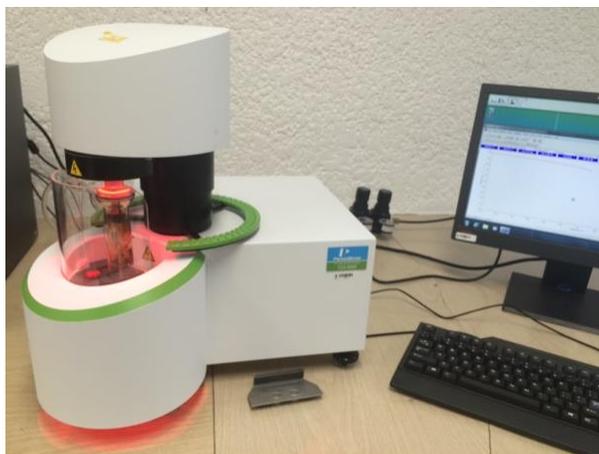


Figura 2.5 Analizador termogravimétrico utilizado para el TGA

2.3.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

2.3.3.1. Partículas de la semilla de pich (PSP)

Se empleó un equipo de espectro-fotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (*Modelo Nicolet 8700, Thermo Scientific, E.U.A.*), con longitud de onda entre $4,000$ y 400 cm^{-1} (*Figura 2.6*). El análisis se realizó a 100 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . Para el análisis de las PSP se utilizó la técnica de la pastilla de KBr.

2.3.3.2. Materiales compuestos (TPS/PSP)

Para el caso de las probetas de los materiales compuestos (TPS/PSP) y de la matriz (TPS) se empleó un microscopio Inspect IR Plus provisto del accesorio para reflexión total atenuada (RTA, o ATR por sus siglas en inglés).



Figura 2.6 Espectrómetro utilizado para el análisis FTIR

2.3.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

2.3.4.1. Materiales compuestos (TPS/PSP)

Las propiedades térmicas de las probetas de la matriz (TPS de pich) y de los compuestos (TPS de pich/PSP) se determinaron mediante un calorímetro diferencial de barrido (*Modelo DSC-6, Perkin Elmer Inc., E.U.A*) (*Figura 2.7*). En una charola de aluminio se colocó 5 mg de muestra. La charola se calentó de 30 a 250 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con flujo de nitrógeno de 20 ml/min .

El punto inicial (P_o), punto de pico (P_p) y punto final (P_f) del rango de la temperatura fusión (T_m), así como la entalpía de fusión (ΔH_f) se obtuvieron a partir del software Universal Analysis 2000.



Figura 2.7 Calorímetro Diferencial de Barrido utilizado en el análisis DSC

2.3.5. Propiedades mecánicas (Ensayo de tensión)

2.3.5.1. Materiales compuestos (TPS/PSP)

Después del acondicionamiento de humedad relativa del 52.9% y una temperatura de 25 °C, se determinaron las propiedades mecánicas a tensión de las muestras de TPS de pich con partículas en sus diferentes tamaños (425, 600 y 1,180 μm) y porcentajes (5, 10 y 20% p/p), así como también en la matriz (TPS, 0% partículas). Se utilizaron probetas con geometría rectangular (*Figura 2.8*) obtenidas anteriormente y se probaron a una velocidad de 5 mm/min, siguiendo el estándar de la norma ASTM D-638-14 [114].

Las pruebas se llevaron a cabo en una máquina de ensayos universales (*Modelo AGS-X, Shimadzu, Japón*) equipada con una celda de 1,000 N (*Figura 2.9*). Por cada combinación fueron ensayadas seis probetas, excepto en la combinación que contenía partículas con tamaño promedio de 425 μm y 20% p/p, en la que fueron ensayadas solamente cinco probetas con TPS de pich y cuatro con TPS de maíz. Se empleó el Software Minitab 18 para analizar el diseño experimental central compuesto.



Figura 2.8 Probetas de la matriz (TPS de pich) y de los materiales compuestos (TPS de pich/PSP)



Figura 2.9 Ensayo de tensión de las probetas

2.3.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

2.3.6.1. Testa de la semilla de pich

La testa fracturada de la semilla del fruto de pich se observó mediante un microscopio electrónico de barrido (*Modelo JSM-6360LV, JEOL, Japón*) operado entre 20 y 25 kV (*Figura 2.10*). La testa se colocó sobre una cinta conductora de carbón, montada sobre un disco de aluminio. Posteriormente, se recubrió con oro. Las imágenes fueron capturadas en magnificaciones de 200X y 1,500X.

2.3.6.2. Medición del diámetro de las PSP

Siguiendo la misma metodología, las partículas molidas y tamizadas de la testa de la semilla del fruto de pich se observaron en el microscopio electrónico de barrido, operado entre 5 y 10 kV. Se realizaron 10 mediciones del diámetro promedio a cada una de las muestras obtenidas con las mallas No. 16, 30 y 40.

2.3.6.3. Materiales compuestos (TPS/PSP)

De igual forma, la superficie de fractura tanto de las probetas de los materiales compuestos compuestos (TPS/PSP), así como de la matriz (TPS) se observaron en el microscopio electrónico de barrido, operado entre 10 y 20 kV. Las imágenes fueron capturadas en magnificaciones de 100X, 1,000X y 2,000X.



Figura 2.10 Microscopio utilizado para las pruebas SEM

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. COMPOSICIÓN PROXIMAL DE LA TESTA DE PICH

La composición proximal de la testa de la semilla del fruto de pich se muestra en la *Tabla 3.1*.

Se puede observar que la humedad presente en la testa fue del 13.7%, dicho valor se encuentra cercano al reportado por Viveros Viveros, *et al.* [119], quienes obtuvieron un valor promedio de 9.7% en semillas enteras de pich y un valor medio de 5.3% en semillas trituradas del mismo fruto. Estos autores indican que sus muestras fueron secadas durante 17 h a 103 °C en un horno de desecado, al término de ese período fueron colocadas en un desecador durante 30 minutos para enfriarlas. A su vez, Buch, *et al.* [120], sometieron las semillas de *E. Cyclocarpum* a tratamientos pregerminativos (agua caliente, corte a la testa y perforación con cautín), un grupo de semillas fueron colocadas en bolsas plásticas selladas dentro de un recipiente en un cuarto frío a 5 °C y otro grupo fueron almacenadas también en bolsas plásticas selladas en una hielera a temperatura ambiente (20 a 25 °C). El contenido de humedad de las semillas utilizadas para corte y perforación osciló entre 8 y 10%. Para las semillas tratadas con agua caliente el contenido de humedad después del tratamiento fue de 18%. Sautu, *et al.* [121], reportaron 12.03% de humedad en semillas de *E. Cyclocarpum*, ellos indican que pesaron dos réplicas de 4-5 g de semillas, la cuales secaron durante 17 h a 103 °C y repitieron el pesaje. Por su parte, Serratos Arévalo, *et al.* [122], obtuvieron un 27% de humedad en base húmeda de las semillas completas de pich mediante las técnicas descritas por AOAC (1990).

Tabla 3.1 Composición proximal de la testa de la semilla del fruto de pich

Humedad (%)	Cenizas (% B.S.)	Holocelulosa (% B.S.)	Lignina (% B.S.)	Total (% B.S.)	Extraíbles % del Total, en solvente
13.7	2.5	57	14.8	26	Ciclohexano-Et OH: 2.7 Et-OH: 13.89 Agua: 83.41

. La muestra correspondiente a la testa de la semilla de pich presentó un 2.5% de cenizas, valor que se encuentra comprendido entre los reportados por Álvarez Morales, *et al.* [123] y Serratos Arévalo, *et al.* [122], para semillas de *E. Cyclocarpum*, los cuales fueron de 2.09 y 2.9%, respectivamente. Por su parte, Bobayemi [124] y Cecconello, *et al.* [125] reportaron valores más altos de cenizas en semillas de pich, 4.2 y 4.69%, respectivamente.

La pared celular de la testa de la semilla del fruto de pich se compone fundamentalmente de holocelulosa y lignina. La holocelulosa o fracción de carbohidratos puede ser separada en α -celulosa (celulosa) y hemicelulosa. Por otro lado, la lignina actúa como sustancia de unión de las diferentes capas que forman la pared celular [126]. Se observa que los contenidos de holocelulosa (57%) y lignina (14.8%) fueron mayores a los publicados por Cecconello, *et al.* [125], quienes reportaron un contenido de holocelulosa del 21.52% (13.97% de celulosa y 7.55% de hemicelulosa) y 6.01% de lignina en semillas de pich.

El proceso de extracción arrojó los siguientes resultados: 2.7% en la mezcla etanol-ciclohexano, 13.89% en etanol y 83.41% en agua caliente. Mediante una extracción sucesiva con solventes de polaridad creciente, como se realizó en el presente estudio, se logra una separación de las sustancias solubles de la testa en clases o tipos de sustancias [127, 128] y en los rendimientos respectivos de la extracción se refleja el carácter de los respectivos solventes utilizados, y aunque es difícil de lograr una separación exacta y fina entre solvente y solvente es una ventaja si se considera realizar posteriormente un análisis químico de dichas sustancias.

Con disolventes no polares, como es el caso del ciclohexano, se puede solubilizar la parte lipofílica de las sustancias extraíbles de la muestra, que comprenden grasas, ceras y aceites [129, 130] y dependiendo de la especie de origen, también se pueden encontrar ácidos grasos, ácidos resínicos, alcoholes y esteroides [130, 131]. Con etanol se solubilizan sustancias colorantes y con agua se pueden extraer carbohidratos y algunas sales inorgánicas [130]. Se puede observar que la mayor proporción de sustancias extraíbles presentes en la muestra de *E. Cyclocarpum* corresponde a compuestos solubles en etanol y agua. Esta alta proporción de sustancias de tipo polifenoles solubles en los disolventes señalados, pudieran explicar la resistencia al biodeterioro que presenta la testa de la semilla de esta especie [132, 133], ya que el metanol es un solvente que tiene la capacidad de extraer compuestos biológicamente activos que inhiben el desarrollo de microorganismos [134, 135], pues existen evidencias de una relación entre la resistencia de la madera al biodeterioro y el contenido de sustancias extraíbles [136], pero finalmente esta resistencia dependerá de la composición química intrínseca de cada sustancia extraíble en particular [137].

3.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

3.2.1. Partículas de la semilla de pich (PSP)

En la *Figura 3.1* se muestran las curvas de descomposición (TGA) y su derivada (DTGA) en función de la temperatura para las PSP. Se observa que la gráfica de TGA presenta tres zonas de descomposición claramente distinguibles por los picos DTGA. La primera zona se encuentra entre 60 y 190 °C, aproximadamente. Se observa una pérdida inicial del 13% en la masa, debido a la eliminación de agua presente en la muestra. La segunda zona se encuentra entre 190 y 385 °C, aproximadamente. Se presenta la descomposición de la hemicelulosa (entre 190 y 365 °C) y la celulosa (entre 240 y 385 °C), además se da inicio a la descomposición de la lignina a partir de los 240 °C [138]. La tercera zona se registra entre 385 y 650 °C, aproximadamente. La pérdida en la masa corresponde al proceso de carbonización de las PSP, en el cual se descompone la lignina restante, cerca de los 400 °C y se produce la carbonización final [139]. De acuerdo a la literatura, la lignina, algunos polisacáridos y ciertas sustancias inorgánicas pueden ser causantes de la continuidad en el proceso degradativo, que se presenta a temperaturas incluso por encima de 550 °C [140, 141].

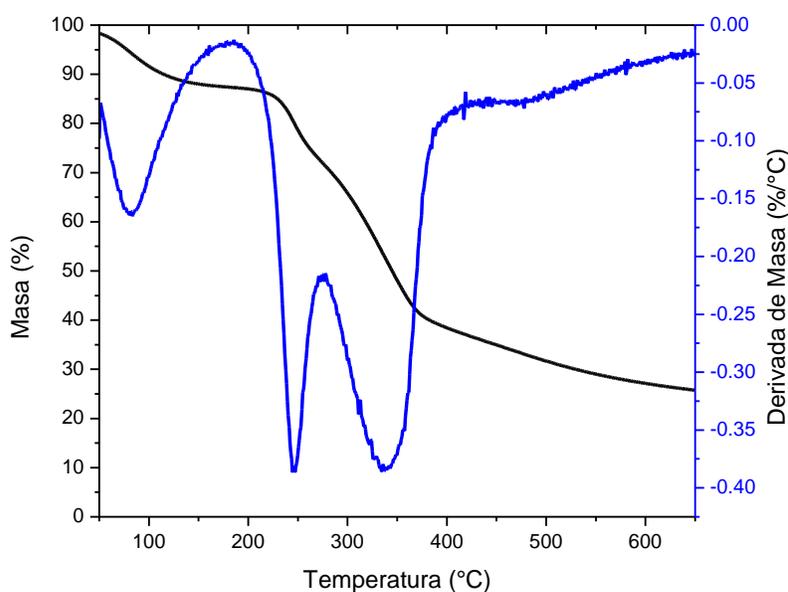


Figura 3.1 Curvas TGA y DTG de la testa de la semilla de pich

3.2.2. Materiales compuestos (TPS/PSP)

La *Figura 3.2* muestra el resultado de la curva de descomposición (TGA) y su derivada (DTGA) como función de la temperatura, para el TPS de pich (matriz) y los materiales compuestos (TPS de pich/PSP).

Se puede distinguir tres etapas de pérdida de masa en todas las muestras analizadas (matriz y materiales compuestos). La primera etapa es atribuida a la deshidratación de las muestras a temperaturas menores de 180 °C, a esta temperatura se libera humedad con una pérdida de masa del 12%. La segunda etapa se encuentra entre 180 y 370 °C, aproximadamente, y corresponde a la descomposición del almidón, que oscila entre 266 y 362 °C. Presenta una pérdida de masa del 70%, la cual es asociada con el proceso de degradación de los principales componentes del almidón (proteína y las macromoléculas de amilosa y amilopectina), a esto se le suma la descomposición de la hemicelulosa, celulosa e inicio de descomposición de la lignina para los materiales compuestos con PSP [142]. La tercera etapa se presenta a temperaturas mayores de 370 °C, en la cual se continúa con la descomposición de la materia orgánica restante (carbonización) hasta alcanzar estabilidad térmica a temperaturas mayores a 400 °C. En consecuencia, los dos picos observados en las curvas DTGA se deben a la deshidratación y a la descomposición de las muestras, respectivamente [142].

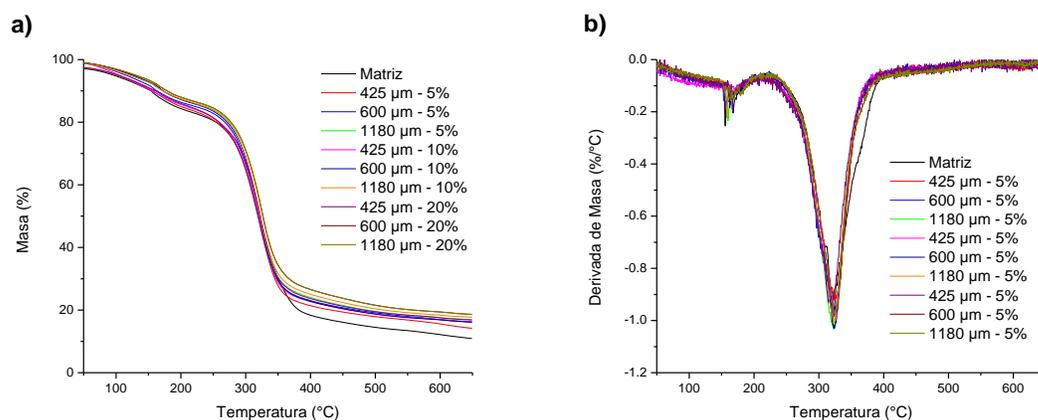


Figura 3.2 a) Curva de descomposición (TGA) y **b)** curva derivada (DTGA) para el TPS de pich (matriz) y los materiales compuestos (TPS de pich/PSP)

Por otra parte, en la *Figura 3.3* se observan las curvas TGA y DTGA del TPS de maíz (matriz) y los materiales compuestos (TPS de maíz/PSP).

De igual manera que como con las muestras de TPS de pich, en las muestras de TPS de maíz, tanto en la matriz como en los materiales compuestos se puede observar tres etapas de pérdida de masa. La primera etapa se encuentra a temperaturas menores a 180 °C, en el cual las muestras liberan humedad con pérdida de masa del 12%. La segunda etapa se encuentra entre 180 y 370 °C, aproximadamente, y corresponde a la descomposición del almidón (entre 257 y 356 °C), además de la descomposición de la hemicelulosa, celulosa y lignina para los materiales compuestos con PSP, cuya pérdida de masa representa el 80% [142]. La tercera etapa se presenta a partir de los 370 °C, aproximadamente, y es resultado de formación de cenizas hasta alcanzar estabilidad térmica en temperaturas mayores a 400 °C. Con lo que respecta a las curvas DTGA, también resaltaron dos picos, el primero correspondiente a la deshidratación de las muestras y el segundo a la descomposición de las mismas [142].

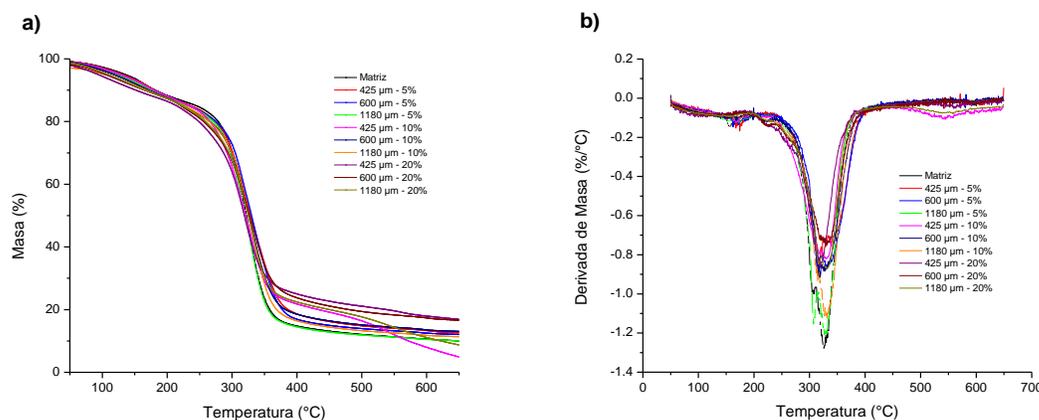


Figura 3.3 a) Curva de descomposición (TGA) y **b)** curva derivada (DTGA) para el TPS de maíz (matriz) y los materiales compuestos (TPS de maíz/PSP)

De acuerdo a la literatura, la degradación de un almidón ocurre entre 306 y 325°C [143, 144], por lo que ambos almidones (pich y maíz) se encuentran situados en este rango de temperatura. Entre ellos no se presentaron diferencias significativas en los valores de su pico máximo de descomposición (DTGA), aunque en el almidón de maíz se observa un pico más prominente en la derivada.

3.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

3.3.1. Partículas de la semilla de pich (PSP)

En la *Figura 3.4* se muestra el espectro FTIR correspondiente a las PSP, el cual presenta bandas de absorción características para los grupos funcionales de compuestos orgánicos. Se observa un gran número de bandas, donde se superponen las absorciones características de la celulosa, hemicelulosa y la lignina, con preponderancia de las bandas de la celulosa, que es el componente mayoritario de estas partículas.

Entre los principales picos presentes en el espectro se destaca el de $3,419\text{ cm}^{-1}$, que se debe a vibraciones de estiramiento característicos de los grupos O–H presentes en la celulosa [145, 146]. El pico a $2,930\text{ cm}^{-1}$ es atribuido a vibraciones de estiramiento de los enlaces C–H de la celulosa y la hemicelulosa [147, 148]. Los picos a $2,360$ y $2,330\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los enlaces C–O y a vibraciones de estiramiento en grupos C–N, respectivamente [149, 150], mientras que el pico a $1,748\text{ cm}^{-1}$ se relaciona con dobles enlaces C=O de cetonas no conjugadas presentes en la hemicelulosa [148, 151, 152]. El pico en $1,640\text{ cm}^{-1}$ es asignado a la flexión del enlace O–H por la presencia de agua [153]. La presencia de la lignina se observa por una banda característica en $1525\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$. La banda en $1,434\text{ cm}^{-1}$ indica la deformación asimétrica del enlace –CH de la celulosa [149, 154].

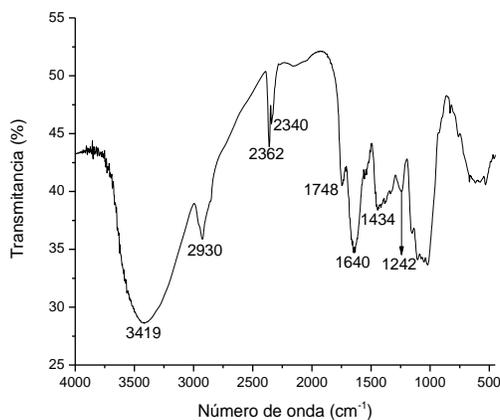


Figura 3.4 Espectro de FTIR de la testa de la semilla de pich

3.3.2. Materiales compuestos (TPS/PSP)

En la *Figura 3.5* se muestran los espectros FTIR correspondientes a los almidones termoplásticos de pich y maíz, tanto de las matrices (TPS) como de los diferentes materiales compuestos (TPS/PSP).

Ambos espectros muestran una banda de absorción ancha y fuerte con absorbancias entre 3,400 y 3,300 cm^{-1} que corresponden a los estiramientos de los grupos O–H. La amplitud de la banda indica la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares, característica particular de la estructura de los almidones. Las absorbancias entre 2,925 y 2,930 cm^{-1} corresponden a la vibración de alargamiento del hidrogeno con respecto a los enlaces C–H de la celulosa y la hemicelulosa, también están asociadas con el anillo de la glucopiranososa, mientras que sus flexiones simétricas se presentan en 1365 cm^{-1} . Entre 1,652 y 1,644 cm^{-1} se encuentra una banda de flexión del OH del agua, lo que sugiere la presencia de puentes de hidrogeno con la incorporación del glicerol que actuó como plastificante, debido a que éste es un compuesto altamente higroscópico [66, 155]. La presencia de la lignina se observa por una banda característica en 1,510 cm^{-1} . A 1,456 y 1,336 cm^{-1} están las vibraciones de flexión C–H [156, 157]. En la región de “huella dactilar”, se observan una fuerte banda con tres picos en 1,150, 1,076 y 1,012 cm^{-1} , la cual es característica de los polisacáridos y es atribuida a las deformaciones de tensión del éteres C–O–C de la glucosa y a flexión de alcoholes secundarios y primarios O–H. Los picos observados en 1,008, 927, 860, 800 y 760, cm^{-1} son atribuidos al anillo piranósico [158-160].

Todas las mezclas analizadas presentan bandas de absorción a las longitudes de onda mencionadas, las cuales están presentes en la estructura de la amilosa y amilopectina, como se observa en la *Sección 1.1.2*. Esta similitud de los espectros, tanto en las matrices de almidón de pich y maíz, así como como en los materiales compuestos, permite concluir que la interacción entre el almidón y el glicerol no es de tipo químico sino físico, es decir, atracciones moleculares de diferentes tipos.

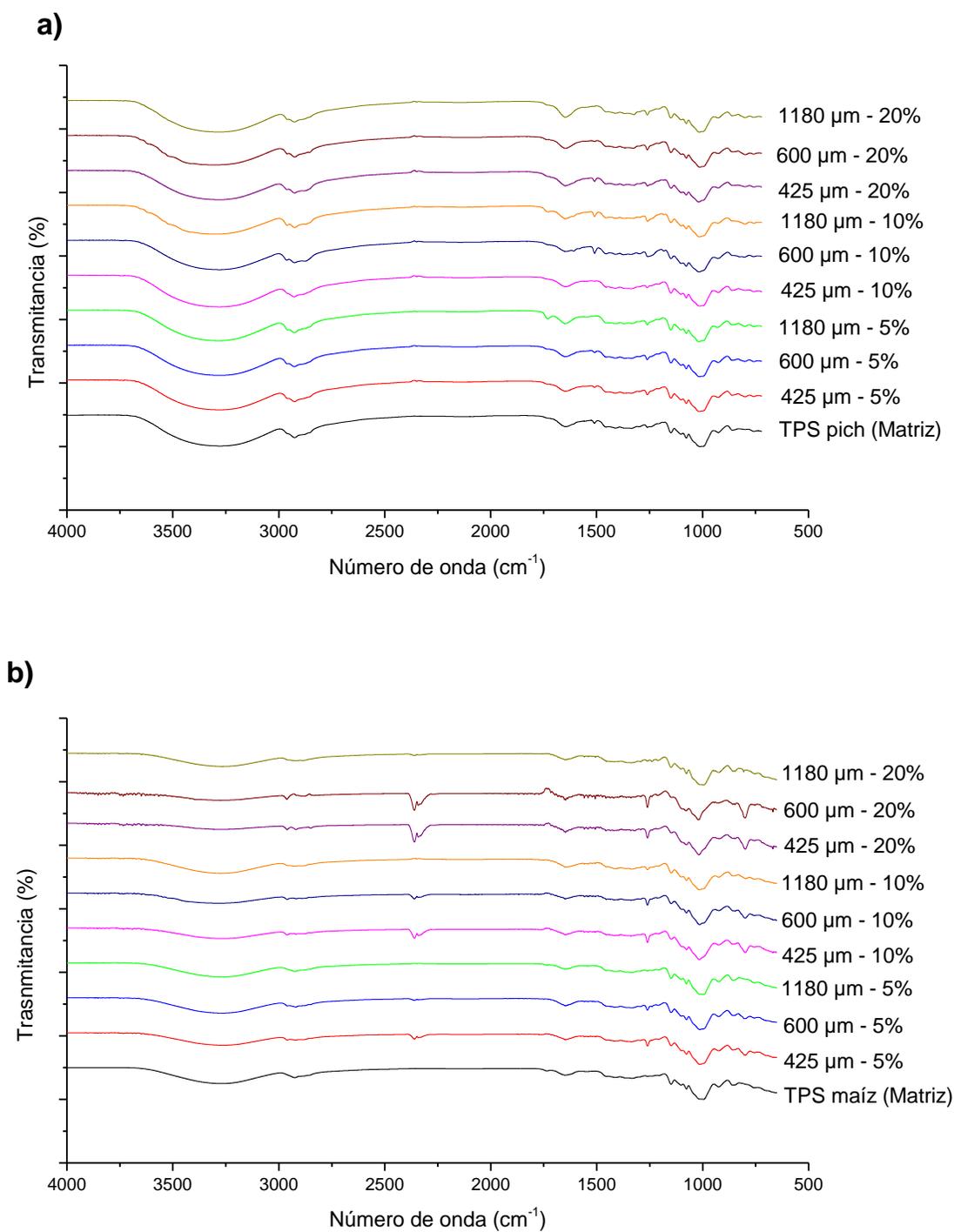


Figura 3.5 Espectro de FTIR de **a)** TPS de pich (matriz) y los materiales compuestos (TPS de pich/PSP) y **b)** TPS de maíz (matriz) y los materiales compuestos (TPS de maíz/PSP)

3.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

3.4.1. Materiales compuestos (TPS/PSP)

En la *Tabla 3.2* se presentan los parámetros térmicos obtenidos de las muestras de la matriz (TPS de pich) y los materiales compuestos (TPS/PSP). Todas las muestras exhibieron una única transición endotérmica (*Figura 3.6*), correspondiente al proceso de fusión de la fase cristalina de la matriz y de los materiales compuestos [161].

La entalpía de fusión (ΔH_f) corresponde al área bajo la endoterma limitada por una línea de base recta que une los puntos extremos donde inicia (P_o) y finaliza (P_f) el rango correspondiente a la temperatura de fusión (T_m) [162]. El punto de pico (P_p) es la temperatura de la máxima velocidad de fusión en las muestras.

Tabla 3.2 Propiedades térmicas de la matriz (TPS de pich) y los materiales compuestos (TPS de pich/PSP)

Muestra (% TPS de pich/PSP)	P_o (°C)	P_p (°C)	P_f (°C)	ΔH_f (J/g)	ΔH_f Corregida (J/g)
100/0 (Matriz)	180.26	182.55	222.89	201.8	201.8
95/5 de 425 μm	192.15	195.16	225.54	204	214.74
95/5 de 600 μm	180.58	181.61	214.16	190.7	200.74
95/5 de 1180 μm	193.95	197.41	228.98	161.1	169.58
90/10 de 425 μm	192.59	195	225.27	211	234.44
90/10 de 600 μm	187.69	190.11	222.36	187.5	208.33
90/10 de 1180 μm	183.66	185.48	217.86	204.7	227.44
80/20 de 425 μm	191.17	194.21	223.42	195.8	244.75
80/20 de 600 μm	184.35	193.34	240.89	148.7	185.88
80/20 de 1180 μm	192.15	194.5	221.57	177.8	222.25

P_o = punto inicial, P_p = punto de pico y P_f = punto final del rango de la temperatura de fusión. ΔH_f = Entalpía de fusión.

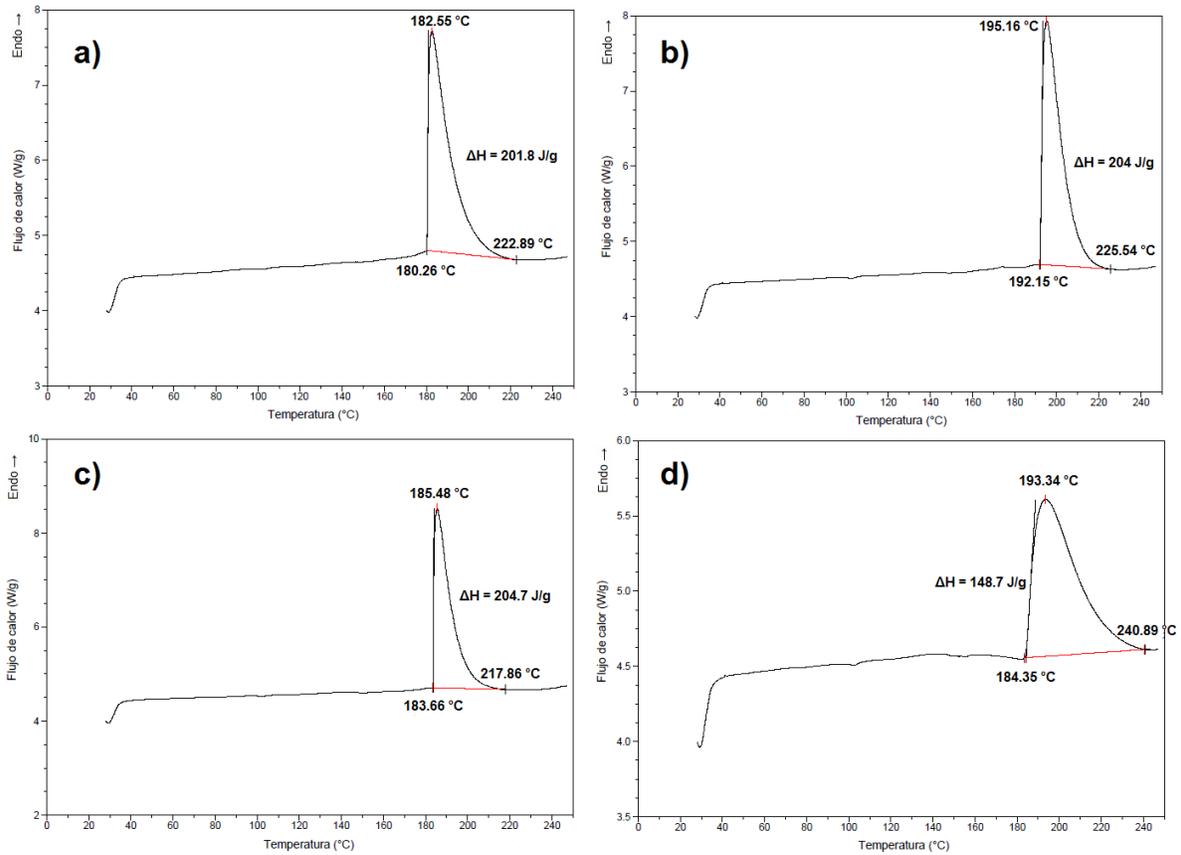


Figura 3.6 Termogramas de las curvas DSC de **a)** Matriz (100% TPS de pich), **b)** 95% TPS de pich - 5% partículas de 425 μm , **c)** 90% TPS de pich / 10% partículas de 1180 μm y **d)** 80% TPS de pich / 20% partículas de 600 μm

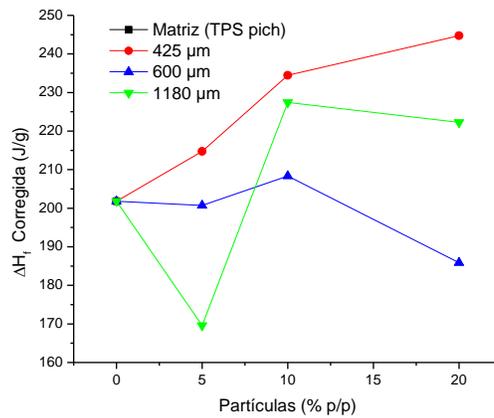


Figura 3.7 Entalpia de fusión (ΔH_f) corregida de la matriz (TPS de pich) y de los materiales compuestos (TPS/PSP) en función de la concentración y diámetro promedio de las partículas

En la *Figura 3.7* se observa la variación de la entalpía de fusión (ΔH_f) corregida, de la matriz (TPS de pich) y de los materiales compuestos (TPS/PSP) en función de la concentración y diámetro promedio de las partículas. Los valores de ΔH_f incrementaron notablemente en los materiales compuestos que contenían partículas con diámetro promedio de 425 μm cuando aumentaba su concentración. Este comportamiento puede atribuirse a la aglomeración de dichas partículas, las cuales tienden a adherirse a causa de su tamaño, generando conglomerados que pudiesen haber superado el tamaño de las partículas tamizadas con la malla No. 16 (1,180 μm). Debido a que la celulosa tiene un elevado calor específico [163], este conglomerado de partículas demanda mayor energía para fundir la parte cristalina de la matriz [164], por lo tanto, la entalpía fue mucho mayor cuando aumentaba la concentración de estas partículas.

Tunjano, *et al.* [165], estudiaron las propiedades térmicas de un almidón termoplástico de maíz reforzado con nanoarcillas y obtuvieron valores del punto pico (P_p) de fusión de 181.27 °C y entalpía de fusión (ΔH_f) de 133.3 J/g. Así mismo, descartan la posibilidad de que el pico a esta temperatura corresponda a la evaporación del plastificante. De igual forma, pudieron constatar la alta tendencia a recristalizar que presenta el TPS a medida que pasa el tiempo.

3.5. PROPIEDADES MECÁNICAS (ENSAYO DE TENSIÓN)

En la *Tabla 3.3* se presentan los valores promedio de resistencia a tensión (RT), deformación (ϵ) y módulo de elasticidad (E) de las probetas de TPS de pich (matriz) así como de las distintas combinaciones de los materiales compuestos (TPS de pich/PSP) sometidas a ensayos de tensión, las cuales fueron acondicionadas previamente durante 10 días a 52.9% de HR. La RT es el esfuerzo de tensión máximo que una muestra de TPS puede soportar antes de su rotura, el valor ϵ es la flexibilidad y E la rigidez [10]. Las propiedades de tensión del TPS dependen de las fuentes originales de almidón, aditivos, temperatura de transición vítrea (T_g), cristalinidad y proporción de amilosa a amilopectina. Algunos estudios han demostrado que la amilosa termoplástica y la amilopectina son mecánicamente diferentes [166, 167].

Tabla 3.3 *Propiedades mecánicas de la matriz (TPS de pich) y los compuestos (TPS de pich/partículas de la testa de pich)*

Muestra (% TPS de pich/PSP)	Resistencia a tensión (MPa)	Deformación (%)	Módulo de elasticidad (MPa)
100/0 (Matriz)	0.61 ± 0.1	23.06 ± 2.99	4.07 ± 0.59
95/5 de 425 µm	0.32 ± 0.08	42.02 ± 16.09	2.93 ± 0.37
95/5 de 600 µm	0.6 ± 0.04	29.96 ± 5.79	5.94 ± 0.66
95/5 de 1180 µm	0.43 ± 0.02	67.72 ± 9.41	4.31 ± 0.58
90/10 de 425 µm	0.53 ± 0.08	30.03 ± 7.51	4.81 ± 0.63
90/10 de 600 µm	0.31 ± 0.06	85.95 ± 29.57	2.65 ± 0.45
90/10 de 1180 µm	0.38 ± 0.05	105.81 ± 15.16	3.4 ± 0.75
80/20 de 425 µm	0.52 ± 0.09	60.22 ± 15.22	4.61 ± 0.9
80/20 de 600 µm	0.32 ± 0.1	35.62 ± 14.75	3.26 ± 1.08
80/20 de 1180 µm	0.48 ± 0.05	39.89 ± 10.39	5.2 ± 0.54

Por otra parte, en la *Tabla 3.4* se presentan los valores promedio de resistencia a tensión (RT), deformación (ϵ) y módulo de elasticidad (E) de las probetas de TPS de maíz (matriz) así como de las distintas combinaciones de los materiales compuestos (TPS de maíz/PSP) sometidas a ensayos de tensión, que de igual forma, fueron acondicionadas previamente durante 10 días a 52.9% de HR.

Tabla 3.4 *Propiedades mecánicas de la matriz (TPS de maíz) y los compuestos (TPS de maíz/partículas de la testa de pich)*

Muestra (% TPS de maíz/PSP)	Resistencia a tensión (MPa)	Deformación (%)	Módulo de elasticidad (MPa)
100/0 (Matriz)	1.87 ± 0.37	58.6 ± 17.92	16.33 ± 2.81
95/5 de 425 µm	1.21 ± 0.17	41.09 ± 13.07	11.75 ± 0.85
95/5 de 600 µm	1.04 ± 0.16	40.72 ± 11.78	10.07 ± 2.22
95/5 de 1180 µm	1.72 ± 0.27	38.61 ± 10.77	18.78 ± 1.89
90/10 de 425 µm	1.21 ± 0.18	51.89 ± 10.81	12.49 ± 4.04
90/10 de 600 µm	1.09 ± 0.12	43.46 ± 7.56	10.57 ± 2.91
90/10 de 1180 µm	1.10 ± 0.26	22.94 ± 5.46	15.67 ± 2.87
80/20 de 425 µm	1.31 ± 0.36	36.71 ± 8.51	14.51 ± 5.63
80/20 de 600 µm	1.53 ± 0.27	48.09 ± 7.6	23.42 ± 6.01
80/20 de 1180 µm	1.17 ± 0.3	28.37 ± 9.7	20.27 ± 4.59

Como puede observarse en las *Tabla 3.3* y *Tabla 3.4*, las propiedades mecánicas de la matriz a base de TPS de pich presentaron valores muy inferiores comparados con la matriz a base de TPS de maíz. Esta variación depende, entre otras cosas, de la fuente botánica del almidón, relación amilosa/amilopectina, plastificante, contenido de agua y condiciones de almacenamiento [168].

Zhang, *et al.* [169], recopilaron las propiedades mecánicas básicas de diferentes formulaciones de almidón termoplástico plastificadas con glicerol, los valores reportados para la resistencia a la tensión van desde 0.2 hasta 11 MPa, para la deformación se encontraron valores de 3 hasta 620% y con respecto al módulo elástico, los valores registrados van desde 3 hasta 1,053 MPa.

En general, el TPS hecho de almidón nativo tiene rendimientos mecánicos limitados. Es importante resaltar que las propiedades mecánicas de los TPS varían con el tiempo, la temperatura y la humedad relativa a las que están expuestos, debiéndose esto a los fenómenos de plastificación por agua y retrogradación por reacomodamientos estructurales que ellos experimentan [170].

En la *Figura 3.8* se muestran las gráficas de efectos principales e interacción para la resistencia a tensión de los materiales compuestos. El diagrama de Pareto de efectos estandarizados (*Figura 3.9*), revela que los factores A (TPS, donde 1 = TPS de pich y 2 = TPS de maíz) y C (Concentración), así como las interacciones ABC (TPS*Tamaño*Concentración) y BC (Tamaño*Concentración) resultaron ser estadísticamente significativos.

En la *Figura 3.10* se muestran las gráficas de efectos principales e interacción para la deformación de los materiales compuestos. El diagrama de Pareto de efectos estandarizados (*Figura 3.11*), indica que, con excepción del factor B (Tamaño), los demás factores e interacciones resultaron ser estadísticamente significativos.

En la *Figura 3.12* se muestran las gráficas de efectos principales e interacción para el módulo de los materiales compuestos. El diagrama de Pareto de efectos estandarizados (*Figura 3.13*), revela que solo la interacción BC (Tamaño*Concentración) no resulta ser estadísticamente significativo.

El análisis de regresión indica un ajuste del modelo de $R^2 = 97.3\%$, 95.7% y 95.56% y un R^2 ajustado = 94.44% , 91.14% y 90.86% para la resistencia a tensión, deformación y módulo elástico, respectivamente.

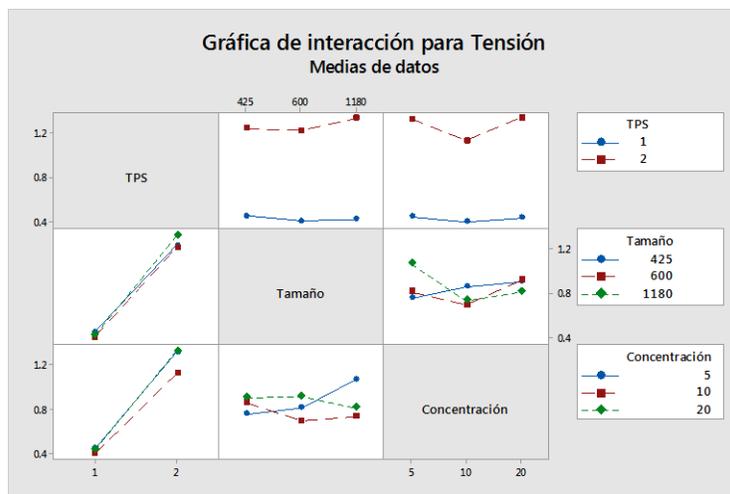
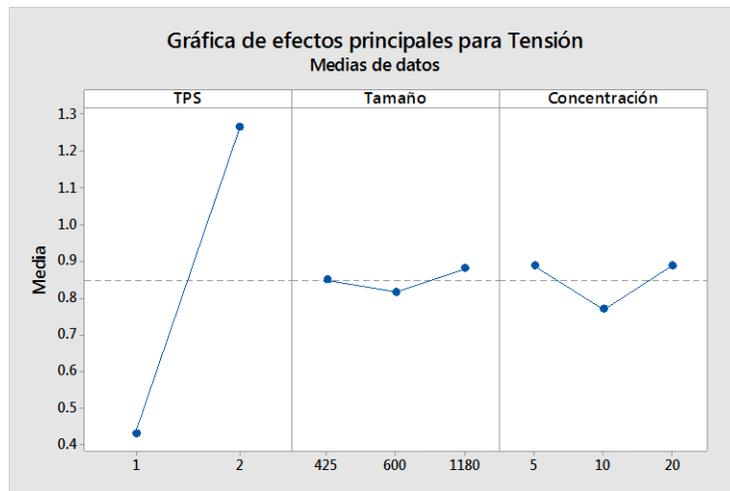


Figura 3.8 Gráficas de efectos principales e interacción para tensión

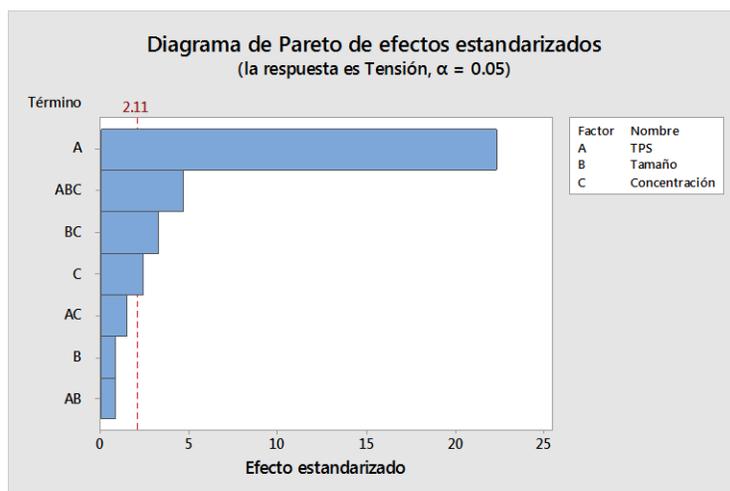


Figura 3.9 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para tensión

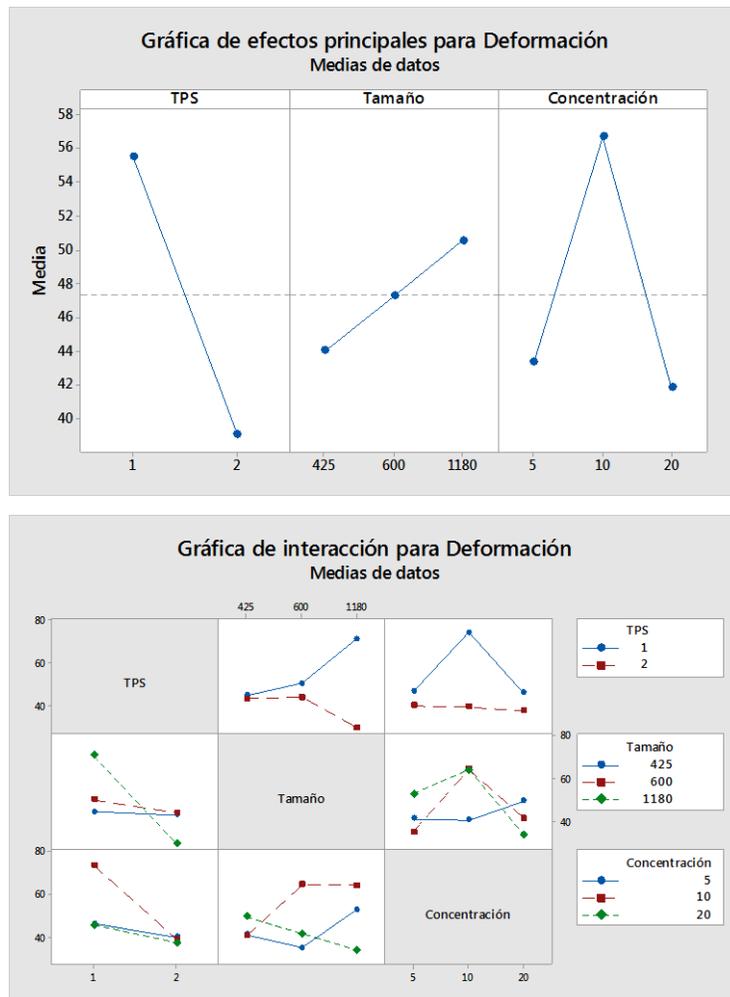


Figura 3.10 Gráficas de efectos principales e interacción para deformación

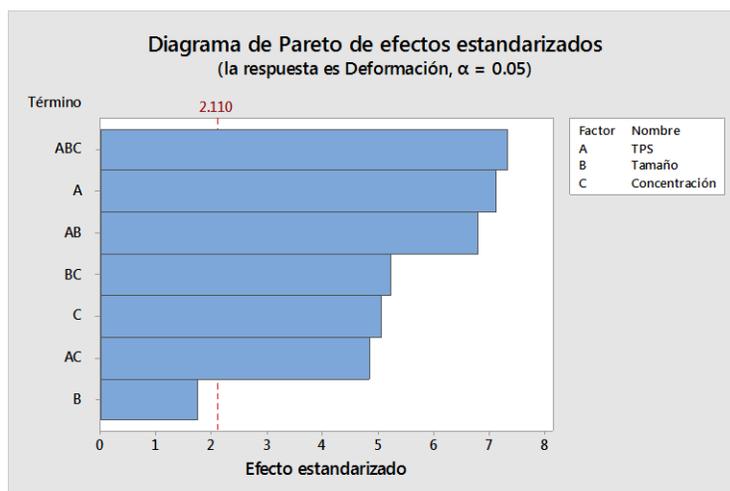


Figura 3.11 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para deformación

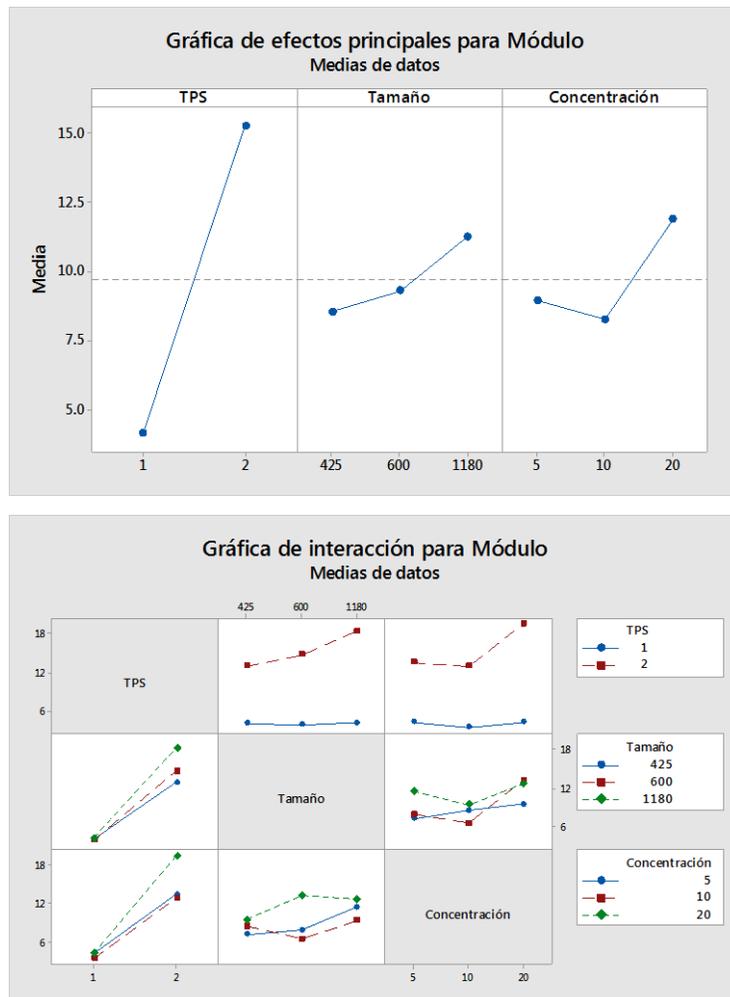


Figura 3.12 Gráficas de efectos principales e interacción para módulo

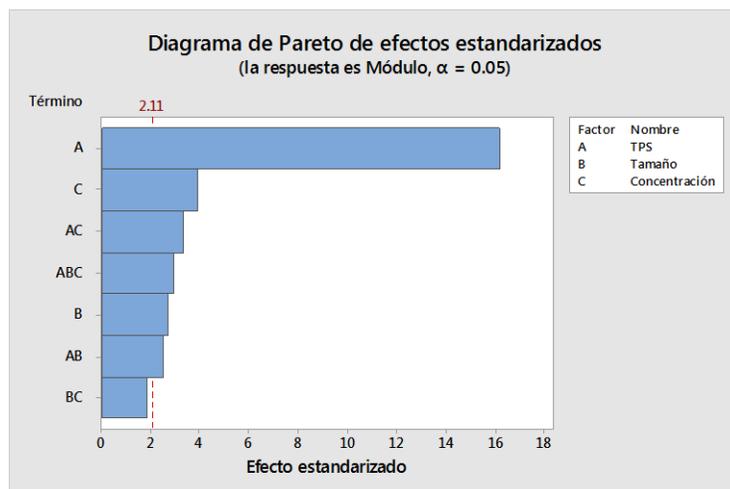


Figura 3.13 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para módulo

Los rellenos afectan las propiedades de tensión de acuerdo con sus características de empaque, tamaños y enlaces interfaciales. La fracción de empaque volumétrica máxima de un relleno, P_f , refleja la distribución de tamaños y las formas de las partículas. En la P_f , las partículas de relleno de un material compuesto están separadas por al menos el espesor de la matriz suficiente para recubrirlas uniformemente. Se supone que los espacios entre las partículas están llenos de matriz y no hay vacíos o burbujas de aire. Bajo estas condiciones, para un sistema dado, el volumen de la matriz es mínimo y actúa como segmentos individuales o bolsas para soportar una carga de tensión. Cuando se aplica una carga de tensión, estos segmentos de matriz se estiran y se separan de las partículas, lo que da como resultado las muy bajas resistencias y elongaciones de materiales compuestos altamente llenos. En el otro extremo, un espécimen de matriz no está restringido en su capacidad de estirarse y soportar una carga y, por lo tanto, se espera que proporcione una mayor resistencia. Las partículas grandes causan mayores concentraciones de estrés en la matriz que las pequeñas. Todas las demás condiciones son iguales, los tamaños de partícula promedio más pequeños proporcionan mayores resistencias [171].

Ahora bien, los resultados de las interacciones para resistencia a tensión demuestran que los materiales compuestos elaborados en este trabajo alcanzan su máximo cuando la concentración de partículas es menor (5%) y el diámetro promedio de las partículas es mayor (1,180 μm). Como se mencionó anteriormente, una menor concentración de relleno en el material compuesto le permite a la matriz aumentar su capacidad de estirarse y soportar una carga, esto se refleja en una mayor resistencia a tensión comparado con concentraciones mayores de relleno. Por otro lado, a pesar de que se reporta que las partículas grandes propician una mayor concentración de estrés en la matriz y por lo tanto, una menor resistencia a tensión, la prueba de ANOVA arrojó que el tamaño de las partículas no representó una significancia estadística como efecto principal en este estudio.

Los valores de la resistencia a tensión resultaron más significativas en los compuestos elaborados a base de TPS de maíz, sin embargo, cabe recalcar que estos valores fueron inferiores a los presentados por la matriz por sí sola, teniendo las partículas un efecto de relleno en los materiales compuestos.

Con respecto a la deformación, la media de datos concerniente al tipo de almidón utilizado en la elaboración de los materiales compuestos, determinó que los elaborados con TPS de pich presentaron un valor 1.42 veces mayor que los elaborados con TPS de maíz. Cuando un material compuesto contiene mayores concentraciones de carga, o cuando la carga consiste en partículas más grandes, en ambos casos, la matriz está restringida en su capacidad para estirarse entre partículas empaquetadas o alrededor de partículas más grandes. Las partículas más pequeñas a bajas concentraciones son más libres para moverse con la matriz, y, por consiguiente, la matriz es más libre para estirarse a su alrededor [171]. No obstante, los resultados de los efectos principales y las interacciones muestran que en concentraciones y diámetros promedio de partículas correspondientes a 10% y 600 μm , respectivamente, los materiales compuestos ensayados presentaron los valores más altos de deformación. La prueba de ANOVA arrojó, al igual que en la resistencia a tensión, que el tamaño de las partículas no representó una significancia estadística como efecto principal.

El efecto físico más prominente de los rellenos es la rigidez, o el aumento del módulo, que causan en los materiales compuestos. Los rellenos sólidos siempre aumentan el módulo de un material compuesto, ya que son generalmente mucho más rígidos que los polímeros. Las partículas grandes y con rango de tamaño estrecho proporcionarán módulos más bajos, cargas más finas y de gran tamaño con fracciones de empaquetamiento altas proporcionarán valores equivalentes. Los aglomerados o partículas floculadas proporcionan módulos más altos, ya que la porción de la matriz que está aislada en el aglomerado tiene una reacción menos libre al estrés y la tensión que la fase continua a valores inferiores a la fracción de empaquetamiento máxima P_f .

Los materiales compuestos elaborados con TPS de maíz presentaron módulos mayores a comparación con los elaborados con TPS de pich, casi 3.69 veces más. También pudo comprobarse que conforme se incrementó la concentración y diámetro promedio de partículas en los materiales compuestos, el valor del módulo reportado fue mayor.

3.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

3.6.1. Testa de la semilla de pich

Se realizó un análisis SEM a la cara externa de la testa vacía de la semilla de pich (*Figura 3.14*). Se pueden apreciar grietas de aproximadamente 1 mm de longitud, cuya propagación se origina a lo largo de toda la zona anular de la semilla.

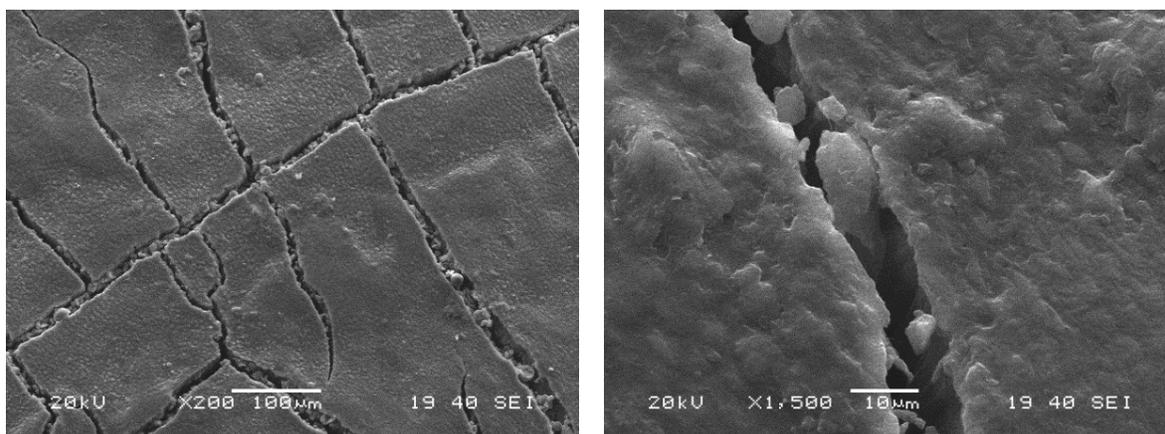


Figura 3.14 Micrografías de la cara externa de la testa vacía

También se realizó un análisis SEM a la cara interna de la testa vacía (*Figura 3.15*), la cual presenta una capa esclerificada gruesa y resistente, formada por células isodiamétricas, fuertemente lignificadas [172].

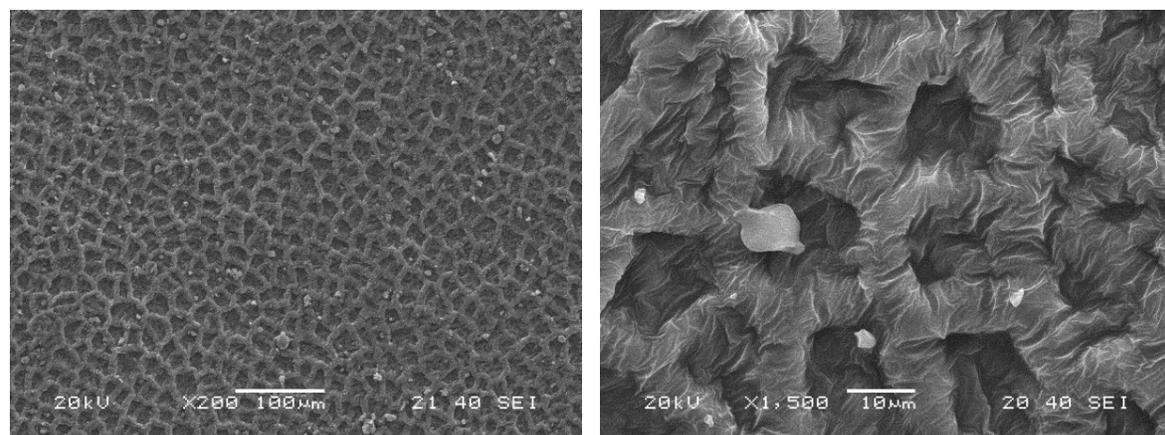


Figura 3.15 Micrografías de la cara interna de la testa vacía

Así mismo, se realizó un análisis SEM a la sección transversal de la testa vacía (*Figura 3.16*), en ella se pueden diferenciar claramente las dos zonas esclereidas lignificadas; en la parte inferior de la imagen izquierda, es decir, en la región externa de la testa se puede distinguir una capa de aproximadamente 100 μm de espesor formada por la células en empalizada, mientras que, inmediatamente después, en la región interna de la testa, se pueden apreciar varias capas de aproximadamente 250 μm de espesor formada por células isodiamétricas [172].

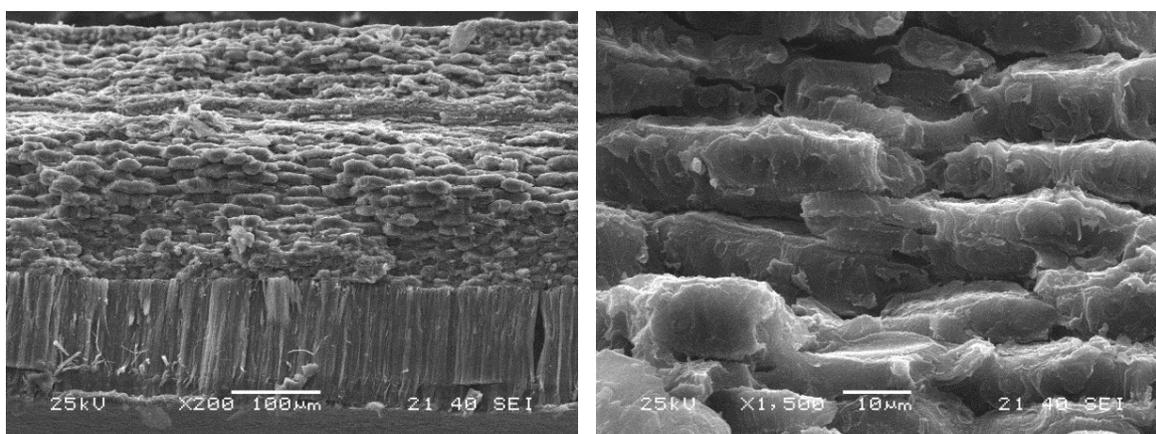


Figura 3.16 Micrografías de la sección transversal de la testa vacía

3.6.2. Diámetro de las PSP

En la *Tabla 3.5* se indican los diámetros promedio obtenidos de las PSP molidas y tamizadas con las mallas No. 16, 30 y 40 de acuerdo a la norma ASTM E 11-17 [112], confirmando que se logró conseguir partículas con los diámetros promedio deseados, los cuales son, 1,180 μm , 600 μm y 425 μm , respectivamente.

Tabla 3.5 Diámetros promedio obtenidos de las PSP molidas y tamizadas con diferentes mallas

No. de malla	Diámetro promedio obtenido (μm)
16	1,161.3 \pm 352.04
30	861.5 \pm 330.07
40	736.1 \pm 318.75

En la *Figura 3.17* se presenta la morfología las partículas de las semillas de pich (PSP) obtenidas después del proceso de molienda y tamizado con las mallas No. 16, 30 y 40.

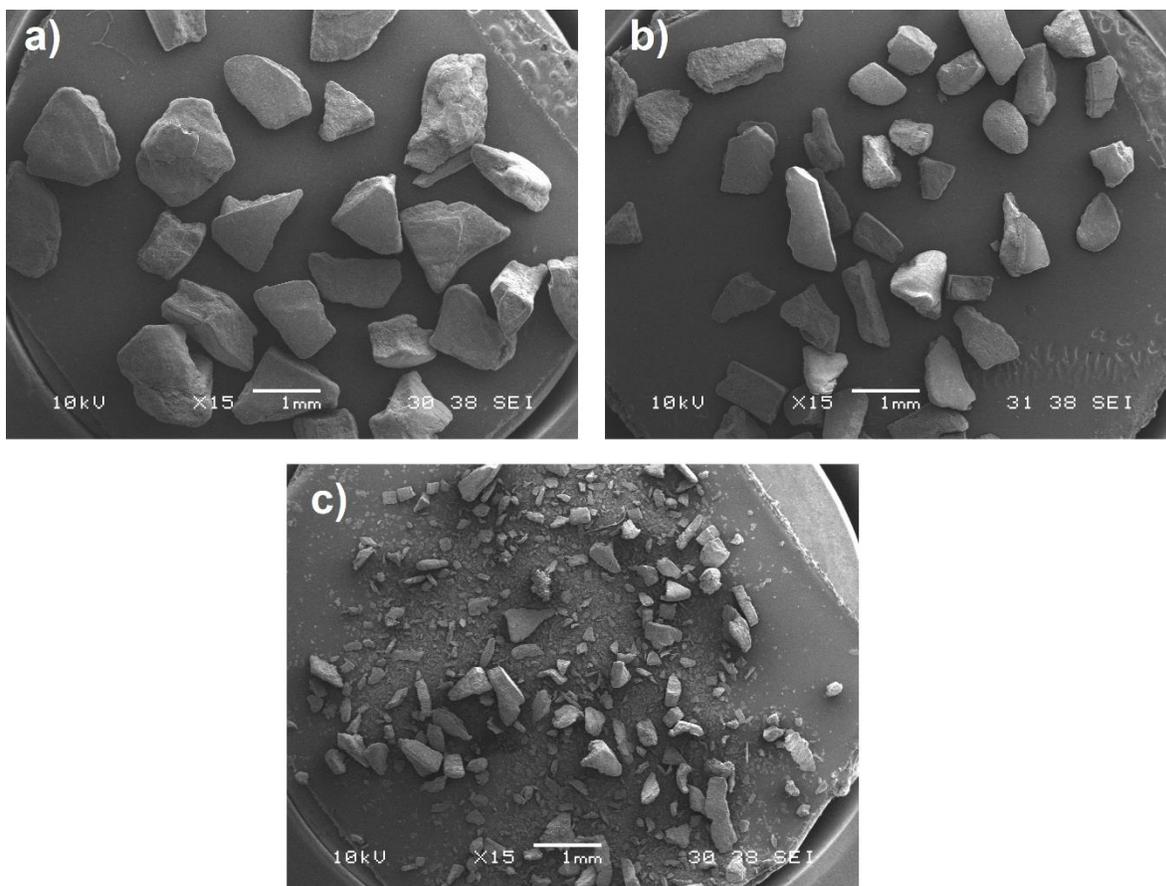


Figura 3.17 Micrografías de las partículas de las semillas de pich tamizadas con las mallas **a)** No. 16, **b)** No. 30 y **c)** No. 40.

3.6.3. Materiales compuestos (TPS/PSP)

La *Figura 3.18* muestra las micrografías de la superficie de fractura de algunas probetas de TPS de pich con PSP, así como de la matriz, sometidas a ensayos de tensión. En la *Figura 3.18(a)* se observa la superficie fracturada de la matriz de TPS de pich, ésta presenta una distribución homogénea, sin la presencia de gránulos de almidón sin fundir.

En la *Figura 3.18(b), (c) y (d)* se observa la superficie de fractura de los materiales compuestos (TPS de pich/PSP) que presentaron los valores más altos de resistencia a la tensión de acuerdo a cada combinación (425 μm -10% p/p, 600 μm -5% p/p y 1180 μm -20% p/p, respectivamente). Puede distinguirse como las partículas (señaladas en círculos) se encuentran embebidas en la matriz de TPS de pich, sin embargo, si se examina más a detalle, puede notarse que entre la partícula y la matriz existe una separación considerable (*Figura 3.19*), esto debido a la poca adherencia entre ambas, la cual se le puede atribuir a la gran cantidad de extraíbles que posee la testa de la semilla de pich.

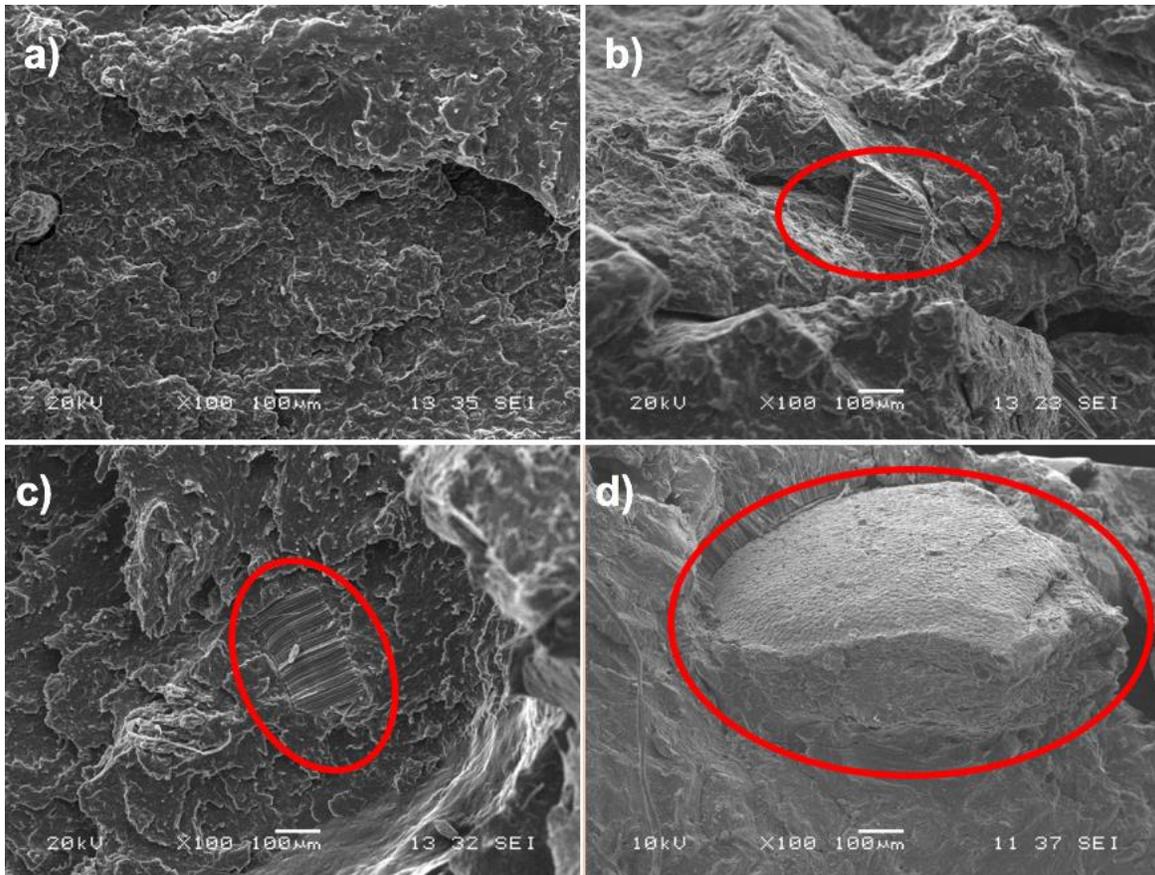


Figura 3.18 Micrografías de las probetas ensayadas a tensión: **a)** Matriz (TPS de pich), **b)** TPS/partículas con diámetro promedio de 425 μm y 10% p/p, **c)** TPS/partículas con diámetro promedio de 600 μm y 5% p/p y **d)** TPS/partículas con diámetro promedio de 1180 μm y 20% p/p

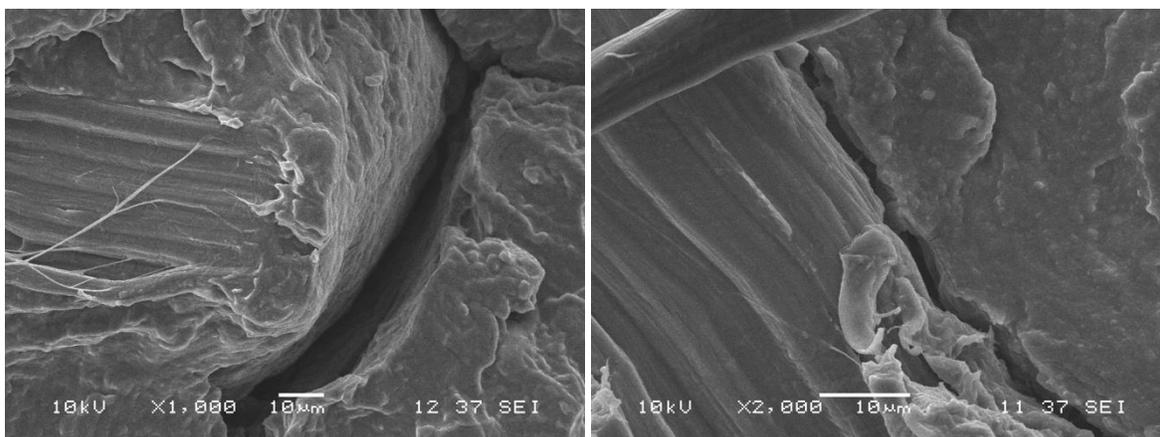


Figura 3.19 Micrografías que muestran las cavidades existentes entre las partículas de pich y la matriz debido a la poca adherencia entre ambas

La *Figura 3.20* muestra las micrografías de la superficie de fractura de algunas probetas de TPS de maíz sometidas a ensayos de tensión. En la *Figura 3.20(a)* se observa la superficie de fractura de la matriz de TPS de maíz, que, al igual que la matriz de TPS de pich, presentó una distribución muy homogénea, indicando que los gránulos de almidón estaban completamente desestructurados.

En la *Figura 3.20(b)*, (c) y (d) se observa la superficie de fractura de los materiales compuestos (TPS de maíz/PSP) que presentaron los valores más altos de resistencia a la tensión de acuerdo a cada combinación (425 μm -20% p/p, 600 μm -20% p/p y 1180 μm -5% p/p, respectivamente). Se pudieron observar las partículas de la testa embebidas en la matriz, sin embargo, al igual que las probetas de TPS de pich, presentaron separaciones considerables entre ambas, tal y como se observan en la *Figura 3.19*.

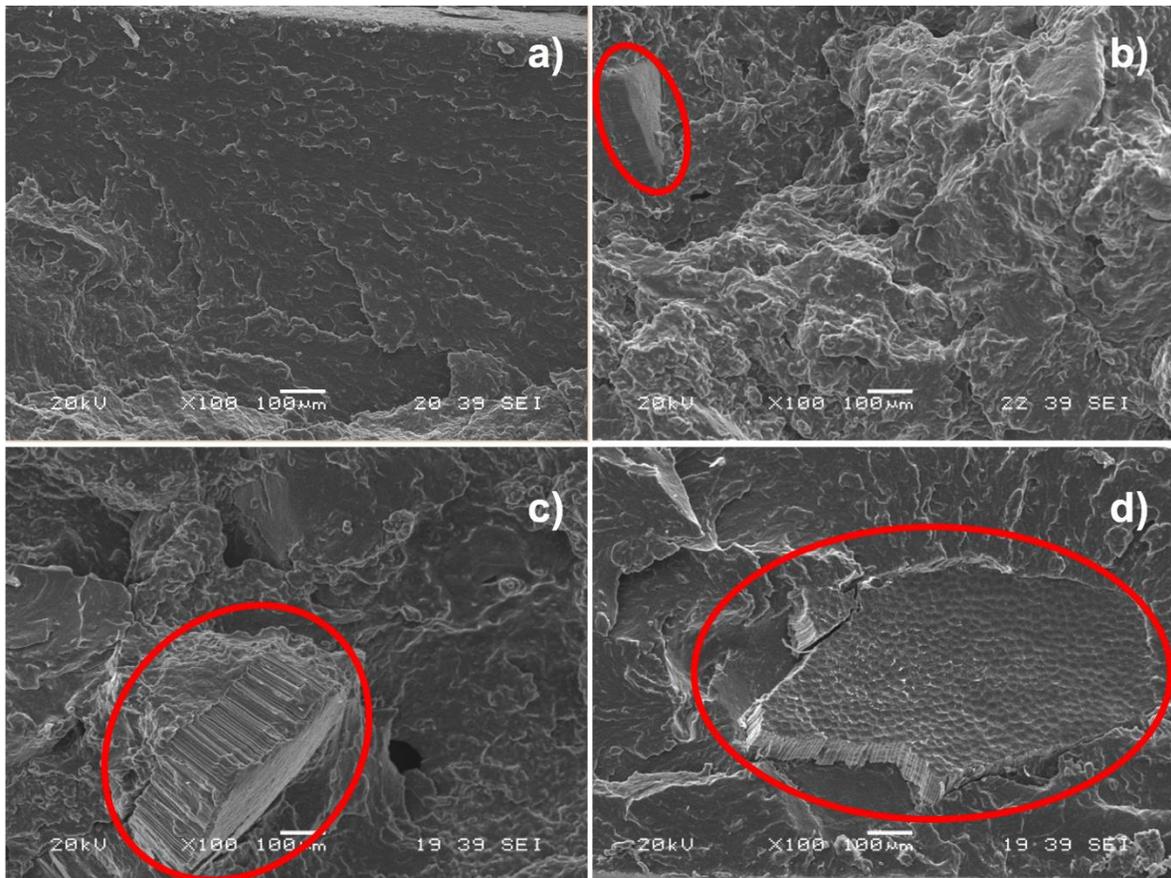


Figura 3.20 Micrográficas de las probetas ensayadas a tensión: **a)** Matriz (TPS de maíz), **b)** TPS/partículas con diámetro promedio de 425 μm y 20% p/p, **c)** TPS/partículas con diámetro promedio de 600 μm y 20% p/p y **d)** TPS/partículas con diámetro promedio de 1180 μm y 5% p/p

CONCLUSIONES

En este trabajo fue posible obtener un material compuesto a base de almidón termoplástico del fruto de pich al cual se le adicionaron partículas molidas y tamizadas de la testa de la semilla del mismo fruto, a partir de un proceso de plastificación por medio de un micro-extrusor.

La composición proximal de la testa de pich reveló la presencia de extraíbles, principalmente de grasas, ceras y aceites, el cual es un factor para que no exista una buena adhesión entre la matriz y las partículas.

El análisis termogravimétrico presentó tres zonas de descomposición claramente distinguibles por los picos DTGA en las muestras de la testa y las mezclas, estos son atribuibles a los procesos de deshidratación y descomposición de los diferentes compuestos contenidos en el almidón y la celulosa. La descomposición de los componentes individuales en materiales lignocelulósicos (hemicelulosa, celulosa y lignina), indican que la descomposición de la hemicelulosa inicia primero, seguida por la celulosa y finalmente por la lignina.

Los espectros FTIR de los materiales compuestos revelaron las bandas de absorción correspondientes a la amilosa y amilopectina presentes en el almidón. A su vez, se observaron bandas de absorción características de los grupos funcionales de compuestos orgánicos (celulosa, hemicelulosa y lignina). La presencia del glicerol en las muestras también pudo corroborarse.

Los termogramas DSC de la matriz y los materiales compuestos mostraron que los valores de ΔH_f incrementaron notablemente en los materiales compuestos que contenían partículas con diámetro promedio de 425 μm cuando aumentaba su concentración. Este comportamiento puede atribuirse a la aglomeración de dichas partículas, ya que al tener la celulosa un elevado calor específico, este conglomerado de partículas demanda mayor energía para fundir la parte cristalina de la matriz en los materiales compuestos.

Los resultados de los ensayos a tensión hacen suponer que los materiales compuestos obtenidos alcanzan su máximo en cuanto a propiedades mecánicas a tensión se refiere cuando la concentración de partículas es del 5% en peso y con diámetro promedio de 1180 μm , dichas propiedades son más significativas en los compuestos elaborados a base de TPS de maíz, sin embargo, cabe recalcar que estos valores son inferiores a los presentados por la matriz por sí sola, teniendo las partículas un efecto de relleno en ambos compuestos.

La micrografía SEM de la testa fue útil para observar las dos zonas esclereidas lignificadas que presenta, además de confirmar que mediante el molido y tamizado se lograron conseguir partículas con el diámetro promedio deseado.

Las micrografías SEM de las superficies de fractura indicaron que la matriz presentó una distribución muy homogénea, indicando que los gránulos de almidón estaban completamente desestructurados; mientras que en los compuestos, se observa una separación considerable entre la partícula y la matriz, esto debido a la poca adherencia entre ambas, causada por la presencia de extraíbles en las partículas.

SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

Con base en los resultados obtenidos en la elaboración de un material compuesto a base de almidón termoplástico del fruto de pich al cual se le adicionaron partículas molidas y tamizadas de la testa de la semilla del mismo fruto, se recomienda lo siguiente:

- Variar las concentraciones de las partículas en los materiales compuestos y asegurarse de tener una mejor dispersión de las mismas para evitar aglomeraciones.
- Tamizar las partículas obtenidas con la malla No. 40 utilizando una rejilla con malla más pequeña para eliminar los finos y conseguir partículas con diámetros más homogéneos.
- Realizar un análisis dinámico-mecánico (DMA) a las probetas para complementar el estudio de las propiedades mecánicas y viscoelásticas de los materiales compuestos obtenidos.
- Realizar un análisis de difracción de rayos X (DRX) a las probetas para conocer la naturaleza de la estructura molecular los materiales compuestos obtenidos y complementar los resultados obtenidos en la prueba de calorimetría diferencial de barrido.

REFERENCIAS

- [1] Mali, S., Grossmann, M., García, M., Martino, M., & Zaritzky, N.; (2008); "Antiplasticizing effect of glycerol and sorbitol on the properties of cassava starch films"; *Brazilian Journal of Food Technology*, vol. 11, pp. 194-200.
- [2] Vašková, I., Alexy, P., Bugaj, P., Nahálková, A., Feranc, J., & Mlynský, T.; (2008); "Biodegradable polymer packaging materials based on polycaprolactone, starch and polyhydroxybutyrate"; *Acta Chimica Slovaca*, vol. 1, pp. 301-308.
- [3] Gironès, J., López, J., Mutjé, P., Carvalho, A. J. F. d., Curvelo, A. A. d. S., & Vilaseca, F.; (2012); "Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing"; *Composites Science and Technology*, vol. 72, pp. 858-863.
- [4] Vaclavik, V. A. & Christian, E. W.; (2002), *Fundamentos de Ciencia de los Alimentos*. Zaragoza, España: Acribia.
- [5] Mina, J. H., Valadez, A., Herrera-Franco, P. J., & Toledano, T.; (2009); "Influencia del tiempo de almacenamiento en las propiedades estructurales de un almidón termoplástico de yuca (TPS)"; *Ingeniería y Competitividad*, vol. 11.
- [6] Huang, M.; Yu, J. & Ma, X.; (2005); "Ethanolamine as a novel plasticiser for thermoplastic starch"; *Polymer Degradation and Stability*, vol. 90, pp. 501-507.
- [7] Lescano Paredes, L. G., (2010), *Caracterización de las harinas de trigo nacional (cojitambo), maíz (iniap 122), cebada (cañicapa), quinua, papa (gabriela), destinadas a panificación mediante la determinación de las propiedades funcionales de sus almidones*; Licenciatura en Ingeniería de Alimentos, Facultad de Ciencia e Ingeniería de Alimentos, Universidad Técnica de Ambato. Ambato, Ecuador.
- [8] Mo, X. Z., Zhong, Y. X., Pang, J. Y., Guo, T., & Qi, X.; (2011); "Experimental investigation of the thermoplastic tapioca starch/sisal Fiber Composites"; *Advanced Materials Research*, vol. 221, pp. 586-591.
- [9] Thiré, R.; Simao, R. & Andrade, C.; (2003); "Investigation of the Surface Morphology of Plasticized Corn starch Films"; *Act Microscopic*, vol. 12, pp. 175-179.
- [10] Mali, S., Sakanaka, L. S., Yamashita, F., & Grossmann, M. V. E.; (2005); "Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect"; *Carbohydrate Polymers*, vol. 60, pp. 283-289.
- [11] Barrios Guzmán, A. J., García Enríquez, S., Manríquez-González, R., Rivera Prado, J. d. J., & Lomelí Ramírez, M. G.; (2015); "Compósitos biodegradables elaborados a partir de almidón termoplástico y partículas de madera de fresno"; *Revista mexicana de ciencias forestales*, vol. 6, pp. 26-41.

-
- [12] Xochihua Ramírez, S., (2011), *Determinación de polisacáridos extracelulares en cepas aisladas en niños de la Escuela Primaria Ignacio Ramírez*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Odontología, Universidad Veracruzana. Poza Rica de Hidalgo, Veracruz, México.
- [13] Bello Pérez, L. A. & Paredes López, O.; (1999); "El almidón: lo comemos, pero no lo conocemos"; *Ciencia: Revista de la Academia Mexicana de Ciencias*, vol. 50, pp. 29-33.
- [14] Becerra Aguilar, B., Rivera Prado, J. d. J., Vargas Radillo, J. d. J., Ramírez Casillas, R., & Navarro Arzate, F.; (2014), *Procesos de la elaboración del papel para la producción del cartón corrugado*; 1a ed. San Salvador, El Salvador: Universidad Don Bosco; p. 196.
- [15] Biliaderis, C. G.; (1991); "The structure and interactions of starch with food constituents"; *Canadian journal of physiology and pharmacology*, vol. 69, pp. 60-78.
- [16] Knutson, C. & Grove, M.; (1994); "Rapid method for estimation of amylose in maize starches"; *Cereal Chemistry*, vol. 71, pp. 469-471.
- [17] Guan, J. & Hanna, M. A.; (2004); "Extruding foams from corn starch acetate and native corn starch"; *Biomacromolecules*, vol. 5, pp. 2329-2339.
- [18] Lineback, D. R.; (1984); "The starch granule: organization and properties"; *Bakers Digest (USA)*.
- [19] Guilbot, A. & Mercier, C.; (1985); "Starch"; *The polysaccharides*, vol. 3, pp. 209-282.
- [20] Millán Testa, C. E., (2008), *Estudios estructurales y moleculares del almidón de fuentes no convencionales: mango (Mangifera indica L.), plátano (Musa paradisíaca) y okenia (Okenia hypogaea)*; Tesis de Maestría, Departamento de Desarrollo Tecnológico, Instituto Politécnico Nacional. Yautepec, Morelos, México.
- [21] Agustiniano-Osornio, J. C., González-Soto, R. A., Flores-Huicochea, E., Manrique-Quevedo, N., Sánchez-Hernández, L., & Bello-Pérez, L. A.; (2005); "Resistant starch production from mango starch using a single-screw extruder"; *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 85, pp. 2105-2110.
- [22] Pérez-Pacheco, E., Moo-Huchin, V., Estrada-León, R., Ortiz-Fernández, A., May-Hernández, L., Ríos-Soberanis, C., et al.; (2014); "Isolation and characterization of starch obtained from *Brosimum alicastrum* Swarts Seeds"; *Carbohydrate polymers*, vol. 101, pp. 920-927.
- [23] Estrada-León, R. J., Moo-Huchin, V. M., Ríos-Soberanis, C. R., Betancur-Ancona, D., May-Hernández, L. H., Carrillo-Sánchez, F. A., et al.; (2016); "The effect of isolation method on properties of parota (*Enterolobium cyclocarpum*) starch"; *Food Hydrocolloids*, vol. 57, pp. 1-9.
- [24] Geissman, T. A.; (1973), *Principios de química orgánica*; 2a ed. Barcelona, España: Reverté.
- [25] Wang, L. Z. & White, P. J.; (1994); "Structure and properties of amylose, amylopectin and Intermediate materials of oat starches"; *Cereal Chemistry*, vol. 71, pp. 263-268.
-

-
- [26] Hood, L. F.; (1982); "Current concepts of starch structure"; *Food Carbohydrates*, vol. 13, pp. 109-121.
- [27] Belitz, H. D. & Grosch, W.; (1992), *Química de los alimentos*; 2a ed. Zaragoza, España: Acribia.
- [28] Torres Martínez, K., (2007), *Optimización de la etapa de hidrólisis ácida en el proceso de fosfatación de almidón por extrusión para la encapsulación de aceite esencial de naranja*; Tesis de Licenciatura, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca de Soto, Hidalgo, México.
- [29] Ibarra Hernández, E. B.; Botero González, J. F. & Cortés Amador, C.; (2010), *Ingeniería de Tequilas*; 1a ed. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- [30] Luna Imbacuán, W. A. & Mera Arroyo, J. A., (2006), *Producción de dextrinas de yuca a partir de almidón nativo en la rallandería TODOYUCA ubicada en el corregimiento Pescador (Municipio de Caldono, Departamento del Cauca)*; Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad del Cauca. Popoyán, Cauca, Colombia.
- [31] Fennema, O. R.; (2000), *Química de los alimentos*. Zaragoza, España: Acribia.
- [32] Biliaderis, C. G.; Maurice, T. J. & Vose, J. R.; (1980); "Starch gelatinization phenomena studied by differential scanning calorimetry"; *Journal of food science*, vol. 45, pp. 1669-1674.
- [33] Tester, R. F. & Debon, S. J. J.; (2000); "Annealing of starch—a review"; *International journal of biological macromolecules*, vol. 27, pp. 1-12.
- [34] Biliaderis, C. G.; (1991); "Non-equilibrium phase transitions of aqueous starch systems"; *Water relationships in foods*, pp. 251-273.
- [35] Camire, M. E.; Camire, A. & Krumhar, K.; (1990); "Chemical and nutritional changes in foods during extrusion"; *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, vol. 29, pp. 35-57.
- [36] Lai, L. S. & Kokini, J. L.; (1991); "Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (a review)"; *Biotechnology progress*, vol. 7, pp. 251-266.
- [37] Hosney, R. C.; Zeleznak, K. J. & Yost, D. A.; (1986); "A note on the gelatinization of starch"; *Starch-Stärke*, vol. 38, pp. 407-409.
- [38] Leloup, V. M.; Colonna, P. & Ring, S. G.; (1990); "Studies on probe diffusion and accessibility in amylose gels"; *Macromolecules*, vol. 23, pp. 862-866.
- [39] Slade, L.; Levine, H. & Reid, D. S.; (1991); "Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety"; *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, vol. 30, pp. 115-360.
- [40] Calzetta Resio, A. & Suarez, C.; (2001); "Gelatinization kinetics of amaranth starch"; *International journal of food science & technology*, vol. 36, pp. 441-448.

-
- [41] Fukuoka, M.; Ohta, K.-i. & Watanabe, H.; (2002); "Determination of the terminal extent of starch gelatinization in a limited water system by DSC"; *Journal of Food Engineering*, vol. 53, pp. 39-42.
- [42] Jacobs, H. & Delcour, J. A.; (1998); "Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: A review"; *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 46, pp. 2895-2905.
- [43] Ojeda, C. A.; Tolaba, M. P. & Suárez, C.; (2000); "Modeling starch gelatinization kinetics of milled rice flour"; *Cereal Chemistry*, vol. 77, pp. 145-147.
- [44] Doublier, J.-L. & Choplin, L.; (1989); "A rheological description of amylose gelation"; *Carbohydrate research*, vol. 193, pp. 215-226.
- [45] Ring, S. G., Colonna, P., l'Anson, K. J., Kalichevsky, M. T., Miles, M. J., Morris, V. J., *et al.*; (1987); "The gelation and crystallisation of amylopectin"; *Carbohydrate Research*, vol. 162, pp. 277-293.
- [46] Cowieson, A. J.; (2005); "Factors that affect the nutritional value of maize for broilers"; *Animal Feed Science and Technology*, vol. 119, pp. 293-305.
- [47] Gudmundsson, M.; (1994); "Retrogradation of starch and the role of its components"; *Thermochimica Acta*, vol. 246, pp. 329-341.
- [48] Liu, Q. & Thompson, D. B.; (1998); "Effects of moisture content and different gelatinization heating temperatures on retrogradation of waxy-type maize starches"; *Carbohydrate Research*, vol. 314, pp. 221-235.
- [49] Sievert, D. & Wuesch, P.; (1993); "Amylose chain association based on differential scanning calorimetry"; *Journal of food science*, vol. 58, pp. 1332-1335.
- [50] Singh, J.; Kaur, L. & McCarthy, O. J.; (2007); "Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review"; *Food hydrocolloids*, vol. 21, pp. 1-22.
- [51] Huang, D. P. & Rooney, L. W.; (2001), "Starches for snack foods"; in *Snack Foods Processing*, E. W. Lusas and L. W. Rooney, Eds., ed Boca Raton, Florida, Estados Unidos de América: CRC Press.
- [52] Shi, R., Liu, Q., Ding, T., Han, Y., Zhang, L., Chen, D., *et al.*; (2007); "Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content"; *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 103, pp. 574-586.
- [53] Van Soest, J. J. G., Hulleman, S. H. D., De Wit, D., & Vliegenthart, J. F. G.; (1996); "Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity"; *Carbohydrate Polymers*, vol. 29, pp. 225-232.
- [54] Zhai, M.; Yoshii, F. & Kume, T.; (2003); "Radiation modification of starch-based plastic sheets"; *Carbohydrate Polymers*, vol. 52, pp. 311-317.
- [55] Averous, L. & Fringant, C.; (2001); "Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems"; *Polymer Engineering & Science*, vol. 41, pp. 727-734.
-

-
- [56] Averous, L. & Boquillon, N.; (2004); "Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours"; *Carbohydrate Polymers*, vol. 56, pp. 111-122.
- [57] Averous, L.; Fringant, C. & Moro, L.; (2001); "Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging"; *Starch/Stärke*, vol. 53, pp. 368-371.
- [58] Miura, K., Kimura, N., Suzuki, H., Miyashita, Y., & Nishio, Y.; (1999); "Thermal and viscoelastic properties of alginate/poly (vinyl alcohol) blends cross-linked with calcium tetraborate"; *Carbohydrate Polymers*, vol. 39, pp. 139-144.
- [59] Shogren, R. L.; Fanta, G. F. & Doane, W. M.; (1993); "Development of Starch Based Plastics-A Reexamination of Selected Polymer Systems in Historical Perspective"; *Starch-Stärke*, vol. 45, pp. 276-280.
- [60] de Graaf, R. A.; Karman, A. P. & Janssen, L. P. B. M.; (2003); "Material properties and glass transition temperatures of different thermoplastic starches after extrusion processing"; *Starch-Stärke*, vol. 55, pp. 80-86.
- [61] Thitipraphunkul, K., Uttapap, D., Piyachomkwan, K., & Takeda, Y.; (2003); "A comparative study of edible canna (*Canna edulis*) starch from different cultivars. Part I. Chemical composition and physicochemical properties"; *Carbohydrate Polymers*, vol. 53, pp. 317-324.
- [62] Van Soest, J. J. G. & Essers, P.; (1997); "Influence of amylose-amylopectin ratio on properties of extruded starch plastic sheets"; *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 34, pp. 1665-1689.
- [63] Van Soest, J. J. G., Hulleman, S. H. D., De Wit, D., & Vliegthart, J. F. G.; (1996); "Crystallinity in starch bioplastics"; *Industrial Crops and Products*, vol. 5, pp. 11-22.
- [64] Pushpadass, H. A.; Marx, D. B. & Hanna, M. A.; (2008); "Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films"; *Starch-Stärke*, vol. 60, pp. 527-538.
- [65] Kalpakjian, S. & Schmid, S. R.; (2002), *Manufactura, ingeniería y tecnología*; 4ta ed. México: Pearson Educación; p. 1176.
- [66] Galdeano, M. C., Grossmann, M. V. E., Mali, S., Bello-Perez, L. A., Garcia, M. A., & Zamudio-Flores, P. B.; (2009); "Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch"; *Materials Science and Engineering: C*, vol. 29, pp. 492-498.
- [67] Kechichian, V., Ditchfield, C., Veiga-Santos, P., & Tadini, C. C.; (2010); "Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch"; *LWT-Food Science and Technology*, vol. 43, pp. 1088-1094.
- [68] Sothornvit, R. & Krochta, J. M.; (2001); "Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films"; *Journal of Food Engineering*, vol. 50, pp. 149-155.
-

-
- [69] McHugh, T. H. & Krochta, J. M.; (1994); "Sorbitol-vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation"; *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 42, pp. 841-845.
- [70] Kalichevsky, M. T. & Blanshard, J. M.; (1993); "The effect of fructose and water on the glass transition of amylopectin"; *Carbohydrate Polymers*, vol. 20, pp. 107-113.
- [71] Mali, S., Grossmann, M. V. E., García, M. A., Martino, M. N., & Zaritzky, N. E.; (2006); "Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources"; *Journal of Food Engineering*, vol. 75, pp. 453-460.
- [72] Otey, F. H. & Westhoff, R. P., "Biodegradable film compositions prepared from starch and copolymers of ethylene and acrylic acid," Washington, DC Patent, 1979.
- [73] Dias-Alves, V., Mali, S., Beléia, A., & Grossmann, M. V. E.; (2007); "Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties"; *Journal of Food Engineering*, vol. 78, pp. 941-946.
- [74] Bastioli, C., Bellotti, V., Del Tredici, G., Montino, A., & Ponti, R., "Film-forming, starchy, polymeric composition and shaped articles, particularly films and sheets, which can be produced from the composition and have a good barrier effect, and a method of producing the articles," Washington, DC Patent, 1995.
- [75] Andersen, P. J. & Hodson, S. K., "Thermoplastic starch compositions incorporating a particulate filler component," Washington, DC Patent, 2001.
- [76] Van der Burgt, M.; Van der Woude, M. & Janssen, L.; (1996); "The influence of plasticizer on extruded thermoplastic starch"; *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 2, pp. 170-174.
- [77] Donovan, J. W.; (1979); "Phase transitions of the starch-water system"; *Biopolymers*, vol. 18, pp. 263-275.
- [78] Myllymäki, O., Eerikäinen, T., Suortti, T., Forssell, P., Linko, P., & Poutanen, K.; (1997); "Depolymerization of barley starch during extrusion in water glycerol mixtures"; *LWT-Food Science and Technology*, vol. 30, pp. 351-358.
- [79] Ma, X.; Yu, J. & Wang, N.; (2007); "Fly ash-reinforced thermoplastic starch composites"; *Carbohydrate polymers*, vol. 67, pp. 32-39.
- [80] Huang, M. & Yu, J.; (2006); "Structure and properties of thermoplastic corn starch/montmorillonite biodegradable composites"; *Journal of applied polymer science*, vol. 99, pp. 170-176.
- [81] Da Róz, A. L., Carvalho, A. J. F., Gandini, A., & Curvelo, A. A. S.; (2006); "The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing"; *Carbohydrate Polymers*, vol. 63, pp. 417-424.
- [82] Holdridge-Holmes, L. R.; Poveda-Álvarez, L. J. & Jimenez-Madrugal, Q.; (1997), *Árboles de Costa Rica: Palmas, otras monocotiledoneas arboreas y arboreas y arboles con hojas compuestas o lobuladas* vol. 1. San José, Costa Rica: Centro Científico Tropical.
-

-
- [83] Camacho, P.; (1981), "Ensayos de adaptabilidad y rendimiento de especies forestales en Costa Rica", ed. Cartago, Costa Rica: MAG/ITCR.
- [84] Vázquez-Yanes, C. & Pérez-García, B.; (1977); "Notas sobre la morfología, la anatomía de la testa y la fisiología de las semillas de *Enterolobium cyclocarpum*"; *Turrialba*, vol. 27, pp. 427-430.
- [85] Pennington, T. D. & Sarukhán, J.; (2005), *Árboles tropicales de México: manual para la identificación de las principales especies*. México: UNAM/FCE.
- [86] Rzedowski, J.; (1978), *Vegetación de México*. México: Editorial Limusa.
- [87] Duarte, A. P.; (1978); "Contribuição ao conhecimento da germinação de algumas essências florestais"; *Rodriguésia*, vol. 30, pp. 439-446.
- [88] Álvarez-Morales, G.; Melgarejo-Velásquez, L. & Castañeda-Nieto, Y.; (2003); "Ganancia de peso, conversión y eficiencia alimentaria en ovinos alimentados con fruto (semilla con vaina) de parota"; *Vet. Méx*, vol. 34, p. 39.
- [89] González de Cosío, M.; (1984), *Especies Vegetales de Importancia Económica en México*. México: Porrúa.
- [90] Gómez-Pompa, A.; (1985), *Los Recursos Bióticos de México (Reflexiones)*. Veracruz, México: INIREB-Alhambra Mexicana.
- [91] Serratos-Arévalo, J. C., Carreón-Amaya, J., Castañeda-Vázquez, H., Garzón-De la Mora, P., & García-Estrada, J.; (2008); "Composición químico-nutricional y de factores antinutricionales en semillas de parota (*Enterolobium cyclocarpum*)"; *Interciencia*, vol. 33, pp. 850-854.
- [92] Olvera-Novoa, M. A.; Martínez-Palacios, C. A. & Real-de León, E., "Manual de Técnicas para Laboratorio de nutrición de Peces y Crustáceos," Departamento de pesca de la FAO, México 1993.
- [93] Palacios-Fonseca, A., Castro-Rosas, J., Gómez-Aldapa, C., Tovar-Benítez, T., Millán-Malo, B., Del Real, A., *et al.*; (2013); "Effect of the alkaline and acid treatments on the physicochemical properties of corn starch"; *CyTA-Journal of Food*, vol. 11, pp. 67-74.
- [94] Torruco-Uco, J. & Betancur-Ancona, D.; (2007); "Physicochemical and functional properties of makal (*Xanthosoma yucatanensis*) starch"; *Food Chemistry*, vol. 101, pp. 1319-1326.
- [95] BeMiller, J. N.; (1993), "Starch-based gums"; in *Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivatives*, R. L. Whistler and J. N. BeMiller, Eds., 3ra ed New York, U. S.: Academic Press.
- [96] Sánchez-Rivera, M., García-Suárez, F., Del Valle, M. V., Gutierrez-Meraz, F., & Bello-Pérez, L.; (2005); "Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite"; *Carbohydrate polymers*, vol. 62, pp. 50-56.
- [97] Groover, M. P.; (1997), "Materiales Compuestos"; in *Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas*, 1a ed México: Pearson Educación.
- [98] Askeland, D. R. & Phulé, P. P.; (2004), *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*; 4ta ed. México: International Thompson Editores S. A.
-

-
- [99] Hull, D.; (1987), *Materiales Compuestos*. Barcelona, España: Editorial Reverté S. A.
- [100] Luna, G.; Villada, H. & Velasco, R.; (2009); "Almidón termoplástico de yuca reforzado con fibra de fique: preliminares"; *Dyna*, vol. 76, pp. 145-151.
- [101] Callister Jr, W. D.; (1996), *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales* vol. 2. Barcelona, España: Reverté.
- [102] Xanthos, M.; (2010), *Functional fillers for plastics*: John Wiley & Sons.
- [103] Seymour, R. B. & Carraher, C. E.; (1995), *Introducción a la química de los polímeros*. Barcelona, España: Reverté.
- [104] DuBois, J. H. & John, F. W.; (1981), *Plastics*; 6 ed. New York: Van Nostrand Reinhold.
- [105] Rosato, D. V.; Rosato, D. V. & Rosato, M. G.; (2012), *Injection molding handbook*; 3 ed. United States of America: Springer Science & Business Media.
- [106] Rowell, R. M.; (2012), *Handbook of wood chemistry and wood composites*; 2 ed. United State of America: CRC press.
- [107] Ponce Cahuasqui, D. S., (2011), *Obtención de Materiales Compuestos de Matriz Polimérica Biodegradable Reforzada con Fibra Natural*; Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería Mecánica, Escuela Politécnica Nacional. Quito, Ecuador.
- [108] Delgado, M., Espinach, F. X., Julián, F., Pelach, M. A., Méndez, J. A., Vilaseca, F., *et al.*; (2013); "Desarrollo de materiales compuestos, completamente biodegradables, a partir de almidón termoplástico y fibras semiquímicas de esparto".
- [109] Cabrera Sierra, M. J., (2015), *Obtención y caracterización de un material compuesto biodegradable a partir de mezclas de ácido poliláctico (PLA) y almidón de Brosimum Alicastrum Sw*; Tesis de Maestría, Unidad de Materiales Poliméricos, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.: Mérida, Yucatán, México.
- [110] 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*, vol. 87, pp. 707-712.
- [111] Zhang, K. Y., Ran, X. H., Zhuang, Y. G., Yao, B., & Dong, L. S.; (2009); "Blends of poly (lactic acid) with thermoplastic acetylated starch"; *Chem Res Chin U*, vol. 25, pp. 748-753.
- [112] ASTM E11-17. (2017). *Standard Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieves*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [113] Chi Gutiérrez, E. d. J., (2017), *Preparación y evaluación de las propiedades físico-químicas y mecánicas de un almidón termoplástico (TPS) de semillas de pich (Enterolobium Cyclocarpum) obtenido por extrusión*; Tesis de Maestría, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Mérida. Mérida, Yucatán, México.
- [114] ASTM D638-14. (2014). *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
-

-
- [115] Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI T-222 om-88. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. (2000). *Tappi Test Methods*. TAPPI Press, Atlanta, GA.
- [116] Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI T 211-om-85. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525° C. (2002). *TAPPI Test Methods*. TAPPI Press, Atlanta, GA.
- [117] Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI T-264 om-88. Preparation of wood for Chemicals analysis. (2007). *TAPPI Test Methods*. TAPPI Press, Atlanta, GA.
- [118] Wise, L. E. & Karl, H. L.; (1962), *Cellulose and hemicellulose in pulp and paper science and technology*; 1a ed. New York, USA: Mc Graw Hill Book Co.
- [119] Viveros Viveros, H., Hernández Palmeros, J. D., Velasco García, M. V., Robles Silva, R., Ruiz Montiel, C., Aparicio Rentería, A., *et al.*; (2015); "Análisis de semilla, tratamientos pregerminativos de *Enterolobium cyclocarpum* (Jacq.) Griseb. y su crecimiento inicial"; *Revista mexicana de ciencias forestales*, vol. 6, pp. 52-65.
- [120] Buch, M.; Jara, L. & Franco, E.; (1997); "Viabilidad de semillas pretratadas de *Caesalpinia velutina* (B & R) Standl; *Enterolobium cyclocarpum* (J.) Griseb. y *Leucaena leucocephala* (Lam.) de Wit"; *Boletín de Mejoramiento Genético y Semillas Forestales* vol. 10, pp. 8-14.
- [121] Sautu, A., Baskin, J. M., Baskin, C. C., & Condit, R.; (2006); "Studies on the seed biology of 100 native species of trees in a seasonal moist tropical forest, Panama, Central America"; *Forest Ecology and Management*, vol. 234, pp. 245-263.
- [122] Serratos Arévalo, J. C., Carreón Amaya, J., Castañeda Vázquez, H., Garzón De la Mora, P., & García Estrada, J.; (2008); "Composición químico-nutricional y de factores antinutricionales en semillas de parota (*Enterolobium cyclocarpum*)"; *Interciencia*, vol. 33.
- [123] Álvarez Morales, G.; Melgarejo Velásquez, L. & Castañeda Nieto, Y.; (2003); "Ganancia de peso, conversión y eficiencia alimentaria en ovinos alimentados con fruto (semilla con vaina) de parota (*Enterolobium cyclocarpum*) y pollinaza"; *Veterinaria México*, vol. 34.
- [124] Babayemi, O.; (2006); "Antinutritional Factors, Nutritive Value and *in vitro* Gas Production of Foliage and Fruit of *Enterolobium cyclocarpum*"; *World Journal of Zoology*, vol. 1, pp. 113-117.
- [125] Ceconello, G.; Benezra, M. & Obispo, N.; (2003); "Composición química y degradabilidad ruminal de los frutos de algunas especies forrajeras leñosas de un bosque seco tropical"; *Zootecnia Tropical*, vol. 21, pp. 149-165.
- [126] Saurina, J., Melchor, V., Berlanga, R., Arnau, J., Jover, A., & Suñol, J. J.; (1998); "Metodología de Trabajo en el Tratamiento de Madera Arqueológica Subacuática"; *Información Tecnológica*, vol. 9, pp. 87-95.
- [127] Hillis, W. E.; (1971); "Distribution, properties and formation of some wood extractives"; *Wood Science and technology*, vol. 5, pp. 272-289.
-

-
- [128] Fengel, D. & Wegener, G.; (1984), *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin: Walter de Gruyter.
- [129] Kurth, E. & Tokos, G.; (1953); "The chemical composition of grand fir bark"; *Tappi*, vol. 36, pp. 301-304.
- [130] Fengel, D. & Wegener, G.; (1983), *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*: Walter de Gruyter.
- [131] Hafizoglu, H. & Holmbom, B.; (1995); "Chemical composition of extractives from *Abies nordmanniana*"; *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 53, pp. 273-275.
- [132] Echenique Manrique, R. P. & Plumptre, R.; (1994), *Guía para el uso de maderas de Belice y México*.
- [133] Benítez Ramos, R. F. & Montesinos Lagos, J.; (1988); "Catalogo de ciem especies forestales de Honduras: distribución, propiedades y usos"; *Siguatopeque: Escuela Nacional de Ciencias Forestales*.
- [134] Rutiaga-Quiñones, J. G.; (2001), *Chemische und biologische Untersuchungen zum Verhalten dauerhafter Holzarten und ihrer Extrakte gegenüber holzabbauenden Pilzen*. München: Buchverl. Gräffeling.
- [135] Velásquez, J., Toro, M. E., Rojas, L., & Encinas, O.; (2006); "Actividad antifúngica in vitro de los extractivos naturales de especies latifoliadas de la Guayana Venezolana"; *Madera y Bosques*, vol. 12.
- [136] Viitanen, H., Paajanen, L., Saranpää, P., & Viitaniemi, P., "Durability of larch (*Larix* sp.) wood against brown-rot fungi. The International Research Group on Wood Preservation. Document num," WP/97-10228, p 81997.
- [137] Téllez-Sánchez, C., Ochoa-Ruiz, H., Sanjuan-Dueñas, R., & Rutiaga-Quiñones, J.; (2010); "Componentes químicos del duramen de *Andira inermis* (W. Wright) DC.(Leguminosae)"; *Revista Chapingo. Serie ciencias forestales y del ambiente*, vol. 16, pp. 87-93.
- [138] Pineda Gómez, P.; Bedoya Hincapié, C. M. & Rosales Rivera, A.; (2011); "Estimacion de los parámetros cinéticos y tiempo de vida de la cáscara de arroz y arcilla mediante la técnica de análisis termogravimétrico (TGA)"; *Dyna*, vol. 78, pp. 207-214.
- [139] Jiménez, L. F.; Baquero, M. C. & Díaz, J. d. J.; (2006); "Carbonizados de Origen Vegetal (COV) para la Generación de Antroposoles. Obtención y Caracterización Fisicoquímica"; *Revista Colombiana de Química*, vol. 35, pp. 177-190.
- [140] Betancourt, S., Gañán, P., Jiménez, A., & Cruz, L.; (2009); "Degradación térmica de fibras naturales procedentes de la calceta de plátano (estudio cinético)"; *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 1, pp. 215-219.
- [141] De La Cuesta Herrera, J. F., Montoya Rojo, Ú., Betancourt Parra, S., & Álvarez López, C.; (2011); "Efecto de la temperatura de procesado sobre las propiedades mecánicas de tableros aglomerados sin resina sintética"; *Prospectiva*, vol. 9, pp. 75-80.
-

- [142] Liu, X., Yu, L., Xie, F., Li, M., Chen, L., & Li, X.; (2010); "Kinetics and mechanism of thermal decomposition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios"; *Starch-Stärke*, vol. 62, pp. 139-146.
- [143] Teramoto, N., Motoyama, T., Yosomiya, R., & Shibata, M.; (2002); "Synthesis and properties of thermoplastic propyl-etherified amylose"; *European Polymer Journal*, vol. 38, pp. 1365-1369.
- [144] Rath, S. & Singh, R.; (1998); "On the characterization of grafted and ungrafted starch, amylose, and amylopectin"; *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 70, pp. 1795-1810.
- [145] Brandup, J. & Immergut, J.; (1975), *Polymer Handbook. Vol. 1*: John Wiley & Sons. New York, USA.
- [146] Coates, J.; (2000), "Interpretation of infrared spectra, a practical approach"; in *Encyclopedia of analytical chemistry*, ed Ingleterre: John Wiley & Sons Ltd.
- [147] Lu, P. & Hsieh, Y.-L.; (2010); "Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network"; *Carbohydrate Polymers*, vol. 82, pp. 329-336.
- [148] Afanas' ev, N. I., Prokshin, G. F., Lichutina, T. F., Gusakova, M. A., Vishnyakova, A. P., Sukhov, D. A., *et al.*; (2007); "Effect of residual lignin on the supramolecular structure of sulfate hardwood cellulose: a Fourier IR study"; *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 80, pp. 1724-1727.
- [149] Mestanza Mateos, M., (2012), *Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes*; Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España.
- [150] Delgado López, E., "Uso de espectros de infrarrojo, UV-Vis y fluorescencia para caracterizar la materia orgánica en suelos afectados por incendios forestales," Universidad da oruña2017.
- [151] Morán, J. I., Alvarez, V. A., Cyras, V. P., & Vázquez, A.; (2008); "Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers"; *Cellulose*, vol. 15, pp. 149-159.
- [152] Pandey, K. K.; (1999); "A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy"; *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, pp. 1969-1975.
- [153] Dai, D. & Fan, M.; (2010); "Characteristic and performance of elementary hemp fibre"; *Materials Sciences and Applications*, vol. 1, p. 336.
- [154] Mina, J.; (2012); "Caracterización físico-mecánica de un almidón termoplástico (TPS) de yuca y análisis interfacial con fibras de fique"; *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, vol. 10, pp. 99-109.
- [155] Huang, Z.-Q., Lu, J.-P., Li, X.-H., & Tong, Z.-F.; (2007); "Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch"; *Carbohydrate polymers*, vol. 68, pp. 128-135.
- [156] Conley, R. T.; (1979), *Espectroscopía infrarroja*; 1 ed.: Editorial Alambra.

- [157] Mano, J. F.; Koniarova, D. & Reis, R. L.; (2003); "Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability"; *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 14, pp. 127-135.
- [158] Aburto, J., Alric, I., Thiebaud, S., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J., *et al.*; (1999); "Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch"; *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 74, pp. 1440-1451.
- [159] Goheen, S. & Wool, R.; (1991); "Degradation of polyethylene–starch blends in soil"; *Journal of applied polymer science*, vol. 42, pp. 2691-2701.
- [160] Chi, H., Xu, K., Xue, D., Song, C., Zhang, W., & Wang, P.; (2007); "Synthesis of dodecanyl succinic anhydride (DDSA) corn starch"; *Food research international*, vol. 40, pp. 232-238.
- [161] Lopez, O., Garcia, M. A., Villar, M. A., Gentili, A., Rodriguez, M., & Albertengo, L.; (2014); "Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan"; *LWT-Food Science and Technology*, vol. 57, pp. 106-115.
- [162] Molinari, E. C., (2016), *Relación entre propiedades tribológicas y estructura de polietilenos*; Tesis de Doctorado, Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca, Argentina.
- [163] Velasco Molina, H. A.; (1991), *Las zonas áridas y semiáridas: sus características y manejo*: Limusa.
- [164] Kaur, L.; Singh, N. & Singh, J.; (2004); "Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches"; *Carbohydrate Polymers*, vol. 55, pp. 211-223.
- [165] Tunjano, V., Salcedo, F., Jiménez, I., Medina, J., Alvarez, O., & Prieto, E.; (2009); "Estudio de las propiedades térmicas y mecánicas del almidón termoplástico (TPS) reforzado con nanoarcilla"; *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales. S*, vol. 1, pp. 29-36.
- [166] Myllärinen, P., Partanen, R., Seppälä, J., & Forssell, P.; (2002); "Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films"; *Carbohydrate Polymers*, vol. 50, pp. 355-361.
- [167] García, N. L., Famá, L., Dufresne, A., Aranguren, M., & Goyanes, S.; (2009); "A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches"; *Food Research International*, vol. 42, pp. 976-982.
- [168] Cabrera Sierra, M. J., (2015), *Obtención y caracterización de un material compuesto biodegradable a partir de mezclas de ácido poli láctico (PLA) y almidón de Brosimum alicastrum Sw*; Tesis de Maestría, Unidad de Materiales Poliméricos, Centro de Investigación Científica de Yucatán. Mérida, Yucatán, México.
- [169] Zhang, Y.; Rempel, C. & Liu, Q.; (2014); "Thermoplastic starch processing and characteristics—a review"; *Critical reviews in food science and nutrition*, vol. 54, pp. 1353-1370.

- [170] Mina, J. H., Valdez, A., Herrera-Franco, P. J., & Toledano, T.; (2009); "Influencia del tiempo de almacenamiento en las propiedades estructurales de un almidón termoplástico de yuca (TPS)"; *Ingeniería y Competitividad*, vol. 11, pp. 95-106.
- [171] Katz, H. S. & Milewski, J. V.; (1978), *Handbook of fillers and reinforcements for plastics*. United States of America: Van Nostrand Reinhold Co.
- [172] Grisebach, A.; (1859), *Flora of the British West Indian islands /by A.H.R. Grisebach*. London: L. Reeve.