



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos

**CARACTERIZACIÓN DE ALMIDONES
TERMOPLÁSTICOS OBTENIDOS A PARTIR DE
ALMIDONES INJERTADOS CON
POLIMETACRILATO DE METILO Y DE HEXILO**

Tesis que presenta

ZUJEY BERENICE CUEVAS CARBALLO

En opción al título de

**MAESTRO EN CIENCIAS
MATERIALES POLIMÉRICOS**

Mérida, Yuc., México

Julio, 2012





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

CARACTERIZACIÓN DE ALMIDONES
TERMOPLÁSTICOS OBTENIDOS A PARTIR DE
ALMIDONES INTERADOS CON
POLIMETACRILATO DE METILO Y DE HEXILO

Tesis que presenta

ZULEY BERENICE CUEVAS CARRALLO

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS

MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yuc., México

Julio, 2012



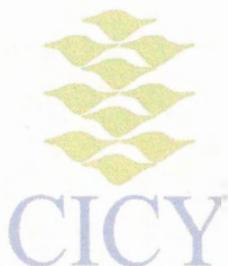
Mérida, Yucatán, México. A 27 de Julio del 2012.

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.



Zuje Berenice Cuevas Carballo



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado

“CARACTERIZACIÓN DE ALMIDONES TERMOPLÁSTICOS OBTENIDOS A PARTIR DE ALMIDONES INJERTADOS CON POLIMETACRILATO DE METILO Y DE HEXILO”

perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del DR. GONZALO CANCHÉ ESCAMILLA.

Atentamente

Dr. Felipe Vazquez Flota

Coordinador de Docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán, AC.

DEDICATORIA

A esa Fuerza Sobrenatural, Dios, que me ha levantado siempre que he tropezado.

A mis Padres, Mario y Betty, por ser mis modelos a seguir y mis columnas vertebrales.

A mis Hermanitas, Aidee y Camila, por la confianza que depositan en mí como su hermanita mayor. Aidee, gracias por ser mi mano derecha e izquierda.

A mi Familia, porque siempre están para apoyarme en mis proyectos, aún sin saber de que se traten éstos.

A los Amigos que encontré en el camino, a los que se quedaron y sobre todo a los Nuevos Hermanos (Aliona, Ena y Chuz) que me regaló este Trayecto.

A mi Mario Rafael, hijo siempre serás mi inspiración y el motor principal de aquí en adelante.

AGRADECIMIENTOS

A la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C. (CICY) por el uso de sus instalaciones para la realización de este trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado a través de la beca 41950 para mis estudios de maestría.

Al Dr. Gonzalo Canché Escamilla por haber aceptado ser mi Asesor de Tesis.

Al Q. I. Santiago Duarte Aranda por su ayuda durante la realización del desarrollo experimental de la presente tesis, así como, la realización de las micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

A la Dra. Rocío Borges Argáez y a la Q. B. B. Mirbella Cáceres Farfán por su ayuda y asesoría en la parte de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (^1H RMN).

Al Comité Tutoral conformado por: el Dr. Alex Valadez González y el Dr. René Salgado Delgado, por su asesoría durante la realización de este trabajo. A los revisores de este trabajo: Dr. José Manuel Cervantes Uc y Dr. Alejandro Ávila Ortega.

A todos los que he omitido, no por ser menos importantes, y que de alguna manera contribuyeron en la realización de este RETO.

ÍNDICE

ÍNDICE	V
LISTADO DE TABLAS	VIII
LISTADO DE FIGURAS	IX
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVO GENERAL	7
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	
1.1 Polímeros biodegradables	8
1.1.1 Polímeros naturales	8
1.1.2 Polímeros sintéticos biodegradables	9
1.1.3 Polímeros naturales modificados con aditivos o rellenos	9
1.2 Almidón: estructura, composición y propiedades	10
1.2.1 Modificaciones del almidón: copolimerización por injerto	11
1.2.2 Almidones termoplásticos: mezclas de ATP con polímeros sintéticos	14
1.3 Degradación de los almidones y almidones termoplásticos	16
1.4 Polímeros de ésteres metacrílicos	19
1.4.1 Almidones injertados con acrílicos	22
1.4.2 Almidones termoplásticos obtenidos a partir de almidones injertados con acrílicos	24
CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ALMIDONES INJERTADOS	26
2.1.1 Materiales y reactivos	26

2.1.2 Reacción de copolimerización por injerto	26
2.1.3 Determinación de los parámetros de injerto	27
2.1.4 Análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB)	28
2.1.5 Análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	28
2.1.6 Análisis termogravimétrico (TGA)	29
2.2 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO INJERTADO	29
2.2.1 Hidrólisis ácida de los almidones injertados	29
2.2.2 Análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	29
2.2.3 Resonancia magnética nuclear de protón (¹ H RMN)	29
2.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	30
2.3 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ALMIDONES TERMOPLÁSTICOS	30
2.3.1 Obtención de almidones termoplásticos	30
2.3.2 Análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB)	30
2.3.3 Análisis mecánico dinámico (DMA)	31
2.3.4 Propiedades mecánicas a tensión	31
2.3.5 Degradación en medio ácido de los ATP	31
2.3.6 Absorción de humedad	32

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ALMIDONES Y POLÍMEROS INJERTADOS	33
3.1.1 Parámetros de injerto de los almidones injertados	33
3.1.2 Análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) de los almidones injertados	35
3.1.3 Análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de los almidones injertados	39
3.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA) de los almidones injertados	40

3.1.5 Análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de los polímeros injertados y de los homopolímeros	43
3.1.6 Resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) de los polímeros injertados	46
3.1.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los polímeros injertados	48
3.2 CARACTERIZACIÓN DE ALMIDONES TERMOPLÁSTICOS	51
3.2.1 Análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB)	51
3.2.2 Análisis mecánico dinámico (DMA)	53
3.2.3 Propiedades mecánicas a tensión	55
3.2.4 Degradación en medio ácido del ATP y de los AITP	58
3.2.5 Absorción de humedad	61
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	62
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTADO DE TABLAS

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

Tabla 1.1 Consumo global de polímeros biodegradables.	9
Tabla 1.2. Temperaturas de transición vítrea (°C) de polímeros de ésteres metacrílicos atácticos, sindiotácticos e isotácticos.	21
Tabla 1.3. Propiedades físicas de los polímeros de ésteres metacrílicos.	22

CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL

Tabla 2.1 Formulaciones utilizadas en las reacciones de copolimerización por injerto de acrílicos sobre almidón. Temperaturas de reacción 30 o 50 °C.	27
Tabla 2.2 Fórmulas para la determinación de los parámetros de injerto.	28

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.1 Parámetros de injerto de las reacciones de copolimerización de almidón con los metacrilatos MMA y HMA.	36
Tabla 3.2 Temperaturas de descomposición ($DT_{máx}$) del almidón y de los almidones injertados.	43
Tabla 3.3 Composición real de los copolímeros para ambas relaciones almidón/monómero.	50

LISTADO DE FIGURAS

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

Figura 1.1 Estructura lineal de la α -amilosa.	11
Figura 1.2 Estructura ramificada de la amilopectina.	11
Figura 1.3 Esquema de reacción de una polimerización por injerto de metacrilato de metilo (MMA) iniciada por Ce(IV).	13
Figura 1.4 Reacción hidrolítica del almidón, para la obtención de glucosa (a) y maltosa (b).	18
Figura 1.5 Estructura de un monómero de éster metacrílico.	20

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 3.1 Micrografías de MEB de las partículas del almidón y de los almidones injertados con los polímeros PMMA, PHMA y el copolímero PMMA-co-PHMA.	38
Figura 3.2 Espectros de FTIR del almidón y de los almidones injertados con PMMA, PHMA y PMMA-co-PHMA.	40
Figura 3.3 Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) del almidón y de los almidones injertados con PMMA, PHMA y PMMA-co-PHMA, relación almidón/monómero 60:40.	44
Figura 3.4 Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) del almidón y de los almidones injertados con PMMA y PMMA-co-PHMA, relación almidón/monómero 40:60.	45
Figura 3.5 Espectros de FTIR de los polímeros: (a) recuperados después de la hidrólisis ácida de los almidones injertados y (b) de los homopolímeros obtenidos después de la extracción con acetona del producto de reacción.	47
Figura 3.6 Espectros de ^1H RMN de los polímeros injertados: (a) PMMA, (b) PHMA; y (c) del copolímero injertado PMMA-co-PHMA.	49
Figura 3.7 Termogramas de DSC de los polímeros injertados: PMMA, PHMA	50

y PMMA-co-PHMA.

Figura 3.8 Micrografías de MEB de la superficie de ruptura de probetas a tensión de ATP y los AITP.	52
Figura 3.9 Curvas del módulo de almacenamiento (a) y de la Tan δ (b) contra temperatura, del almidón termoplástico (ATP) y de los almidones injertados termoplásticos (AITP).	54
Figura 3.10 Curvas Esfuerzo-Deformación del almidón termoplástico (ATP) y de los almidones injertados termoplásticos (AITP).	55
Figura 3.11 Efecto de la composición del polímero injertado (% de adición) sobre las propiedades mecánicas a tensión de los ATP y AITP con 70% de almidón o almidón injertado.	57
Figura 3.12 Porcentaje de pérdida de peso del ATP y de los AITP degradados con una solución de HCl 3N a 60°C, a un tiempo de 30 min.	59
Figura 3.13 Micrografías de MEB del ATP y los AITP degradados con una solución de HCl 3N a 60°C, a diferentes tiempos.	60
Figura 3.14 Efecto de la composición del polímero injertado (% de adición) sobre el porcentaje de absorción de humedad de los ATP y AITP con 70% de almidón o almidón injertado.	61

RESUMEN

En el presente trabajo, se obtuvieron partículas de almidón (AI) injertadas con polimetacrilato de metilo (PMMA) y polimetacrilato de hexilo (PHMA) mediante copolimerización por injerto, usando nitrato de cerio y amonio como iniciador. Se corroboró el injerto de los metacrilatos sobre el almidón mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA); mientras que por resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), se comprobó la formación de copolímeros PMMA-co-PHMA.

Se obtuvieron materiales termoplásticos con almidón (ATP) y almidón injertado (AITP) usando agua y glicerina como plastificantes. La destrucción de la estructura granular del almidón, se comprobó al observar la superficie de fractura de las probetas de tensión con un microscopio electrónico de barrido (MEB). En los resultados de DMA se apreció el incremento de flexibilidad del almidón debido al plastificante, obteniéndose una T_g del ATP de 40°C . En las muestras de AITP con PMMA-co-PHMA, se observaron picos a 120 y -77°C en las curvas de $\text{Tan } \delta$ contra temperatura atribuidos a las fases de copolímero rico en PMMA y almidón rico en glicerina, respectivamente. El ATP y los AITP presentaron un comportamiento huloso, es decir, módulos elásticos bajos y altas deformaciones, excepto para los AITP injertados con PMMA. La degradación en medio ácido del almidón presente en los AITP con almidón-g-PMMA y con almidón-g-(PMMA-co-PHMA), se llevó a cabo a tiempos mayores en comparación con las muestras de ATP, indicando que el polímero injertado limita la accesibilidad hacia el almidón durante la degradación ácida. La mayor absorción de humedad presentada por los AITP en comparación con la del ATP, demuestra que los AITP presentan un carácter más hidrofílico, debido al mayor contenido de glicerina con respecto al contenido de almidón.

ABSTRACT

Polymethyl methacrylate (PMMA) and polyhexyl methacrylate (PHMA) grafted starches were obtained using ceric ammonium nitrate as initiator. The methacrylates grafting on starch was corroborated by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA), whereas the formation of copolymers PMMA-co-PHMA was revealed by proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR) and differential scanning calorimetry (DSC).

Thermoplastic starch (TPS) and thermoplastic grafted starch (TPGS) were obtained using either water and glycerol as plasticizers. The destruction of the starch granules was observed on the fracture surface by scanning electron microscopy (SEM) after tensile tests. By DMA it was appreciated the increase in flexibility of starch due to plasticizer, with a T_g of the TPS at 40°C . In the $\text{Tan } \delta$ vs temperature curves of TPGS with PMMA-co-PHMA two peaks were observed at 120 and -77°C which were attributed to copolymer rich PMMA and starch rich glycerol phases, respectively. In general, TPS and TPGS showed a rubber-like behaviour i.e., low elastic modulus and high deformation, except for TPGS grafted with starch-g-PMMA. Degradation of the present starch in the TPGS with starch-g-PMMA and starch-g-(PMMA-co-PHMA) in an acid medium, was carried out at longer times compared with TPS samples. This indicates that the polymer limits the accessibility towards the starch during the acid degradation. The greater absorption of moisture exhibited by the TPGS compared with that of TPS, prove that the TPGS present a higher hydrophilic character, due to the higher glycerine content compared to starch.

INTRODUCCIÓN

El aumento en el uso de polímeros, sobre todo en el área de empaque, es de considerable preocupación por las dificultades involucradas en la eliminación de residuos sólidos. Productos como utensilios de comida y contenedores desechables, entre otros tipos de empaque, contribuyen sustancialmente a la gran cantidad de plásticos en la corriente de residuos sólidos municipales (RSM)¹. En países desarrollados del occidente, particularmente Europa occidental, el gobierno ha implementado leyes para reducir la cantidad de estos desperdicios sólidos². En estos países, se obliga a los productores de envases, a hacerse cargo de sus residuos y de los empaques usados. Como una respuesta a estas exigencias, la industria y la comunidad científica están potenciando proyectos de investigación y desarrollo (I+D) para disponer de una variedad de polímeros cuyos residuos sólidos no constituyan un problema ecológico³.

Reciclar, ya sea a través de la reutilización de desperdicios plásticos por medio de procesos mecánicos, la incineración para generación de energía, y por el ciclo natural de biodegradación en el suelo o composta, son métodos de eliminación preferentes. En nuestros días, el relleno sanitario debería ser considerado como un lugar de última disposición de desechos plásticos; sin embargo, todavía cantidades considerables de plásticos (millones de toneladas anualmente), particularmente plásticos de empaque, son depositadas ocupando grandes volúmenes y contribuyendo en la reducción de su capacidad⁴. La incineración tiene la ventaja de que los plásticos tienen un valor calórico alto, pero las plantas de incineración deben ser modificadas para una combustión eficiente de los polímeros y una adecuada regulación de las emisiones de gases para garantizar que no se liberen gases tóxicos. Los dos principales retos del reciclaje de plásticos son la separación e identificación de la amplia gama de artículos de plástico y que la producción de material reciclado tenga un rendimiento reproducible y sea económicamente viable. El ligero deterioro de las características de

funcionamiento de un polímero específico sólo se vuelve significativo después de 5 u 8 ciclos. La legislación impide el uso de polímeros reciclados en envases que estarán en contacto inmediato con alimentos y plásticos de altas especificaciones técnicas³. Por estas razones, hay un interés creciente en el uso de polímeros biodegradables que pueden ayudar a minimizar el impacto medioambiental de los plásticos.

Hay muchas fuentes de plásticos biodegradables, desde polímeros sintéticos hasta polímeros naturales. Los polímeros sintéticos son derivados del petróleo, recurso no renovable, mientras que los polímeros naturales, como los polisacáridos y las proteínas, están disponibles en grandes cantidades de fuentes anualmente renovables. El almidón es un polisacárido de bajo costo, susceptible al ataque biológico, completamente biodegradable en una gran variedad de medios ambientes⁵, y podría permitir el desarrollo de productos completamente biodegradables para las demandas específicas del mercado de empaque. La biodegradación o incineración de productos a base de almidón no aumentaría el potencial calentamiento global, pues el CO₂ producido se reciclaría al ser atrapado por las plantas productoras de almidón⁶.

El almidón natural existe en forma granular y ha sido aprovechado como relleno en polímeros, así como también transformado en almidón termoplástico (ATP). En este último caso, la estructura molecular de los gránulos debe ser destruida. Esto generalmente se logra con presión, trabajo mecánico y calentando el almidón granular mezclado con plastificantes^{6, 7}. Sin embargo, las aplicaciones de los almidones termoplásticos están limitadas debido a sus pobres propiedades mecánicas y alta sensibilidad a la humedad (hidrofilicidad del almidón)⁸, por lo que, con el fin de competir con los plásticos no biodegradables, las mezclas o injertos de polímeros sintéticos hidrofóbicos sobre el almidón han sido sugeridas como una vía adecuada para mejorar sus propiedades⁹. Mezclas de almidón termoplástico y materiales sintéticos han mostrado que tienen el potencial de reemplazar materiales tales como el polietileno (PE), el polipropileno (PP) y el poliestireno (PS) que son los polímeros más utilizados en empaques¹⁰.

Una alternativa para el desarrollo de almidones termoplásticos con mejores propiedades, es el uso de almidones modificados mediante copolimerización por injerto de monómeros vinílicos iniciada por un sistema de radicales libres; en este sentido, son numerosos los monómeros que han sido investigados^{11, 12}. Un copolímero de acrilato injertado en almidón puede ser utilizado como una capa orgánica biodegradable en la agricultura, la medicina y empaques de comida. Dennerberg *et al*¹³, informó que la copolimerización por injerto del acrilato de metilo (MA) en almidón de maíz, iniciada por nitrato de cerio y amonio (CAN), es susceptible al ataque de hongos debido a la porción del almidón en ésta. Este tipo de copolimerización se usa como una técnica importante para la modificación de las propiedades físicas y químicas de los polímeros. Así, mediante el injerto de polímeros en el almidón, es posible modificar propiedades tales como la elasticidad, absorbencia, capacidad de intercambio iónico, resistencia térmica y resistencia al ataque microbiológico.

En la presente investigación, se obtuvieron almidones termoplásticos usando almidones injertados con metacrilatos (polimetacrilato de metilo y de hexilo), con el fin de determinar el efecto del contenido y la composición del copolímero injertado sobre distintas propiedades. Se obtuvieron almidones termoplásticos con los almidones injertados y se compararon sus propiedades térmicas y mecánicas con respecto al almidón termoplástico (ATP) obtenido con almidón sin injertar. También se estudió la degradación de los ATP y el efecto del polímero injertado sobre la misma.

La organización de la tesis es la siguiente:

En el Capítulo 1 se hace un desglose general de los polímeros biodegradables hasta llegar a polímeros naturales modificados, para después dar una descripción del almidón, sus características, modificaciones y usos, así como, los cambios que ocurren en la obtención de los almidones termoplásticos. También se menciona la modificación química de los almidones para mejorar las propiedades de los mismos y, por último, se describe la degradación del almidón y del almidón termoplástico. En el capítulo 2 se indica la metodología para la obtención de las

partículas de almidón injertadas, las técnicas de obtención de la morfología y la caracterización fisicoquímica de las partículas de almidón injertadas con monómeros metacrílicos. Asimismo, se describe la metodología de obtención y caracterización del almidón termoplástico (ATP) y de los almidones injertados termoplásticos (AITP). En el capítulo 3 se explica y se discuten los resultados de la polimerización por injerto, así como de la morfología y caracterización fisicoquímica de las partículas de almidón injertado obtenidas. También, se discuten los resultados de la morfología, caracterización, degradación en medio ácido y absorción de humedad del almidón termoplástico (ATP) y los almidones injertados termoplásticos (AITP). Finalmente, se presentan las conclusiones y recomendaciones del trabajo de investigación.

OBJETIVO GENERAL

Caracterizar almidones termoplásticos obtenidos a partir de almidones injertados con un copolímero PMMA-co-PHMA.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener almidón injertado con diferentes composiciones en la alimentación de los monómeros metacrilato de metilo (MMA) y metacrilato de hexilo (HMA) a dos relaciones de alimentación almidón/monómero.
- Caracterizar el almidón injertado mediante la determinación de los parámetros de injerto, microscopia electrónica de barrido (MEB), análisis infrarrojo (FTIR), y análisis termogravimétrico (TGA).
- Corroborar el injerto del copolímero por las técnicas de análisis de infrarrojo (FTIR), resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN), análisis mecánico dinámico (DMA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Obtener almidones termoplásticos (ATP) a partir de los almidones injertados.
- Caracterizar los almidones termoplásticos (ATP) por microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis mecánico dinámico (DMA), así como determinar sus propiedades mecánicas a tensión, degradabilidad y absorción de humedad.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Polímeros biodegradables

Según la American Society for Testing and Materials (ASTM), un polímero biodegradable es un polímero en el cual, la degradación resulta de la acción natural de microorganismos como bacterias, hongos y algas. Los polímeros biodegradables, en base a su importancia comercial, pueden clasificarse en tres clases.

- Polímeros naturales, que son naturalmente susceptibles al ataque enzimático microbiano.
- Polímeros sintéticos, primordialmente poliésteres.
- Polímeros naturales que han sido modificados con aditivos y rellenos².

1.1.1 Polímeros naturales

Los polímeros naturales tales como, el almidón, la celulosa, las proteínas y la lignina, son producidos en la naturaleza por organismos vivos⁵. Las reacciones de biodegradación son típicamente catalizadas enzimáticamente y ocurren en un medio acuoso. Las macromoléculas naturales que contienen enlaces hidrolizables, tales como las proteínas, la celulosa y el almidón, son generalmente susceptibles a la biodegradación por enzimas hidrolíticas de microorganismos. Así, el carácter hidrofóbico/hidrofílico de los polímeros afecta en gran medida su biodegradabilidad. Las condiciones de humedad también tienen un gran impacto en su función y durabilidad. El almidón es uno de los polímeros naturales más predominantes de uso comercial. En 2010, los materiales basados en almidones fueron los polímeros biodegradables, junto con el poliácido láctico (PLA), con el mayor porcentaje en volumen total del mercado de empaques, con un poco más del 41% (Tabla 1.1)².

Tabla 1.1 Consumo global de polímeros biodegradables².

Consumo global de polímeros biodegradables				
Polímero	Año	2000	2005	2010
Almidón		15.5	44.8	89.2
Poliácido láctico (PLA)		8.7	35.8	89.5
Polihidroxialcanoatos (PHA)		0	0.2	2.9
Sintéticos (policaprolactona (PCL), polibutileno adipato (PBA), etc.)		3.9	14.0	32.8
Totales:		28.1	94.8	214.4

1.1.2 Polímeros sintéticos biodegradables

Mientras que los polímeros naturales son producidos por organismos vivos, los polímeros sintéticos biodegradables sólo son producidos por fuentes no renovables. Las reacciones de biodegradación son las mismas para ambos, es decir, las típicamente catalizadas por enzimas y producidas en medios acuosos. La categoría más importante de polímeros sintéticos biodegradables consta de poliésteres alifáticos con un enlace hidrolizable a lo largo de la cadena, tales como, el poliácido láctico (PLA). Otros tipos de sintéticos biodegradables disponibles incluyen a los copoliésteres alifáticos/aromáticos^{2, 14}.

1.1.3 Polímeros naturales modificados con aditivos o rellenos

En los últimos treinta años, muchos intentos se han hecho para mejorar la biodegradabilidad de los polímeros sintéticos incorporando materiales derivados de polisacáridos. El polímero natural modificado más sobresaliente de uso comercial es producido por Novamont bajo la marca registrada Mater-Bi. En esta tecnología, única a base de almidón, éste es desestructurado mediante la aplicación de suficiente trabajo y calor para destruir casi completamente la cristalinidad de la amilosa y la amilopectina en presencia de macromoléculas capaces de formar un complejo con la amilosa. Novamont produce varias clases de Mater-Bi, todas contienen almidón con diferentes clases de componentes

sintéticos tales como la policaprolactona (PCL). El material obtenido es adecuado para producir películas, láminas y espumas, las cuales son procesadas por moldeo por inyección².

1.2 Almidón: estructura, composición y propiedades

El almidón es un material que funciona como reserva de energía en las plantas. Es un polisacárido natural compuesto de unidades de glucopiranosas, unidos por enlaces glucosídicos que pueden romperse por hidrólisis mediante ácidos o por ciertas enzimas. Su obtención se lleva a cabo principalmente a partir de maíz, mijo, patata, trigo, yuca, etc. Se compone de dos polisacáridos: la α -amilosa y la amilopectina. La estructura primaria de la α -amilosa es lineal debido a que solamente tiene enlaces α (1-4) entre los monómeros de D-glucosa (Figura 1.1). La α -amilosa, es la porción del almidón soluble en agua, típicamente tiene una masa molecular de 1.6×10^5 a 2.6×10^6 g/mol. La amilopectina es ramificada debido a la presencia de enlaces α (1-6), así como también, enlaces α (1-4) (Figura 1.2). La amilopectina, tiene una masa molecular de 5×10^7 a 4×10^8 g/mol. La relación entre amilosa y amilopectina varía dependiendo de la fuente de obtención de almidón; así el almidón de maíz está compuesto de 20-30% de amilosa y de 70-80% de amilopectina¹⁵.

Todas las plantas verdes producen mediante el proceso de fotosíntesis D-glucosa, la que se almacena en forma de gránulos de almidón en las plantas. En la forma granular, el almidón es semicristalino. Los tamaños y formas de los gránulos son específicos de la planta de origen (alrededor de 15-100 μm de diámetro)⁶. Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría debido a la fuerza de cohesión de los puentes de hidrógeno que mantienen unidas a las cadenas, pero a medida que la temperatura se eleva, hasta lo que se conoce como temperatura de gelatinización, comienzan a absorber agua y a hincharse. La gelatinización corresponde a los fenómenos de hinchamiento irreversible y solubilización, observados cuando los granos de almidón se calientan a temperaturas superiores a 60°C en presencia de un exceso de agua. Las temperaturas iniciales de

gelatinización son características de cada tipo de almidón, pero generalmente se hallan en el intervalo de 55-70°C¹⁶.

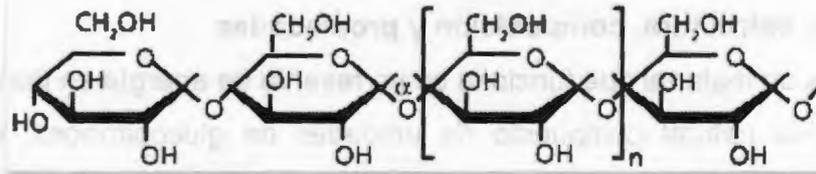


Figura 1.1 Estructura lineal de la α -amilosa¹⁵.

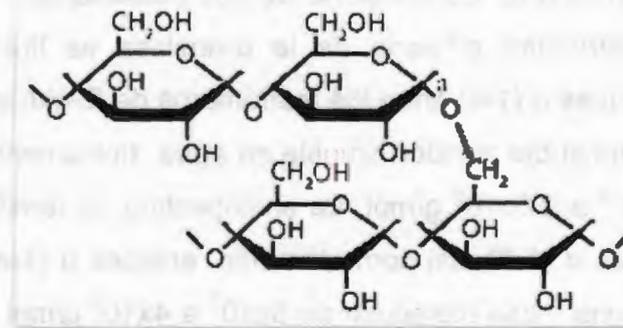


Figura 1.2 Estructura ramificada de la amilopectina¹⁶.

1.2.1 Modificaciones del almidón: copolimerización por injerto

Para facilitar el procesamiento del almidón, y mejorar algunas propiedades fisicoquímicas, es necesario modificarlo mediante reacciones de eterificación, esterificación, oxidación, la introducción de grupos funcionales, cambios en su organización molecular o mediante modificación enzimática^{17, 18}.

Una de las aplicaciones de las partículas de almidón en los plásticos es como carga o relleno, aunque debido al carácter hidrofílico del almidón e hidrofóbico de los polímeros sintéticos es necesario modificar químicamente su superficie para obtener materiales con buenas propiedades¹⁹; una de las alternativas es la polimerización por injerto.

Un copolímero de injerto consta de un polímero estructural A (almidón), que actúa como soporte, con cadenas laterales de polímeros B (polímeros sintéticos)

enlazados covalentemente. En principio, tanto el soporte como las cadenas laterales pueden ser homopolímeros o copolímeros; el injerto se puede llevar a cabo de tal manera que las cadenas laterales puedan adicionarse a las del polímero sustrato sin cambios apreciables en este último. La iniciación por radicales libres ha sido el método más empleado para la síntesis de copolímeros de injerto²⁰. En polimerizaciones de este tipo, el radical libre producido en el sustrato reacciona con el monómero para formar el copolímero.

Los copolímeros por injerto son preparados generando radicales libres en las cadenas de almidón, los que después actúan como macroiniciadores para la polimerización de los monómeros vinílicos o acrílicos. Generalmente, los copolímeros injertados que son iniciados por radicales libres tienen ramificaciones de alto peso molecular, los cuales se encuentran separados por cientos o miles de unidades de glucopiranosas²⁰.

Un gran número de sistemas de iniciación por radicales libres han sido usados para la copolimerización por injerto, los cuales podrían dividirse en dos categorías principales: iniciación química e iniciación por radiación; la elección depende del monómero en particular que va a ser polimerizado. Por lo general, en el método de iniciación química, es la reacción del almidón con sales de cerio, tales como nitrato de cerio y amonio, los más usados en la literatura²⁰.

En la Figura 1.3, se presenta el esquema de la reacción de polimerización por injerto iniciada por Ce(IV). Después de la formación inicial del complejo Ce(IV)-almidón, el ión Ce(IV) se reduce a Ce(III), se oxida un átomo de hidrógeno y se forma un radical libre en el almidón; el enlace entre los átomos de carbono 2 y 3 de la unidad de anhidroglucosa se rompe. El radical puede reaccionar con un monómero e iniciar la polimerización de injerto o puede sufrir otra reacción con Ce(IV)²⁰.

Las polimerizaciones se pueden llevar a cabo con almidón granular o almidón gelatinizado en medio acuoso. En el primer caso, los injertos del polímero sintético pueden estar localizados tanto en el interior como en el exterior del gránulo, dependiendo del grado de hinchamiento del mismo. Mediante microscopía

electrónica de barrido (SEM) se ha demostrado que la polimerización no cambia significativamente la apariencia de los gránulos, pero sí el diámetro de los mismos²⁰.

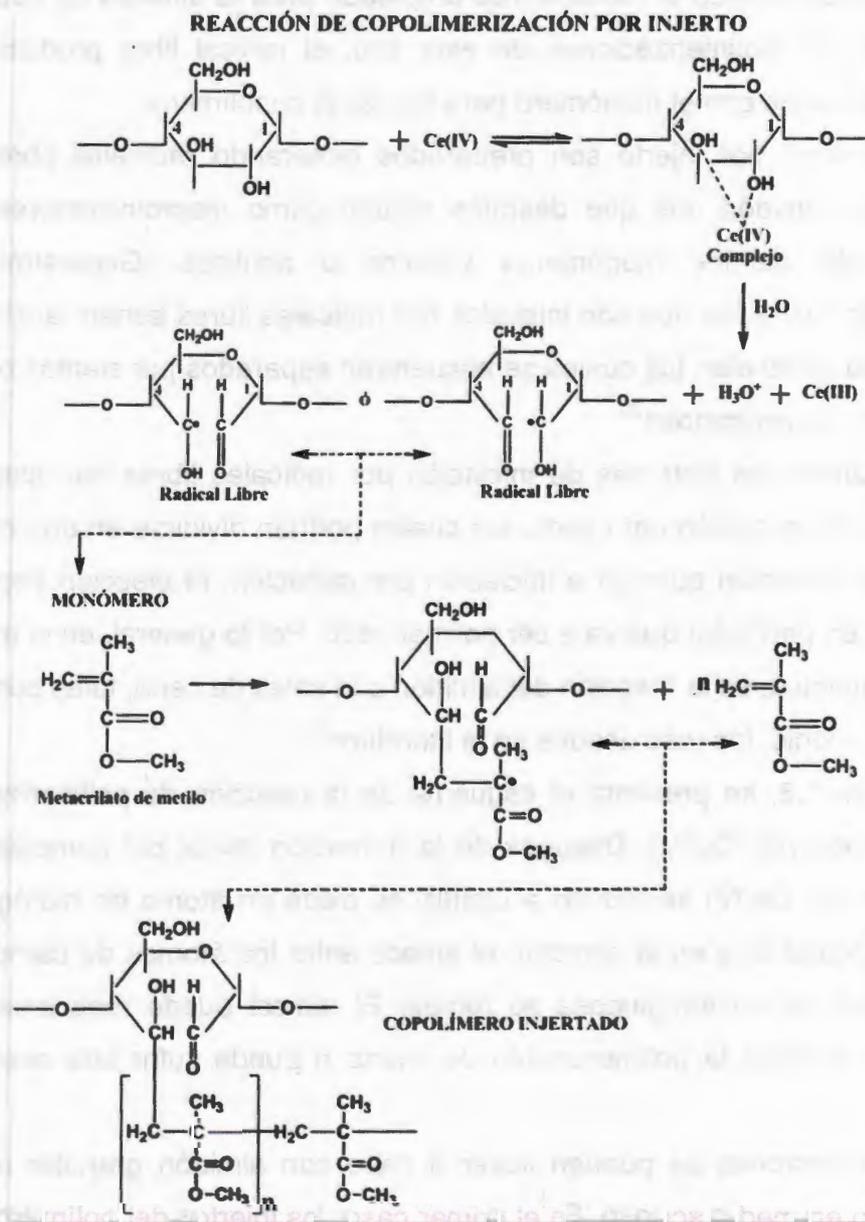


Figura 1.3 Esquema de reacción de una polimerización por injerto de metacrilato de metilo (MMA) iniciada por Ce(IV) ²⁰.

Entre los monómeros que se han injertado sobre almidón granular se encuentran: acrilato de butilo, metacrilato de metilo, estireno¹¹, acetato de vinilo²¹ y acrilonitrilo²². Cuando los monómeros reaccionan con almidones gelatinizados se producen pastas viscosas después de la polimerización, lo que provoca que los copolímeros de almidón-g-polímero no sean fácilmente separados por filtración o centrifugación²⁰.

Durante las reacciones de copolimerización por injerto, el iniciador también puede iniciar la polimerización del monómero suspendido o solubilizado en la fase acuosa. Los homopolímeros resultantes pueden ser extraídos con disolventes apropiados (p.e. para el caso de polimetacrilato de metilo pueden ser acetona, cloroformo, entre otros).

Carr *et al*²³, publicaron uno de los primeros reportes sobre almidón injertado vía radicales libres en un extrusor doble husillo. Ellos trabajaron con injertos de los monómeros acrilonitrilo, acrilamida y 2-(dimetilamino) etil metacrilato (DMAEMA) sobre el almidón usando nitrato de cerio y amonio como iniciador. Para el injerto de acrilamida sobre diferentes tipos de almidones con persulfato de amonio como iniciador, Willet *et al*²³, reportaron muy buenas conversiones de monómero (85-90%) y altas eficiencias de injerto (75-85%). Un estudio posterior exploró la influencia de la relación almidón/monómero y el contenido de humedad; a mayor relación almidón/acrilamida se obtuvieron productos con injertos de alto peso molecular aunque la eficiencia de injerto fue baja, mientras que altos contenidos de humedad produjeron mayores injertos pero de menor peso molecular, así como una disminución en la conversión de monómero y la eficiencia de injerto.

1.2.2 Almidones termoplásticos: mezclas de ATP con polímeros sintéticos

El almidón, en su estado natural (granular), no se puede procesar con temperatura y esfuerzos cortantes debido a que la estructura semicristalina del gránulo no puede fundir, ya que el almidón se descompone térmicamente antes de alcanzar su temperatura de transición vítrea²⁴. Sin embargo, en presencia de un plastificante (agua, glicerol, sorbitol, xilitol, etc.)⁵, la estructura granular se rompe

totalmente bajo la acción de esfuerzos cortantes y a temperaturas mayores que la de gelatinización. Las técnicas de procesamiento tales como extrusión, moldeo por compresión, o por inyección, se han empleado para obtener almidones termoplásticos²⁵.

El proceso de desestructuración del almidón natural es la transformación de los gránulos del almidón semicristalino en una matriz homogénea de polímero amorfo y en el rompimiento de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de almidón por un lado, y la despolimerización parcial de las moléculas de amilosa y amilopectina por el otro. Los factores fisicoquímicos que participan en el proceso incluyen la temperatura, el esfuerzo cortante, la velocidad de corte, el tiempo de residencia en el equipo, el contenido de plastificante y la cantidad total de energía aplicada²⁶.

Debido al carácter hidrofílico del almidón, los ATP son muy sensibles a la humedad y se desintegran al contacto con el agua. Este problema puede ser superado mediante mezclas con polímeros hidrofóbicos que protejan al almidón de la humedad o bien a través de la modificación química de los grupos libres de hidroxilo que fácilmente sufren de reacciones tales como acetilación, esterificación y eterificación con lo que se reduce la hidrofiliidad del almidón²⁰.

Así, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas del almidón se han llevado a cabo múltiples investigaciones relacionadas con mezclas de almidones y plásticos sintéticos tradicionales como el polietileno de alta (HDPE) y baja densidad (LDPE)²⁷, el etilvinilacetato (EVAc)²⁸, etc.

Thakore *et al*²⁴, realizaron mezclas de almidón/polietileno de baja densidad (LDPE) y almidón/almidón acetilado (STAc)/LDPE y observaron que su biodegradabilidad era dependiente del contenido de STAc. Las mezclas sin STAc y con 2.5% de STAc casi no mostraron adherencia de ambas fases. Con 10% de STAc, la dispersión del almidón se vio incrementada con algo de adherencia al LDPE. La resistencia a la tensión, deformación a la ruptura y la resistencia al impacto de las mezclas disminuyó con el aumento del contenido de almidón. Sin

embargo, la incorporación del STAc junto con el almidón mejoró estas propiedades, particularmente la deformación y la resistencia.

Ma *et al*⁷, prepararon por extrusión mezclas de almidón termoplástico con glicerol (GTPS) y polipropileno carbonato (PPC); ellos estudiaron el efecto del anhídrido succínico (SA) sobre la morfología, propiedades térmicas, análisis mecánico dinámico, así como propiedades mecánicas de las mezclas. La microscopía electrónica de barrido (MEB) mostró que el SA mejoró la adhesión interfacial entre el PPC y el GTPS. La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) reveló que el SA pudo mejorar la interacción entre ambos componentes. Los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) mostraron que el SA lleva a una significativa mejora de la estabilidad térmica para los compuestos de GTPS/PPC. En las pruebas mecánicas también se observó que el SA puede incrementar las propiedades mecánicas de los compuestos. La resistencia a tensión y la deformación a la ruptura del compuesto GTPS/PPC/SA (25/75/1) pudieron alcanzar 19.4 MPa y 88.5%, respectivamente.

Con el fin de desarrollar materiales completamente biodegradables se ha mezclado el almidón termoplástico con poliésteres biodegradables tales como policaprolactona²⁹, poliésteramida, polibutileno adipato-co-tereftalato, polibutileno succinato adipato³⁰, poliácido láctico³¹ y polihidroxi éster³². Las propiedades mecánicas a tensión de estas mezclas disminuyen significativamente cuando el contenido del ATP se incrementa. La deformación a la ruptura es la propiedad más afectada por la presencia de las partículas del ATP. Polímeros típicamente dúctiles como la policaprolactona, se volvieron frágiles con la adición de 20-30% de ATP.

1.3 Degradación de los almidones y almidones termoplásticos

En los últimos años, los materiales a base de polímeros sintéticos han aumentado su porcentaje dentro de los residuos sólidos totales. Como resultado de esto, la ciencia se ha orientado hacia la síntesis de polímeros degradables, ya sea por efecto de la temperatura (degradación térmica), el contacto con el agua

(degradación hidrolítica), efectos medioambientales como la luz solar (fotodegradación) o microorganismos (biodegradación).

Como consecuencia de la degradación, en un polímero pueden ocurrir cambios físicos o químicos. Los cambios físicos consisten en la decoloración, pérdida del brillo superficial, formación de grietas, superficies pegajosas, desgaste superficial y pérdida de propiedades como resistencia a la tensión y deformación. Los cambios químicos consisten en la rotura de cadenas y la aparición de reacciones de entrecruzamiento. Por otra parte, es importante tener en cuenta que cuanto más bajo sea el peso molecular de un polímero, la degradación será más rápida; para los polímeros con mayor peso molecular, la combinación de grupos funcionales fotosensibles e hidrolizables hace más efectiva la degradación medioambiental.

El almidón, al igual que otros polisacáridos como la celulosa, es degradado a compuestos de bajo peso molecular en presencia de medios ácidos, oxidativos o mediante enzimas producidas por microorganismos. En todos los casos, el ataque se lleva a cabo principalmente sobre los enlaces etéricos presentes en las moléculas de amilosa y amilopectina, dando como resultado la ruptura de dicho enlace y la obtención de cadenas más cortas de almidón.

La degradación hidrolítica del almidón se produce como consecuencia del contacto del material con un medio acuoso. La penetración del agua dentro del gránulo, provoca su hinchamiento, ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares, hidratación de las moléculas y, finalmente, la hidrólisis de los enlaces inestables. Generalmente, los almidones son hidrolizados con ácidos a una temperatura por debajo de la gelatinización del mismo, lo cual involucra el rompimiento de los enlaces α (1-4) y α (1-6) glucosídicos en la región amorfa del gránulo que es más susceptible a la degradación del almidón con un aumento relativo en la proporción cristalina y reduciendo los valores de viscosidad. La degradación hidrolítica de ambos enlaces glucosídicos es una de las reacciones más importantes para obtener maltosa a partir del almidón (Figura 1.4)³³.

REACCIÓN HIDROLÍTICA DEL ALMIDÓN

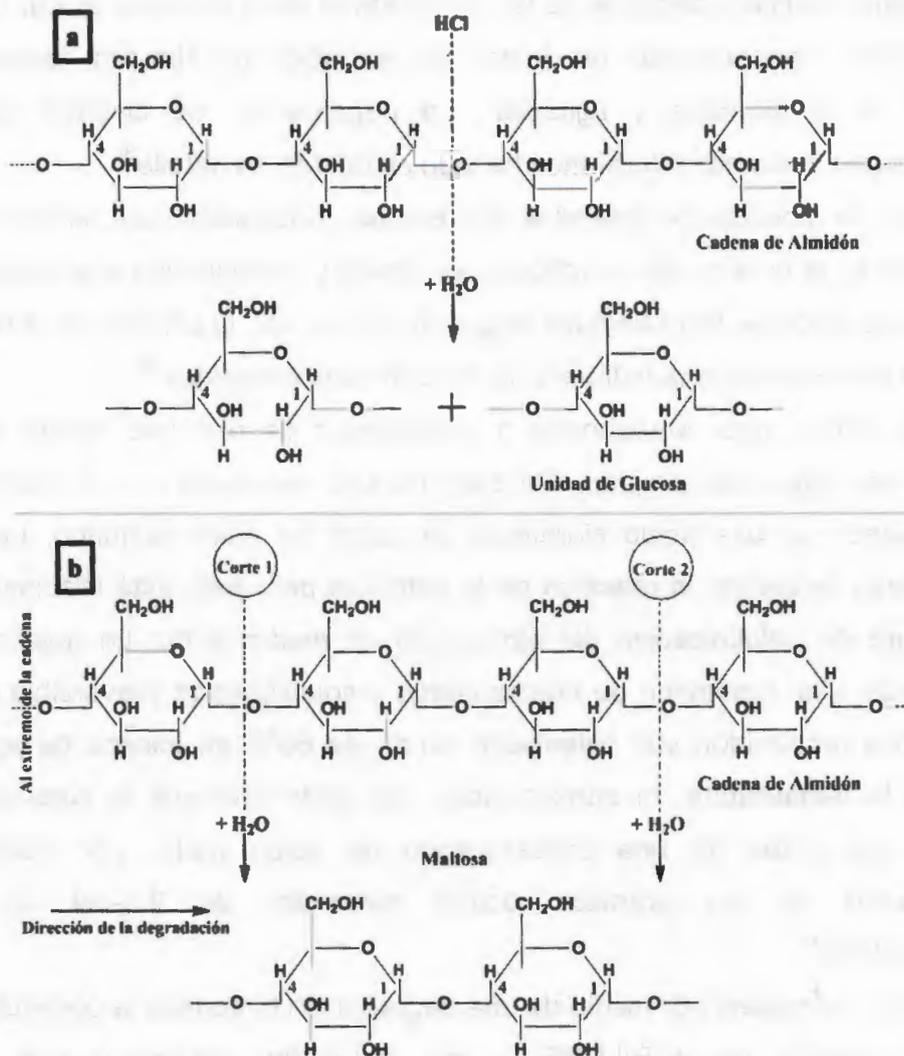


Figura 1.4 Reacciones hidrolíticas del almidón, para la obtención de glucosa (a) y maltosa (b)³³.

Tradicionalmente, la hidrólisis ácida del almidón es llevada a cabo en un medio acuoso con ácido clorhídrico (HCl) (Lintner, 1886) o ácido sulfúrico (H₂SO₄) (Nageli, 1874) a 35°C. Los residuos de la hidrólisis son llamados “lintners” y “nägeli” ó amilodextrinas, respectivamente³⁴.

La degradación de los gránulos de almidón por hidrólisis ácida depende de varios parámetros; estos incluyen el origen del almidón, es decir, la morfología del

gránulo (forma, tamaño y estado de la superficie) y la relación de amilosa y amilopectina. También depende de las condiciones de la hidrólisis ácida, es decir, tipo de ácido, concentración de ácido, concentración de almidón, temperatura, duración de la hidrólisis y agitación. La degradación de distintos tipos de almidones con ácido hidrociorhídrico ha sido estudiada en detalle³⁴.

La cinética de litnerización envuelve dos etapas principales; para tiempos cortos ($t < 8-15$ días), la cinética de la hidrólisis es rápida y corresponde a la hidrólisis de los dominios amorfos. Para tiempos largos ($t > 8-15$ días), la cinética de la hidrólisis es lenta y corresponde a la hidrólisis de los dominios cristalinos³⁴.

El tiempo crítico, que corresponde a condiciones de hidrólisis rápida o lenta, depende del origen del almidón. También ha sido reportado que la hidrólisis es rápida cuando se usa ácido clorhídrico en lugar de ácido sulfúrico. Las altas temperaturas favorecen la reacción de la hidrólisis pero ésta está restringida a la temperatura de gelatinización del almidón en el medio ácido. La gelatinización corresponde a un fenómeno de hinchamiento y solubilización irreversible cuando los gránulos de almidón son calentados arriba de 60°C en exceso de agua. En cuanto a la temperatura, la concentración de ácido favorece la cinética de la hidrólisis por arriba de una concentración de ácido dada; por ejemplo, la gelatinización de los gránulos ocurre alrededor de 2.5-3N de ácido hidrociorhídrico³⁴.

Rodríguez²⁷, monitoreó por medio de una degradación hidrolítica la continuidad del ATP en mezclas de ATP/LDPE, y los resultados mostraron que a una concentración por debajo de 50% del ATP, la continuidad dependió de la viscosidad del LDPE y por encima de ese valor fue independiente.

1.4 Polímeros de ésteres metacrílicos

Los monómeros de ésteres metacrílicos son un grupo versátil de monómeros cuyas propiedades químicas son principalmente determinadas por la naturaleza del grupo R de la cadena lateral en la estructura (Figura 1.5)³⁵.

Las propiedades físicas y químicas del polímero también dependen del grupo R, el peso molecular y la tacticidad del polímero. Los monómeros metacrílicos difieren de los acrílicos en que tienen un grupo metilo en la posición α del grupo vinilo, lo que proporciona estabilidad, dureza y tenacidad a los polímeros formados a partir de éstos³⁵.

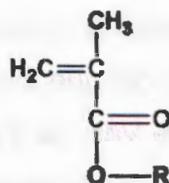


Figura 1.5 Estructura de un monómero de éster metacrílico³⁵.

Los monómeros de ésteres metacrílicos pueden copolimerizar fácilmente con monómeros de la misma naturaleza o acrílicos para formar una variedad aún mayor de copolímeros acrílicos. Estos polímeros encuentran aplicaciones que van desde adhesivos extremadamente pegajosos hasta polvos y láminas. La tacticidad de la cadena principal del polímero puede influir significativamente en la temperatura de transición vítrea (T_g) de un determinado tipo de polímero; en general, los valores de la T_g disminuyen en el orden sindiotáctico>atáctico>isotáctico. La polimerización por radicales libres (la cual constituye la vasta mayoría de la producción industrial de polímeros acrílicos) genera principalmente polímeros atácticos debido a la naturaleza simétrica de las especies radicálicas. La Tabla 1.2, contiene los valores de la T_g para una variedad de polímeros de ésteres metacrílicos con diferentes tipos de tacticidad³⁵.

Los metacrilatos presentan mayores valores de T_g que sus homólogos acrílicos, ya que el hidrógeno α en la cadena principal del polímero restringe el movimiento de rotación de la misma. Esta tensión de la cadena principal se manifiesta como una mayor resistencia a la tensión y menor elongación. El monómero de cadena lateral más pequeño en la serie de los metacrilatos de alquilo, el metacrilato de metilo, polimeriza para formar un material rígido ($T_g= 105^\circ\text{C}$) el cual puede ser

cortado en diferentes formas. Si el material se calienta por encima de su Tg, el PMMA se puede doblar o moldear para ajustarse a cualquier forma deseada; al enfriarse, el material mantiene la forma moldeada. Cuando la longitud de la cadena lateral se incrementa, para los monómeros de metacrilato, la Tg disminuye rápidamente para las series de C1-C12. El homopolímero de metacrilato de butilo, por ejemplo, tiene un valor de la Tg de 20°C y es mucho menos rígido que el PMMA; el metacrilato de laurilo continúa la progresión de materiales de suaves a más hulosos (Tg= -65°C). Después de que una cierta longitud de cadena es alcanzada, las fuerzas de atracción de Van der Waals entre las cadenas alcanzan un nivel suficientemente alto para que la cristalización de las cadenas laterales se lleve a cabo y la Tg se desplaza a valores más altos. El metacrilato de octadecilo polimeriza para formar un polímero rígido con una Tg de 36°C (Tabla 1.3)³⁵.

Tabla 1.2. Temperaturas de transición vítrea (°C) de polímeros de ésteres metacrílicos atácticos, sindiotácticos e isotácticos³⁵.

Metacrilato	Atáctico	Sindiotáctico	Isotáctico
Metil	105	105	38
Etil	65	66	12
<i>n</i> -Propil	35		
Isopropil	84	85	27
<i>n</i> -Butil	20		-24
Isobutil	53		8
<i>sec</i> -Butil	60		
<i>ter</i> -Butil	118	114	7
Ciclohexil	104		110

Los monómeros metacrílicos son relativamente no tóxicos, sin embargo, estos monómeros pueden sensibilizar la piel y son de ligera a gravemente irritantes después del contacto con la piel y los ojos. En general, la toxicidad es inversamente proporcional a la longitud de la cadena lateral del grupo éster³⁵. Los ésteres metacrílicos están comercialmente disponibles al 99% de pureza y son estabilizados ya sea con hidroquinona (HQ) o monometil éter hidroquinona (MEHQ)³⁶.

La mayoría de los polímeros de ésteres metacrílicos son producidos por iniciadores de radicales libres. La polimerización de los monómeros metacrílicos es altamente exotérmica y lleva consigo un incremento en la densidad del material polimérico formado. El mecanismo de propagación para la polimerización de radicales libres de los monómeros metacrílicos implica la adición cabeza-cola de las unidades monoméricas en el crecimiento de la cadena polimérica. La terminación de cadena puede ocurrir ya sea por combinación radicalica o desproporciónación³⁵.

Tabla 1.3. Propiedades físicas de los polímeros de ésteres metacrílicos³⁵.

Polímero	Tg, °C	Densidad ^b a 20°C, g/cm ³	Parámetro de solubilidad, (J/cm ³) ^{1/2}
Poli(metacrilato de metilo)	105	1.190	18.6
Poli(metacrilato de etilo)	65	1.119	18.3
Poli(metacrilato de <i>n</i> -propilo)	35	1.085	18.0
Poli(metacrilato de isopropilo)	81	1.033	
Poli(metacrilato de <i>n</i> -butilo)	20	1.055	17.8
Poli(metacrilato de <i>sec</i> -butilo)	60	1.052	
Poli(metacrilato de isobutilo)	53	1.045	16.8
Poli(metacrilato de <i>ter</i> -butilo)	107	1.022	17.0
Poli(metacrilato de <i>n</i> -hexilo)	-5	1.007	17.6
Poli(metacrilato de 2-etilbutilo)	11	1.040	
Poli(metacrilato de <i>n</i> -octilo)	-20	0.971	17.2
Poli(metacrilato de 2-etilhexilo)	-10		
Poli(metacrilato de <i>n</i> -decilo)	-60		
Poli(metacrilato de laurilo)	-65	0.929	16.8
Poli(metacrilato de octadecilo)	-100		16.0
Poli(metacrilato de ciclohexilo)	104	1.100	
Poli(metacrilato de fenilo)	110	1.21	

1.4.1 Almidones injertados con acrílicos

Los ésteres metacrílicos copolimerizan rápidamente vía radicales libres con muchos monómeros vinílicos. Esta versatilidad resulta de una combinación de sus dobles enlaces altamente reactivos y su miscibilidad con una amplia variedad de

monómeros solubles en agua y disolventes; por radicales libres también se promueve el injerto de ésteres metacrílicos y otros comonómeros solubles en agua sobre sustratos sintéticos y naturales, dando estructuras poliméricas únicas, muy diferentes de los copolímeros al azar obtenidos en copolimerizaciones convencionales. Estos polímeros injertados brindan un balance estructura/propiedad diferente y único con aplicaciones en muchas áreas³⁶.

Algunas de las aplicaciones de estos polímeros injertados son los óxidos de polietileno, los cuales son injertados rápidamente con ácido acrílico para dar detergentes poliméricos parcialmente biodegradables. Los injertos sobre otros sustratos incluyen al polialcohol vinílico, copolímeros de anhídrido maléico solubles en agua, policaprolactona y emulsiones poliméricas de acrilatos y metacrilatos; los sustratos naturales, usualmente son derivados de almidón o celulosa. Se han estudiado para estos sustratos, injertos para aplicaciones en detergentes, dispersiones de densidad, tratamiento de pieles, tratamiento de agua, recuperación de aceites, absorbentes de agua y, absorbentes de agua en fibras y láminas³⁶.

Bagley *et al*¹¹, prepararon una serie de copolímeros injertados sobre almidón y celulosa, los cuales contenían 40-50% de polímero sintético. Los monómeros utilizados (estireno, metacrilato de metilo, acrilato de metilo y acrilato de butilo) fueron seleccionados para obtener injertos de polímeros sintéticos con temperaturas de transición vítrea (Tg) variables. Las propiedades de los plásticos variaron de acuerdo a la Tg de la porción termoplástica. Los almidones injertados con poliestireno y polimetacrilato de metilo fueron rígidos y quebradizos, mientras que los copolímeros injertados preparados con acrilato de metilo y de butilo fueron más flexibles y hulosos.

Fanta *et al*³⁷, realizaron una serie de polimerizaciones de almidón con acrilatos y metacrilatos (C₄-C₁₂) por irradiación con cobalto; y el homopolímero fue extraído con ciclohexano. La cantidad del polímero sintético soluble contra el insoluble de los acrilatos varió menos que con los metacrilatos en cuanto a la longitud de cadena del sustituyente alquilo; y los contenidos de poliacrilato en la fracción

insoluble del ciclohexano estuvieron en un intervalo de 38-45%. El contenido de polímero sintético en los productos metacrilato de butilo, hexilo y decilo, fueron también cercanos a este intervalo. El metacrilato de octilo y laurilo, sin embargo, dieron altas conversiones en la fracción soluble en el ciclohexano junto con poco o nulo polímero sintético extraíble en las fracciones que contienen almidón. También fueron llevadas a cabo reacciones de polimerización por injerto del almidón con acrilato de butilo, hexilo y metacrilato de butilo iniciadas con nitrato de cerio y amonio, obteniendo polímeros insolubles en el ciclohexano que contenían 33-39% de polímero sintético. Los acrilatos y metacrilatos con grupos alquilo mayores, produjeron bajas conversiones bajo estas condiciones.

1.4.2 Almidones termoplásticos obtenidos a partir de almidones injertados con acrílicos

El almidón plastificado puede ser considerado un material termoplástico debido a que puede ser procesado con calor y trabajo mecánico. Durante el proceso, los gránulos de almidón son destruidos y se produce una masa amorfa³⁸.

Sin embargo, los almidones termoplásticos (ATP) presentan propiedades mecánicas pobres y son sensibles a los ambientes húmedos. Así, la modificación química del almidón o la mezcla de éste con polímeros sintéticos o naturales es necesaria para mejorar estas propiedades y poder competir con los plásticos no biodegradables. Una manera de desarrollar ATP con mejores propiedades incluye la modificación de almidones a partir del injerto con polímeros sintéticos. La copolimerización por injerto ha sido usada como una técnica importante para la modificación de las propiedades físicas y químicas de los polímeros. Así, con el almidón injertado es posible modificar propiedades tales como la elasticidad, absorción, capacidad de intercambio iónico, resistencia térmica y resistencia microbiológica³⁸.

Canché-Escamilla *et al*³⁸, evaluaron las propiedades mecánicas y la velocidad de biodegradación de almidones termoplásticos obtenidos a partir de almidones injertados con acrílicos. Los almidones termoplásticos fueron obtenidos con

almidón sin injertar (TPS) y con almidón injertado (TPGS), mediante la mezcla de almidón sin injertar o injertado con agua y glicerol en una cámara de mezclado. El TPS y el TPGS obtenido con almidón-g-PMMA presentaron el comportamiento de materiales rígidos con altos módulos de Young mientras que el TPGS injertado con un copolímero de PBA-co-PMMA mostró una menor rigidez.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ALMIDONES INJERTADOS

2.1.1 Materiales y reactivos

Se usó almidón de maíz de la marca Unilever de México[®] (MAIZENA, fécula de maíz). El monómero metacrilato de metilo (MMA) con 99% de pureza, inhibido con 10-100 ppm de monometil éter hidroquinona (MEHQ) y, el monómero metacrilato de hexilo (HMA) con 98% de pureza, inhibido con 100 ppm de MEHQ fueron de la marca Aldrich[®]. Como iniciador se usó nitrato de cerio y amonio (CAN) grado reactivo de la marca Sigma[®]. Los ácidos nítrico y clorhídrico fueron grado reactivo de la marca Fermont[®] y J. T. Baker[®], respectivamente. Como plastificante para la obtención de los almidones termoplásticos se utilizó glicerol con 99% de pureza, de la marca Fermont[®].

2.1.2 Reacción de copolimerización por injerto

Se llevaron a cabo reacciones de copolimerización por injerto de MMA y HMA sobre almidón de maíz usando ión cerio como iniciador. Se varió la relación almidón/monómero, la relación MMA/HMA en la alimentación y la temperatura de reacción. En la Tabla 2.1 se muestran las condiciones y formulaciones utilizadas, elegidas para obtener diferentes composiciones de polímero o copolímero injertado.

Las partículas de almidón injertado se obtuvieron de acuerdo al método reportado en la literatura³⁹, el cual fue modificado con el fin de obtener material en cantidad suficiente para la obtención del almidón termoplástico. El procedimiento fue el siguiente: se colocó el almidón (base seca) y el agua destilada en un reactor de vidrio de 2 L. La suspensión se agitó durante 1 h en atmósfera de nitrógeno, a temperaturas de 30 o 50°C; se agregaron los monómeros (MMA, HMA o la mezcla de ambos) libres de inhibidor. Después de 5 min se adicionó el nitrato de cerio y amonio (CAN) con una solución 0.1N de ácido nítrico. La reacción se llevó a cabo

durante 5 h manteniendo la agitación y el burbujeo de nitrógeno constantes. El almidón injertado fue separado de la fase acuosa por filtración y lavados con etanol; las partículas finales se secaron a temperatura ambiente durante 24 h y posteriormente hasta peso constante a 60°C en una estufa de convección. El rendimiento del producto fue calculado y caracterizado por los procedimientos que a continuación se presentan.

Tabla 2.1 Formulaciones utilizadas en las reacciones de copolimerización por injerto de acrílicos sobre almidón. Temperaturas de reacción 30 o 50 °C.

MATERIAL	REACCIONES									
	Relación Almidón:Monómero 60:40					Relación Almidón:Monómero 40:60				
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	
MMA:HMA 100:0	MMA:HMA 75:25	MMA:HMA 50:50	MMA:HMA 75:25*	MMA:HMA 0:100*	MMA:HMA 100:0	MMA:HMA 75:25	MMA:HMA 50:50	MMA:HMA 75:25*		
Almidón (g)	91.20	91.20	91.20	91.20	91.20	60.80	60.80	60.80	60.80	
MMA (mL)	64.47	48.36	32.24	48.36	0	96.71	72.53	48.36	72.53	
HMA (mL)	0	17.61	35.22	17.61	70.5	0	26.42	52.84	26.42	
Agua destilada (mL)	1088	1088	1088	1088	1088	1088	1088	1088	1088	
Nitrato de cerio y amonio (g)	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	
Sol. 0.1N de ácido nítrico (mL)	47.77	47.77	47.77	47.77	47.77	47.77	47.77	47.77	47.77	

*Temperatura de reacción 50°C

2.1.3 Determinación de los parámetros de injerto

Los parámetros de injerto se determinaron mediante el siguiente procedimiento: tres muestras de pesos idénticos de almidón injertado (base seca) se suspendieron en 300 mL de acetona durante 24 h, con el fin de eliminar el homopolímero (polímero no injertado) formado. Se filtró con ayuda de vacío y filtros porosos tipo "C" previamente puestos a peso constante; el material retenido (almidón injertado) se secó a temperatura ambiente durante 24 h y posteriormente en una estufa de convección a 60°C hasta peso constante. Los parámetros de composición del

polímero injertado suelen expresarse en función del peso³⁹, usando los pesos antes y después de la filtración, y aplicando las ecuaciones presentadas en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Fórmulas para la determinación de los parámetros de injerto³⁹.

<ul style="list-style-type: none"> • % Conversión = $\frac{\text{Peso polímero formado}}{\text{Peso monómero}} \times 100 = \frac{(P \text{ ant ext} - P \text{ des ext}) + (P \text{ des ext} - P \text{ alm})}{\text{Peso monómero}} \times 100 \dots \text{Ec. 1}$
<ul style="list-style-type: none"> • % Eficiencia de injerto = $\frac{\text{Peso polímero injertado}}{\text{Peso polímero formado}} \times 100 = \frac{P \text{ des ext} - P \text{ alm}}{(P \text{ ant ext} - P \text{ des ext}) + (P \text{ des ext} - P \text{ alm})} \times 100 \dots \text{Ec. 2}$
<ul style="list-style-type: none"> • % Adición = $\frac{\text{Peso polímero injertado}}{\text{Peso copolímero Alm-g-Polím}} \times 100 = \frac{P \text{ des ext} - P \text{ alm}}{P \text{ des ext}} \times 100 \dots \text{Ec. 3}$
<ul style="list-style-type: none"> • % Homopolímero = $\frac{\text{Peso polímero no injertado}}{\text{Total polímero formado}} \times 100 = 1 - \text{Eficiencia de injerto} \dots \text{Ec. 4}$
<p>Donde:</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>P ant ext.</i>- peso del producto antes de la extracción con acetona en g • <i>P des ext.</i>- peso después de la extracción en g • <i>P alm.</i>- peso del almidón en g

2.1.4 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología de las partículas de almidón y almidones injertados se obtuvieron usando un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo 6360 LV. Las partículas fueron cubiertas con una capa de oro superficial para mejorar el contraste y protegerlas de daño por el haz de electrones del microscopio.

2.1.5 Análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La obtención de los espectros por FTIR de las muestras de almidón y almidones injertados se realizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier modelo Protegé 460 Magna de Nicolet, en un intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , 50 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . Para la obtención de las pastillas, que se analizaron por transmitancia, se pesaron 120 mg de Bromuro de Potasio (KBr) seco y se mezclaron con 3 mg de las partículas de almidón y almidones injertados; la mezcla se comprimió en forma de pastilla en una prensa hidráulica tipo Carver aplicando una presión con respecto al diámetro del pistón de 10,000 lb/plg² durante 20 min.

2.1.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los termogramas de descomposición del almidón y los almidones injertados se obtuvieron en una balanza termogravimétrica marca Perkin Elmer modelo TGA-7, en un intervalo de temperatura de 50 a 700°C, velocidad de calentamiento de 10°C/min, con flujo de purga de nitrógeno de 20 mL/min y una cantidad de muestra de aproximadamente 6 mg.

2.2 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO INJERTADO

2.2.1 Hidrólisis ácida de los almidones injertados

Con el objetivo de obtener el polímero injertado se realizaron hidrólisis ácidas a los almidones injertados. En una relación 1:100 (g/mL) se colocaron 4 g de almidón injertado en 400 mL de una solución 1N de HCl (ácido clorhídrico) y se calentó hasta ebullición durante 2 h, posteriormente se filtró con ayuda de vacío usando un filtro de vidrio poroso tipo "C" (a peso constante). El sólido recuperado se lavó con agua destilada hasta un pH neutro y se secó hasta peso constante.

2.2.2 Análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La obtención de los espectros por FTIR del polímero injertado y del homopolímero (polímero no injertado), se realizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier modelo Protegé 460 Magna de Nicolet, usando el mismo procedimiento mencionado en la sección 2.1.5.

2.2.3 Resonancia magnética nuclear de protón (¹H RMN)

La obtención de los espectros por ¹H RMN del polímero injertado se realizó en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear de alta resolución para protones Bruker Avance 400, a 400 MHz. Muestras de 10 mg de polímero injertado fueron disueltas en cloroformo deuterado (CDCl₃) utilizando TMS (0 ppm) como referencia interna.

2.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La temperatura de transición (T_g) de los polímeros injertados se determinó usando un calorímetro diferencial de barrido modelo DSC-7 de la marca Perkin Elmer. Las corridas se llevaron a cabo con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, un intervalo de temperatura de 30 a 170 °C para el polímero injertado PMMA y de -50 a 170 °C para el PMMA-co-PHMA y PHMA, una velocidad de purga de nitrógeno de 20 mL/min y peso aproximado de las muestras de 12 mg.

2.3 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ALMIDONES TERMOPLÁSTICOS

2.3.1 Obtención de almidones termoplásticos

Se obtuvieron almidones termoplásticos (ATP) y almidones injertados termoplásticos (AITP), usando una relación de almidón (ó almidón injertado)/agua/glicerina con una razón en peso de 70:10:20 y 70:20:20. Se mezclaron 70 g de almidón (ó almidón injertado) y 10 ó 20 g de agua usando un agitador mecánico, se dejó acondicionar la mezcla durante 24 h a temperatura ambiente; pasado este tiempo, se añadió 20 g de glicerina con un agitador mecánico hasta lograr una dispersión homogénea y se dejó acondicionar durante 24 h a temperatura ambiente. Pasado este tiempo se pesaron 60 g del producto y se introdujo en una cámara de mezclado, adaptada al Plasticorder PLE 330 de Brabender, a temperaturas entre 140 y 170°C, con una velocidad de 40 rpm y un tiempo de mezclado de 10 min. El material obtenido se molió en un molino de cuchillas tipo Wiley de Brabender para obtener partículas de aproximadamente 1 mm.

2.3.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se observó la morfología de las superficies de ruptura de las probetas a tensión de los ATP y AITP, utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo 6360 LV. Las partículas fueron cubiertas con una capa de oro superficial para mejorar el contraste y protegerlas de daño por el haz de electrones del microscopio.

2.3.3 Análisis mecánico dinámico (DMA)

Las curvas del módulo de almacenamiento y de la $\tan \delta$ contra temperatura del ATP y los AITP se obtuvieron en un analizador mecánico dinámico modelo DMA-7 de la marca Perkin Elmer. Las pruebas se realizaron a tensión en un intervalo de temperatura de 20 a 170°C para el injerto del almidón injertado con PMMA, de -100 a 170°C para el del almidón injertado con PMMA-co-PHMA y de -100 a 50°C para el del almidón injertado con PHMA, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, una fuerza estática entre 90-110 mN, una fuerza dinámica entre 70-90 mN y una velocidad de purga de nitrógeno de 20 mL/min. Las probetas fueron elaboradas mediante moldeo por compresión de las partículas de los almidones termoplásticos, usando una prensa hidráulica automática marca Carver, con una presión de 7000 lb y una temperatura de 140°C durante 5 min. Las dimensiones de las muestras fueron de aproximadamente 3 mm de ancho, 15 mm de largo y 1 mm de espesor.

2.3.4 Propiedades mecánicas a tensión

Las propiedades mecánicas a tensión de los ATP y AITP se realizaron de acuerdo a la norma D-882A de la ASTM en una máquina de pruebas universales Instron 5500R modelo 1125 con una celda de carga de 500 Kgf y una velocidad de cabezal de 12.5 mm/min. Las probetas se obtuvieron por moldeo a compresión usando una prensa hidráulica automática marca Carver, con una presión de 7000 lb, y temperaturas de 140 o 170°C durante 10 min. Las dimensiones de las probetas fueron de 10 mm de ancho, 100 mm de largo y 1 mm de espesor.

2.3.5 Degradación en medio ácido de los ATP

La degradación por hidrólisis ácida del ATP y los AITP se llevó a cabo utilizando secciones de probetas de peso conocido en 100 mL de una solución 3N de HCl, con calentamiento de 60°C y agitación a diferentes tiempos. Al término del período de tiempo, se lavaron con agua destilada hasta obtener pH neutro con el fin de detener la reacción hidrolítica. Las muestras se secaron en una estufa de convección a 60°C hasta peso constante.

2.3.6 Absorción de humedad

Se llevaron a cabo experimentos de absorción de humedad en muestras circulares de ATP y AITP de 9 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Las muestras se secaron a 60°C hasta peso constante, para después ser introducidas en un desecador con Nitrato de magnesio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) manteniendo una humedad relativa de $54 \pm 2\%$, a una temperatura de $25 \pm 2^\circ C$, como se estipula en la norma E-104 de la ASTM. La ganancia en peso fue obtenida como una función del tiempo (p_t), y la absorción de humedad fue calculada como porcentaje, tomando como valor de peso inicial (p_i), el obtenido después de secar hasta peso constante, de acuerdo con la ecuación 5.

$$h = \left[\frac{p_t - p_i}{p_i} \right] \times 100 \dots Ec. 5$$

Con la información de la absorción de humedad en función del tiempo, se obtuvieron las isotermas de absorción de todos los materiales acondicionados. Las mediciones fueron llevadas a cabo en 10 muestras y para efecto de análisis se tuvo en cuenta el valor promedio de dichas mediciones.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ALMIDONES Y POLÍMEROS INJERTADOS

3.1.1 Parámetros de injerto de los almidones injertados

En la Tabla 3.1 se muestran los valores de los parámetros de injerto de los almidones injertados con diferentes proporciones de MMA-HMA para las temperaturas de 30 y 50°C, usando nitrato de cerio y amonio (CAN) como iniciador. Se observa que en las reacciones de injerto de metacrilato de metilo (Al-g-PMMA) (reacciones 1 y 6) se obtuvieron conversiones de alrededor del 80% con eficiencias de injerto de más del 97%, indicando que la mayor parte del polímero formado se injertó a las partículas de almidón. Esto se corrobora con el bajo contenido de homopolímero formado. El porcentaje de adición del polímero, con respecto al peso del almidón, aumenta conforme se incrementa la cantidad de monómero en el sistema, ya que se obtuvieron valores de adición del 35 y del 55% para las reacciones con relación de alimentación de almidón/monómero 60:40 (reacción 1) y 40:60 (reacción 6), respectivamente.

Cuando se usó una mezcla de metacrilato de metilo (MMA) y metacrilato de hexilo (HMA) para obtener un copolímero (PMMA-co-PHMA) injertado en el almidón, se observó una disminución tanto del porcentaje de conversión como del porcentaje de adición conforme se incrementa la cantidad de HMA en la relación de alimentación. Para la relación almidón/monómero 60:40 se obtuvieron conversiones del 64.5 y del 43.6% para las relaciones de alimentación de monómero (MMA/HMA) 75:25 (reacción 2) y de 50:50 (reacción 3), respectivamente. Los bajos valores de porcentaje de homopolímero (polímero o copolímero no injertado) indican que aunque la conversión fue menor, la mayor parte del polímero formado se injertó a las partículas de almidón. Un comportamiento similar se obtuvo para la relación de alimentación, almidón/monómero, 40:60. Este comportamiento se puede atribuir a la menor

reactividad y solubilidad en agua del HMA con respecto al MMA. La presencia del grupo voluminoso hexilo limita, por efectos estéricos, la reacción del HMA con el radical de la cadena en crecimiento. Por otro lado, una menor solubilidad en agua del HMA (0.0025 mol/L) en comparación con la del MMA (0.15 mol/L), también limita la incorporación del monómero de HMA en el copolímero injertado sobre las cadenas de almidón. Se han reportado valores bajos o nula conversión de monómero metacrílico a polímero con sustituyentes alquilo de mayor tamaño, tales como el hexilo, cuando se realizaron polimerizaciones iniciadas con ión cerio en sistemas acuosos³⁷. Debido a que se tiene un sistema heterogéneo, (partículas de almidón dispersadas en agua), el radical libre se genera sobre la partícula de almidón cuando se rompe el enlace entre los carbonos 2 y 3 de la unidad de glucopiranososa¹³, por lo que el radical polimérico de almidón solamente puede reaccionar con el monómero disponible en la superficie de la partícula. Así, el monómero más soluble en la fase acuosa puede reaccionar con el radical y la copolimerización por injerto es controlada por la difusión del monómero hacia la superficie y la parte hinchada del gránulo de almidón¹³.

Para corroborar lo anterior, se llevaron a cabo reacciones de copolimerización para la mezcla binaria de 75:25 de MMA/HMA usando las relaciones de almidón/monómero 60:40 y 40:60, a la temperatura de 50°C (ver Tabla 3.1), con el fin de aumentar la solubilidad en el agua del HMA y por lo tanto favorecer la formación del copolímero (PMMA-co-PHMA). Se puede observar que para la relación almidón/monómero 60:40, al aumentar la temperatura se tiene un incremento en el valor de la conversión, con respecto a los valores obtenidos en la reacción a 30°C, en donde este parámetro pasa (de 64 a 86%) y la adición (de 28 a 32%), aunque una disminución en la eficiencia de injerto es obtenida (de 94 a 84%), lo que resulta en un aumento en la cantidad de homopolímero formado (de 5 a 15%). Se obtuvo un comportamiento similar cuando se usó una relación almidón/monómero 40:60, aunque se obtuvo una menor eficiencia de injerto y por lo tanto una mayor cantidad de homopolímero.

Este comportamiento se puede atribuir al efecto de la temperatura sobre la reacción de injerto. Se ha reportado que un incremento en la temperatura de reacción modifica los parámetros de injerto debido a una combinación de factores entre los cuales se encuentran los siguientes¹³: (1) El mayor hinchamiento del gránulo de almidón, el incremento de la solubilidad de los monómeros, el aumento de la difusión de monómero a los sitios de injerto, el favorecimiento de la adición de monómeros a los macroradicales formados sobre el almidón o a las cadenas en crecimiento; y (2) el incremento de temperatura favorece la formación de radicales libres, lo que resulta en una mayor cantidad de macroradicales formados y mayor velocidad de iniciación. Sin embargo, éste último factor también favorece la formación de homopolímero, ya que se ha reportado que el ión cerio también puede formar radicales en la fase acuosa que pueden iniciar la polimerización del monómero presente en dicha fase³⁹.

En la Tabla 3.1 también se reporta la reacción 5 que se llevó a cabo solamente con HMA y a una temperatura de 50°C, para verificar si el PHMA se puede injertar sobre el almidón con el sistema usado en este trabajo. Se obtuvieron valores de conversión del 6.5% y con base a los valores de injerto, se observa que un 65% del polímero formado se injerta sobre el almidón y el resto se obtiene en forma de homopolímero. Esos resultados reafirman la dificultad para realizar el injerto del HMA usando el sistema del ión cerio como iniciador. Se ha reportado que los metacrilatos con grupos alquilo grandes, tal como el metacrilato de hexilo, tienen una menor accesibilidad a los centros de los macroradicales en el polisacárido debido a que el impedimento estérico aumenta a medida que la longitud del grupo alquilo en el éster se hace mayor⁴⁰.

3.1.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) de los almidones injertados

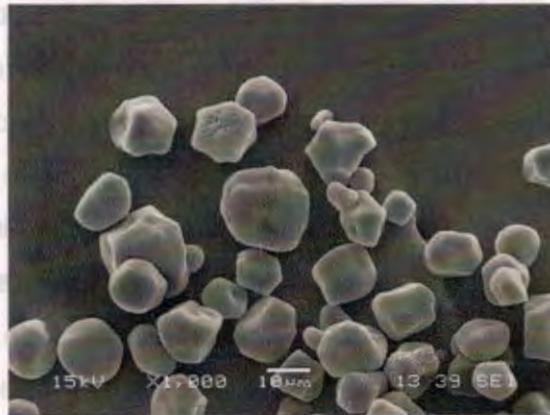
En la Figura 3.1, se muestran las micrografías obtenidas por SEM de las partículas de almidón y de los almidones injertados obtenidos a diferentes condiciones de reacción. Se puede observar que las partículas del almidón presentan una amplia

Tabla 3.1 Parámetros de injerto de las reacciones de copolimerización de almidón con los metacrilatos MMA y HMA.

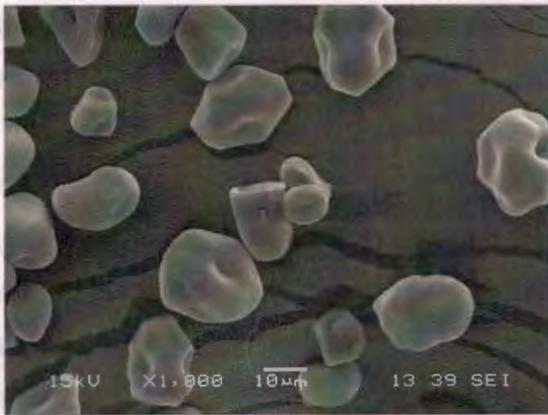
PARÁMETROS	REACCIONES A 30°C						REACCIONES A 50°C		
	Relación de alimentación Almidón/Monómero								
	60:40			40:60			60:40		40:60
	① MMA:HMA 100:0*	② MMA:HMA 75:25*	③ MMA:HMA 50:50*	⑥ MMA:HMA 100:0*	⑦ MMA:HMA 75:25*	⑧ MMA:HMA 50:50*	④ MMA:HMA 75:25*	⑤ MMA:HMA 0:100*	⑨ MMA:HMA 75:25*
% Conversión	81.35	64.52	43.62	81.77	50.84	20.17	86.13	6.45	75.69
% Eficiencia de injerto	99.61	94.76	92.45	97.81	96.92	96.94	84.82	65.18	60
% Adición	35.07	28.96	21.19	54.54	42.50	22.68	32.76	2.73	40.49
% Homopolímero	0.39	5.23	7.54	2.19	3.08	3.06	15.18	34.82	40

*Relación de alimentación de MMA/HMA

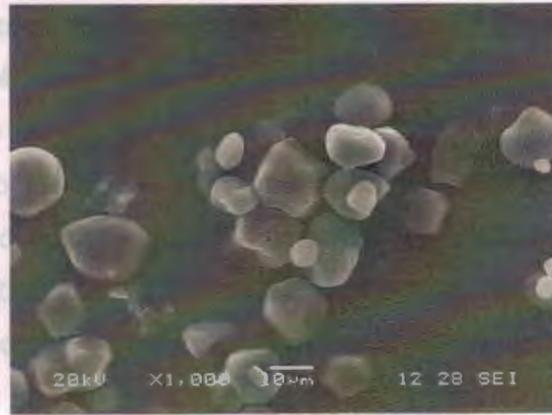
distribución de tamaños, variando desde 2 a 20 μm . Las formas de los gránulos son en forma de poliedros y en las caras se observa la presencia de orificios y ranuras ecuatoriales o surcos de gran tamaño. Los gránulos más esféricos usualmente tienen superficies más lisas y regulares que los gránulos poliédricos, los cuales con frecuencia tienen hoyuelos^{41,42}. En las micrografías de los almidones injertados con ambas temperaturas de reacción (30 o 50°C) se observa que en general se mantiene la estructura granular del almidón. Por microscopia electrónica de barrido (MEB), se ha demostrado, que la polimerización por injerto sobre almidón iniciada con nitrato de cerio y amonio, no muestra un cambio considerable en el aspecto exterior de los gránulos de almidón. Fanta *et al*¹², mostraron que la apariencia de los gránulos de almidón no fue alterada por la polimerización por injerto de poliacrilato de metilo (PMA), aún después de la incorporación de grandes cantidades del polímero dentro de la matriz del gránulo. También en las micrografías de los almidones injertados se observa en general un aumento de las formas irregulares, con pequeñas concavidades en sus estructuras, siendo más evidentes en las partículas de Al-g-PHMA y Al-g-75PMMA-co-25PHMA (reacciones llevadas a cabo con la temperatura de reacción de 50°C); esto podría deberse al aumento en la temperatura de reacción, así como, a la degradación de las partículas durante la reacción de injerto, ya que ésta fue llevada a cabo en medio ácido. En los almidones injertados obtenidos a una temperatura de 50°C (Al-g-PHMA y Al-g-75PMMA-co-25PHMA), se apreció una tendencia de los gránulos a aglomerarse, que se atribuye al aumento de la cantidad de PHMA (un polímero huloso en comparación con el PMMA) injertada sobre el almidón, como se observó en los parámetros de injerto, debido al aumento de la temperatura de reacción, ya que como puede observarse en la imagen de Al-g-75PMMA-co-25PHMA a 30°C no se observan estos aglomerados. Kantún-Uicab⁴³ y Canché-Canché⁴⁴, obtuvieron partículas de almidones injertados con poliacrilato de butilo (PBA) y polimetacrilato de metilo (PMMA) (el primero un polímero huloso en comparación con el segundo, el cual presenta un comportamiento más rígido); las cuales presentaron aglomeraciones en los almidones injertados con PBA y el copolímero de ambos (PMMA-co-PBA); atribuyendo este comportamiento a la menor rigidez del polímero PBA.



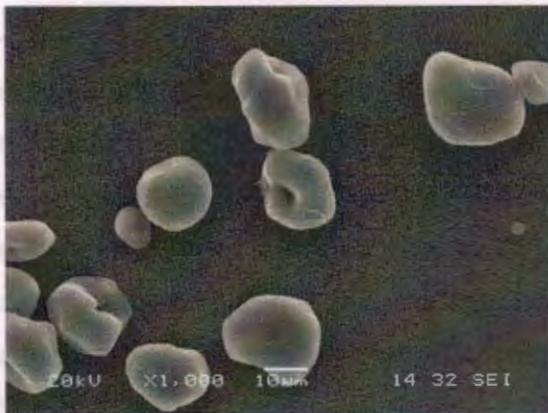
ALMIDÓN



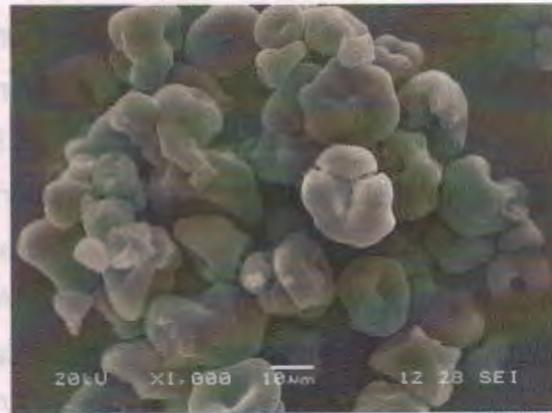
Al-g-PMMA 30°C



Al-g-PHMA 50°C



Al-g-75PMMA-co-25PHMA 30°C



Al-g-75PMMA-co-25PHMA 50°C

Figura 3.1 Micrografías de MEB de las partículas del almidón y de los almidones injertados con los polímeros PMMA, PHMA y el copolímero PMMA-co-PHMA.

3.1.3 Análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de los almidones injertados

En la Figura 3.2 se muestran los espectros de FTIR del almidón, de los almidones injertados con polimetacrilato de metilo (PMMA), con polimetacrilato de hexilo (PHMA) y con el copolímero (PMMA-co-PHMA).

Se puede observar en el espectro de almidón, la presencia de una banda ancha entre $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ y un pico a 1641 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de los enlaces de los grupos hidroxilo (O-H) presentes en las unidades de anhidroglucosa que conforman las cadenas de amilosa y amilopectina^{45, 46}; también, se observa una banda de absorción característica del almidón a $2830-2990\text{ cm}^{-1}$, debida a los estiramientos y flexiones de los grupos metilenos ($-\text{CH}_2$)^{47, 48}; y por último, una banda ancha de absorción con tres picos entre $950-1180\text{ cm}^{-1}$ la cual es una de las más características para un polisacárido y es atribuida a los estiramientos de los grupos C-O de los enlaces etéricos que unen a las unidades de anhidroglucosa y los grupos C-OH; dentro de esta misma banda, se observa a 1021 cm^{-1} el estiramiento de los enlaces C-O-C^{46, 48}.

En los espectros de los almidones injertados se observa, además de las bandas correspondientes al almidón, un incremento en la intensidad de la banda en la región de $2800-3050\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a los enlaces (C-H), en esta región se puede observar la aparición de una nueva señal a 2993 cm^{-1} y el aumento en la señal a 2950 cm^{-1} , ambas señales correspondientes a los estiramientos tanto simétricos como asimétricos de los grupos metilos y metilenos (CH_3 y CH_2) de la cadena alifática del PMMA y del PHMA presentes en los polímeros o copolímeros injertados al almidón. También se puede observar las flexiones de estos grupos en $1500-1370\text{ cm}^{-1}$. Así mismo, para el caso de los almidones injertados Al-g-PMMA y Al-g-PMMA-co-PHMA se puede lograr ver una señal característica débil entre $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al efecto flexión-estiramiento (ambos al mismo tiempo) del hidrógeno (H) que está unido al carbonilo (C=O) en los aldehídos formados en la ruptura de los enlaces de los carbonos 2 y 3 de la unidad de anhidroglucosa debido a la oxidación con el ión cerio⁴⁷.

Para el caso de los almidones injertados Al-g-PMMA y Al-g-PMMA-co-PHMA se aprecia un pico intenso a 1735 cm^{-1} correspondiente a la vibración del estiramiento del grupo carbonilo (C=O) de los acrílicos⁴⁵⁻⁴⁸, así como, la aparición de un pico a 1200 cm^{-1} , que implica el estiramiento del grupo carboxilo (C-O) presente en los mismos⁴⁷. Para el Al-g-PHMA los picos debidos al carbonilo y al carboxilo se observan pero muy débiles, lo que se puede deber al bajo nivel de injerto que fue del orden del 6%. La aparición de los picos debido a los grupos aldehído y carbonilo en los espectros de infrarrojo de los almidones injertados confirma el injerto de los polímeros PMMA y PHMA sobre las cadenas de almidón.

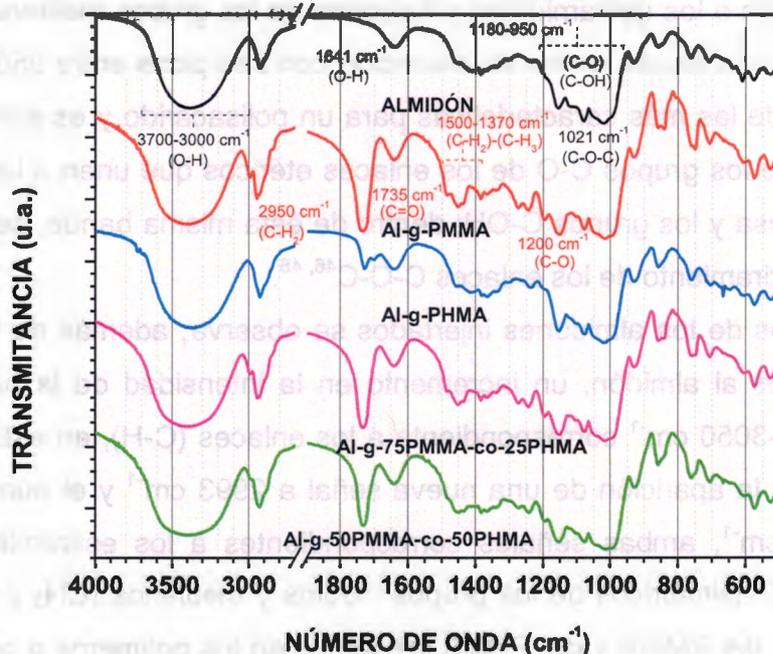


Figura 3.2 Espectros de FTIR del almidón y de los almidones injertados con PMMA, PHMA y PMMA-co-PHMA.

3.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA) de los almidones injertados

En las Figuras 3.3 y 3.4, se muestran los termogramas de TGA y DTGA de las partículas de almidón y de los almidones injertados con metacrilatos obtenidas en las reacciones con relación almidón/monómero 60:40 y 40:60. Se puede observar en el termograma de TGA (Figura 3.3a) que el almidón presenta una pérdida de

peso inicial del 7% en el intervalo de 50 a 140°C, la cual corresponde a la desorción de agua. La degradación principal del almidón (línea de color negro), se observa en el intervalo de 280 a 380°C, con una caída brusca de masa producida por la degradación térmica de las cadenas de amilosa y de amilopectina⁹. En el termograma de DTGA del almidón (Figura 3.3b), se observa un pico a 352°C que corresponde a la temperatura de descomposición máxima ($DT_{m\acute{a}x}$) del almidón; obteniéndose una masa residual del 6% a 700°C. Se ha reportado que las reacciones térmicas del almidón comienzan a partir de los 300°C, con condensaciones térmicas entre los grupos hidroxilos de las unidades de glucopiranosas para formar enlaces éter, liberar moléculas de agua y otras especies moleculares pequeñas. También, ocurre la deshidratación de grupos hidroxilos vecinos en el anillo de la glucosa que provoca el rompimiento de éste o la formación de dobles enlaces C=C. La estructura del almidón se desintegra a los 400°C; a temperaturas más altas (500-600°C) ocurren reacciones de carbonización que forman estructuras aromáticas e incluso entrecruzadas, en forma de residuos carbonosos^{9, 49}.

En los termogramas de TGA (Figuras 3.3a y 3.4a) de los almidones injertados, excepto para el Al-g-PHMA, el proceso de desorción de agua no es tan evidente como en el almidón, siendo esto, una indicación de que las estructuras absorben una pequeña cantidad de agua, además, se observan dos zonas de descomposición térmica: la primera que corresponde al almidón (intervalo I) y la segunda a los polímeros injertados (intervalo II). Estas descomposiciones se observan mejor en las curvas de DTGA (Figuras 3.3b y 3.4b), ya que en ellas se observan dos picos, cuyas intensidades dependen de la composición del almidón injertado. Este comportamiento corrobora el injerto de los metacrilatos sobre las cadenas de almidón. Para los picos de descomposición del almidón en los injertos (Intervalo I) (Figuras 3.3b y 3.4b), se observa un ligero corrimiento en la temperatura, el cual podría ser el resultado de la mayor estabilidad de las cadenas de almidón por el polímero injertado por acoplamiento de las cadenas en crecimiento⁹. La masa residual (aproximadamente 2% para el Al-g-PMMA y 4%

para los copolímeros a 700°C) en las curvas de TGA de los almidones injertados, corresponde a los residuos carbonosos de la descomposición térmica del almidón. La degradación térmica de los polimetacrilatos ocurre por despolimerización, ya sea principalmente por la ruptura de la cadena terminal o por la ruptura al azar de la cadena principal del polímero. Entre más grande sea el grupo lateral del polímero de éster metacrílico, será aún más fácil la ruptura molecular de la cadena principal; llevando también a un aumento en la velocidad de degradación de éste⁵⁰⁻⁵³. El polimetacrilato de metilo (PMMA), ha sido objeto de numerosos estudios, donde se le ha considerado como un polímero que se despropaga a monómero (casi 99% MMA) como resultado de la degradación térmica^{53, 54}. Varma *et al*⁶², concluyeron, que en la degradación térmica de los copolímeros obtenidos por polimerización radicalica a partir de metacrilato de metilo y metacrilatos de iso-octilo/iso-decilo, predominó la pérdida de unidades monoméricas, es decir, despolimerización.

Es importante hacer notar que para el Al-g-PHMA se observa un comportamiento de degradación térmica muy parecido al del almidón puro, en cuanto a la pérdida de agua, temperatura de degradación (punto de inflexión) y masa remanente; ya que estas partículas presentaron una pérdida de peso incluso mayor que el almidón en el intervalo de 50 a 140°C con un valor del 8% (Figura 3.3a, línea de color azul), así como también, en la curva de DTGA (Figura 3.3b, línea de color azul) no es completamente evidente el segundo pico correspondiente a la descomposición térmica del PHMA y, por último, su masa residual resulta semejante a la del almidón con 7%. Este comportamiento, como se ha observado en secciones anteriores, se puede atribuir al bajo porcentaje de injerto obtenido para la reacción del Al-g-PHMA (alrededor del 6%).

En la Tabla 3.2, se muestran los intervalos de descomposición correspondientes al almidón y al polímero injertado así como las correspondientes $DT_{m\acute{a}x}$ de los almidones injertados. Se observa que independientemente de la relación almidón/monómero, de la alimentación de la mezcla MMA/HMA y de la temperatura de reacción, se obtuvieron intervalos de descomposición similares

para el almidón (210 a 380°C) y para el polímero injertado (380 a 460°C). Los valores de las $DT_{m\acute{a}x}$ del almidón injertado con la mezcla de MMA/HMA disminuyen mientras que el porcentaje de pérdida de peso aumenta al incrementar el contenido de HMA en la mezcla de monómeros. Esto está relacionado a la menor cantidad de polímero injertado (% de adición) que se obtiene al aumentar el contenido de HMA en la mezcla de monómeros en las reacciones de copolimerización.

Tabla 3.2 Temperaturas de descomposición ($DT_{m\acute{a}x}$) del almidón y de los almidones injertados.

PARTÍCULAS	INTERVALO DE DESCOMPOSICIÓN I			INTERVALO DE DESCOMPOSICIÓN II		
	Intervalo Temp. (°C)	$DT_{m\acute{a}x}$ I (°C)	Pérdida de masa (%)	Intervalo Temp. (°C)	$DT_{m\acute{a}x}$ II (°C)	Pérdida de masa (%)
ALMIDÓN	280-380	352	82			
60 Almidón/40 Mezcla monómeros						
Al-g-PMMA	200-360	354	55	360-440	400	39
Al-g-PHMA*	200-370	350	71	370-463	437	12
Al-g-75PMMA-co-25PHMA	200-370	349	62	370-460	403	29
Al-g-75PMMA-co-25PHMA*	210-369	353	57	369-460	402	36
Al-g-50PMMA-co-50PHMA	220-360	347	68	360-480	406	31
40 Almidón/60 Mezcla monómeros						
Al-g-PMMA	210-380	356	48	380-454	405	47
Al-g-75PMMA-co-25PHMA	200-372	351	57	372-458	400	36
Al-g-75PMMA-co-25PHMA*	210-369	355	51	369-459	400	40
Al-g-50PMMA-co-50PHMA	220-360	347	66	360-450	405	25

*Temperatura de reacción 50°C

3.1.5 Análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de los polímeros injertados y de los homopolímeros

En la Figura 3.5 se muestran los espectros de infrarrojo de los polímeros (o copolímeros) recuperados después de la hidrólisis ácida de los almidones injertados (Figura 3.5a), así como, de los polímeros (o copolímeros) no injertados (homopolímeros) obtenidos después de la extracción con acetona del producto de reacción (Figura 3.5b). Se puede observar, en ambos casos, la presencia de la banda ancha entre 3000-3700 cm^{-1} , debida a las vibraciones de estiramiento de

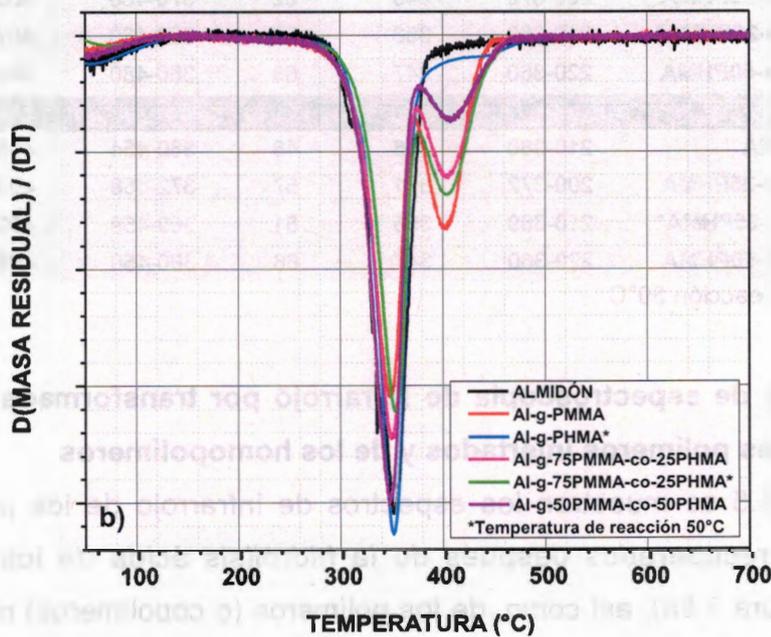
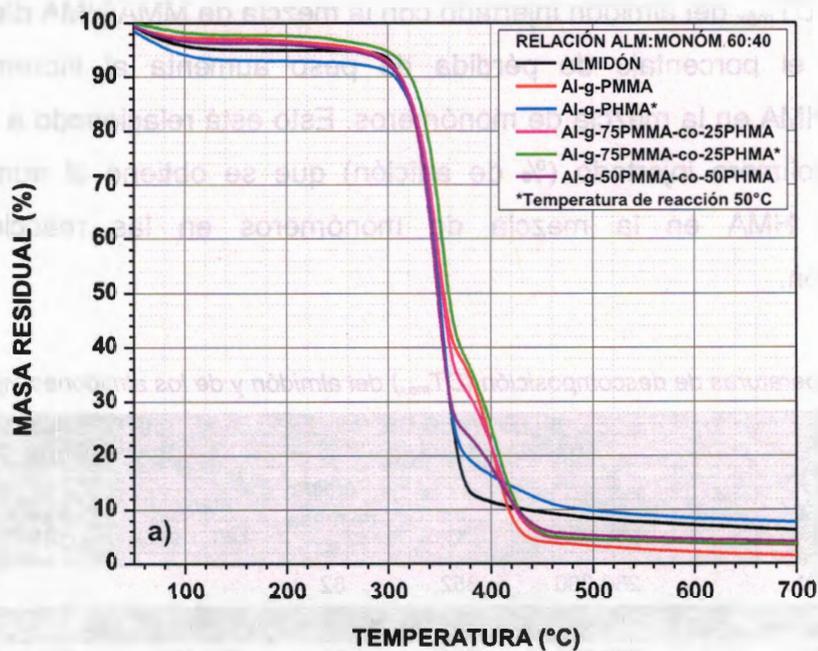


Figura 3.3 Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) del almidón y de los almidones injertados con PMMA, PHMA y PMMA-co-PHMA, relación almidón/monómero 60:40.

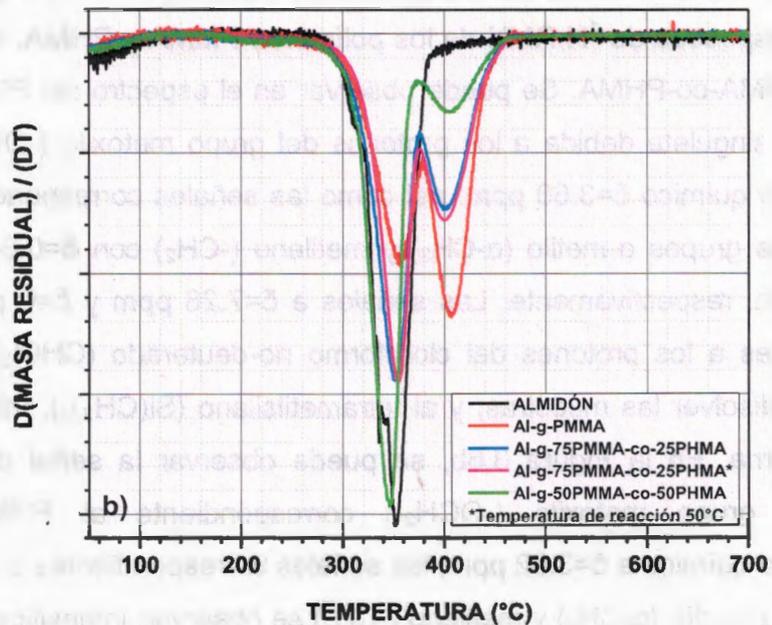
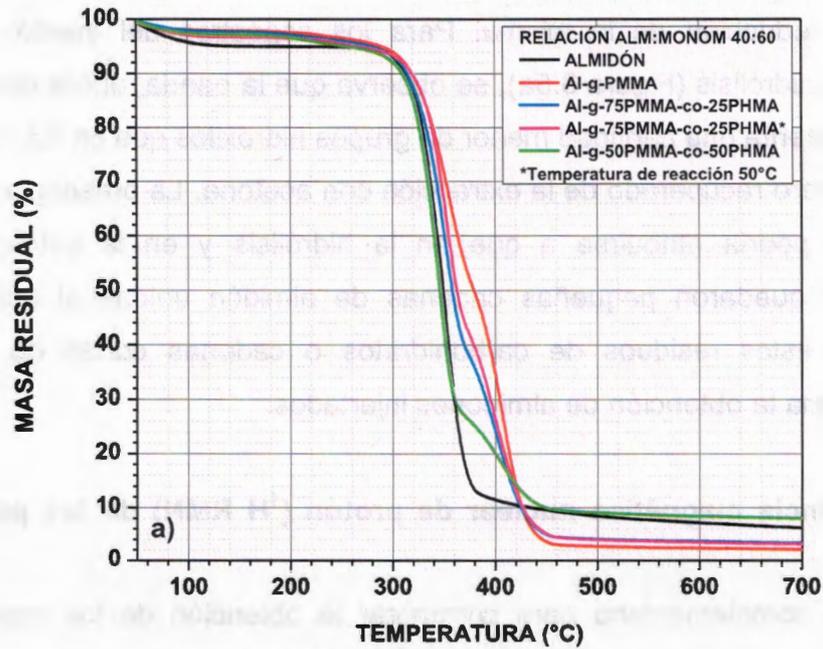


Figura 3.4 Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) del almidón y de los almidones injertados con PMMA y PMMA-co-PHMA, relación almidón/monómero 40:60.

los grupos hidroxilo presentes en las cadenas de anhidroglucosa, aunque se muestra una reducción de la misma. Para los espectros del injerto obtenido después de la hidrólisis (Figura 3.5a), se observa que la banda, ahora entre $2900-3700\text{ cm}^{-1}$, presenta una cantidad menor de grupos hidroxilos que en los espectros del homopolímero recuperado de la extracción con acetona. La presencia de estos grupos (O-H) podría atribuirse a que en la hidrólisis y en la extracción del homopolímero quedaron pequeñas cadenas de almidón unidas al acrílico. La presencia de estos residuos de carbohidratos o cadenas cortas de almidón también confirma la obtención de almidones injertados.

3.1.6 Resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) de los polímeros injertados

Como técnica complementaria para corroborar la obtención de los copolímeros PMMA-co-PHMA, se realizaron pruebas de ^1H RMN a los polímeros recuperados después de la hidrólisis ácida de los almidones injertados. En la Figura 3.6, se muestran los espectros de ^1H RMN de los polímeros PMMA y PHMA, así como del copolímero PMMA-co-PHMA. Se puede observar en el espectro del PMMA (Figura 3.6a) la señal singulete debida a los protones del grupo metoxilo ($-\text{OCH}_3$) con un desplazamiento químico $\delta=3.60\text{ ppm}$; así como las señales correspondientes a los protones de los grupos α -metilo ($\alpha\text{-CH}_3$) y metileno ($-\text{CH}_2$) con $\delta=0.6-1.30\text{ ppm}$ y $\delta=1.35-2.2\text{ ppm}$, respectivamente. Las señales a $\delta=7.26\text{ ppm}$ y $\delta=0\text{ ppm}$ son las correspondientes a los protones del cloroformo no-deuterado (CHCl_3), disolvente utilizado para disolver las muestras, y al tetrametilsilano ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), utilizado como referencia interna. En la Figura 3.6b, se puede observar la señal debida a los protones del grupo metoxilo ($-\text{OCH}_2-$) correspondiente al PHMA con el desplazamiento químico a $\delta=3.92\text{ ppm}$; las señales correspondientes a los protones de los grupos α -metilo ($\alpha\text{-CH}_3$) y metileno ($-\text{CH}_2$) se observan intensificadas, debido a la mayor cantidad de estos grupos, la cual se atribuye al aumento en la longitud de la cadena lateral del éster metacrílico (metacrilato de hexilo). Estos datos coinciden con lo reportado en la literatura^{55, 56}.

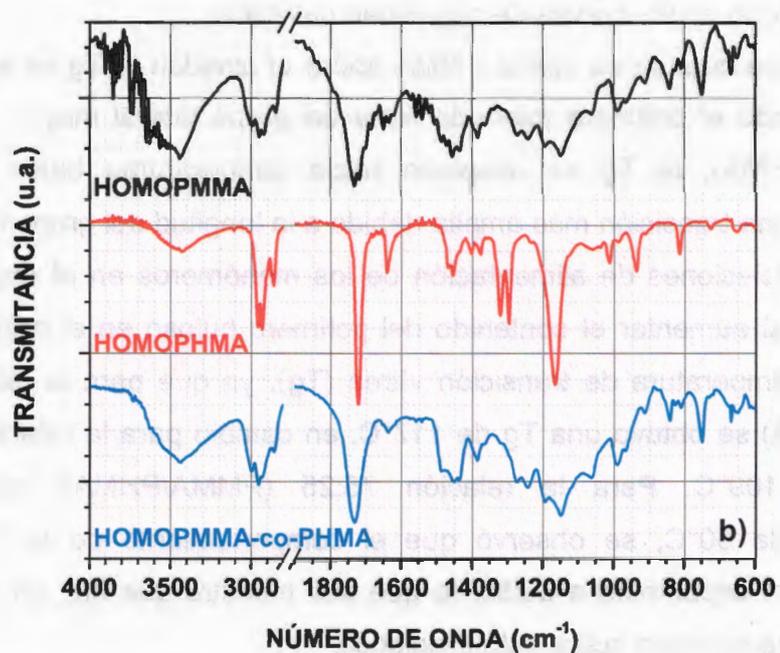
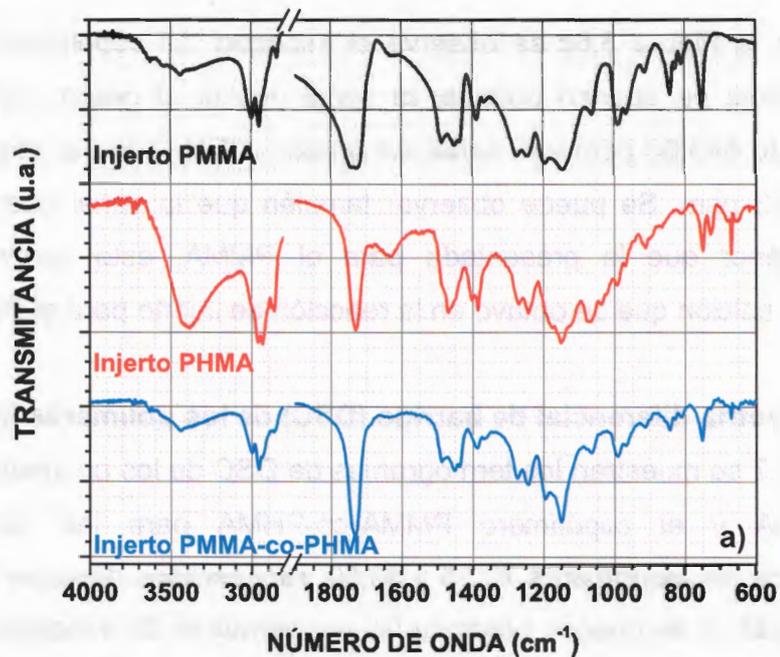


Figura 3.5 Espectros de FTIR de los polímeros: (a) recuperados después de la hidrólisis ácida de los almidones injertados y (b) de los homopolímeros obtenidos después de la extracción con acetona del producto de reacción.

Por último en la Figura 3.6c se observa el espectro del copolímero PMMA-co-PHMA y en este se pueden apreciar la señal debida al grupo (-OCH₃) con el desplazamiento $\delta=3.60$ ppm y la señal del grupo (-OCH₂-) con el desplazamiento químico $\delta=3.93$ ppm. Se puede observar también que la señal que identifica al PHMA es menor que la presentada para el PMMA, esto confirma el bajo porcentaje de adición que se obtuvo en la reacción de injerto para el PHMA.

3.1.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los polímeros injertados

En la Figura 3.7 se muestran los termogramas de DSC de los polímeros injertados PMMA, PHMA y el copolímero PMMA-co-PHMA para las relaciones de alimentación de los monómeros 75:25 y 50:50, recuperados después de hidrólisis ácida. En la gráfica, se pueden observar las temperaturas de transición vítrea (T_g) para cada uno de los polímeros injertados, las cuales fueron determinadas del punto de inflexión en las curvas de capacidad calorífica.

Se muestra que cuando se injerta PMMA sobre el almidón la T_g se encuentra en 127°C y cuando el polímero injertado tiene un grupo lateral mayor, como es el caso del (PHMA), la T_g se desplaza hacia temperaturas bajas (T_g= -4°C) presentando una transición más amplia debido a la longitud del grupo lateral⁵⁷.

Para ambas relaciones de alimentación de los monómeros en el copolímero, se observa que al aumentar el contenido del polímero huloso en el mismo tiende a disminuir la temperatura de transición vítrea (T_g), ya que para la relación 75:25 (PMMA/PHMA) se obtuvo una T_g de 117°C, en cambio para la relación 50:50 se presenta a 109°C. Para la relación 75:25 (PMMA/PHMA) realizada con temperatura de 50°C, se observó que el comportamiento de la T_g fue más parecido al del copolímero a 50:50, lo que nos muestra que hay un efecto de la temperatura de reacción sobre esta propiedad.

En la Tabla 3.3 se presentan las temperaturas de transición vítrea para los polímeros injertados de ambas relaciones de alimentación almidón/monómero, así como la composición real del copolímero injertado para las relaciones MMA/HMA 75:25 y 50:50.

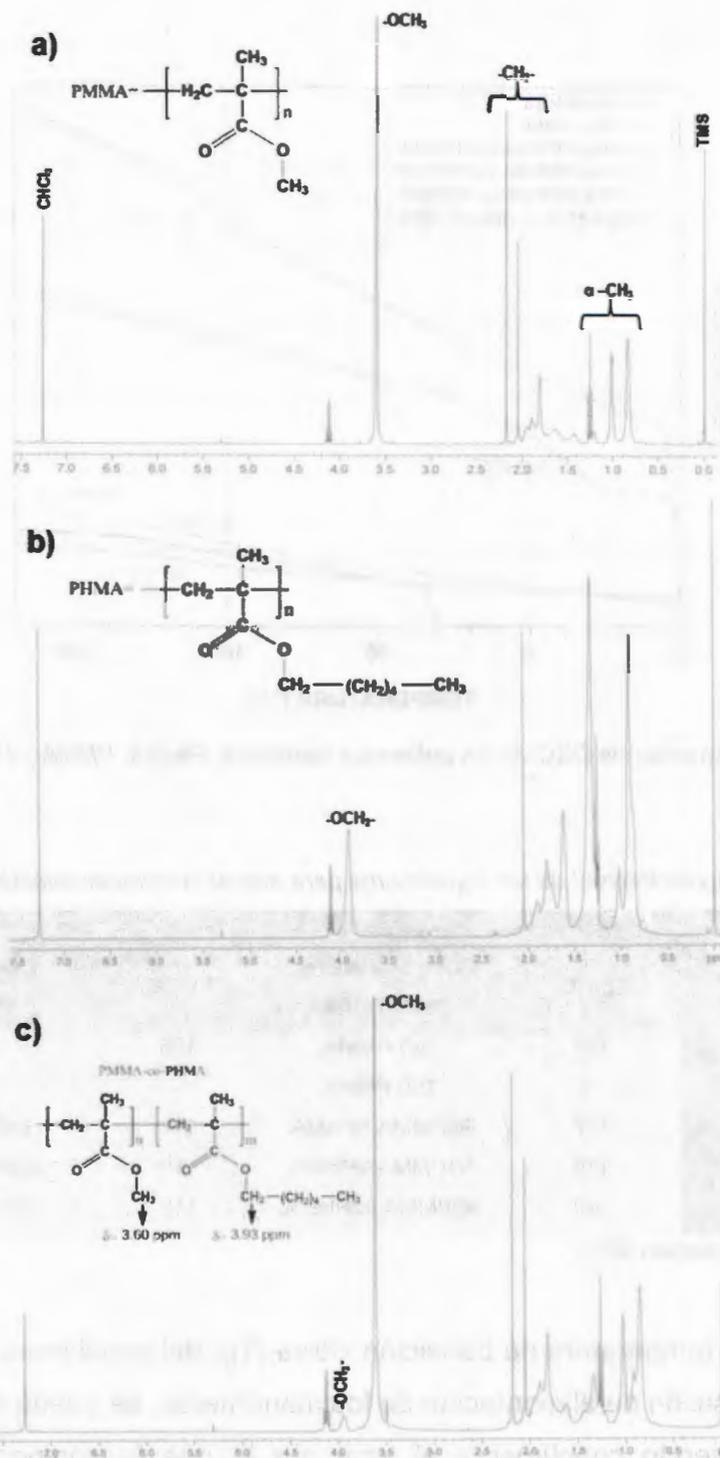


Figura 3.6 Espectros de ^1H RMN de los polímeros injertados: (a) PMMA, (b) PHMA; y (c) del copolímero injertado PMMA-co-PHMA.

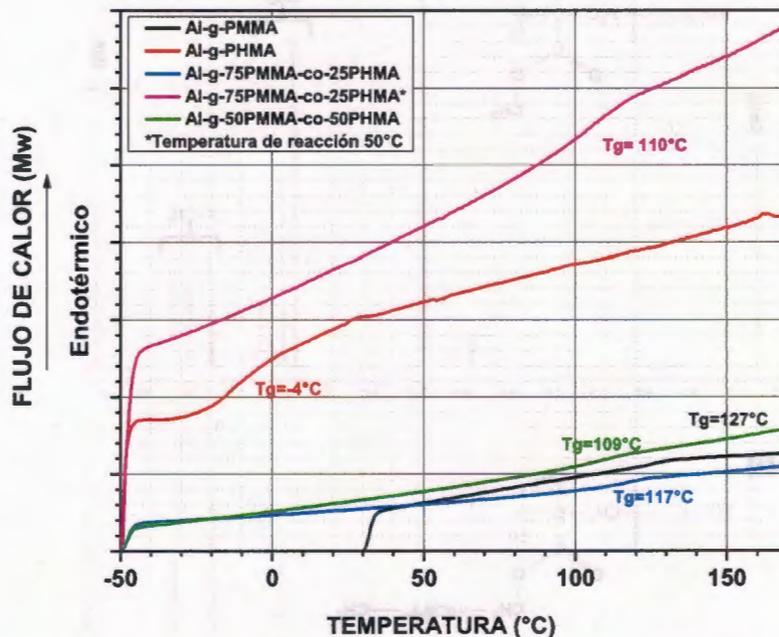


Figura 3.7 Termogramas de DSC de los polímeros injetados: PMMA, PHMA y PMMA-co-PHMA.

Tabla 3.3 Composición real de los copolímeros para ambas relaciones almidón/monómero.

Composición alimentación MMA/HMA	Relación Almidón/monómero 60:40		Relación Almidón/monómero 40:60	
	Tg (°C)	Composición real PMMA/PHMA	Tg (°C)	Composición real PMMA/PHMA
100:0	127	100 PMMA	128	100 PMMA
0:100	-4	100 PHMA	-	-
75:25	117	95PMMA:5PHMA	117	94PMMA:6PHMA
75:25*	110	91PMMA:9PHMA	110	90PMMA:10PHMA
50:50	109	90PMMA:10PHMA	112	92PMMA:8PHMA

*Temperatura de reacción 50°C

Debido a que la temperatura de transición vítrea (Tg) del copolímero se modifica al variar la composición de alimentación de los monómeros, se puede considerar que se están obteniendo copolímeros al azar por lo que la composición real del copolímero se puede calcular utilizando la ecuación de Fox⁵⁸, se obtuvo que para los copolímeros con la relación 75:25 la composición se encuentra entre 94-95 de

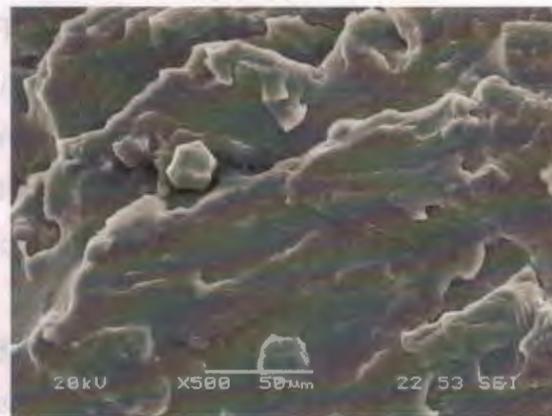
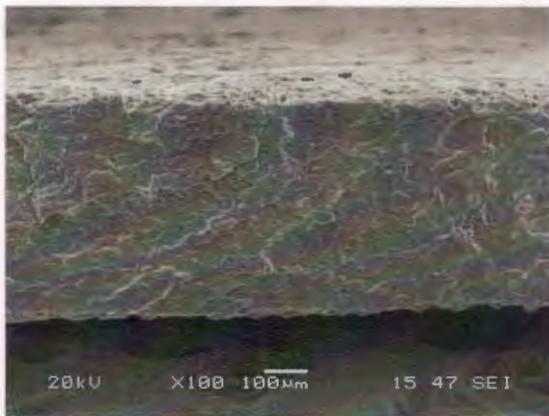
PMMA y de 6-5 del PHMA y para los copolímeros con la relación 50:50 entre 90-92 de PMMA y de 10-8 para el PHMA. Para los copolímeros con temperatura de reacción de 50°C se obtuvo una relación entre 90-91 de PMMA y de 10-9 para el PHMA. Lo anterior corrobora que el monómero de MMA se incorpora más rápido en el copolímero, lo cual se puede atribuir a su mayor solubilidad en el medio acuoso y a su mayor reactividad en comparación con el HMA³⁷.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE ALMIDONES TERMOPLÁSTICOS

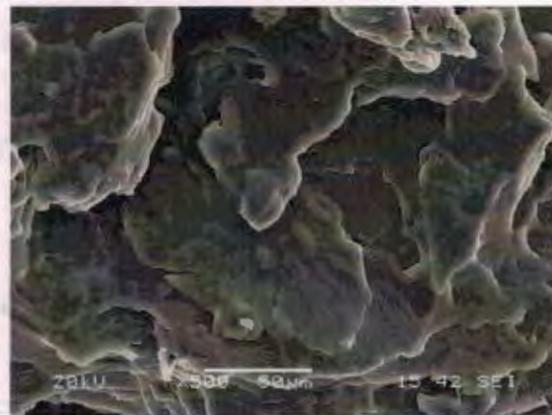
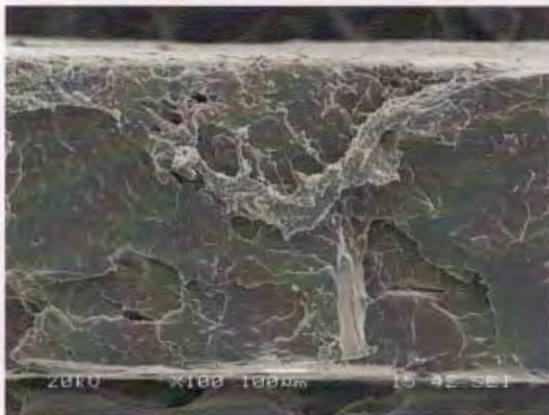
Los almidones termoplásticos elaborados utilizando sólo almidón (ATP) y almidón injertado con metacrilatos (AITP) se caracterizaron mediante la determinación de sus propiedades mecánicas dinámicas, propiedades mecánicas a tensión y absorción de humedad. Se determinó el efecto del polímero injertado y del porcentaje de adición del polímero injertado sobre las propiedades de los almidones termoplásticos.

3.2.1 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

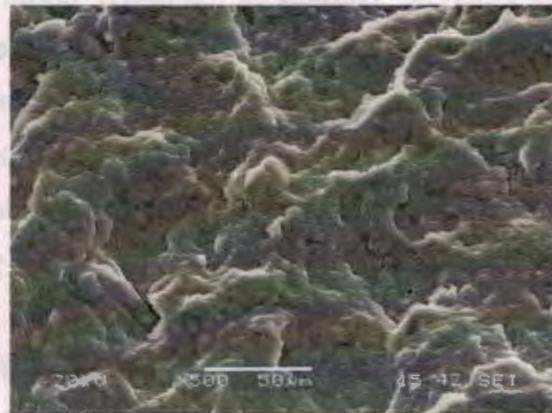
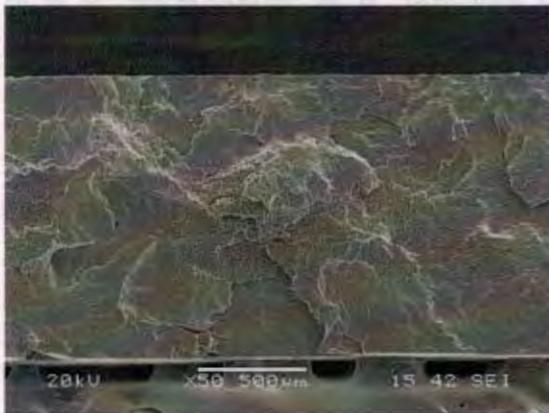
La Figura 3.8 muestra las micrografías de MEB de la superficie de ruptura de probetas a tensión del ATP y de los AITP, en las cuales se aprecia una superficie homogénea. Debido al esfuerzo cortante aplicado, a la temperatura, y a la presencia del plastificante, los gránulos de almidón y de los almidones injertados (Figura 3.1) fueron fundidos, obteniéndose una desestructuración de los gránulos. También es posible apreciar una superficie rugosa lo cual puede ser una indicación del comportamiento de materiales semicristalinos⁵⁹, y se ve acentuado con el injerto de los polímeros sintéticos, ya que para el AITP con el copolímero de PMMA y PHMA es más evidente; esto es una indicación de una mejora en la adhesión de las fases. La continuidad de la fase de almidón se comprobó mediante la hidrólisis en medio ácido de las probetas de ATP y AITP, ya que éstas perdieron su integridad durante la hidrólisis, recuperándose además el polímero injertado.



ATP



AITP Al-g-PMMA



AITP Al-g-PMMA-co-PHMA

Figura 3.8 Micrografías de MEB de la superficie de ruptura de probetas a tensión de ATP y los AITP.

3.2.2 Análisis mecánico dinámico (DMA)

En la Figura 3.9 se muestran las curvas del módulo de almacenamiento y de la $\tan \delta$ contra la temperatura del almidón termoplástico (ATP) y de los almidones injertados termoplásticos (AITP). Para todos los casos, el módulo de almacenamiento (E') disminuyó en forma continua hasta en tres ordenes de magnitud mostrando distintas transiciones, debidas a la presencia de distintas fases en los almidones termoplásticos, este comportamiento es característico de un material termoplástico basado en almidón e injertos de metacrilatos, es decir, que fluye conforme se incrementa la temperatura.

Se observa que la curva de $\tan \delta$ para el ATP presenta dos relajaciones, las cuales aparecen respectivamente a -47°C y 40°C . La relajación a alta temperatura es atribuida a la temperatura de transición vítrea (T_g) correspondiente al ATP (almidón plastificado con glicerina), mientras que el pico a baja temperatura se debe a una fase de almidón rica en plastificante, como ha sido sugerido por otros autores⁶⁰.

En las curvas de $\tan \delta$ de los AITP, además de las transiciones correspondientes al almidón plastificado con glicerina, se aprecian los picos debidos a las transiciones de los polímeros o copolímeros presentes en los almidones injertados. Así, en los AITP en los que se usó almidón injertado con PMMA se observa su T_g a 122 y 128°C para porcentajes de adición de 35 y 55% , respectivamente.

En las curvas de $\tan \delta$ para los AITP injertados con el copolímero PMMA-co-PHMA se observa una señal máxima en 120 y 109°C para los porcentajes de adición de 33 y 40% , respectivamente; estas señales son atribuidas a la T_g de la fase de copolímero rico en PMMA; para el copolímero con el porcentaje de adición de 33% se observa una relajación bien definida con una T_g a -77°C atribuida a la fase rica en glicerina y para el almidón plastificado no se puede determinar esta señal, debido, a que el pico se presenta sobre un amplio intervalo de temperaturas. Por último, para el copolímero con 40% de porcentaje de adición no se puede determinar ninguna de las fases anteriores.

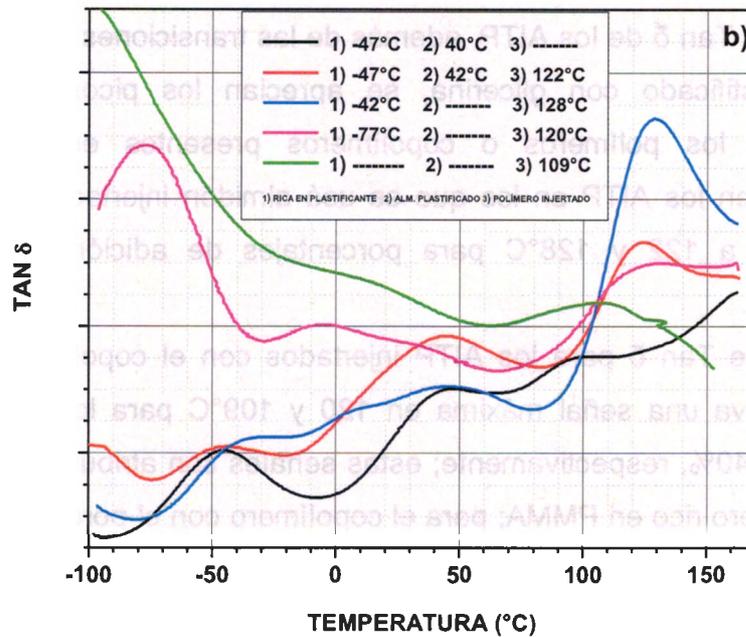
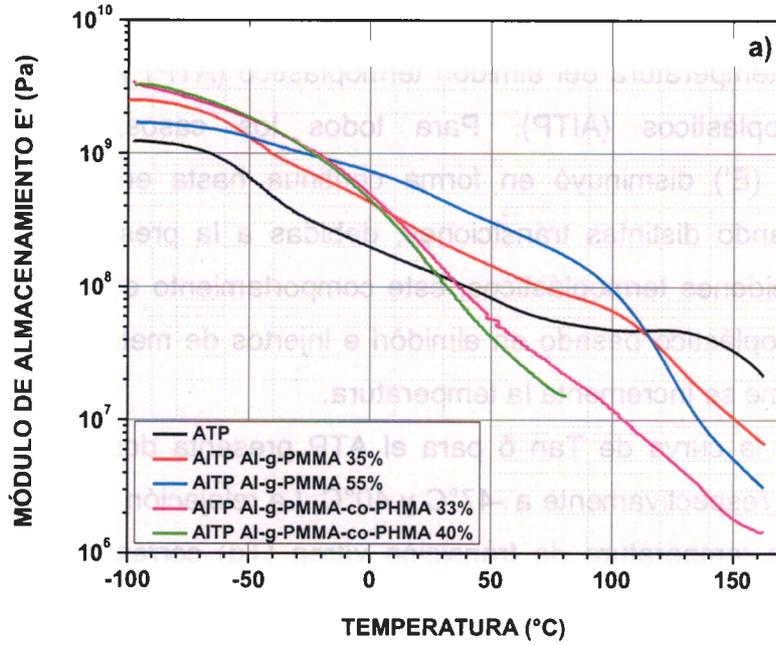


Figura 3.9 Curvas del módulo de almacenamiento (a) y de la $Tan \delta$ (b) contra temperatura, del almidón termoplástico (ATP) y de los almidones injertados termoplásticos (AITP).

3.2.3 Propiedades mecánicas a tensión

En la Figura 3.10 se muestran las curvas de esfuerzo-deformación del ATP y los AITP. Se observan valores de módulos bajos y altas deformaciones en los almidones termoplásticos, (excepto en los AITP injertados con almidón-g-PMMA), lo que nos muestra el comportamiento típico de materiales hulosos (según la norma ASTM)⁶¹.

En la Figura 3.11 se presenta el efecto del tipo de polímero injertado y el porcentaje de adición sobre el módulo elástico, resistencia a tensión y deformación a ruptura del ATP y los AITP. Para el ATP se obtuvieron valores de módulo elástico de 33.2 MPa y deformaciones a ruptura del 19% con valores de resistencia a la tensión de 1.9 MPa. Los AITP presentaron valores de módulo elástico mayores que el ATP; mientras que para la resistencia a tensión y la deformación a ruptura se observaron en su mayoría valores menores que los del ATP, aunque se observó una dependencia del tipo y porcentaje del polímero injertado sobre las propiedades mecánicas de los AITP.

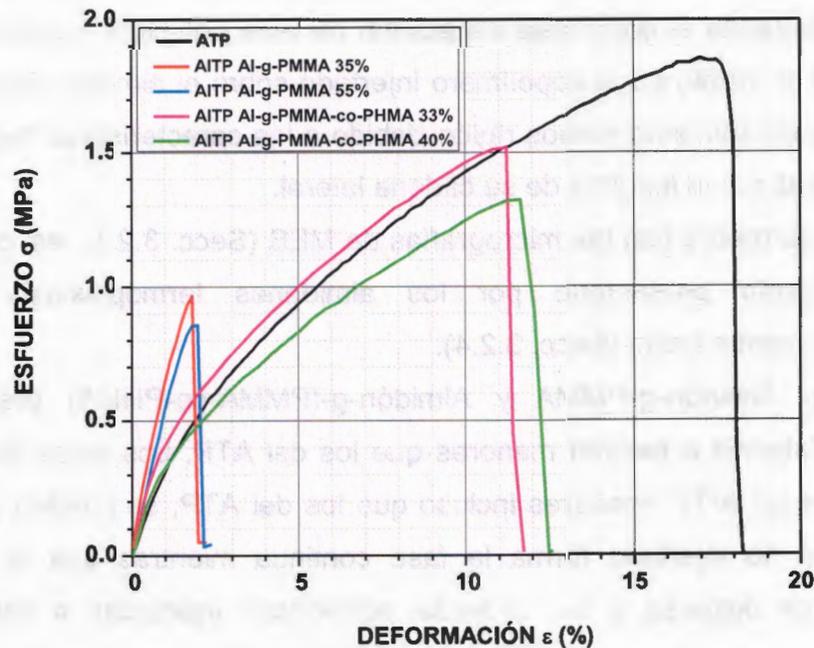


Figura 3.10 Curvas Esfuerzo-Deformación del almidón termoplástico (ATP) y de los almidones injertados termoplásticos (AITP).

Así, los AITP con Al-g-PMMA presentaron módulos de 70.7 y 57.3 MPa para los porcentajes de adición de 35 y 55%, respectivamente; mientras que los AITP con Al-g-(PMMA-co-PHMA) tuvieron módulos de 54.6 y 43.7 MPa para los porcentajes de adición de 33 y 40%, respectivamente. Este comportamiento se puede explicar si consideramos a los AITP como una mezcla de dos componentes: almidón no injertado plastificado con glicerol y de almidón injertado con polímero de tal forma que las propiedades mecánicas del material dependerán de las propiedades de dichos componentes. Así, en los AITP con porcentaje de adición menores o cercanos al 50%, el almidón no injertado formará la fase continua y el módulo de esta fase estará determinado por el contenido de glicerol del AITP, ya que se ha reportado que conforme se incrementa el contenido del glicerol en el ATP se tiene una disminución de la T_g y valores de módulo más bajos⁶². Por otro lado, polímeros con alto módulo como el polimetacrilato de metilo pueden incrementar la rigidez de la fase continua, como se observa de los valores más altos de módulo cuando se incrementa el porcentaje de adición de este polímero. La introducción del metacrilato de hexilo en el copolímero injertado sobre el almidón, favorece en los AITP el comportamiento menos rígido debido a las características hulosas del PHMA, otorgadas por la longitud de su cadena lateral.

Lo anterior se corrobora con las micrográficas de MEB (Secc. 3.2.1), así como con el comportamiento presentado por los almidones termoplásticos en su degradación en medio ácido (Secc. 3.2.4).

Los AITP con Almidón-g-PMMA y Almidón-g-(PMMA-co-PHMA) presentaron valores de resistencia a tensión menores que los del ATP. Los bajos valores de deformación de los AITP, menores incluso que los del ATP, se pueden atribuir a que el almidón no injertado forma la fase continua mientras que el almidón injertado la fase dispersa y las cadenas poliméricas injertadas a éste están actuando como punto de concentración de esfuerzos (ya que son de naturaleza diferente a la matriz), por lo tanto, hacen que el material falle antes de deformarse.

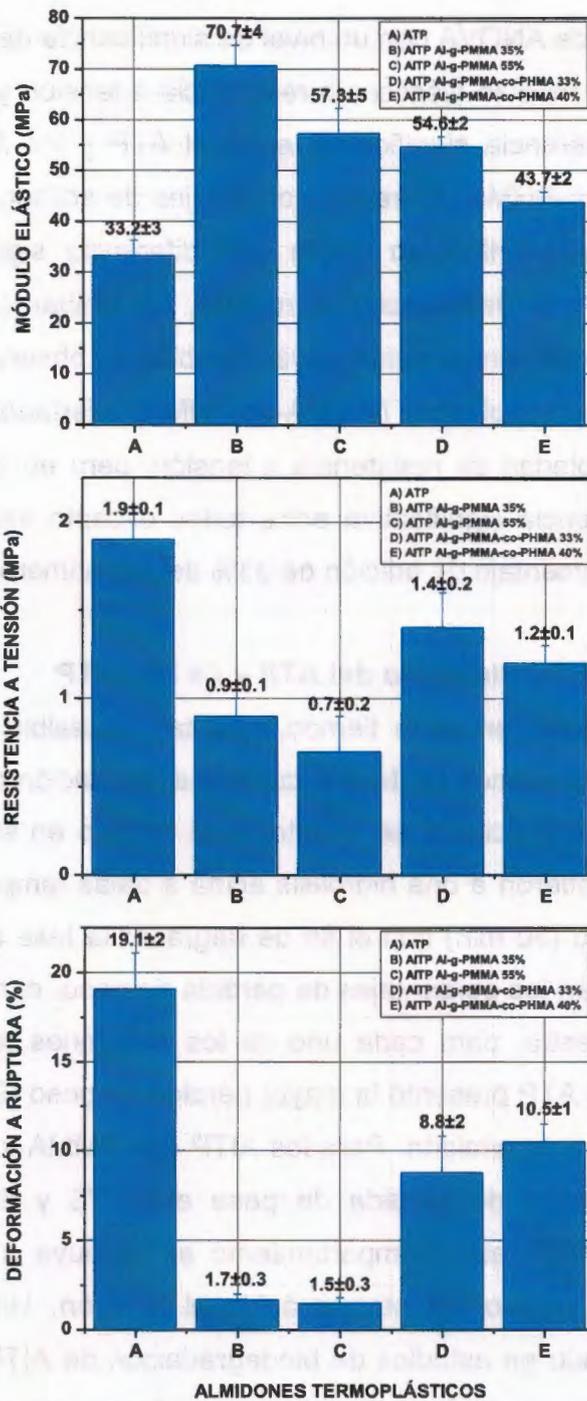


Figura 3.11 Efecto de la composición del polímero injertado (% de adición) sobre las propiedades mecánicas a tensión de los ATP y AITP con 70% de almidón o almidón injertado.

Se realizó un análisis de ANOVA con un nivel de significancia de $p < 0.01$ de donde se obtuvo que para el módulo elástico, la resistencia a tensión y la deformación a ruptura existe una diferencia significativa entre el ATP y los AITP, ya sea con PMMA o con PMMA-co-PHMA. Entre los porcentajes de adición para cada injerto con PMMA y PMMA-co-PHMA no existe una diferencia significativa entre la resistencia a tensión y la deformación a ruptura, sin embargo, para el módulo elástico sí se encontró diferencia significativa. También se observó que para el tipo de polímero (PMMA) y copolímero (PMMA-co-PHMA) injertados hubo diferencia significativa en la propiedad de resistencia a tensión; pero en lo que respecta al módulo, se tuvo diferencia significativa entre todos excepto entre el PMMA con 55% de adición y el porcentaje de adición de 33% del copolímero.

3.2.4 Degradación en medio ácido del ATP y de los AITP

Con el fin de determinar, en poco tiempo, qué tan accesible es el almidón al ataque de los microorganismos se llevó a cabo una simulación de este fenómeno a través de una hidrólisis ácida y se monitoreó el cambio en sus propiedades⁶³. Las muestras se sometieron a una hidrólisis ácida a bajas temperaturas (60°C) a un tiempo determinado (30 min) con el fin de degradar la fase de almidón. En la Figura 3.12 se muestran los porcentajes de pérdida de peso, con respecto al peso de almidón en la muestra, para cada uno de los almidones termoplásticos. Se puede observar que el ATP presentó la mayor pérdida de peso (98%) indicando se tiene una fase continua de almidón. Para los AITP con PMMA y PMMA-co-PHMA se obtuvieron porcentajes de pérdida de peso entre 73 y 62%, menores en comparación con el ATP; este comportamiento se atribuye a que el polímero injertado restringe el acceso del ataque ácido al almidón. Un comportamiento similar ha sido reportado en estudios de biodegradación de AITP³⁸ en los que se indica que el polímero injertado limita el acceso de los microorganismos a las cadenas de almidón e incrementa el tiempo de degradación del mismo.

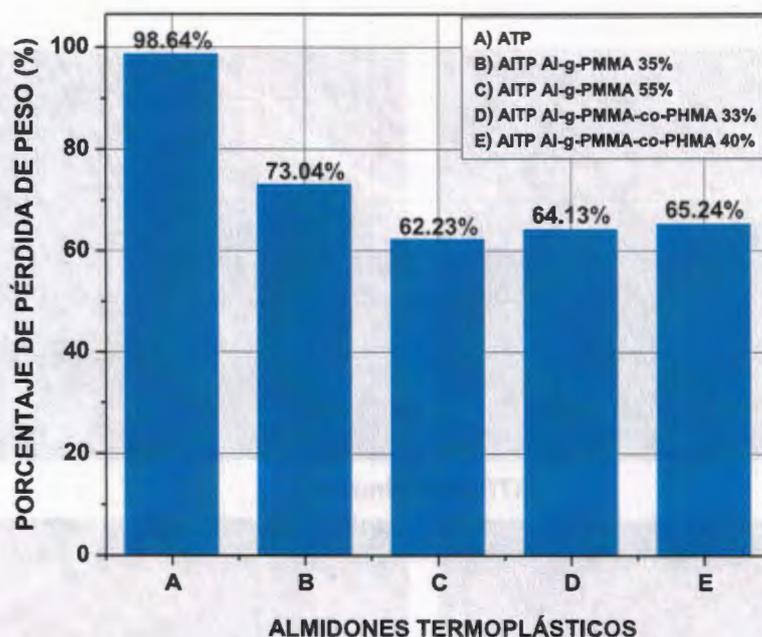
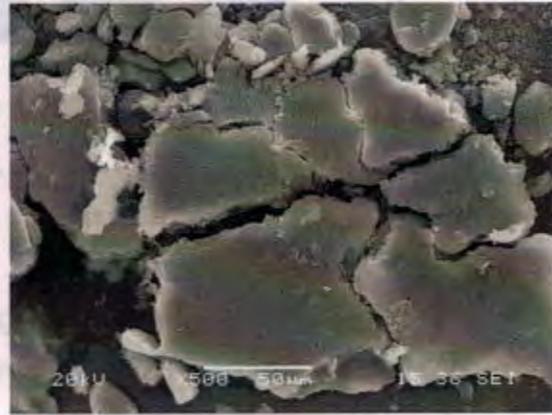
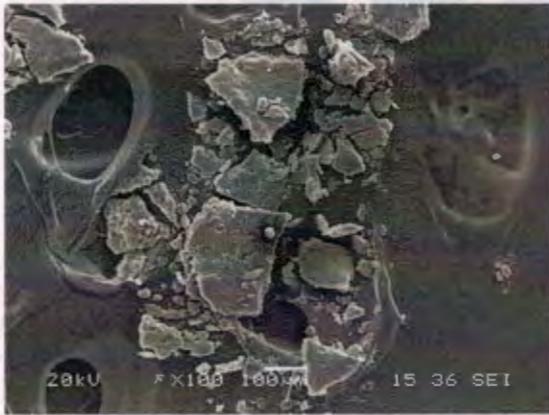


Figura 3.12 Porcentaje de pérdida de peso del ATP y de los AITP degradados con una solución de HCl 3N a 60°C, a un tiempo de 30 min.

En la Figura 3.13 se muestran las micrografías del ATP y de los AITP después de su degradación a diferentes tiempos de hidrólisis ácida. Se puede observar que el ATP se degradó en tiempos muy cortos en comparación con los AITP. La muestra de ATP se degradó completamente a los 30 min, mientras que, los AITP lo hicieron en tiempos mayores de 2 horas. Se ha reportado que el almidón en medios ácidos se hidroliza a glucosa, mientras que los metacrílicos no se ven afectados por el medio ácido^{64,65}. Para los AITP a tiempos largos de hidrólisis se observan fragmentos de materiales indicando la degradación de la fase continua de almidón no injertado. Esto confirma el comportamiento mecánico presentado por el ATP y los AITP, reafirmando el hecho de que el almidón plastificado es el que forma la fase continua y que las cadenas de polímero injertado en las partículas de almidón actúan como puntos de concentración de esfuerzos. La presencia de un polímero con cadena lateral más larga como el PHMA en el copolímero, promueve aún más la degradación de los materiales, como puede observarse en las micrografías del copolímero.



ATP a 15 minutos



AITP Al-g-PMMA a 120 minutos



AITP Al-g-PMMA-co-PHMA a 120 minutos

Figura 3.13 Micrografías de MEB del ATP y los AITP degradados con una solución de HCl 3N a 60°C, a diferentes tiempos.

3.2.5 Absorción de humedad

La Figura 3.14 muestra la absorción de humedad de los materiales obtenidos en función del tiempo. Esta prueba se realizó con la finalidad de determinar el contenido de humedad en equilibrio del ATP y de los AITP. Se puede observar que se obtuvieron valores más altos de absorción de humedad de los AITP en comparación con el ATP. Puede observarse también que la presencia del PHMA en los AITP disminuye ligeramente la absorción de humedad y por lo tanto se observa una disminución en los AITP con el copolímero con absorción de humedad de 8%. Este comportamiento está relacionado con la cantidad de glicerol en los almidones termoplásticos, ya que, está reportado que la cantidad de glicerol en los materiales genera mayor retención de humedad, por ser el glicerol un compuesto higroscópico⁶⁶. La razón por la cual los almidones termoplásticos presentan este comportamiento podría ser debido a que, la cantidad de almidón en la formulación no fue la misma. Así en los AITP se tuvo una fase de almidón plastificado con una mayor cantidad de glicerina, la cual confiere una mayor capacidad de absorción de humedad.

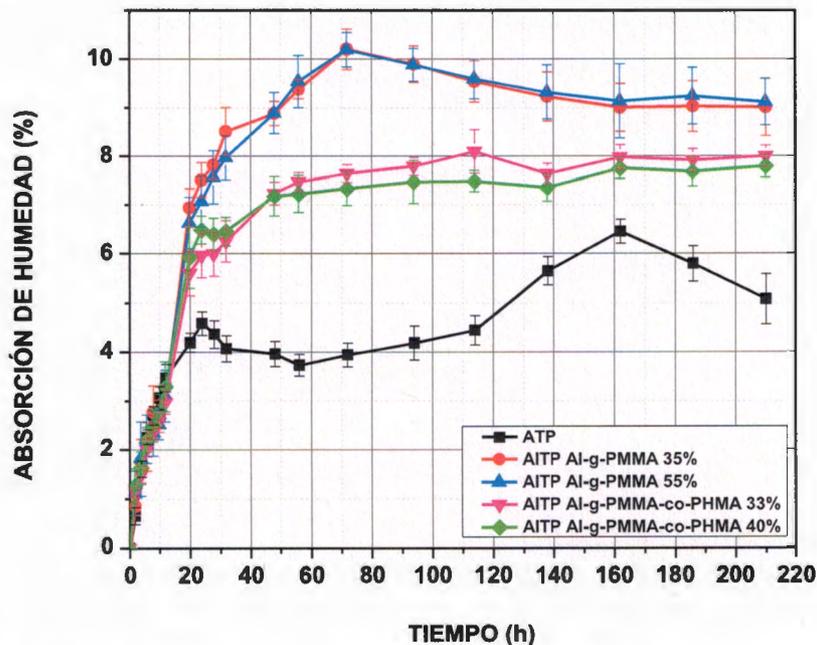


Figura 3.14 Efecto de la composición del polímero injertado (% de adición) sobre el porcentaje de absorción de humedad de los ATP y AITP con 70% de almidón o almidón injertado.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con base a los resultados obtenidos en este trabajo, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Se obtuvieron almidones injertados con PMMA, PHMA y el copolímero PMMA-co-PMMA, con diferentes relaciones Almidón/Polímero mediante copolimerización por injerto, usando ión cerio como iniciador. La menor reactividad y solubilidad en agua del HMA resultó en copolímeros más ricos en PMMA y menores porcentajes de adición en comparación con el injerto de PMMA. No se apreciaron cambios significativos en la morfología de las partículas, excepto para el almidón injertado usando una relación de alimentación 75MMA-25HMA donde se apreció aglomeración de las partículas, debido al injerto del polímero huloso (PHMA).
- La Tg de los copolímeros injertados depende de la cantidad de polímero huloso en el copolímero obteniéndose valores de Tg menores al incrementar el contenido de PHMA en el copolímero.
- Se obtuvieron almidones termoplásticos (ATP) y almidones injertados termoplásticos (AITP) usando agua y glicerol como plastificantes. El plastificante modificó en forma apreciable la temperatura de transición vítrea (Tg) observada del almidón, ya que la partícula del glicerol, la cual es una partícula pequeña, provoca una mayor movilidad de las cadenas de amilosa y amilopectina.
- Mediante observaciones de MEB se verificó que la estructura granular del almidón se desestructuró durante la obtención de los ATP, siendo el almidón no injertado plastificado con glicerol la fase continua de los termoplásticos.
- Los AITP tuvieron módulos a tensión más altos que el ATP indicando una mayor rigidez del material debido a la presencia de cadenas de almidón injertadas. La incorporación de un polímero huloso (PHMA) en las cadenas de polímero injertado incrementa la resistencia y la deformación en comparación de los materiales en los que solamente se injertó PMMA.

- Mediante hidrólisis ácida de las probetas de ATP y AITP, se comprobó que el polímero injertado limita la accesibilidad del ataque en medio ácido y se confirmó una vez más que el almidón no injertado es el que forma la fase continua de los almidones termoplásticos.
- Los almidones injertados termoplásticos (AITP), presentaron valores más altos de absorción de humedad en comparación con el almidón termoplástico (ATP), debido a la mayor cantidad de plastificante (glicerol) en la fase de almidón plastificado por éste en los almidones injertados termoplásticos, ya que se mantuvo un porcentaje de glicerol del 20% en los distintos materiales.

Finalmente, con base a los resultados obtenidos durante el trabajo de investigación, se hacen las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

- Realizar la biodegradación enzimática de los almidones termoplásticos (ATP) y de los almidones injertados termoplásticos (AITP), a fin de corroborar el comportamiento obtenido mediante la hidrólisis ácida y conocer su conducta en presencia de microorganismos.
- Obtener el peso molecular del injerto del polímero o el copolímero sobre el almidón, a fin de tener un mejor control en las diferentes propiedades de los almidones termoplásticos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. K. Khait. Recycling, Plastics. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol. VII. John Wiley & Sons, Inc., 657-678, 2005.
2. D. K. Platt. Biodegradable Polymers. Market Report. Smithers Rapra Limited, United Kingdom, 1-30, 2006.
3. W. Amass; A. Amass; B. Tighe. A Review of Biodegradable Polymers. Uses, Currents Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies. Polym. Int. 47, 89-144, 1998.
4. G. Swift; D. M. Wiles. Biodegradable Polymers and Plastics in Landfill Sites. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol. IX. John Wiley & Sons, Inc., 40-51, 2005.
5. R. Zullo; S. Iannace. The Effects of Different Starch Sources and Plasticizers on Film Blowing of Thermoplastic Starch: Correlation among Process, Elongational Properties and Macromolecular Structure. Carbohydr. Polym. 77, 376-383, 2009.
6. C. Bastioli. Starch. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons, Inc., 1-24, 2005.
7. X. Ma; P. R. Chang; J. Yu; N. Wang. Preparation and Properties of Biodegradable Poly(Propylene Carbonate)/Thermoplastic Dried Starch Composites. Carbohydr. Polym. 71, 229-234, 2008.
8. M. A. L. Russo; C. O'Sullivan; B. Rounsefell; P. J. Halley; R. Truss; W. P. Clarke. The Anaerobic Degradability of Thermoplastic Starch: Polyvinyl Alcohol Blends: Potential Biodegradable Food Packaging Materials. Bio. Tech. 100, 1705-1710, 2009.

9. J. F. Mano; D. Koniarova; L. R. Reis. Thermal Properties of Thermoplastic Starch/Synthetic Polymer Blends with Potential Biomedical Applicability. *J. Mater. Sci. Mater. Medicine*. 14, 127-135, 2003.
10. A. L. Chaudhary; P. J. Torley; P. J. Halley; N. McCaffery; D. S. Chaudhary. Amylose Content and Chemical Modification Effects on Thermoplastic Starch from Maize – Processing and Characterization Using Conventional Polymer Equipment. *Carbohydr. Polym.* 78, 917-925, 2009.
11. E. B. Bagley; G. F. Fanta, R. C. Burr, W. M. Doane; C.R. Russell. Graft Copolymers of Polysaccharides with Thermoplastic Polymers. A New Type of Filled Plastic. *Polym. Eng. Sci.* 17, 311-316, 1977.
12. G. Fanta; R. L. Shogren. Modification of Starch-Poly(Methyl Acrylate) Graft Copolymers by Steam Jet Cooking. *J. Appl. Polym. Sci.* 65, 1021-1029, 1997.
13. L. Rahman; S. Silong; W. M. Zin; M. Z. AB Rahman; M. Ahmad; J. Haron. Graft Copolymerization of Methyl Acrylate onto Sago Starch Using Ceric Ammonium Nitrate as an Initiator. *J. Appl. Polym. Sci.* 76, 516-523, 2000.
14. B. D. Ulery; L. S. Nair; C. T. Laurencin. Biomedical Applications of Biodegradable Polymers. *Polym. Phys.* 49, 832-864, 2011.
15. C. Bastioli. Starch-Based Technology. *Handbook of Biodegradable Polymers*. Rapra Technology Limited, United Kingdom, 257-275, 2005.
16. J. Gallegos. Utilización de α -amilasas en la Formulación de Detergentes Industriales. Tesis de Doctorado. Universidad de Granada, España, 2005.
17. A. Albertsson; S. Huang. *Degradable Polymers, Recycling and Plastics Management*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
18. M. Stevens. *Polymer Chemistry an Introduction*. Oxford, New York, 1999.

19. S. Stevens. *Green Plastics: An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics*. Princeton University Press, Oxford, 2002.
20. O. B. Wurzburg. *Modified Starches: Properties and Uses*. CRC Press, Boca Raton, FL., 17-38, 149-154, 1986.
21. G. F. Fanta; R. C. Burr; W. M. Doane; C. R. Russell. Graft Polymerization of Vinyl Acetate onto Starch. Saponification to Starch-g-Poly(Vinyl Alcohol). *J. Appl. Polym. Sci.* 23, 229-240, 1979.
22. E. U. Ikhuoria; A. S. Folayan; F. E. Okieimen. Studies in the Graft Copolymerization of Acrylonitrile onto Cassava Starch by Ceric Ion Induced Initiation. *Int. J. Biotechnol. Mol. Biol. Res.* 1, 10-14, 2010.
23. G. Moad. Chemical Modification of Starch by Reactive Extrusion. *Prog. Polym. Sci.*, 1-20, 2010.
24. I. Thakore; S. Iyer; A. Desai; A. Lele; S. Devi. Morphology, Thermomechanical Properties, and Biodegradability of Low Density Polyethylene/Starch Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 74, 2791, 1999.
25. Q. Wu; L. Zhang. Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch Mixed with Waterborne Polyurethane. *Ind. Eng. Chem.* 40, 558-564, 2001.
26. G. Ruiz Avilés. Obtención y Caracterización de un Polímero Biodegradable a Partir del Almidón de Yuca. *Ing. y C^a.* 2, 5-28, 2006.
27. F. J. Rodríguez; B. A. Ramsay; B. D. Favis. High Performance LDPE/Thermoplastic Starch Blends a Sustainable Alternative to Pure Polyethylene. *Polym.* 44, 1517-1526, 2003.
28. L. A. Utracki. Role of Polymer Blends Technology in Polymer Recycling. *Polymer Blends Handbook*, Netherlands, 1117-1165, 2003.

29. L. Avérous; L. Moro; P. Dole; C. Fringant. Properties of Thermoplastics Blends: Starch-Polycaprolactone. *Polymer*. 41, 4157-4159, 2000.
30. L. Averous; N. Fauconnier; L. Moro; C. Fringant. Blends of Thermoplastic Starch and Polyesteramide: Processing and Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 76, 1117-1128, 2000.
31. O. Martín; L. Avérous. Poly(Lactic Acid): Plasticization and Properties of Biodegradable Multiphase Systems. *Polymer*. 42, 6237-6247, 2001.
32. P.S. Walia; J.W. Lawton; R.L. Shogren. Mechanical Properties of Thermoplastic Starch/Poly(Hydroxy Ester Ether) Blends: Effect of Moisture During and After Processing. *J. Appl. Polym. Sci.* 84, 121-131, 2002.
33. W. Schnabel. *Polymer Degradation Principles and Practical Applications*. Hanser International, New York, 157, 1981.
34. K. D. Sattler. *Hanbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots*. CRC Press, Boca Raton, FL., 10,4-5, 2011.
35. R. V. Sloan. Methacrylic Ester Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Vol. III. John Wiley & Sons, Inc., 249-277, 2005.
36. G. Swifts. Acrylic (and Methacylic) Acid Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Vol. I. John Wiley & Sons, Inc., 79-96, 2005.
37. G. F. Fanta; R. C. Burr; W. M. Doane. Polymerization of Alkyl Acrylates and Alkyl Methacrylates with Starch. *J. Appl. Polym. Sci.* 25, 2285-2294, 1980.
38. G. Canché-Escamilla; M. Canché-Canché; S. Duarte-Aranda; M. Cáceres-Farfán; R. Borges-Argáez. Mechanical Properties and Biodegradation of Thermoplastic Starches Obtained from Grafted Starches with Acrylics. *Carbohydr. Polym.* 86, 1501-1508, 2011.

39. M. Vera-Pacheco; H. Vázquez Torres; G. Canché Escamilla. Preparation and Characterization of Hidrogels Obtained by Grafting of Acrylonitrile onto Cassava Starch by Ceric Ion Initiation. *J. Appl. Polym. Sci.* 47, 53, 1993.
40. B. Vázquez; I. Goñi; M. Gurruchaga; M. Valero; G. M. Guzmán. Synthesis and Characterization of Graft Copolymers of Methacrylonitrile/Methacrylate Mixtures onto Amylomaize by the Ceric Ion Method. *Polym. Chem.* 30, 1541-1548, 1992.
41. D. R. Izidoro; B. D. Junior; C. W. I. Haminiuk. Granules Morphology and Rheological Behavior of Green Banana (*Musa cavendishii*) and Corn (*Zea mays*) Starch Gels. *Ciênc. Agrotec.*, Lavras 31, 1443-1448, 2007.
42. N. Singh; J. Singh; L. Kaur; N. S. Sodhi. Morphological, Thermal and Rheological Properties of Starches from Different Botanical Sources. *Food Chem.* 81, 219-231, 2002.
43. M. C. Kantún-Uicab. Efecto del Polímero Injertado Sobre las Propiedades Mecánicas y la Susceptibilidad a la Biodegradación de Materiales Compuestos de PMMA y Almidón Injertado. Tesis de Maestría. CICY, México, 2007.
44. M. C. Canché-Canché. Obtención y Caracterización de Almidón Termoplástico Usando Almidón Injertado con Metacrilato de Metilo y Acrilato de Butilo. Tesis de Maestría. CICY, México, 2008.
45. I. Goñi; M. Gurruchaga; M. Valero; G. M. Guzmán. Graft Polymerization of Acrylic Monomers onto Starch Fractions. III. Effect of Carbohydrate Structure. *Polym. Chem.* 22, 1327-1333, 1984.
46. J. Y. Xin; Y. Wang; T. Liu; K. Lin; L. Chang; C. G. Xia. Biosynthesis of Corn Starch Palmitate by Lipase Novozym 435. *Int. J. Mol. Sci.* 13, 7226-7236, 2012.
47. N. B. Colthup; S. E. Wiberley; L. H. Daly. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic Press Inc., New York, 218-219, 300-301, 1990.

48. J. Aburto; I. Alric; S. Thiebaud; E. Borredon; D. Bikiaris; J. Prinos; C. Panayiotou. Synthesis, Characterization, and Biodegradability of Fatty-Acid Esters of Amylose and Starch. *J. Appl. Polym. Sci.* 74, 1440-1451, 1999.
49. K. Pielichowski; J. Njuguna. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. Rapra Technology Limited, United Kingdom, 101-110, 129-130, 2005.
50. A. Marimuthu; G. Madras. Effect of Alkyl-Group Substituents on the Degradation of Poly(Alkyl Methacrylates) in Supercritical Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 15-21, 2007.
51. B. Singh; N. Sharma. Mechanistic Implications of Plastic Degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 93, 561-584, 2008.
52. I. K. Varma; M. V. Nair; V. K. Karan. Thermal Behaviour of Copolymers of Methyl Methacrylate and Iso-Octyl/Iso-Decyl Methacrylate. *J. Therm. Anal.* 35, 989-1007, 1989.
53. M. C. Costache; D. Wang; M. J. Heidecker; E. Manias; C. A. Wilkie. The Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate) Nanocomposites with Montmorillonite, Layered Double Hydroxides and Carbon Nanotubes. *Polym. Adv. Technol.* 17, 272-280, 2006.
54. B. J. Holland; J. N. Hay. The Kinetics and Mechanisms of the Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate) Studied by Thermal Analysis-Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Polymer* 42, 4825-4835, 2001.
55. A.S. Brar; G. Singh; R. Shankar. Structural Investigations of Poly(Methyl Methacrylate) by Two-Dimensional NMR. *J. Mol. Struct.* 703, 69-81, 2004.
56. S. D. Sciucca; G. Spagnoli; M. Penco; S. Battiato. Effect on Structural of the Poly(Methyl-Methacrylate) Copolymers Chain Flexibility. *Polym. Phys.* 47, 596-607, 2009.

57. A. Arbe; A. C. Genix; S. Arrese-Igor; J. Colmenero. Dynamics in Poly(n-Alkyl Methacrylates): A Neutron Scattering, Calorimetric and Dielectric Study. *Macromolecules* 43, 3107-3119, 2010.
58. G. Liu; L. Zhang; Y. Yao; L. Yang. Glass-Transition Temperatures and Rheological Behavior of Methyl Methacrylate-Styrene Random Copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 88, 2891-2896, 2003.
59. E. M. Teixeira; A. L. Da Róz; A. J. F. Carvalho; A. A. S. Curvelo. The Effect of Glycerol/Sugar/Water and Sugar/Water Mixture on the Plasticization of Thermoplastic Cassava Starch. *Carbohydr. Polym.* 69, 619-624, 2007.
60. A. L. Da Róz; A. J. F. Carvalho; A. Gandini; A. A. S. Curvelo. The Effect of Plasticizers on Thermoplastic Starch Compositions Obtained by Melt Processing. *Carbohydr. Polym.* 63, 417-424, 2006.
61. M. Beltrán; A. Marcilla. *Tecnología de Polímeros*. Universidad de Alicante, España, 38-43, 1995.
62. D. Lourdin; H. Bizot; P. Colonna. "Antiplasticization" in Starch-Glycerol Films? *J. Appl. Polym. Sci.* 63, 1047-1053, 1998.
63. J. Peanasky; J. Long; R. Wool. Percolation Effects in Degradable Polyethylene-Starch Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 565, 1991.
64. I. M. Demiate; F. E. Konkel; R. A. Pedroso. Enzymatic Determination of Starch in *Doce de Leite* Using Dialysis. *Ciênc. Tecnol. Aliment. Campinas.* 21, 339-342, 2001.
65. M. Gurruchaga; I. Goñi; M. Valero; G. M. Guzman. Study of the Acid Hydrolysis of the Starch Graft Copolymers with Hydroxylic Methacrylates. *J. Appl. Polym. Sci.* 47, 1003-1011, 1993.

66. C. H. Caicedo; G. Ayala; A. C. Agudelo. Efecto del Glicerol en las Propiedades Eléctricas, Comportamiento de Fase y Permeabilidad al Vapor de Agua en Películas Basadas en Almidón de Papa. Rev. Colom. Fís. 42. 439-448, 2010.