



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

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ALMIDÓN  
TERMOPLASTICO USANDO ALMIDÓN INJERTADO  
CON METACRILATO DE METILO Y ACRILATO DE  
BUTILO.**

Tesis que presenta  
**I.Q. MARTHA CANDELARIA CANCHÉ CANCHÉ**

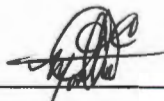
En opción al título de  
**MAESTRO EN MATERIALES POLIMÉRICOS**

Mérida, Yucatán, México,  
Junio de 2008

## 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 dicha información le pertenecen en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.

Mérida, Yucatán, México, Junio de 2008.



---

Q. I. Martha Candelaria Canché Canché

# DEDICATORIA

A Dios:

Gracias, por darme la vida, sabiduría, entendimiento y paciencia.

A mis Padres:

Que me enseñaron a ser responsable y a darle importancia a los estudios.

**A MÍ HIJO:**

Por la confianza y el amor que me da en todo momento.

A mis Hermanos:

Que creyeron y confiaron en mí.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Unidad de Materiales y a la Unidad de Biotecnología del CICY, por las facilidades y apoyo otorgados de sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo.

Al **CONACYT**, por el apoyo económico en la Beca No. 191591 otorgado durante el desarrollo de mis estudio de maestría.

A mis directores de Tesis: **Dr. Gonzalo Canché Escamilla y Dra. Rocío de Lourdes Borges Argáez**, por los apoyos otorgados en la dirección, discusión y conclusión de los resultados obtenidos en este trabajo.

Al H. Sínoo conformado por los doctores: **Juan Valerio Cauich Rodríguez, Benjamín Otto Ortega Morales, Luis Felipe Barahona Pérez y Francisco Javier Moscoso Sánchez** por sus comentarios y observaciones al presente trabajo de tesis.

Al **Q.I. Santiago Duarte Aranda** del CICY por el apoyo técnico en los análisis de Microscopia Electrónica de Barrido de este trabajo de tesis.

Al **Q.B.B. Mirbella del Rosario Caceres Farfan** del CICY por la asesoría en la sección experimental en el área microbiológica.

A **mis amigos** por el apoyo que me brindaron sin ningún compromiso.

# INDICE

INDICE.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE DE TABLAS.....	vi
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	3
INTRODUCCION.....	4
OBJETIVOS.....	7
CAPITULO 1.....	8
ANTECEDENTES.....	8
1.1. Estructura y propiedades del almidón.....	8
1.1.1. Amilosa.....	9
1.1.2. Amilopectina.....	10
1.1.3. Estructura de los gránulos.....	11
1.2. Gelatinización del almidón.....	13
1.3. Modificación del almidón.....	14
1.3.1. Copolimerización por injerto del almidón.....	15
1.4. Almidones termoplásticos.....	17
1.4.1. Efecto del plastificante.....	19
1.4.2. Mezclas de almidón termoplástico y polímeros sintéticos.....	19
1.5. Degradación de almidones y almidones termoplásticos.....	21
1.5.1. Degradación hidrolítica del almidón con ácido.....	21
1.5.2. Susceptibilidad a la biodegradación.....	22
CAPITULO 2.....	25
PARTE EXPERIMENTAL.....	25
2.1 Materiales y reactivos.....	25
2.2 Obtención de almidón injertado.....	25
2.3 Caracterización del almidón y de los almidones injertados.....	26

2.3.1 Determinación de los parámetros de injerto .....	26
2.3.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) .....	27
2.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	28
2.3.4 Análisis mecánico dinámico (DMA).....	28
2.3.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB) de las partículas de almidón y de los almidones injertados.....	28
2.4 Obtención de los almidones termoplásticos (ATP) y almidones injertados termoplásticos (AITP).....	29
2.5 Caracterización de almidones termoplásticos (ATP) y almidones injertados termoplásticos (AITP).....	29
2.5.1 Propiedades mecánicas de tensión .....	29
2.5.2 Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis mecano dinámico (DMA) ..	30
2.6 Degradación de los almidones termoplásticos (ATP) y almidones injertados termoplásticos (AITP).....	30
2.6.1. Biodegradación.....	30
2.6.2 Caracterización de los ATP y AITP después de la degradación.....	32
2.7 Degradación en medio ácido.....	32
CAPITULO 3.....	33
RESULTADOS Y DISCUSION .....	33
3.1. Obtención de partículas de almidón injertado .....	33
3.2 Caracterización de las partículas de almidón injertado .....	34
3.2.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	34
3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	34
3.2.3 Análisis mecánico dinámico (DMA).....	37
3.2.4 Morfología de los gránulos de almidón y almidón injertado .....	39
3.3 Almidones termoplásticos (ATP) y almidones injertados termoplásticos (AITP).....	40
3.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	40
3.3.2 Análisis mecánico dinámico de los ATP y AITP.....	43
3.3.3 Propiedades mecánicas de tensión de los ATP y AITP .....	46

3.3.4 Análisis de la superficie de ruptura de las probetas a tensión de ATP y de AITP .....	48
3.4. Biodegradación de ATP y AITP .....	49
3.4.1 Crecimiento del hongo .....	49
3.4.2 Análisis de las probetas de ATP y de AITP durante la biodegradación.	51
3.4.3 Caracterización de los ATP y de los AITP después de la biodegradación .....	56
Análisis termogravimétrico (TGA) .....	56
3.3.5. Degradación en medio ácido .....	59
CONCLUSIONES .....	61
BIBLIOGRAFÍA .....	63

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Estructura molecular de las cadenas de a) amilosa y b) amilopectina <sup>19</sup> .....	9
<b>Figura 1.2.</b> Enrollamiento helicoidal de la molécula de amilosa mediante uniones por puentes de hidrógeno. ....	10
<b>Figura 1.3.</b> Representación esquemática de la estructura de la amilopectina. a) estructura de la molécula, b) organización de la estructura cristalina, c) capas concéntricas de crecimiento del gránulo y d) estructura de doble hélice. ....	12
<b>Figura 1.4.</b> Proyección (a, b) sobre los planos de los cristales tipo A (izquierda) y del tipo B (derecha) en la estructura del almidón. Los enlaces de hidrógeno se indican como líneas punteadas, (•) indican las moléculas de agua.....	13
<b>Figura 1.5.</b> Estructura del almidón injertado.....	16
<b>Figura 1.6.</b> Reacción de una polimerización por injerto iniciada por Cerio (IV).....	18
<b>Figura 2.1.</b> Ensayo de biodegradación de los ATP. a) Colocación de las probetas en la caja Petri; b) Inoculación del medio con <i>Aspergillus niger</i> sobre las probetas. ....	31
<b>Figura 3.1.</b> Espectro de FTIR de almidón y almidón injertado. ....	35
<b>Figura 3.2.</b> Termogramas de a) TGA y b) DTGA de las partículas de almidón y almidón injertado con acrílicos.....	36
<b>Figura 3.3.</b> Termogramas de DMA de las partículas de almidón y almidón injertado con acrílicos. ....	39
<b>Figura 3.4.</b> Microfotografías por MEB de las partículas de almidón y almidón injertado. Al=almidón. ....	41
<b>Figura 3.5.</b> Termogramas de a) TGA y b) DTGA de los ATP con relación 70:20:10 de almidón (ó almidón injertado):glicerina:agua.....	42
<b>Figura 3.6.</b> Curvas de módulo de almacenamiento (a) y de Tan $\delta$ (b) contra temperatura de los ATP y AITP. Relaciones 70:10:20 y 70:20:10 de (Almidón ó almidón injertado): glicerina: agua. ....	44



<b>Figura 3.7.</b> Efecto de la composición del polímero injertado y de la relación glicerina:agua sobre las propiedades mecánicas a tensión de los ATP y AITP con 70% de almidón o almidón injertado. ....	47
<b>Figura 3.8.</b> Microfotografía de la superficie de ruptura de los ATP (a) y AITP con Al-g-PMMA (b), Al-g-(25PBA:75PMMA) (c) y Al-g-(50PBA:50PMMA) (d). Relación glicerina-agua 20:10.....	50
<b>Figura 3.9.</b> Fotografías de las muestras de ATP y AITP antes (izquierda) y después de 45 días de biodegradación con <i>Aspergillus niger</i> (derecha).....	52
<b>Figura 3.9.</b> Continuación. ....	53
<b>Figura 3.10.</b> Crecimiento del hongo <i>Aspergillus niger</i> sobre los ATP y AITP: a) y b) probetas de ATP; c) y d) probetas de 70A-g-PMMA/10Glicerina/20Agua. ....	53
<b>Figura 3.11.</b> Efecto del tiempo de biodegradación sobre el peso de las probetas de ATP y de AITP con relación 70(A ó Al):20Glicerina:10Agua.....	54
<b>Figura 3.12.</b> Superficie (derecha) y zona de fractura criogénica (izquierda) de las probetas de ATP y AITP después de 45 días de biodegradación con <i>Aspergillus niger</i> . a) ATP; b) A-g-PMMA; c) A-g-(25PBA-co-75PMMA); d) A-g-(50PBA-co-50PMMA). ....	55
<b>Figura 3.12.</b> Continuación. ....	56
<b>Figura 3.13.</b> Termogramas de TGA y de DTGA de los ATP y AITP, con relación de 70(A ó Al):20Glicerina:10Agua, después de 12 días (a) y 45 días (b) de biodegradación con <i>Aspergillus niger</i> . ....	57
<b>Figura 3.14.</b> Superficie de fractura de los ATP y AITP degradados con una solución de HCl 3 N a 60 °C a diferentes tiempos. (a) ATP (1 h de degradación), (b) Al-g-(50PBA-co-50PMMA)TP (0.5 h de degradación), y (c) Al-g-(50PBA-co-50PMMA)TP (1 h de degradación). ....	59

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1.</b> Formulaciones típicas de las reacciones de copolimerización por injerto de acrílicos sobre almidón. Relación almidón/monómero (50:50).....	26
<b>Tabla 2.2.</b> Nutrientes del medio de cultivo para el hongo <i>Aspergillus niger</i> . .....	31
<b>Tabla 3.1.</b> Parámetros de injerto de los almidones (relación de alimentación almidón:monómero(s) 50:50). .....	33
<b>Tabla 3.2.</b> Temperatura de descomposición de las partículas de almidón y de los almidones injertados con acrílico. ....	37
<b>Tabla 3.3.</b> Temperatura de descomposición de los ATP y AITP con relaciones 70:10:20 y 70:20:10 de almidón (ó almidón injertado):glicerina:agua. ....	45
<b>Tabla 3.4.</b> Efecto del contenido de glicerina sobre las propiedades mecánicas de AITP con almidón-g-(PBA-co-PMMA). ....	48
<b>Tabla 3.5.</b> Efecto del tiempo de biodegradación sobre las propiedades térmicas de los ATP y los AITP. ....	58

## RESUMEN

En este trabajo, se obtuvieron partículas de almidón (Al) injertadas con Polimetacrilato de metilo (PMMA) y Poliacrilato de butilo (PBA) mediante copolimerización por injerto, usando nitrato de cerio y amonio como iniciador. Por medio de espectroscopia de infrarrojo, análisis termogravimétrico (TGA) y análisis mecánico dinámico (DMA) se corroboró el injerto de los acrilatos sobre el almidón. Se obtuvieron materiales termoplásticos con almidón (ATP) y almidón injertado (AITP) usando glicerina y agua 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). Los ATP y AITP (Al-g-PMMA) presentaron un comportamiento de material rígido es decir, módulo de Young y esfuerzo a tensión altos, mientras que los AITP con (Al-g-PBA-co-PMMA) presentaron menor rigidez con valores más bajos de módulo de Young y resistencia a tensión. En los resultados de DMA se apreció el incremento de flexibilidad del almidón debido al plastificante, obteniendo una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del ATP de 50 °C. En las muestras de AITP con Al-g-(PBA-co-PMMA), las curvas de  $\text{Tan } \delta$  contra temperatura presentaron tres picos, a 63, 30 y -47 °C atribuidos a las fases de copolímero rico en PMMA, almidón plastificado con glicerina y copolímero rico en PBA, respectivamente.

La susceptibilidad a la biodegradación de las probetas de ATP y AITP se evaluó con el hongo *Aspergillus niger*. En las probetas de ATP se observó un buen crecimiento del hongo mostrando una pérdida de peso de hasta un 70% después de 45 días de exposición, mientras que en las probetas de AITP el crecimiento fue menor. Las microfotografías obtenidas por MEB de las probetas biodegradadas, muestran el crecimiento del hongo sobre las probetas y que la degradación ocurre tanto en la superficie como en la sección transversal de la probeta.

La biodegradación del almidón fue confirmada por la reducción en la temperatura de descomposición obtenida por TGA, indicando una disminución del peso

molecular del almidón ocasionado por el ataque enzimático. La degradación en medio ácido del almidón presente en los AITP se llevó a cabo en tiempos mayores en comparación con las muestras de ATP, indicando que el polímero injertado limita la accesibilidad hacia el almidón durante la degradación ácida.

## ABSTRACT

Polymethyl methacrylate (PMMA) and polybutyl acrylate (PBA) grafted starches were obtained using ceric ammonium nitrate as initiator. The grafting was corroborated by infrared spectroscopy, thermogravimetric (TGA) and dynamic mechanical analysis (DMA).

Thermoplastic Starch (TPS) and thermoplastic grafted starch (TPGS) were obtained using glycerol and water as plasticizers. The destruction of the starch granules was observed on the fracture surface by scanning electron microscopy (SEM) after tensile tests. The TPS and TPGS (starch-g-PMMA) behave as rigid materials with high Young's modulus and tensile strength. On the other hand, the TPGS with Al-g-PBA-co-PMMA showed less rigidity and lower values of Young Modulus and tensile strength. By DMA it was appreciated the increase in flexibility of starch due to plasticizer, with a Tg of the TPS at 50 °C. In Tan  $\delta$  vs. temperature curves of TPGS with starch-g-(PBA-co-PMMA) three peaks were observed at 63, 30 and -47 °C which were attributed to copolymer rich PMMA, plasticized starch and copolymer rich PBA phases, respectively.

The biodegradation susceptibility of the TPS and TPGS was evaluated using *Aspergillus niger* fungus. Good growing of the fungus on the TPS probes was observed after 45 days of incubation on the TPS probes which showed a 70% weight loss. In TPGS, fungus growing was lower than TPS. The microphotographs obtained by SEM showed the fungus development on to the probes and that the degradation of the probes occurred on both surfaces and transversal sections.

Starch biodegradation was confirmed by the reduction of the decomposition temperatures obtained by TGA, indicating a lower molecular weight of the starch due the enzymatic attack. TPGS degradation in acidic media was observed at longer times in comparison with TPS samples. This indicates that the polymer limits the accessibility towards the starch during the acid degradation.

## INTRODUCCION

En la actualidad, los materiales poliméricos proporcionan una mejora en nuestra vida diaria, pero al mismo tiempo contribuyen en forma significativa a la contaminación mundial debido a que han sido diseñados hasta la fecha con poca consideración para su disposición final<sup>1</sup>. Como producto de las actividades humanas se genera una gran cantidad de "basura plástica", la que no es incorporada a la corriente de desechos sólidos municipales y representa una amenaza potencial para muchos ecosistemas (terrestres y acuáticos)<sup>2,3</sup>. Para disminuir el problema de los residuos sólidos plásticos y la basura plástica, la industria y la comunidad científica han planteado la utilización de materiales biodegradables de tal forma que al ser desechados éstos productos no afecten al medio ambiente<sup>4-6</sup>. Los materiales de interés para la generación de éstos materiales biodegradables incluyen a diversos polímeros sintéticos (como los poliésteres, las poliesteramidas y los poliuretanos entre otros)<sup>4,7</sup>, polímeros biosintéticos (acetato de celulosa, poliácido láctico, etc.)<sup>4</sup>, así como a los polímeros naturales obtenidos de las plantas (celulosa, almidón, lignina, pectinas, etc.)<sup>8</sup> y de animales (quitina, proteínas, etc.)<sup>9,10</sup>.

El almidón es uno de los polímeros naturales de mayor uso en la generación de productos biodegradables debido a su bajo costo, abundancia y biodegradabilidad. Los gránulos de almidón tienen diferentes tamaños y formas dependiendo de la fuente biológica de donde provengan. La forma puede ser circular, elíptica, ovalada, lenticular o poligonal<sup>11</sup>. El almidón esta formado por dos tipos de cadenas poliméricas: amilosa y amilopectina, que tienen la misma unidad repetitiva y que difieren en el peso molecular y en que la primera es lineal y la segunda ramificada. El almidón en presencia de un plastificante (agua u otros compuestos hidrofílicos) se puede considerar como un material termoplástico, debido a que se puede procesar bajo la influencia de calor y energía mecánica. Durante el procesamiento, los gránulos de almidón se rompen y forman una masa amorfa. También ocurre

despolimerización (ruptura de las macromoléculas) de las cadenas de los polímeros de amilopectina y amilosa<sup>12</sup>.

Sin embargo, los almidones termoplásticos presentan pobres propiedades mecánicas y una alta sensibilidad a la humedad ambiental. Por lo que es necesario modificarlos químicamente y/o mezclarlo con polímeros sintéticos para mejorar dichas propiedades, de tal forma que puedan competir con los plásticos no biodegradables<sup>13,14</sup>.

Una alternativa para el desarrollo de almidones termoplásticos con mejores propiedades, es el uso de almidones modificados mediante copolimerización por injerto de polímeros sintéticos. 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<sup>15,16</sup>.

En este trabajo se obtuvieron almidones injertados con monómeros acrílicos (metacrilato de metilo y acrilato de butilo) y se estudió el efecto de la composición del copolímero sobre sus propiedades térmicas. Se obtuvieron almidones termoplásticos con los almidones injertados y se compararon sus propiedades mecánicas y térmicas con respecto a los ATP obtenidos 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 una descripción de la estructura y propiedades del almidón, así como los cambios que ocurren en la estructura durante el proceso de gelatinización y en la obtención de los almidones termoplásticos. También se menciona la modificación química de los almidones para mejorar las propiedades de los mismos. Por último, se describe el efecto de la degradación, bajo diferentes condiciones, sobre las propiedades de los ATP y AITP. En el capítulo 2 se indica la metodología de obtención de las partículas injertadas, las técnicas de caracterización fisicoquímicas y de obtención de la morfología de las partículas

inertadas con acrílico. Asimismo, se describe la metodología de obtención y caracterización del almidón termoplástico y almidón injertado termoplástico. En el capítulo 3 se explica y se discuten los resultados de la polimerización por injerto, así como la caracterización fisicoquímica y la morfología de las partículas obtenidas. También, se discuten los resultados de la caracterización, morfología y biodegradación por *Aspergillus niger* del almidón termoplástico (ATP) y los almidones injertados termoplásticos (AITP). Finalmente se presentan las conclusiones del trabajo de investigación.



# OBJETIVOS

## OBJETIVO GENERAL.

Estudiar el efecto de la composición de un copolímero Poliacrilato de butilo (PBA)-co-Polimetacrilato de metilo (PMMA) injertado en almidón sobre las propiedades de almidones termoplásticos.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

1. Obtener y caracterizar el almidón injertado con diferentes composiciones de copolímero de PBA-PMMA.
2. Determinar las condiciones para la obtención de almidones termoplásticos usando los almidones no injertados (ATP) y almidones injertados (AITP).
3. Caracterizar los ATP y los AITP mediante Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Mecánico Dinámico (DMA) y la determinación de sus propiedades mecánicas a tensión.
4. Determinar la biodegradabilidad de los ATP con *Aspergillus niger* y mediante la hidrólisis ácida.

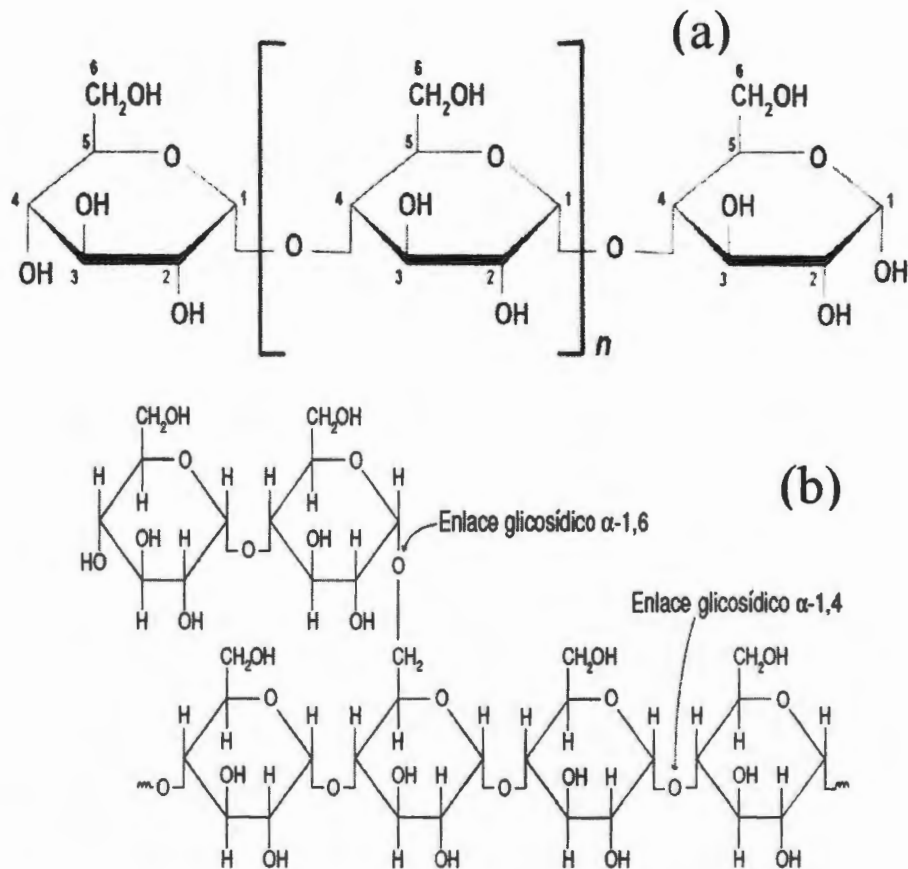
# CAPITULO 1

## ANTECEDENTES

### 1.1. Estructura y propiedades del almidón

El almidón es un polisacárido natural, renovable, biodegradable<sup>17</sup>, y es uno de los productos finales de la fotosíntesis que se lleva a cabo en muchas plantas, para la conversión del CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>O en fuentes de energía. El almidón es una de las principales fuentes de reserva energética en las plantas, se presenta en forma de pequeños gránulos en las raíces, tallos y semillas de una gran variedad de plantas, incluyendo maíz, trigo, arroz, mijo, cebada y papas<sup>14</sup>. Los diámetros de los gránulos varían entre 5 y 50  $\mu\text{m}$ , dependiendo de la planta de donde se obtuvo<sup>18</sup>. Tanto la forma como el tamaño de los gránulos son característicos de la especie vegetal y se pueden utilizar para identificar su origen.

Los gránulos de almidón son materiales heterogéneos, es decir, químicamente están formados por moléculas de amilosa y amilopectina y, físicamente presentan tanto regiones amorfas como regiones cristalinas. La mayoría de los gránulos están formados por una mezcla de una estructura lineal con unidades de glucosa unidas mediante enlaces  $\alpha$ -1,4 glicosídicos (amilosa) y una estructura altamente ramificada de cadenas cortas de unidades de glucosa con enlaces  $\alpha$ -1,4 glicosídicos unidas mediante enlaces  $\alpha$ -1,6 glicosídicos (amilopectina) [Figura 1.1]. La mayoría de los almidones son semicristalinos con una cristalinidad del 20 al 45 %. La amilosa y los puntos de ramificación de la amilopectina forman la región amorfa mientras que las cadenas ramificadas cortas de la amilopectina son el principal componente cristalino en el gránulo de almidón.

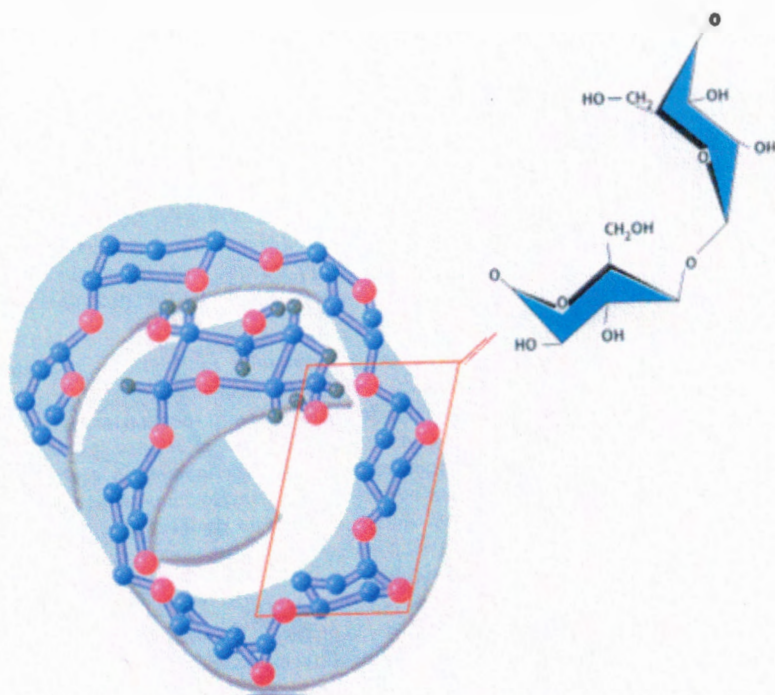


**Figura 1.1.** Estructura molecular de las cadenas de a) amilosa y b) amilopectina<sup>19</sup>.

### 1.1.1. Amilosa

La amilosa se define como una molécula de unidades repetitivas de glucosa, en la cual las unidades  $\alpha$ -D-glucopiranosas (o anhidroglucosa) se unen a través del enlace  $\alpha$ -1,4 glicosídico, obteniéndose cadena lineales largas con 200 a 2000 unidades de anhidroglucosa (Figura 1.1a) y con pesos moleculares de 2 a 6 x 10<sup>5</sup> g/mol. La amilosa presenta una disposición espacial de un enrollamiento helicoidal mediante uniones por puentes de hidrógeno (Figura 1.2), estas uniones pueden debilitarse y romperse fácilmente por acción del pH y la temperatura<sup>20</sup>. La amilosa es soluble en agua y es más fácil de hidrolizar (ruptura de los enlaces glicosídicos de las cadenas para liberar las unidades de glucosa) que la amilopectina. Las

soluciones acuosas de la amilosa son muy inestables debido a la atracción y a las asociaciones intermoleculares de las moléculas de amilosa vecinas. La amilosa en solución sufre un proceso conocido como retrogradación, durante el cual las cadenas del polímero se reorganizan de forma diferente a su estado original en el gránulo de almidón. Es un proceso gradual e irreversible, que se debe a la tendencia de las cadenas de amilosa en dispersiones a alinearse en forma paralela la una a la otra. Los grupos hidroxilos sobre cadenas alineadas forman puentes de hidrogeno entre sí, produciendo un conglomerado que finalmente precipita como partículas insolubles<sup>21</sup>.



**Figura 1.2.** Enrollamiento helicoidal de la molécula de amilosa mediante uniones por puentes de hidrógeno.

### 1.1.2. Amilopectina

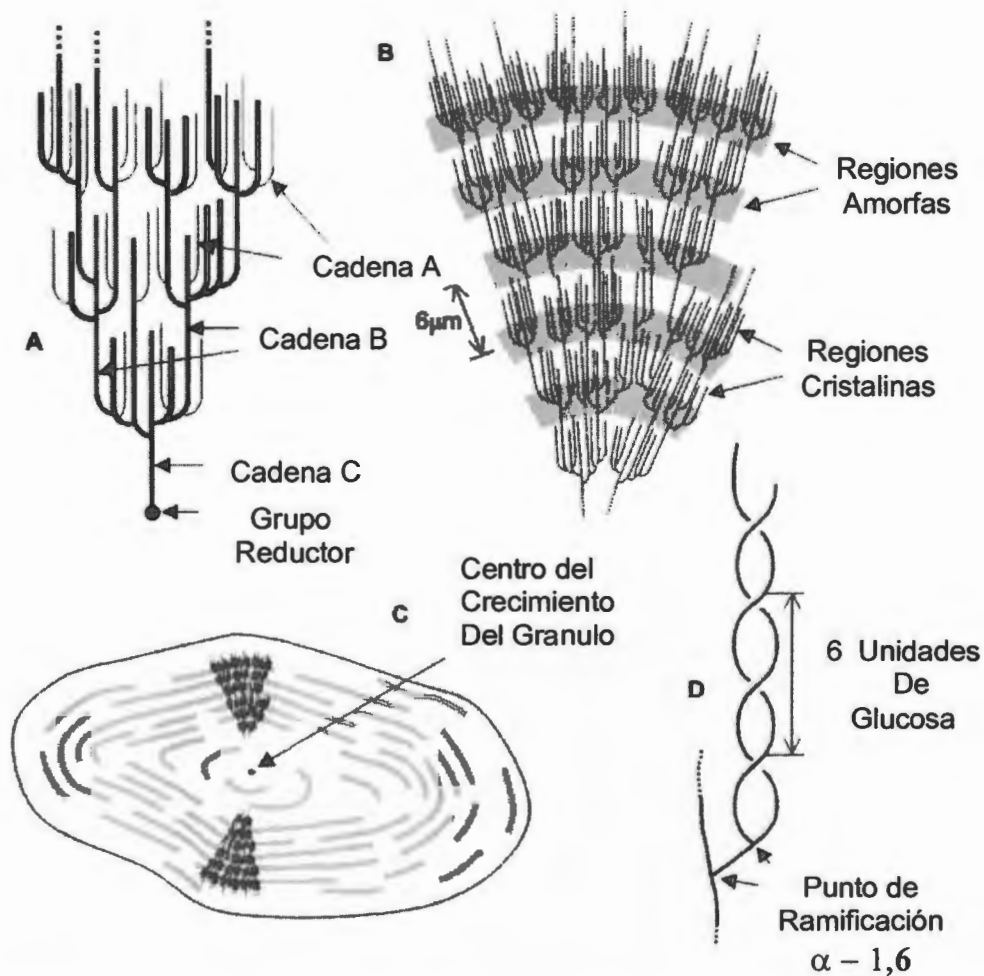
La amilopectina esta formada por segmentos lineales de cadenas cortas de unidades de anhidroglucosa con enlaces  $\alpha$ -1,4 glicosídicos, además, cada 20 a 30 unidades de anhidroglucosa se presenta una ramificación mediante un enlace  $\alpha$ -

1,6 glicosídicos (figura 1.1b). La amilopectina tiene un grado de polimerización mayor que la amilosa (del orden de  $3 \times 10^5$  a  $3 \times 10^6$  unidades de anhidroglucosa) y un peso molecular promedio entre  $10^7$  y  $10^9$  g/mol. El peso molecular de la amilopectina puede variar dependiendo de la fuente de obtención del almidón<sup>14,22</sup>. En la figura 1.3a se muestra la estructura de la molécula de amilopectina, en la que se observan cadenas externas no ramificadas llamadas cadenas A y las cadenas internas ramificadas llamadas cadenas B. La amilopectina es la responsable de la estructura semicristalina del gránulo de almidón. La microestructura de la amilopectina consiste de zonas cristalinas y zonas amorfas, arregladas en capas concéntricas (Figura 1.3b). Las capas cristalinas están conformadas por dobles hélices con una longitud de aproximadamente 5 nm de las ramificaciones de la amilopectina, mientras que los puntos de ramificación están en las zonas amorfas. Los segmentos de amilopectina en las regiones cristalinas son todos paralelos al eje de la hélice mayor.

### **1.1.3. Estructura de los gránulos**

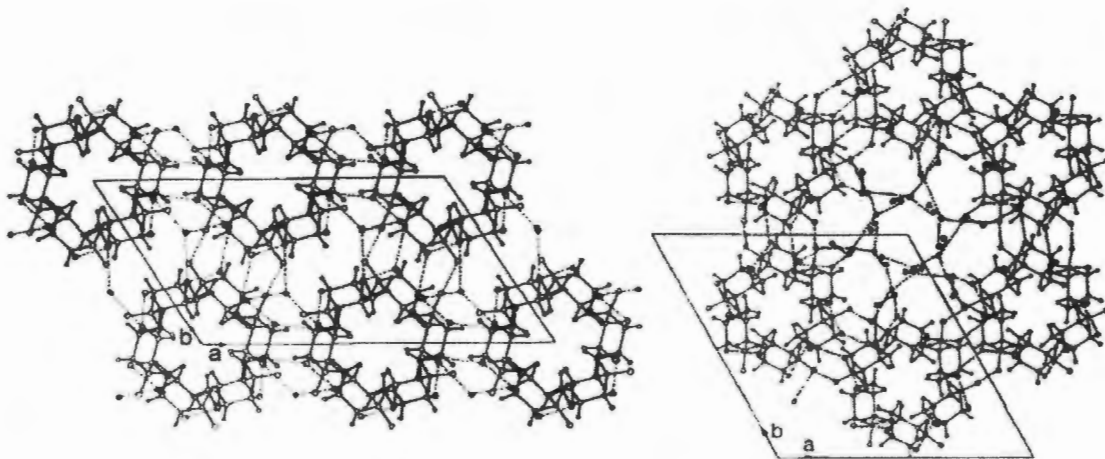
Los gránulos de almidón también contienen cantidades pequeñas de lípidos y proteínas<sup>22</sup>. El gránulo de almidón presenta un grado de cristalinidad entre 20-45%. La difracción de rayos X ha revelado tres tipos de cristalinidad: Tipo A, común en almidones de cereales; Tipo B de tubérculos y Tipo C de ciertas raíces y semillas<sup>23</sup>. La estructura del tipo C es considerada como intermedio entre la estructura A y B. La estructura del tipo A y B entrelazan los cristales, ambos consisten de dobles hélices ligadas paralelamente que se empaquetan en un montaje hexagonal (Figura 1.4). La estructura del tipo B tiene una columna de molécula de agua en el centro del arreglo hexagonal, mientras que la estructura del tipo A, presenta una doble hélice adicional. Ambas celdas cristalinas contienen 12 residuos de unidades de glucosa, pero son más densos los paquetes de la estructura del tipo A, conteniendo 4 moléculas de agua mientras que en el tipo B, hay 36 moléculas de agua en la unidad cristalina de la celda.





**Figura 1.3.** Representación esquemática de la estructura de la amilopectina. a) estructura de la molécula, b) organización de la estructura cristalina, c) capas concéntricas de crecimiento del gránulo y d) estructura de doble hélice.

Una de las propiedades más importantes del almidón natural es su semicristalinidad, donde la amilopectina es el componente dominante para la cristalización en la mayoría de los almidones. La parte amorfa esta formada por regiones ramificadas de amilopectina y lineales de amilosa. Las características significativas del almidón, tales como su resistencia mecánica y flexibilidad, dependen de las propiedades de la región cristalina, la cual a su vez depende de la relación amilosa-amilopectina y por lo tanto del tipo de planta, de la distribución de peso molecular, del grado de ramificación y del proceso de conformación de cada componente del almidón<sup>24</sup>.



**Figura 1.4.** Proyección (a, b) sobre los planos de los cristales tipo A (izquierda) y del tipo B (derecha) en la estructura del almidón. Los enlaces de hidrógeno se indican como líneas punteadas, (•) indican las moléculas de agua.

## 1.2. Gelatinización del almidón

La gelatinización se define como la pérdida de cristalinidad de los gránulos de almidón en presencia de calor y altas cantidades de agua con muy poca o ninguna despolimerización. El proceso de gelatinización involucra el fundido del polímero en el medio acuoso. Aunque los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, cuando se calienta una suspensión de almidón-agua el gránulo sufre una transición de fase entre 60 °C y 70 °C. El hinchamiento del gránulo se incrementa con la temperatura y llega a ser irreversible cuando ocurre la gelatinización. El hinchamiento corresponde a la transferencia de masa de agua en la suspensión hacia agua asociada con los componentes de almidón (amilosa y amilopectina). Por lo general, la estructura del gránulo se rompe cuando el tratamiento térmico alcanza un cierto nivel, y la solubilización de las cadenas de amilosa conduce a un aumento de viscosidad <sup>25</sup>. Estos cambios en la viscosidad se manifiestan por los cambios irreversibles en propiedades, tales como la ruptura de la estructura semicristalina, provocando la pérdida de birrefringencia y solubilización del almidón. Al producto que se obtiene después de la gelatinización se le conoce como engrudos o pasta. Durante el enfriamiento de las pastas de almidón, ocurre

el proceso de retrogradación en la cual las cadenas del almidón comienzan a asociarse en una estructura ordenada (debido al ordenamiento de las cadenas de amilosa) y esto es acompañado por otro incremento de la viscosidad<sup>26</sup>.

La principal diferencia entre la preparación de geles, comidas, películas o materiales procesados de almidón termoplástico (TPS) es la cantidad de agua o plastificante durante la gelatinización o fusión del gránulo de almidón.

### **1.3. Modificación del almidón**

El almidón ha ocupado lugares cada vez más importantes en la industria química y farmacéutica, por su disponibilidad a bajo costo y porque puede ser convertido en una variedad de productos y aplicaciones<sup>27-29</sup>. Para estos fines, en muchos casos ha sido necesario modificar algunas de sus propiedades por métodos químicos, físicos, microbiológicos o por una combinación de ellos, con el objetivo de superar algunas de las limitaciones que posee. De esta forma, se obtienen compuestos de mayor utilidad en diferentes campos de la industria química, la industria de papel y cartón, textil, farmacéutica, alimentaría, entre otras<sup>30</sup>.

La modificación química del almidón es directa e implica sobre todo, reacciones asociadas con los grupos hidroxilo de las unidades de anhidroglucosa del almidón. La derivatización a través de la formación de grupos ésteres o éteres, la oxidación de los grupos hidroxilo a grupos carboxílicos o carbonílicos, y la hidrólisis de enlaces glicosídicos, son algunos de los mecanismos de modificación química mayormente utilizadas<sup>31</sup>.

El almidón es insoluble en agua, pero se puede solubilizar en disolventes orgánicos después de la esterificación o eterificación de una parte de los grupos hidroxilo presentes<sup>32</sup>. Bajo altos grado de sustitución de los grupos OH de las unidades de anhidroglucosa por grupos esterés ó éteres, los almidones se comportan como materiales termoplásticos a pesar de que el almidón no fluye, ya que se descompone antes de alcanzar su temperatura de transición vítrea (Tg).



Durante la oxidación del almidón en medio ácido, se produce también una hidrólisis parcial del almidón, resultando en una disminución del peso molecular, la disminución de la viscosidad, un aumento de la transparencia de los geles, aumento del poder hidrofílico y disminución de la retrogradación. Este cambio en propiedades debido a la oxidación, permite utilizar el almidón modificado como agente aglutinante en tabletas<sup>30</sup>.

El almidón se puede modificar enzimáticamente<sup>33</sup> para producir maltodextrinas, ciclodextrinas y oligosacáridos. Las maltodextrinas obtenidas mediante este proceso presentan una distribución amplia de peso molecular y han sido utilizados como plastificantes de materiales.

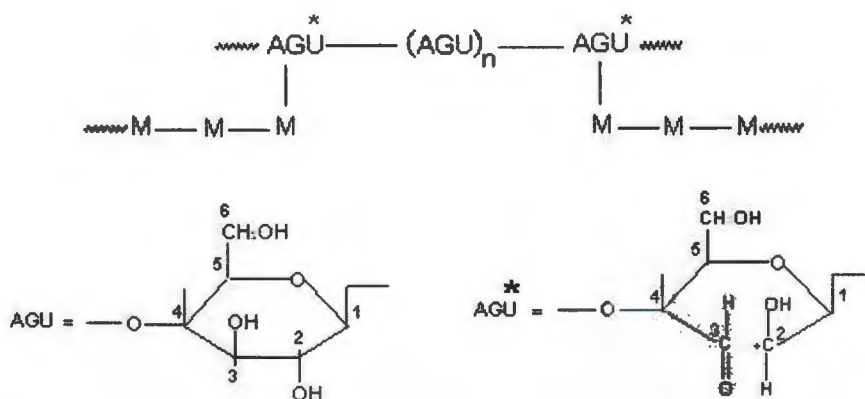
El almidón se puede modificar mediante el entrecruzamiento con epícloridrina u otros reactivos para hacerlos insolubles en agua. La modificación química de los almidones entrecruzados con diferentes reactivos (grupos xantatos, aminas terciarias, etc.) produce ionómeros que pueden ser utilizados en la remoción de metales pesados de aguas residuales<sup>34-36</sup>.

### **1.3.1. Copolimerización por injerto del almidón**

La modificación química del almidón se ha utilizado principalmente para el uso de almidones en alimentos, pero en los últimos años se ha incrementado el uso del almidón en aplicaciones estructurales ya sea en mezclas con polímeros sintéticos o en la generación de almidones termoplásticos. En estas aplicaciones se requiere incrementar la compatibilidad entre el almidón y el polímero sintético para obtener materiales con buenas propiedades. El almidón injertado con polímeros (estireno, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, etc.) puede actuar como agente compatibilizante cuando se mezcla almidón con un polímero compatible con el polímero injertado<sup>37-39</sup>.

La estructura del almidón injertado con un polímero se muestra en la figura 1.5. La abreviatura AGU representa la unidad glucopiranososa (o también conocida como anhidroglucosa) y M es la unidad repetitiva del monómero usado en la reacción de

copolimerización. Un iniciador es agregado a la reacción, para generar radicales libres en donde se realizará la copolimerización de los monómeros vinílicos. Por lo general, los polímeros injertados de almidón tienen ramificaciones de alto peso molecular, los cuales se encuentran separados por cientos o miles de unidades de anhidroglucosa.



**Figura 1.5.** Estructura del almidón injertado.

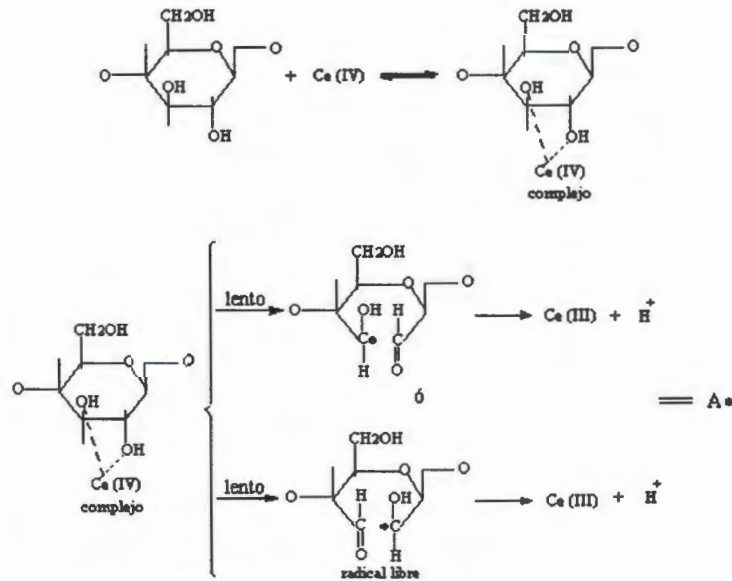
El proceso de copolimerización usando el Cerio (Ce) como iniciador se puede observar en la figura 1.6. El primer paso ocurre cuando el ion  $Ce^{+4}$  (IV) ataca las moléculas del almidón y forma un complejo  $Ce^{+4}$  (IV)-almidón. El ion  $Ce^{+4}$  (IV) en el complejo se reduce a  $Ce^{+3}$  (III) y un átomo de hidrógeno es oxidado. Por lo tanto, se forma un radical libre en el almidón debido a la ruptura del enlace entre los átomos de carbono 2 y 3 de la unidad anhidroglucosa. Los radicales libres así formados pueden reaccionar con el monómero para iniciar la copolimerización por injerto. En presencia de monómeros vinílicos, los macrorradicales libres del almidón se adicionan al doble enlace del monómero vinílico, resultando en un enlace covalente entre el monómero y el almidón y un radical en el extremo del monómero. Este radical puede continuar reaccionando con los monómeros vinílicos en la etapa de propagación. La terminación de la copolimerización por

injerto es a través de la combinación de dos radicales<sup>40</sup> presentes en el medio de reacción, para una terminación ya sea por acoplamiento o por desproporción, tal como se muestra en la figura 1.6.

#### **1.4. Almidones termoplásticos**

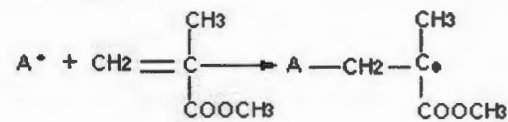
El almidón en su estado natural (granular) no se puede procesar con temperatura y esfuerzos cortantes, debido a que la estructura semicristalina del gránulo no se puede fundir, ya que al almidón se descompone térmicamente antes de alcanzar la temperatura de transición vítrea del almidón. Sin embargo, en presencia de un plastificante (agua, glicerol, sorbitol, xilitol, etc.), la estructura granular se rompe totalmente bajo la acción de un esfuerzo cortante y a temperaturas mayores que la de gelatinización del almidón. Las técnicas de procesamiento tales como extrusión, moldeo por compresión, o por inyección, se han empleado para obtener almidones termoplásticos (ATP)<sup>41-43</sup>. Se ha reportado que la humedad y concentración de plastificante, influyen en la cristalinidad y en las propiedades térmicas y mecánicas de los ATP<sup>44-46</sup>.

El proceso de desestructuración del almidón natural es la transformación de los gránulos de 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, esfuerzo cortante, velocidad de corte, tiempo de residencia en el equipo, contenido de plastificante y la cantidad total de energía aplicada<sup>47</sup>.

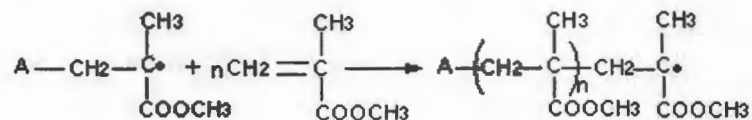


Donde A• es el radical libre de la molécula del almidón.

#### Iniciación

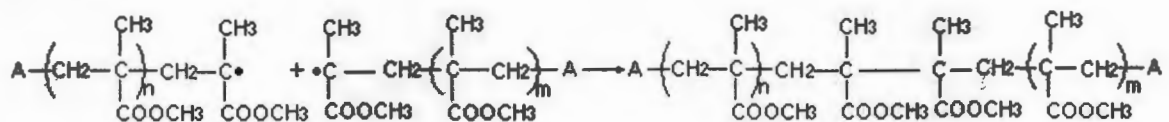


#### Propagación



#### Terminación

##### Acoplamiento



##### Desproporción

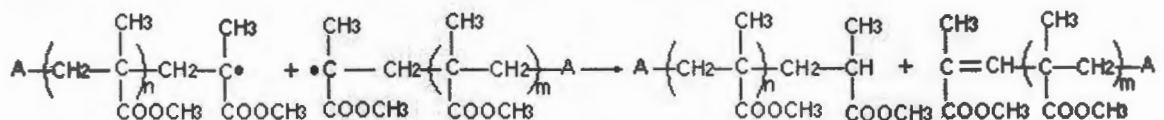


Figura 1.6. Reacción de una polimerización por injerto iniciada por Cerio (IV).



### **1.4.1. Efecto del plastificante**

La adición de plastificantes tales como agua, glicoles, azúcares y amidas disminuyen la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del almidón y hacen que el almidón presente un comportamiento más flexible. Los plastificantes actúan separando las moléculas y reduciendo las interacciones. Por lo general, un plastificante eficiente tiene baja viscosidad, es frecuentemente una molécula de bajo peso molecular y en consecuencia con mayor volumen libre. Debido a lo anterior, las cadenas del polímero tendrán un aumento de su movilidad y la  $T_g$  se mueve hacia temperaturas más bajas, resultando en un material menos rígido. Un requisito importante es que el plastificante se mezcle perfectamente a una escala molecular, de tal forma que el plastificante esté mezclado homogéneamente en el polímero ó el polímero en el plastificante<sup>48</sup>, de lo contrario se puede presentar separación de fases.

### **1.4.2. Mezclas de almidón termoplástico y polímeros sintéticos**

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 y/o 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 hidroflicidad del almidón<sup>31</sup>.

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, por sus siglas en inglés) y baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés)<sup>49</sup>, Polietilenvinilacetato (EVAC, por sus siglas en inglés)<sup>50</sup>, etc. St-Pierre et al<sup>51</sup> realizaron mezclas de almidón de trigo con LDPE, obteniendo valores altos de elongación (del orden del 240 al 540 %) y de módulos de Young (del orden de 109 a 136 MPa), dependiendo de la cantidad de ATP en la mezcla. La mezcla ATP/LDPE presentó el comportamiento

típico de una mezcla de polímeros inmiscibles, en la que el ATP forma la fase dispersa y el LDPE la matriz.

Con el fin de desarrollar materiales completamente biodegradables, se ha mezclado el almidón termoplástico con poliésteres biodegradables tales como policaprolactona<sup>52-54</sup>, poliésteramida<sup>53-56</sup>, poli(ácido láctico)<sup>54,56</sup>, poli(butileno adipato-co-tereftalato)<sup>54,55</sup>, poli(butileno succinato adipato)<sup>54,55</sup> y poli(hidroxil éster)<sup>57,58</sup>. Las propiedades mecánicas de tensión de estas mezclas disminuyen significativamente cuando el contenido de ATP incrementa. La deformación a la ruptura es la propiedad más afectada por la presencia de las partículas del ATP y polímeros típicamente dúctiles como la policaprolactona, se volvieron frágiles con la adición de 20-30% de ATP.

De Graff et al<sup>59</sup> realizaron mezclas de almidón con poliestireno (PS, por sus siglas en inglés) a partir de dos rutas: la primera consistió en la modificación del almidón mediante el injerto de poliestireno en un extrusor doble husillo con y sin la incorporación de anhídrido maleico, y la segunda consistió en la utilización del copolímero almidón-PS, como agente compatibilizante en mezclas de poliestireno y almidón. Las mezclas de almidón-PS presentaron resistencia a tensión y resistencia al impacto del mismo orden que el poliestireno puro. Además se observó que el proceso de mezclado dependió del peso molecular, de las condiciones de procesamiento y de la relación almidón/PS.

Por otra parte, Carvalho et al<sup>60</sup> obtuvieron mezclas de ATP con hule natural. Ellos prepararon mezclas de látex del *Hevea brasiliensis*, con porcentajes entre el 2.5 y 20% de hule en base seca, y almidón-glicerina en una relación del 20 al 50% en peso. La mezcla fue procesada en una cámara de mezclado equipado con rodillos rotacionales. Se obtuvo una fase dispersa de hule con tamaños de partícula del orden de 2 a 8  $\mu\text{m}$  en una matriz de ATP. Las propiedades mecánicas a tensión disminuyeron, con respecto a las propiedades del ATP sin hule, conforme se incrementó el contenido de hule en la mezcla.

## **1.5. Degradación de almidones y almidones termoplásticos**

En los últimos años los materiales a base de poliméricos sintéticos han aumentado su porcentaje dentro de los residuos sólidos totales. Como resultado, los científicos han cambiado de dirección, orientándose 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 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 y 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, son degradados a compuestos de bajo peso molecular en presencia de medios ácidos, oxidativos o mediante enzimas producidos 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.

### **1.5.1. Degradación hidrolítica del almidón con ácido**

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 en los 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  $\alpha$ -1,4 y  $\alpha$ -1,6 glicosídicos en la región amorfa del granulo 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 es la ruptura de ambos enlaces glicosídicos, es una de las más importantes en las reacciones prácticas del almidón para obtener maltosa<sup>61</sup>.

### **1.5.2. Susceptibilidad a la biodegradación**

El término biodegradación hace referencia a la transformación y deterioro que se produce en el polímero debido a la acción de enzimas y/o microorganismos como bacterias, hongos y algas ó en medio biológico<sup>62</sup>. La biodegradación puede ser parcial o total. La biodegradación parcial consiste en la alteración en la estructura química del material y la pérdida de propiedades específicas. En la biodegradación total, el material es degradado (mineralizado) totalmente por la acción de microorganismos con la producción de CO<sub>2</sub> (bajo condiciones aeróbicas) y metano (bajo condiciones anaeróbicas), agua, sales minerales y biomasa.

Los polímeros naturales, tales como el almidón y la celulosa, son buenos materiales para producir plásticos que rápidamente se degraden, con la ventaja de que son baratos y son fácilmente digeridos por los microorganismos<sup>62</sup>. La degradación del almidón involucra la asociación temporal de los gránulos con muchas enzimas. El primer paso en este proceso debe ser catalizado por una enzima capaz de actuar en la superficie semicristalina del gránulo. Durante la hidrólisis enzimática se rompen los enlaces  $\alpha$ -1,4 y  $\alpha$ -1,6 glicosídicos presentes en la amilosa y amilopectina, para liberar cadenas más cortas: dextrinas, maltosas y glucosas. Las enzimas actúan específicamente sobre un tipo de enlaces o en algunos casos sobre los dos. Las enzimas que degradan a la amilosa se llaman genéricamente amilasas y son clasificadas en  $\alpha$  y  $\beta$ . Las  $\alpha$ -amilasas son las más utilizadas a escala industrial y su origen puede ser vegetal, animal o microbiano (bacterias, hongos filamentosos y levaduras). Se caracterizan por hidrolizar al azar



los enlaces  $\alpha(1,4)$  presentes en las cadenas de amilosa y amilopectina produciendo como sustancias terminales, en el primer caso, glucosa y maltosa, y en el segundo caso, además de los sacáridos anteriores, cadenas más o menos ramificadas llamadas  $\alpha$ -dextrinas. Las  $\alpha$ -amilasas atacan al almidón al azar y nunca por los extremos, mientras que las  $\beta$ -amilasas lo hacen por los extremos de la cadena<sup>63</sup>.

Uno de los hongos más estudiados con respecto a su capacidad de degradar el almidón y los almidones modificados es el *Aspergillus niger*<sup>64,65</sup>. Este hongo filamentoso secreta enzimas  $\alpha$ -amilasa y glucoamilasa, ésta última es capaz de hidrolizar los enlaces  $\alpha$ -1,6,  $\alpha$ -1,4 y  $\alpha$ -1,3 glicosídicos a glucosa.

La biodegradación de los materiales constituidos de almidón (materiales compuestos, mezclas de almidón, almidones termoplásticos) es resultado del ataque enzimático sobre los enlaces glicosídicos del almidón, que conducen a una reducción en la longitud de cadena y la obtención de monosacáridos, disacáridos u oligosacáridos. En estos casos, los materiales sintéticos no biodegradables permanecen intactos, pero se incrementa su exposición al medio ambiente (al incrementarse el área superficial por los espacios dejados por el almidón si el almidón es la fase dispersa) o la pérdida de integridad del material si el almidón es la fase continua<sup>66</sup>.

Park et al <sup>67</sup> efectuaron mezclas, por separado, de almidón de papa (con un contenido de humedad <1%) sin modificar con polietileno de baja densidad, un ionómero y un poliéster alifático y los sometieron a biodegradación enterrando las muestras en tierra. Observaron que las matrices de PE y del ionómero no son biodegradados y que solamente se degradaba el almidón. La mezcla almidón-poliéster alifático fue completamente biodegradable ya que al igual que el almidón el poliéster es susceptible a la biodegradación.

Gattin et al <sup>68</sup> obtuvieron almidones termoplásticos usando un extrusor, con una composición almidón:glicerol:agua (74/10/16) y midieron la biodegradación de este material y del poli (ácido láctico) con base al grado de mineralización del sustrato. Observaron que el ATP es fácilmente biodegrado mientras que el material basado

en poli (ácido láctico) presentó diferentes porcentajes de mineralización según el método estándar usado (ASTM D5209-92 o ISO/CEN 14852 (1998)).

## **CAPITULO 2**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

#### **2.1 Materiales y reactivos**

Se utilizó almidón de maíz de la marca Unilever. En las reacciones de polimerización por injerto se utilizó nitrato de cerio y amonio (CAN, por sus siglas en inglés) grado reactivo como iniciador (Sigma). Los monómeros fueron metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de butilo (BA) de la marca Aldrich, los que se pasaron a través de una columna empacada de Aldrich para remover el inhibidor. Como plastificante para la preparación de los almidones termoplásticos se utilizó glicerina comercial.

#### **2.2 Obtención de almidón injertado**

El almidón injertado (Al-g-) se obtuvo de acuerdo a un método reportado en la literatura<sup>69</sup>, el cual fue modificado con el fin de obtener material en cantidad suficiente para la obtención del almidón termoplástico. El procedimiento usado fue el siguiente: se colocaron el almidón (base seca) y el agua destilada en un reactor de acero inoxidable de 20 litros de capacidad, provisto con un agitador, burbujeador de nitrógeno y refrigerante. La suspensión se agitó durante 1.5 h a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno, luego se agregó el monómero (MMA ó BA) ó la mezcla de monómeros (BA y MMA con la relación deseada) libre de inhibidor y después de 5 minutos, se adicionó una solución de nitrato de cerio y amonio (CAN) disuelto en una solución de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 0.1 N. La reacción se llevó a cabo durante 7.5 h manteniéndose la agitación y el burbujeo de nitrógeno. El producto de reacción se filtró y los sólidos se lavaron con etanol al 95% y posteriormente fueron secados durante 24 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo se terminó de secar en una estufa de convección a 60 °C.

En la Tabla 2.1 se muestran las formulaciones usadas. La composición del copolímero PBA-co-PMMA se escogió de tal forma que se tuvieran copolímeros con diferente rigidez.

**Tabla 2.1.** Formulaciones típicas de las reacciones de copolimerización por injerto de acrílicos sobre almidón. Relación almidón/monómero (50:50)

Material	Al-g-PBA	Al-g-PMMA	Al-g-(25PBA-co-75PMMA)	Al-g-(50PBA-co-50PMMA)
Almidón (g)	750.5	750.5	750.5	750.5
Agua (g)	5372.5	5372.5	5372.5	5372.5
BA (g)	750.5	---	187.63	375.25
MMA	---	750.5	562.87	375.25
HNO <sub>3</sub> 0.1 N (ml)	471.63	471.63	471.63	471.63
Iniciador (g)	23.94	23.94	23.94	23.94
Tiempo de reacción (h)	7.5	7.5	7.5	7.5
Temperatura de reacción (°C)	30	30	30	30

## 2.3 Caracterización del almidón y de los almidones injertados

### 2.3.1 Determinación de los parámetros de injerto

Los parámetros de injerto se determinaron mediante el siguiente procedimiento: 2 g de almidón injertado (base seca) se suspendieron en 100 ml de cloroformo durante 24 horas para eliminar el homopolímero formado (no injertado). La solución se filtró con un filtro de vidrio poroso, previamente puesto a peso constante. El material retenido (almidón injertado) se secó en una estufa de convección a 60 °C hasta peso constante.

Los parámetros de injerto se calcularon con las diferencias de peso antes y después de la extracción, mediante las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{\text{Polímero formado}}{\text{Peso monómero}} \times 100 = \frac{(P \text{ antext} - P \text{ dext}) + (P \text{ dext} - P \text{ alm})}{\text{Peso monómero}} \times 100$$

$$\% \text{ Injerto} = \frac{\text{Polímero injertado}}{\text{Peso almidón}} \times 100 = \frac{P \text{ dext} - P \text{ alm}}{\text{Peso almidón}} \times 100$$

$$\% \text{ de eficiencia de injerto} = \frac{\text{Polímero injertado}}{\text{Polímero formado}} \times 100 = \frac{P \text{ dext} - P \text{ alm}}{(P \text{ antext} - P \text{ dext}) + (P \text{ dext} - P \text{ alm})} \times 100$$

$$\% \text{ adición} = \frac{\text{Polímero injertado}}{\text{Copolímero Al-g-polímero}} \times 100 = \frac{P \text{ dext} - P \text{ alm}}{P \text{ dext}} \times 100$$

$$\% \text{ Homopolímero} = 1 - \text{Eficiencia de injerto}$$

Donde:

P antext. = Peso del producto antes de la extracción con cloroformo (g).

P dext. = Peso después de la extracción (g).

P alm. = Peso del almidón (g).

P mon. = Peso del monómero (g).

### 2.3.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La obtención de los espectros por FTIR de las muestras del almidón y del almidón injertado se realizó en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) modelo Protegé 460 Magna de NICOLET, en un intervalo de número de onda de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , 50 barridos y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Se mezclaron 3 mg de la muestra con 130 mg de Bromuro de Potasio (KBr) seco y se comprimieron en una prensa hidráulica con una presión de 700  $\text{Kg/cm}^2$  durante 15 minutos, con el fin de obtener pastillas transparentes y éstas se usaron en la obtención de los espectros de FTIR.

### **2.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)**

Los termogramas de descomposición del almidón y de las partículas, se obtuvieron en una balanza termogravimétrica marca Perkin Elmer modelo TGS-7, en un intervalo de temperatura de 50 a 600 °C, bajo una atmósfera de nitrógeno, una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y con una cantidad de muestra de aproximadamente 6 mg.

### **2.3.4 Análisis mecánico dinámico (DMA)**

Se utilizó un analizador mecánico dinámico DMA-7 de Perkin Elmer para obtener las curvas del módulo de almacenamiento y de  $\tan \delta$  contra temperatura de los almidones injertados. Las probetas fueron elaboradas mediante moldeo por compresión de las partículas injertadas, usando una prensa CARVER, con una presión de 700 Kg/cm<sup>2</sup> y una temperatura 140 °C durante 10 minutos. Las dimensiones de las muestras fueron: 15 mm de largo, 2 mm de ancho y 0.5 mm de espesor. Las pruebas se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura de -100 a 170 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, fuerza estática de 100 mN, fuerza dinámica de 83 mN y una frecuencia de 1 Hz.

### **2.3.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB) de las partículas de almidón y de los almidones injertados**

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



## **2.4 Obtención de los almidones termoplásticos (ATP) y almidones injertados termoplásticos (AITP)**

Los ATP y AITP se obtuvieron usando las relaciones de almidón (ó almidón injertado)/glicerina/agua con una razón en peso de 70:10:20 y 70:20:10. El procedimiento para la obtención fue el siguiente: Se mezclaron el almidón (ó almidón injertado) y la glicerina usando un agitador mecánico, después, se añadió el agua y se agitó nuevamente hasta obtener una dispersión homogénea. Se pesaron 60 g del producto (acondicionado durante 24 h a temperatura ambiente) y se introdujo en una cámara de mezclado Brabender, a una temperatura de 170 °C para el almidón y de 130 °C para los almidones injertados, a una velocidad de 40 rpm y se mezclaron durante 10 min. El material se retiró del mezclador y se molió en un molino de cuchilla tipo Wiley de Brabender para obtener partículas de aproximadamente 1 mm.

## **2.5 Caracterización de almidones termoplásticos (ATP) y almidones injertados termoplásticos (AITP)**

### **2.5.1 Propiedades mecánicas de tensión**

Las propiedades mecánicas de tensión de los ATP y AITP, se realizaron de acuerdo a la norma D-638 de la ASTM. Las placas se obtuvieron por moldeo a compresión en una prensa hidráulica marca CARVER con una presión de 700kg/cm<sup>2</sup>, a una temperatura de 170 °C durante 20 minutos. Las dimensiones de las probetas fueron de 1 cm de ancho x 5 cm de largo y 1 mm de espesor. Las pruebas se realizaron en la máquina de pruebas universales Shimadzu AG-I con una celda de carga de 500 N y una velocidad de cabezal de 0.5 mm/min.

## **2.5.2 Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis mecano dinámico (DMA)**

Los termogramas de descomposición de los ATP y AITP, se obtuvieron en una balanza termogravimétrica marca Perkin Elmer modelo TGS-7 usando el mismo procedimiento mencionado en la sección 2.3.3.

Las curvas del módulo de almacenamiento y de  $\text{Tan } \delta$  contra temperatura de los ATP y AITP se obtuvieron en un analizador mecánico dinámico DMA-7 de Perkin Elmer usando las condiciones descritas en la sección 2.3.4.

## **2.6 Degradación de los almidones termoplásticos (ATP) y almidones injertados termoplásticos (AITP)**

### **2.6.1. Biodegradación**

Los ATP y AITP se sometieron a biodegradación con el hongo *Aspergillus niger* de acuerdo a la norma ASTM G21-96 (2002), que es un método para determinar la resistencia de los plásticos al ataque fúngico. La activación del hongo, se llevó a cabo sembrando el hongo en una caja Petri con medio de papa-dextrosa-agar (PDA) de Bioxon y se incubaron a una temperatura de  $24 \pm 2$  °C hasta alcanzar la esporulación. La multiplicación se realizó bajo las mismas condiciones que la activación, y a partir de éstas se preparó una suspensión de esporas en agua estéril. El conteo de las esporas, para obtener la concentración de éstas en la suspensión, se hizo utilizando una cámara de Newbawer con ayuda de un microscopio óptico.

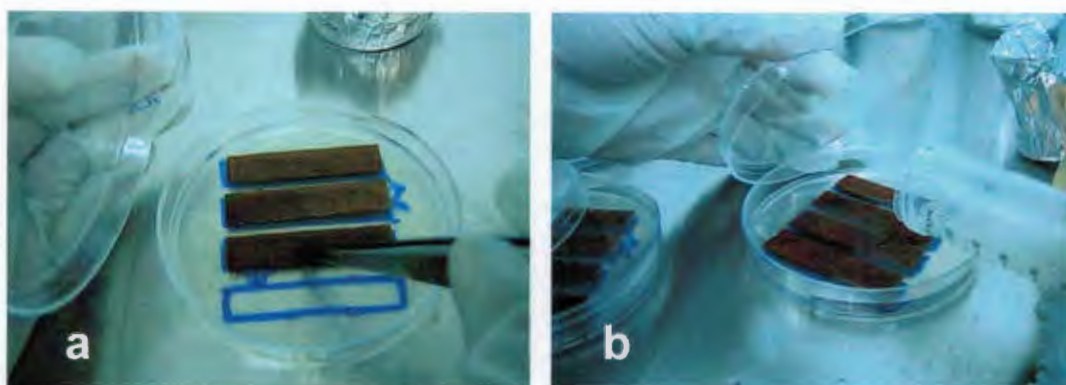
Las probetas de ATP o AITP fueron esterilizadas por inmersión en etanol absoluto durante 1 min con agitación manual, se secaron y se mantuvieron en recipientes estériles. Después, las probetas se colocaron en cajas Petri que contenían 15 ml del medio preparado de acuerdo a la norma ASTM G21-96 (ver la Tabla 2), el cual es rico en nutrientes minerales, pero carece de fuente de carbono. Posteriormente se inoculó con 15 ml de una suspensión de esporas de *Aspergillus niger* ( $1 \times 10^6$



esporas/ml) en el mismo medio, cubriéndose las probetas como se muestra en la figura 2.1. Las muestras se incubaron a temperatura ambiente en la oscuridad y se tomaron muestras cada 3 días a partir del la inoculación hasta el día 12. El tiempo total de incubación fue 42 días. Terminado el tiempo de incubación, se trataron las probetas con una solución de hipoclorito de sodio comercial de marca CLORALEX con el fin de desintegrar el hongo; posteriormente se secaron a temperatura ambiente durante 24 horas y después en una estufa de vacío a 60 °C hasta obtener peso constante.

**Tabla 2.2.** Nutrientes del medio de cultivo para el hongo *Aspergillus niger*.

Nutrientes	Concentración (g)
Ortofosfato dihidrogenado de potasio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )	0.7
Sulfato de magnesio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	0.7
Nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )	1.0
Cloruro de Sodio ( $\text{NaCl}$ )	0.0005
Sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	0.002
Sulfato de zinc ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	0.002
Sulfato de manganeso ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	0.001
Ortofosfato monohidratado de potasio ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )	0.7
Agar	15



**Figura 2.1.** Ensayo de biodegradación de los ATP. a) Colocación de las probetas en la caja Petri; b) Inoculación del medio con *Aspergillus niger* sobre las probetas.

### **2.6.2 Caracterización de los ATP y AITP después de la degradación**

La superficie de fractura de las probetas (utilizada en la prueba a tensión) y las probetas después de la biodegradación, se observaron usando un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo 6360 LV. Las superficies fueron cubiertas con una capa de oro para mejorar el contraste y protegerlas de daño por el haz de electrones. Los termogramas de descomposición de los ATP y AITP biodegradados, se obtuvieron usando el procedimiento antes mencionado.

### **2.7 Degradación en medio ácido**

La degradación por hidrólisis ácida se llevó a cabo utilizando 100 ml de una solución de ácido clorhídrico 3 N. Secciones de probetas de peso conocido se agregaron a la solución y se calentó a 60 °C con reflujo y con agitación durante 1/2 h ó durante 1 h. Al término de este 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.

## CAPITULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1. Obtención de partículas de almidón injertado

En la tabla 3.1 se muestran los parámetros de injerto de los almidones obtenidos en este trabajo. Se puede observar que se obtuvieron conversiones de monómero a polímero mayores del 86 % y un porcentaje de adición de polímero sobre las partículas en un intervalo de 43 a 45 %. Así, se obtuvo una conversión de 92.5% de monómero a polímero cuando se injertó BA sobre almidón y de 88.6% cuando se injertó MMA. Los altos valores de homopolímero se podrían deber a que la agitación en el reactor no fue la adecuada para conseguir que los monómeros se distribuyeran de forma homogénea en el medio de reacción.

**Tabla 3.1.** Parámetros de injerto de los almidones (relación de alimentación almidón:monómero(s) 50:50).

Parámetro	Composición del polímero injertado			
	Al-g-100 PBA	Al-g-100PMMA	Al-g-(50BA-co-50PMMA)	Al-g-(25BA-co-75PMMA)
Conversión (%)	92.5	88.6	86.2	95.1
Proporción de injerto (%)	76.9	82.2	78.3	78.7
Eficiencia de injerto (%)	83.1	92.8	90.8	82.8
% de Adición	43.4	45.1	43.9	44.1
Homopolímero (%)	16.8	7.1	9.1	17.1

Durante la reacción, las partículas de almidón se encuentran dispersas en el medio y, los radicales se forman principalmente en la superficie de las partículas, de tal forma que conforme se vaya consumiendo el monómero absorbido o

próximo a la superficie de la partícula, éste se irá reponiendo con el monómero que se encuentra suspendido en el medio de reacción, por lo que la reacción será controlada por la velocidad de difusión del monómero hacia las partículas. Por otro lado, el monómero disperso en la fase acuosa también puede reaccionar con los radicales libres generados en dicha fase, favoreciendo la formación de homopolímero si la cadena en crecimiento no se injerta a la partícula de almidón. Este comportamiento ya ha sido reportado por otros autores<sup>70</sup>.

## **3.2 Caracterización de las partículas de almidón injertado**

### **3.2.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)**

La figura 3.1 presenta los espectros de infrarrojos del almidón y del almidón injertado. Se observa que el espectro del almidón presenta una banda intensa entre 3750 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , además de una señal a 1650  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los grupos funcionales OH presentes en las unidades de anhidroglucosa que conforman las cadenas de amilosa y amilopectina. La banda de absorción en el intervalo de 1140-940  $\text{cm}^{-1}$  se debe al estiramiento del grupo C—O de los enlaces etéricos que unen las cadenas de anhidroglucosa.

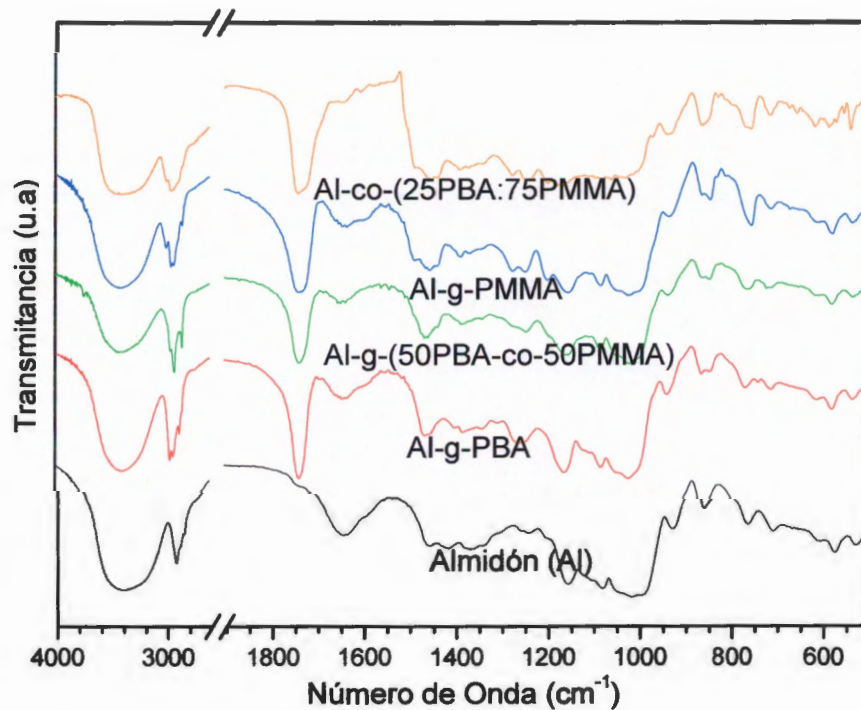
En el caso de los almidones injertados, además de las bandas ya mencionadas se observa la presencia de un nuevo pico a 1739  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) presente en las cadenas del acrílico injertado (PBA o PMMA)<sup>64,70</sup>. Además, se observa un incremento en la intensidad de los picos a 2920  $\text{cm}^{-1}$  y 2850  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a los grupos metilos y metilenos. Estas señales confirman el injerto del PBA o PMMA en las cadenas del almidón.

### **3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)**

En la figura 3.2 se muestran los termogramas de las partículas del almidón y los almidones injertados, así como también las derivadas de los termogramas (DTGA)

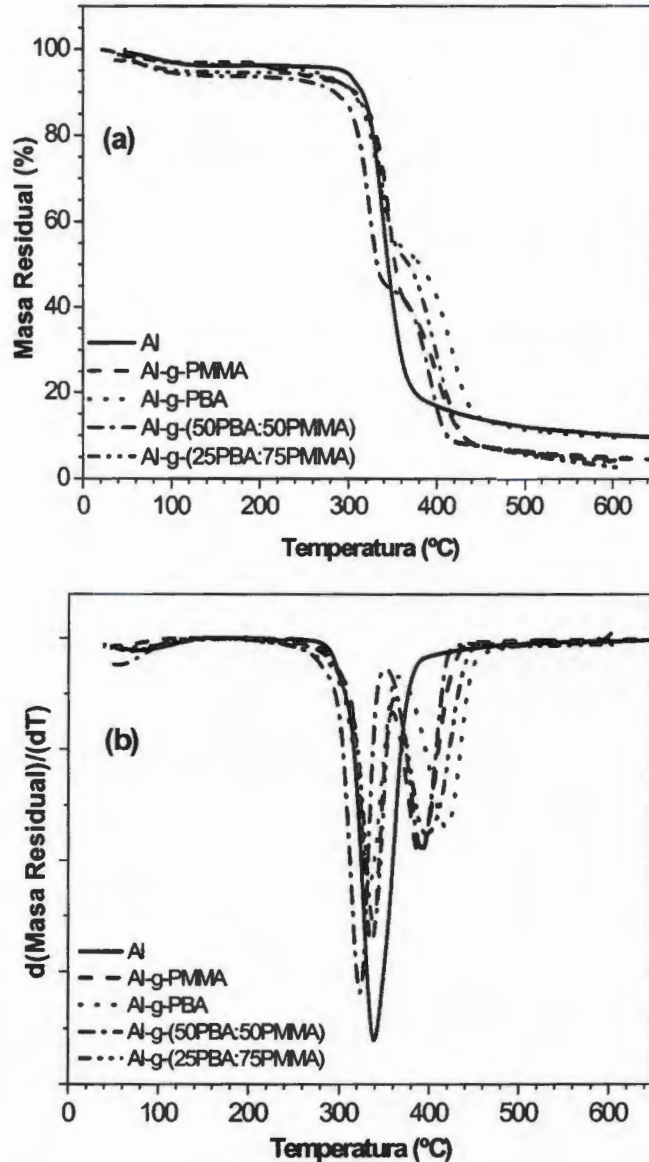


de ambas partículas. En los termogramas de TGA (figura 3.2a), se observa que los almidones injertados y sin injertar presentan una pérdida inicial de masa del 2-6 % en el intervalo 45 a 120 °C que corresponde a la pérdida de humedad del almidón. La degradación principal del almidón, se observa en el intervalo de temperatura de 292 a 384 °C con una pérdida de masa del 77% debido a la ruptura de los enlaces etéricos de las cadenas de amilosa y de amilopectina, obteniéndose una masa residual de los materiales de aproximadamente el 10% a 650 °C.



**Figura 3.1.** Espectro de FTIR de almidón y almidón injertado.

Los almidones injertados presentan dos zonas de descomposición térmica, la primera en el intervalo de 286 a 357 °C que se atribuye a la descomposición del almidón, y la segunda de 357 a 444 °C que corresponde a la descomposición térmica del polímero injertado. Las partículas injertadas con PBA presentaron valores más altos de masa residual en comparación a los almidones injertados con PMMA y el copolímero PBA-PMMA.



**Figura 3.2.** Termogramas de a) TGA y b) DTGA de las partículas de almidón y almidón injertado con acrílicos.

En las curvas de DTGA (figura 3.2b), se puede apreciar que la temperatura de descomposición máxima ( $TD_{max}$ ), pico máximo en dichas curvas, del almidón no se ve afectada por la presencia del polímero injertado, obteniéndose un valor de  $TD_{max}$  de 335 °C tanto para el almidón injertado como para el almidón sin injertar.



Otros reportes señalan que las reacciones térmicas del almidón inician a partir de 300 °C, siendo la amilasa la primera en degradarse debido a su estructura lineal<sup>14,17,71</sup>. Las TD<sub>max</sub> del PMMA y del copolímero PBA-co-PMMA no presentaron mucha diferencia entre ellas (389 °C a 391 °C) y se observan en forma de un segundo pico en las curvas de DTGA de los almidones injertados. La mayor estabilidad térmica del PBA se refleja en el valor más alto de TD<sub>max</sub> a 418 °C obtenido en las partículas de almidón injertadas con PBA.

En la tabla 3.2 se muestran las temperaturas obtenidas del análisis por TGA de las partículas de almidón y de los almidones injertados con acrílicos, en donde se aprecia mejor los intervalos de descomposición y los valores de TD<sub>max</sub> de los polímeros injertados.

**Tabla 3.2.** Temperatura de descomposición de las partículas de almidón y de los almidones injertados con acrílico.

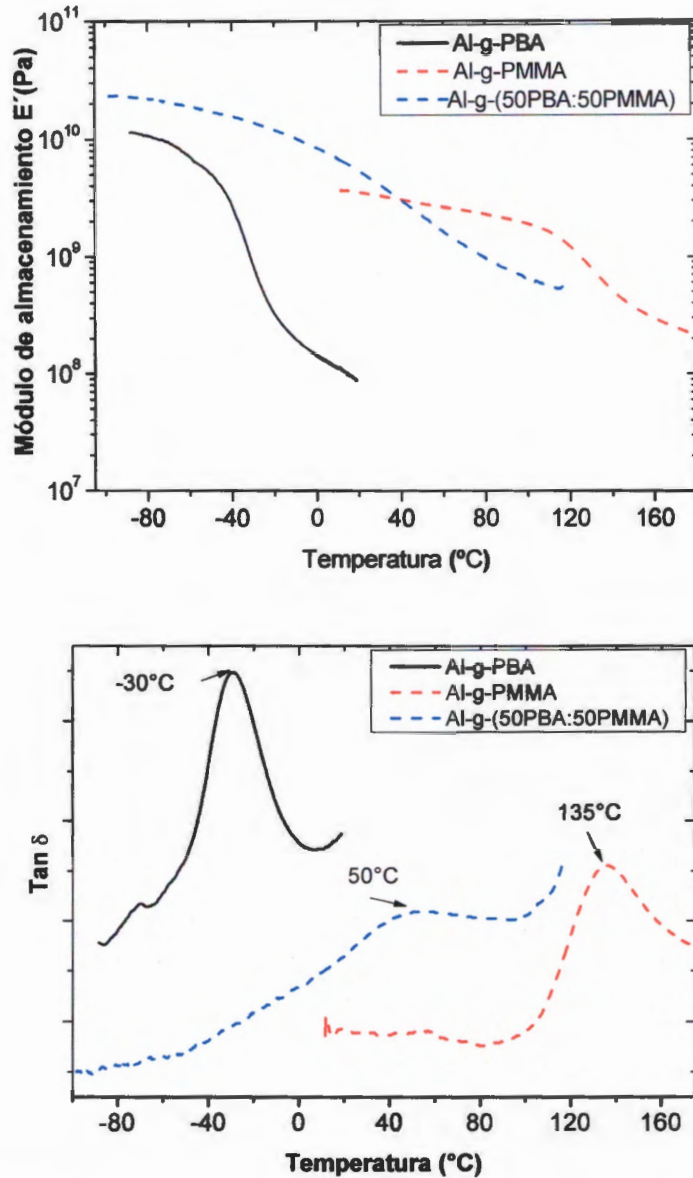
Partículas	Intervalo de descomposición I			Intervalo de descomposición II		
	Intervalo (°C)	TD <sub>max</sub> I (°C)	Pérdida de masa (%)	Intervalo (°C)	TD <sub>max</sub> II (°C)	Pérdida de masa (%)
Almidón (Al)	292-384	335	77	-----	-----	-----
Al-g-PMMA	286-357	336	47	357-444	388	37
Al-g-PBA	286-357	333	38	357-447	418	43
Al-g-(50BA-co-50PMMA)	273-339	322	46	339-425	391	38
Al-g-(25BA-co-75PMMA)	282-361	338	40	361-447	396	45

### 3.2.3 Análisis mecánico dinámico (DMA)

En la figura 3.3 se muestran las curvas del módulo de almacenamiento y de Tan δ contra temperatura de las partículas de almidón injertado con acrílicos. Se puede observar que los almidones injertados con PMMA o PBA presentan caídas bien definidas del módulo de almacenamiento en los intervalos de 100 °C a 140 °C y de -60 °C a -10 °C, respectivamente. Estas caídas se aprecian en forma de picos

a 135 °C y a -30 °C en las curvas de  $\text{Tan } \delta$ , los cuales corresponden a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), de la fase rígida de PMMA y de la fase hulsosa de PBA, respectivamente. Los desplazamientos de las  $T_g$ 's del PMMA y del PBA a temperaturas más altas, con respecto a las reportadas en la literatura para estos polímeros, indican una menor movilidad de las cadenas del acrílico, debido a que éstas se encuentran unidas a las partículas de almidón y/o formando entrecruzamientos entre cadenas vecinas. Por otro lado, no se observa la  $T_g$  del almidón, ya que se ha reportado en la literatura<sup>46,72,73</sup> que el almidón seco se descompone térmicamente antes de alcanzar su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) debido a la gran cantidad de puentes de hidrógeno presentes en las moléculas de amilosa y amilopectina, por lo que se mantiene la estructura granular durante el prensado de las partículas injertadas.

Por otro lado, los almidones injertados con PBA-co-PMMA presentaron una caída continua del módulo de almacenamiento en el intervalo de -80 °C a 100 °C obteniéndose en la curva de  $\text{Tan } \delta$  una señal ancha con un máximo a 50 °C (temperatura intermedia entre las temperaturas obtenidas para el PBA y el PMMA injertado) y que se puede considerar como la  $T_g$  del copolímero. El ensanchamiento del pico en  $\text{Tan } \delta$ , se puede atribuir a que se tiene una familia de copolímeros PBA-PMMA de diferente composición injertada a las partículas de almidón, ya que la  $T_g$  de un copolímero al azar cambia con la composición de los co-monómeros. Utilizando la ecuación de Fox<sup>74</sup>, mediante la cual se puede calcular la  $T_g$  de un copolímero al azar, se obtuvo que la composición del copolímero en el punto máximo de  $\text{Tan } \delta$  corresponde a un copolímero PBA:PMMA 38:62, indicando 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 su mayor reactividad en comparación con el BA.



**Figura 3.3.** Termogramas de DMA de las partículas de almidón y almidón injertado con acrílicos.

### 3.2.4 Morfología de los gránulos de almidón y almidón injertado

La figura 3.4 presenta las microfotografías por MEB de las partículas de almidón y de almidón injertado. El almidón presenta una morfología poligonal, los gránulos más esféricos presentan una superficie lisa y en los extremos tienen una forma de

dona. En el caso de las partículas injertadas, se observó que se mantuvo la estructura granular de las partículas del almidón, ya que la reacción se llevó a cabo a 30 °C, de tal forma que el hinchamiento y la solubilidad del gránulo en agua fueran mínimas<sup>18,38</sup>. Sin embargo, se observa un aumento en el tamaño del gránulo y un cambio en la morfología, ya que los gránulos no presentan una forma regular, lo que se puede atribuir tanto al medio ácido en que se lleva a cabo la reacción como al polímero injertado sobre la superficie de la partícula. Las partículas injertadas con PBA y el copolímero 50PBA-50PMMA presentaron una tendencia a aglomerarse debido a la menor rigidez, a la temperatura de secado (60 °C) del copolímero injertado.

### **3.3 Almidones termoplásticos (ATP) y almidones injertados termoplásticos (AITP)**

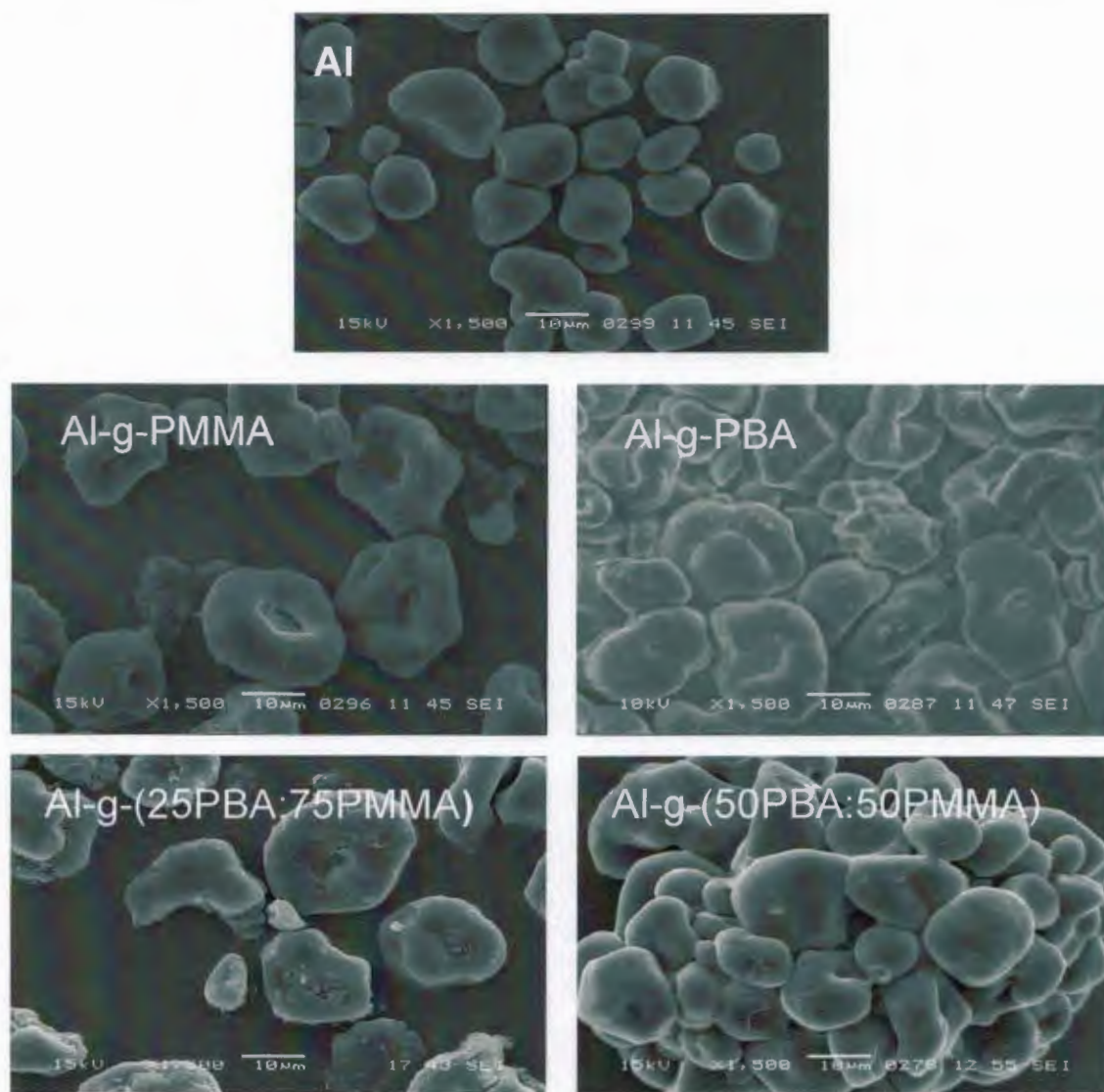
Los gránulos de almidón pierden su estructura granular, en presencia de agua y/o plastificantes, cuando son procesados bajo calor y sometidos a esfuerzos cortantes (moldeo a compresión, extrusión u otros métodos). Este comportamiento ha sido utilizado para la producción, en este trabajo, tanto de almidón termoplástico (ATP) como de almidón injertado termoplástico (AITP), los cuales se obtuvieron en forma de película continua mediante aplicación de temperatura y presión, para realizar la caracterización de los mismos.

#### **3.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)**

En la figura 3.5 se muestran los termogramas de TGA y DTGA de los ATP ó AITP con una relación 70:20:10 de almidón (ó almidón injertado):glicerina:agua. Se observa que el ATP presenta una pérdida continua de peso en los termogramas de TGA (figura 3.5a) en el intervalo de temperatura de 125 °C a 309 °C, la cual es atribuida a la pérdida del agua y de la glicerina contenida en la muestra. La descomposición principal, con una pérdida de peso del 53%, ocurre en la zona de

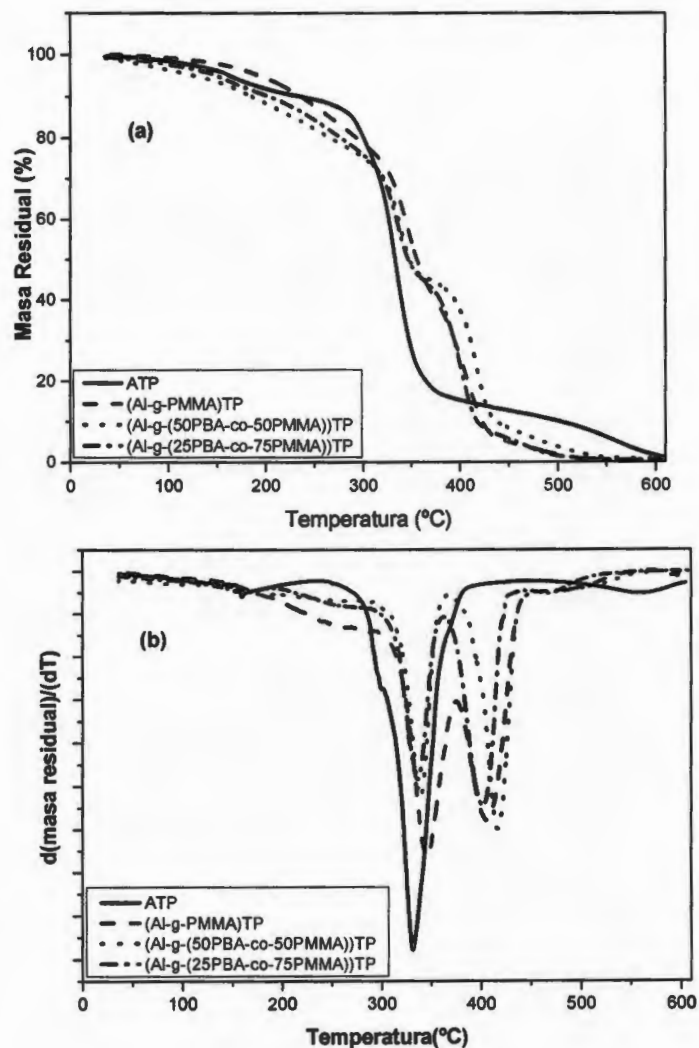


309 °C a 358 °C y es atribuida a la descomposición del almidón, la cual es producida por la degradación térmica de las cadenas de la amilosa y la amilopectina. Sin embargo, la  $TD_{max}$  del almidón en la partícula es mayor que en el ATP, debido a que en este último la glicerina se degrada (264 °C) liberando compuestos que propician el rompimiento de los enlaces glucosídicos 1-4 del almidón. El ATP se degradó completamente a 600 °C y presentó una  $TD_{max}$  de 330°C (pico máximo en las curvas de DTGA, figura 3.5b).



**Figura 3.4.** Microfotografías por MEB de las partículas de almidón y almidón injertado. Al=almidón.

Los termogramas de TGA de los AITP fueron muy similares independientemente del tipo de polímero injertado. Así, en la figura 3.5a se observan tres zonas de descomposición: la primera en la zona de 100 °C a 328 °C debido a la pérdida de agua y de la glicerina presentes en el AITP, la segunda en la región de 328 °C a 365 °C debido a la descomposición del almidón y la tercera en la región de 405 °C a 440 °C debido a la descomposición del polímero injertado.



**Figura 3.5.** Termogramas de a) TGA y b) DTGA de los ATP con relación 70:20:10 de almidón (ó almidón injertado):glicerina:agua.



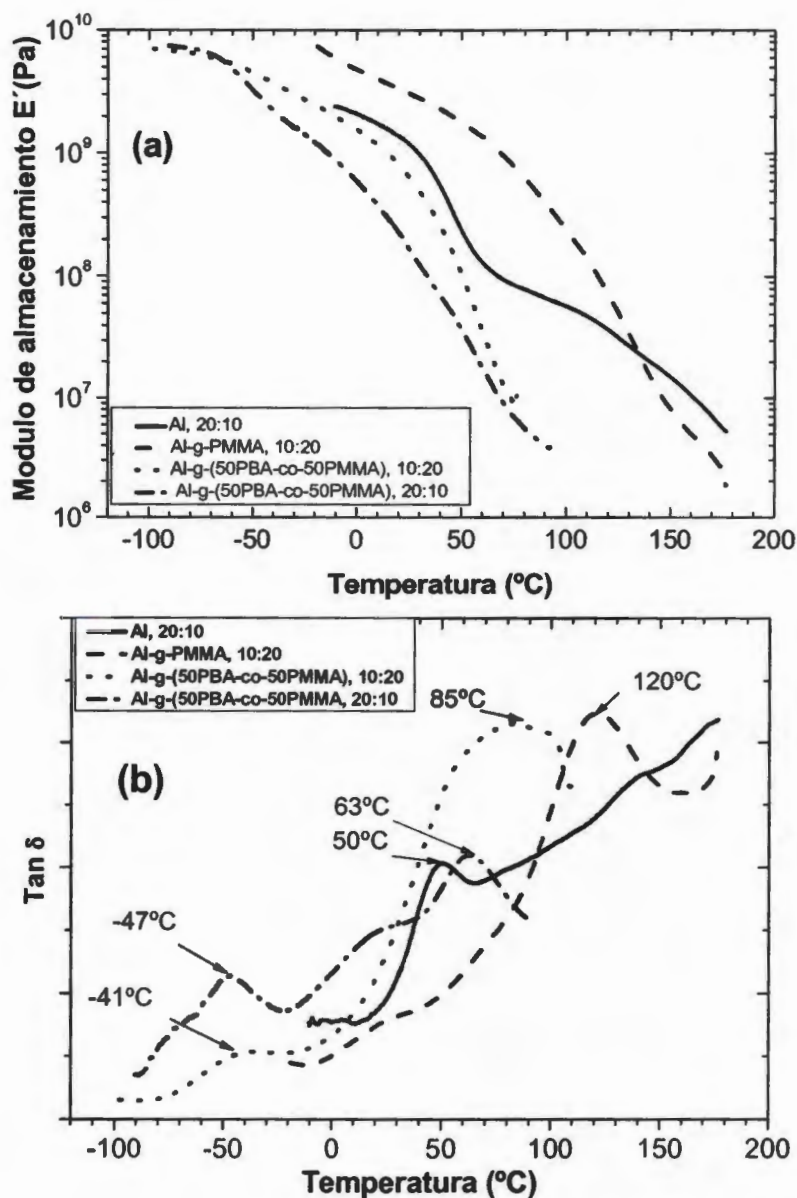
En las curvas de DTGA (figura 3.5b) de los AITP, se aprecia que los picos  $TD_{max}$  correspondientes al almidón, presentan valores muy similares entre sí, pero ligeramente mayor que el del almidón sin injertar, lo que confirma el hecho de que el injerto de polímeros sintéticos con  $TD_{max}$  mayores que la del almidón propicia una mayor estabilidad térmica en los almidones injertados<sup>75,76,77</sup>. Las  $TD_{max}$  de los polímeros injertados aparecen a temperaturas más altas que las del almidón y el valor de  $DT_{max}$  depende del tipo de polímero injertado en el almidón, siendo el PBA el que presentó el valor de  $DT_{max}$  mayor, lo que concuerda con la mayor estabilidad térmica del PBA con respecto al PMMA.

En la tabla 3.3 se muestran los intervalos de descomposición y las  $TD_{max}$  de los AITP con 70% de almidón injertado y diferentes relaciones glicerina-agua (20:10 y 10:20). Como era de esperarse, las muestras con mayor contenido de glicerina presentaron una mayor pérdida de peso inicial debido al mayor contenido de glicerina en las muestras. No se observó efecto del contenido de glicerina en los valores de  $TD_{max}$  del almidón o del polímero injertado, pero sí en los porcentajes de pérdida de peso en cada etapa.

### 3.3.2 Análisis mecánico dinámico de los ATP y AITP

En la figura 3.6 se muestran las curvas del módulo de almacenamiento y de  $Tan \delta$  contra la temperatura de los ATP y los AITP obtenidos con diferentes polímeros injertados. Se observa que el ATP presentó una caída del módulo de almacenamiento en el intervalo de 35 °C a 65 °C con una señal máxima de 50 °C de la curva de  $Tan \delta$ . Esta señal se atribuye a la  $T_g$  del almidón plastificado por la mezcla de glicerina-agua, debido a la capacidad de la glicerina de reducir enlaces de hidrogeno entre las cadenas del polímero mientras aumenta el espacio entre molécula<sup>78-81</sup>. Con respecto a los AITP, el módulo de almacenamiento,  $E'$ , disminuyó en forma continua conforme se incrementa la temperatura, obteniéndose una disminución del módulo hasta en tres órdenes de magnitud en el intervalo de temperatura de -10 a 170 °C y de -60 a 90 °C para los AITP con al-

g-PMMA y al-g-(PBA-co-PMMA), respectivamente. Este comportamiento es característico de un material termoplástico; esto es, que puede fluir conforme se incrementa la temperatura.



**Figura 3.6.** Curvas de módulo de almacenamiento (a) y de  $\text{Tan } \delta$  (b) contra temperatura de los ATP y AITP. Relaciones 70:10:20 y 70:20:10 de (Almidón ó almidón injertado): glicerina: agua.

**Tabla 3.3.** Temperatura de descomposición de los ATP y AITP con relaciones 70:10:20 y 70:20:10 de almidón (ó almidón injertado):glicerina:agua.

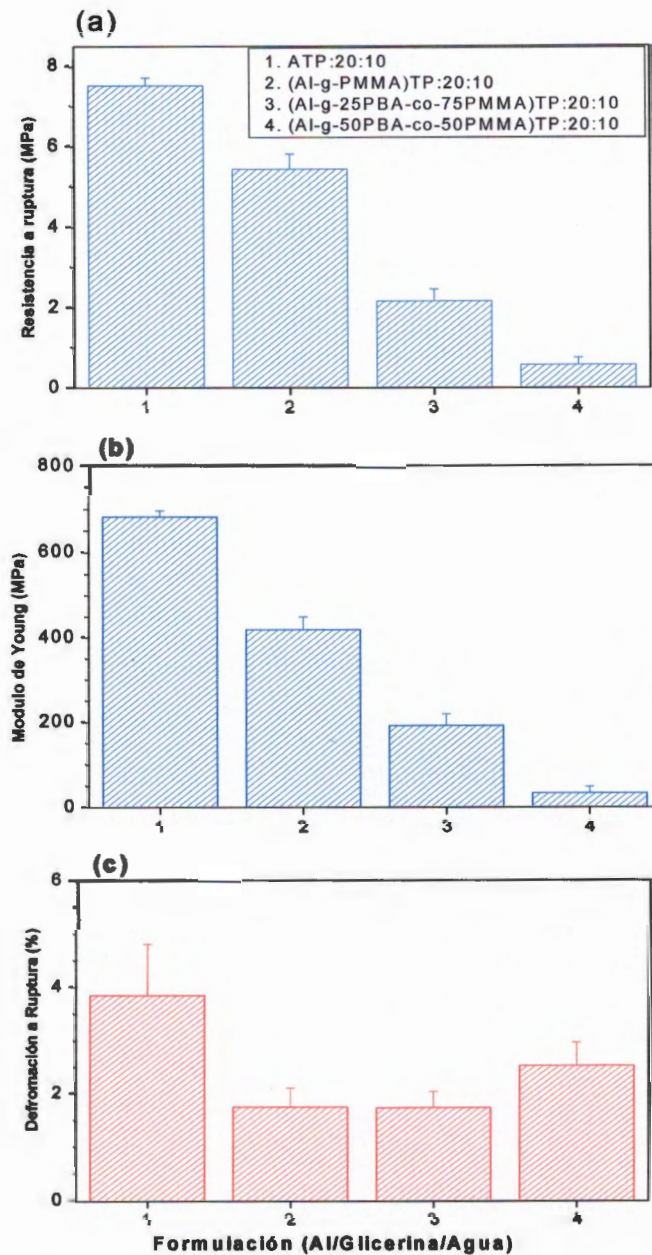
Muestras (Termoplásticos)	Intervalo de descomposición I			Intervalo de descomposición II			Intervalo de descomposición III		
	Intervalo (°C)	TD <sub>max</sub> I (°C)	Perdida de masa (%)	Intervalo (°C)	TD <sub>max</sub> II (°C)	Perdida de masa (%)	Intervalo (°C)	TD <sub>max</sub> III (°C)	Perdida de masa (%)
Al:20:10	125-309	159	22	309-358	330	53	----	----	----
(Al-g-PMMA): 10:20	240-320	153	13	320-364	343	31	388-400	402	9
(Al-g-PMMA): 20:10	235-330	167	21	330-362	342	23	390-428	400	39
(Al-g-(50PBA-co- 50PMMA)):10:20	100-319	173	20	319-348	337	25	394-440	423	38
(Al-g-(50PBA-co- 50PMMA)):20:10	100-328	179	30	328-365	338	21	405-440	417	25
(Al-g-(25PBA-co- 75PMMA)):10:20	100-316	170	17	316-350	337	28	383-419	400	32
(Al-g-(25PBA-co- 75PMMA)):20:10	100-315	161	25	315-348	335	24	380-412	402	26



En las curvas de  $\text{Tan } \delta$  se aprecian los picos debido a las transiciones de los componentes presentes en los AITP: polímeros injertados, del almidón plastificado y de los homopolímeros. Así, en los AITP con almidón-g-PMMA se observa la  $T_g$  del PMMA a 120 °C mientras que la  $T_g$  del almidón plastificado se observa a 30 °C. La disminución de la  $T_g$  del almidón plastificado en los AITP se puede atribuir al cambio de la relación almidón/plastificante, ya que se ha reportado que la  $T_g$  del almidón plastificado disminuye al incrementar la concentración de plastificante<sup>82</sup>. En los AITP con Al-g-(PBA-co-PMMA) con una relación glicerina:agua de 20:10, se observa la presencia de tres picos a 63, 30 y -47 °C atribuidos a las fases de copolímero rico en PMMA, almidón plastificado con glicerina y copolímero rico en PBA, respectivamente. En los AITP con relación glicerina:agua de 10:20 solamente se aprecian los picos a 85 y -41 °C, atribuidos a los copolímeros ricos en PMMA y ricos en PBA, respectivamente. Estos cambios se podrían atribuir a una mejor distribución del plastificante en las fases presentes a contenidos de glicerina más altos<sup>83</sup>, lo que se puede apreciar de la disminución de la  $T_g$  del copolímero rico en PMMA de 85 a 63 °C al incrementarse el contenido de plastificante en el AITP. Los cambios presentados en las transiciones de las fases presentes en los ATP y AITP son indicativos de que hay ruptura de la estructura granular tanto de los almidones como de los almidones injertados, obteniendo una mezcla de los polímeros presentes en las partículas: amilosa, amilopectina, los homopolímeros y las cadenas injertadas.

### **3.3.3 Propiedades mecánicas de tensión de los ATP y AITP**

La figura 3.7 presenta el efecto del tipo de polímero injertado sobre el módulo de Young, resistencia a la tensión y deformación última de los ATP y AITP. Se observa que el ATP presenta las características de un material rígido: altos módulos y bajas deformaciones. Se obtuvieron valores de módulo de Young de 660 MPa y deformaciones a la ruptura aproximadamente del 4 %, con valores de resistencia a la ruptura de 7.5 MPa.



**Figura 3.7.** Efecto de la composición del polímero injertado y de la relación glicerina:agua sobre las propiedades mecánicas a tensión de los ATP y AITP con 70% de almidón o almidón injertado.

Los AITP presentaron valores de módulo de Young y de resistencia a tensión menores que las de los ATP y estos valores fueron disminuyendo conforme se incrementó la fase hulsosa (PBA) en el polímero injertado: 0PBA/100PMMA>25PBA/75PMMA>50PBA/50PMMA. Así, los AITP con almidón-

g-PMMA presentan un módulo de 420 MPa y resistencia de 5.5 MPa mientras que los AITP con Al-g-(50PBA-co-50PMMA) tienen valores de módulo de 40 MPa y de resistencia a tensión de 0.5 MPa. 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 continúa mientras que el almidón injertado y el homopolímero forman la fase dispersa. En la tabla 3.4 se muestra el efecto de la glicerina usada como plastificante sobre las propiedades mecánicas de AITP con almidón-g-(PBA-co-PMMA). Se puede observar que al incrementar el contenido de glicerina tanto el módulo de Young como la resistencia a tensión disminuyeron, indicando el efecto plastificante que la glicerina ejerce sobre el almidón y sobre los polímeros injertados. La glicerina juega el papel de lubricante interno, lo que facilita el reblandecimiento y la movilidad de las cadenas de amilosa y amilopectina, favoreciendo la destrucción de la estructura granular, como se puede observar en la microfotografía de SEM de las superficies de ruptura (figura 3.8) de las probetas de tensión, tanto de los ATP como de los AITP.

**Tabla 3.4.** Efecto del contenido de glicerina sobre las propiedades mecánicas de AITP con almidón-g-(PBA-co-PMMA).

AITP	Relación Glicerina/agua	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a tensión (MPa)	Deformación a ruptura (%)
Al-g-(25PBA-co-75PMMA)	10:20	613.9 ± 42.2	6.55 ± 0.58	1.51 ± 0.13
	20:10	190.3 ± 26.9	2.15 ± 0.28	1.72 ± 0.30
Al-g-(50PBA-co-50PMMA)	10:20	196.6 ± 40.4	5.40 ± 0.46	47.40 ± 3.80
	20:10	33.0 ± 14.9	0.56 ± 0.17	2.50 ± 0.44

### 3.3.4 Análisis de la superficie de ruptura de las probetas a tensión de ATP y de AITP

En la figura 3.8 se muestra la morfología, obtenida mediante MEB, de la superficie de ruptura de las probetas usadas en los ensayos de tensión de los ATP y AITP

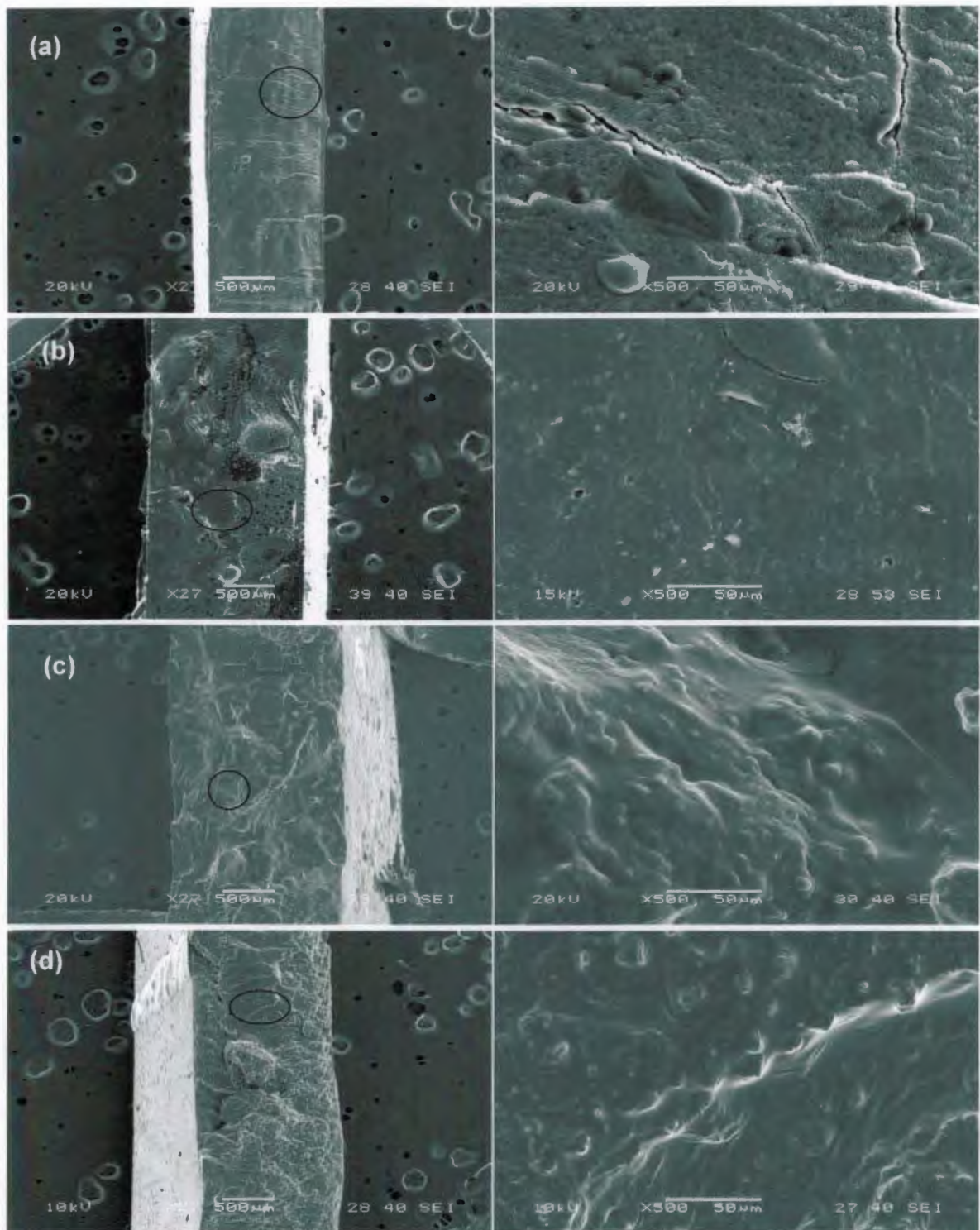


con una relación almidón (ó almidón injertado)/glicerina/agua de 70:20:10. En general, se puede observar que la estructura granular del almidón o del almidón injertado (ver figura 3.4) fueron completamente destruidos durante el proceso de obtención de los almidones termoplásticos y que la forma de falla del material depende tanto del polímero injertado como de la cantidad de glicerina utilizada como plastificante. El ATP (figura 3.8a) muestra una superficie de fractura lisa, característica de la fractura de un material frágil, el mismo comportamiento se obtuvo con los AITP con A-g-PMMA (figura 3.8b). En el caso de la mezcla de los AITP con A-g-(25PBA:75PMMA) y A-g-(50PBA:50PMMA), la microfotografía obtenida de la zona de fractura de la probeta, indica claramente la heterogeneidad morfológica de las mezclas con una matriz termoplástica continua y pequeñas partículas como relleno (Figuras 3.8c y 3.8d). La forma de la fractura muestra el comportamiento de una fractura dúctil de la fase continua, la cual podría estar conformada por dominios ricos de amilosa y amilopectina y los residuos del homopolímero.

### **3.4. Biodegradación de ATP y AITP**

#### **3.4.1 Crecimiento del hongo**

Las probetas de ATP y de AITP se sometieron a biodegradación con *Aspergillus niger*, usando un medio de cultivo sin fuente de carbono. En la figura 3.9 se muestran las cajas Petri con los ATP y AITP antes de ser sujetas al ensayo de biodegradación y después de 45 días de biodegradación con *Aspergillus niger*. Se puede observar en todas las cajas Petri, el crecimiento de hifas del hongo (zonas blancas) así como zonas de producción de esporas (zonas negras). Esto se puede apreciar mejor en la sección aumentada de la caja Petri (fotografías del lado izquierdo). En los ATP se nota una mayor cantidad de zonas blancas, lo que indica que el hongo crece uniformemente en toda la sección de la caja Petri y que el almidón de las probetas de ATP es accesible para que el hongo lo pueda utilizar como fuente de carbono, ya que la incubación de las muestras se realizó en un medio sin fuente de carbono.



**Figura 3.8.** Microfotografía de la superficie de ruptura de los ATP (a) y AITP con Al-g-PMMA (b), Al-g-(25PBA:75PMMA) (c) y Al-g-(50PBA:50PMMA) (d). Relación glicerina-agua 20:10.

En las muestras de AITP se observa una mayor cantidad de zonas negras en comparación con el ATP, lo que se podría atribuir a una menor accesibilidad del hongo hacia el almidón, por lo que se favorece la esporulación y no el crecimiento de hifas. Los AITP con A-g-(50PBA:50PMMA) son los materiales que presentan mayor esporulación de las muestras, lo que podría deberse a que al ser más flexible el copolímero injertado, puede formar una película protectora durante la obtención de las probetas, que limita el acceso del hongo al almidón y reduce el crecimiento del mismo.

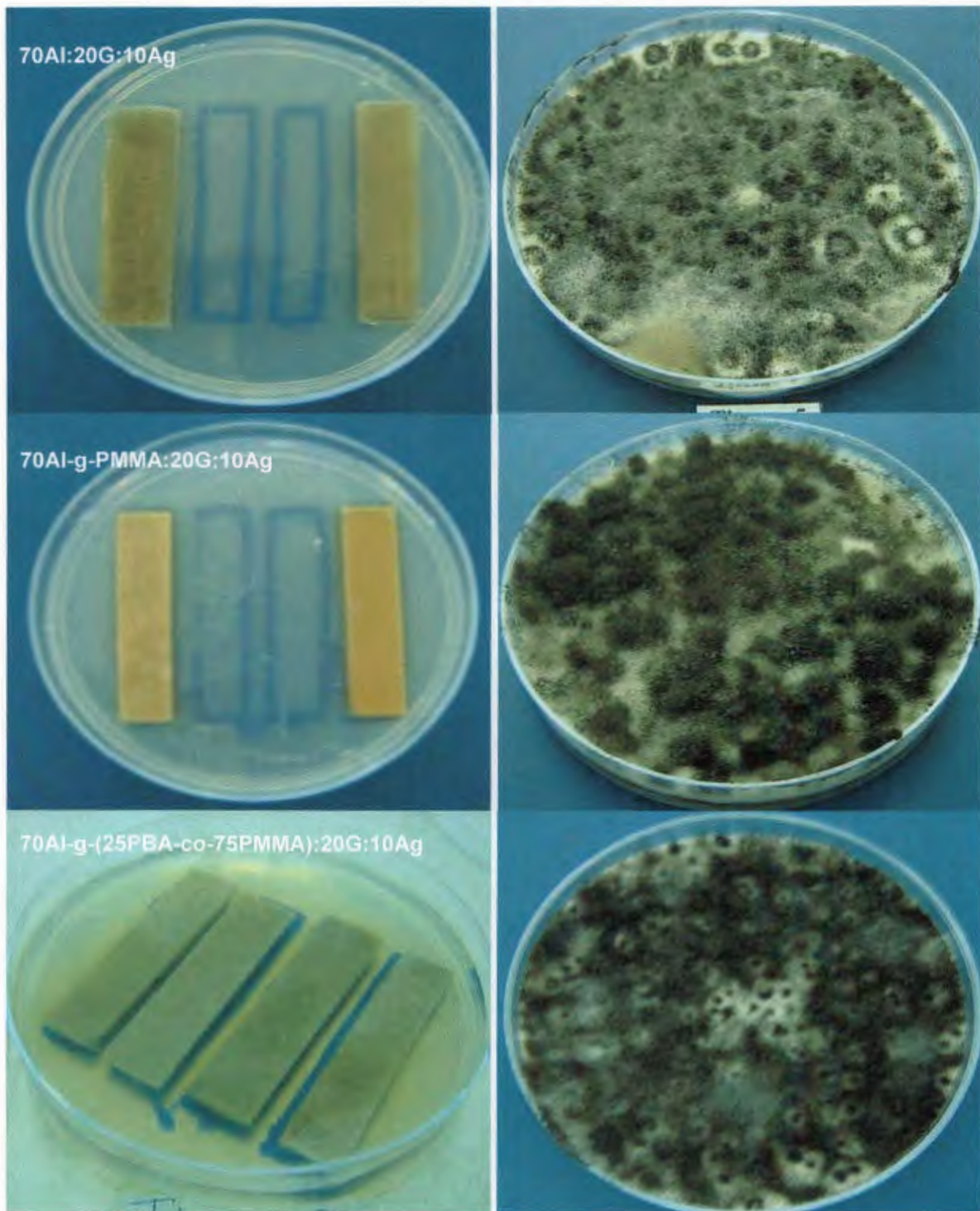
En la figura 3.10 se aprecia una microfotografía obtenida por SEM en la que se aprecian hifas del hongo sobre la superficie de la probeta así como la presencia de esporas sobre la superficie del ATP. Estas figuras comprueban que el hongo puede crecer sobre la superficie de las probetas.

### **3.4.2 Análisis de las Probetas de ATP y de AITP Durante la Biodegradación.**

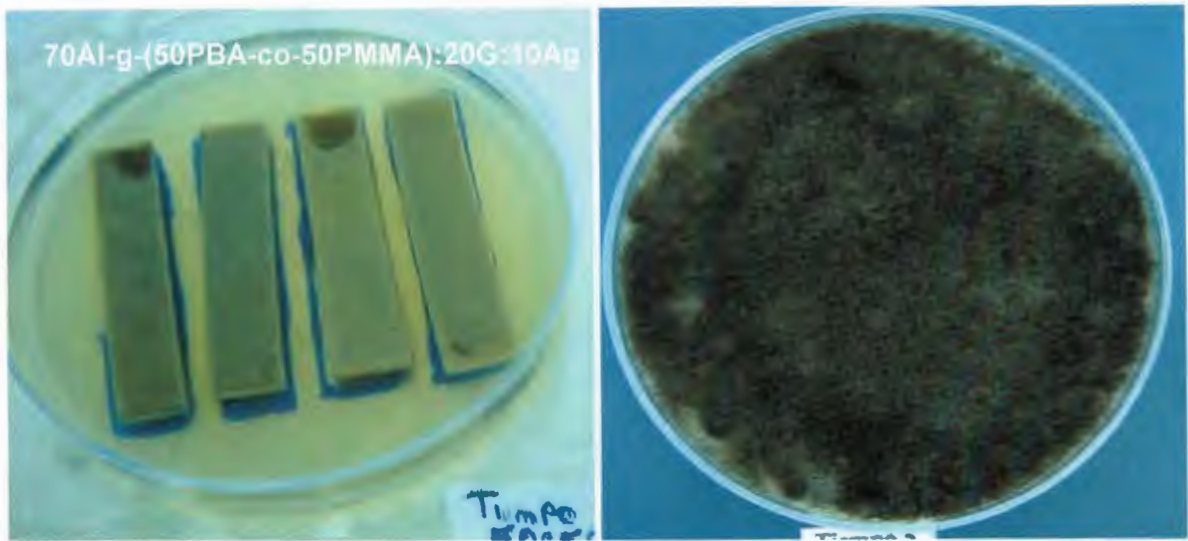
En la figura 3.11 se muestra el efecto del tiempo de biodegradación sobre el peso de las probetas. Se puede observar que todas las muestras presentaron una pérdida inicial de peso del orden del 10%, debida a la pérdida de la glicerina y agua de la probeta, los cuales se pueden difundir en el agar. Este comportamiento se comprueba por el crecimiento que se observa del *A. niger* en toda la sección de las cajas Petri en las pruebas de biodegradación (ver figura 3.9).

El ATP se degradó más rápido que los AITP, observándose a los 12 días de biodegradación una pérdida de peso de las probetas del 60% para el ATP y entre 30 y 20% para los AITP con a-g-PMMA y A-g-(50PMMA-50PBA), respectivamente. Se ha reportado que el *A. niger* produce las enzimas de amilasa y glucoamilasa que son capaces de degradar las cadenas de amilosa y amilopectina hasta glucosa<sup>84</sup>. La pérdida de peso también se debe a la pérdida de glicerina de las probetas por la difusión de la misma en el medio.

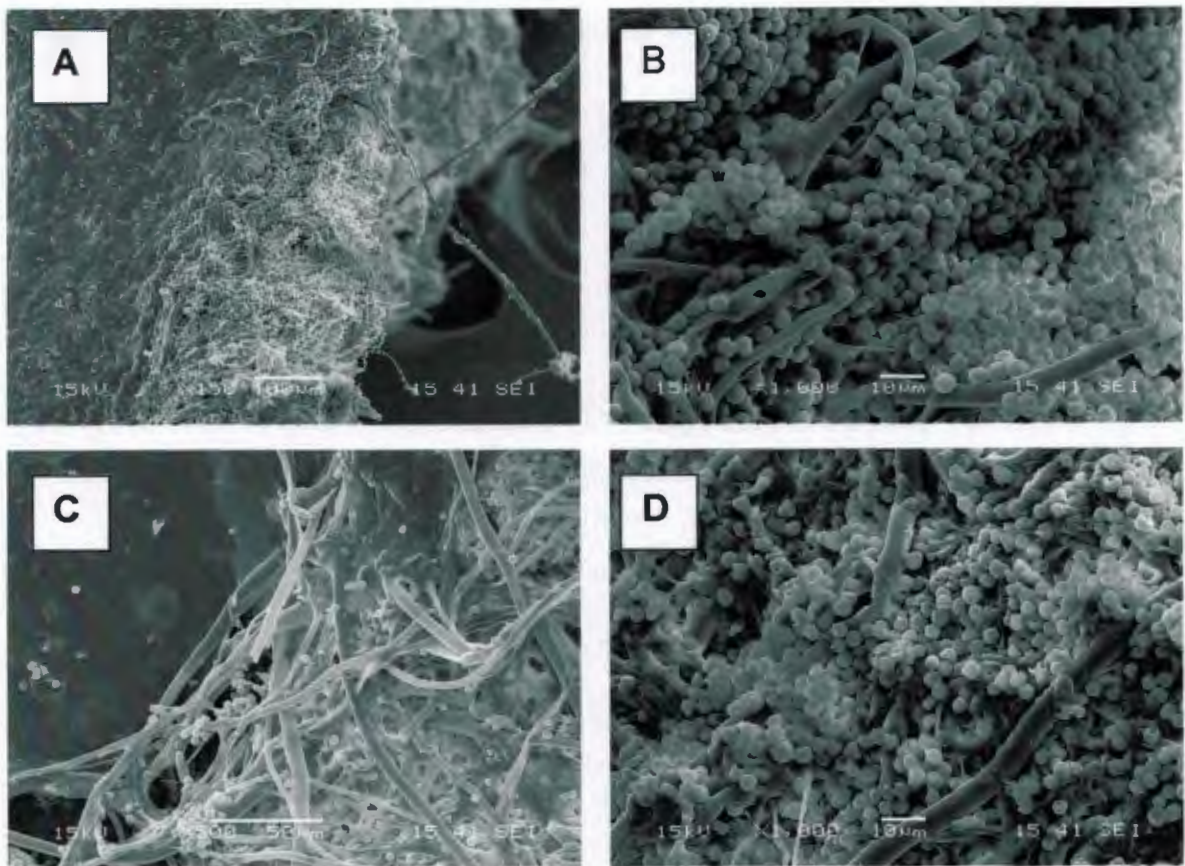




**Figura 3.9.** Fotografías de las muestras de ATP y AITP antes (izquierda) y después de 45 días de biodegradación con *Aspergillus niger* (derecha).

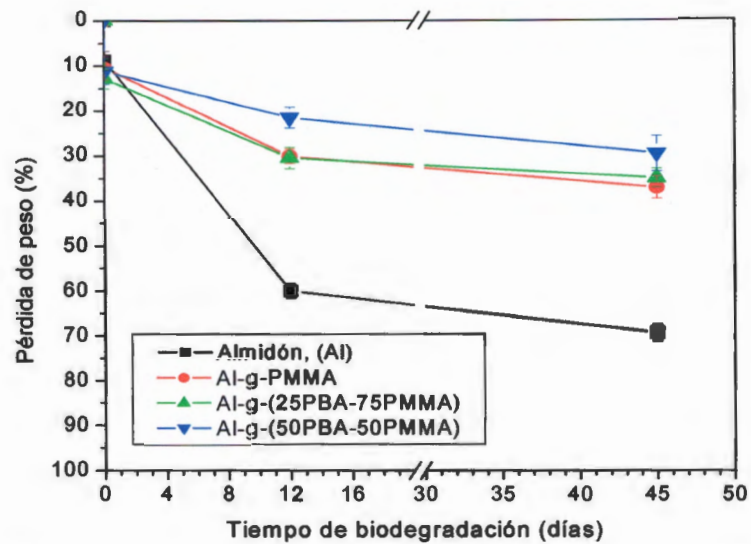


**Figura 3.9.** Continuación.



**Figura 3.10.** Crecimiento del hongo *Aspergillus niger* sobre los ATP y AITP: a) y b) probetas de ATP; c) y d) probetas de 70A-g-PMMA/10Glicerina/20Agua.



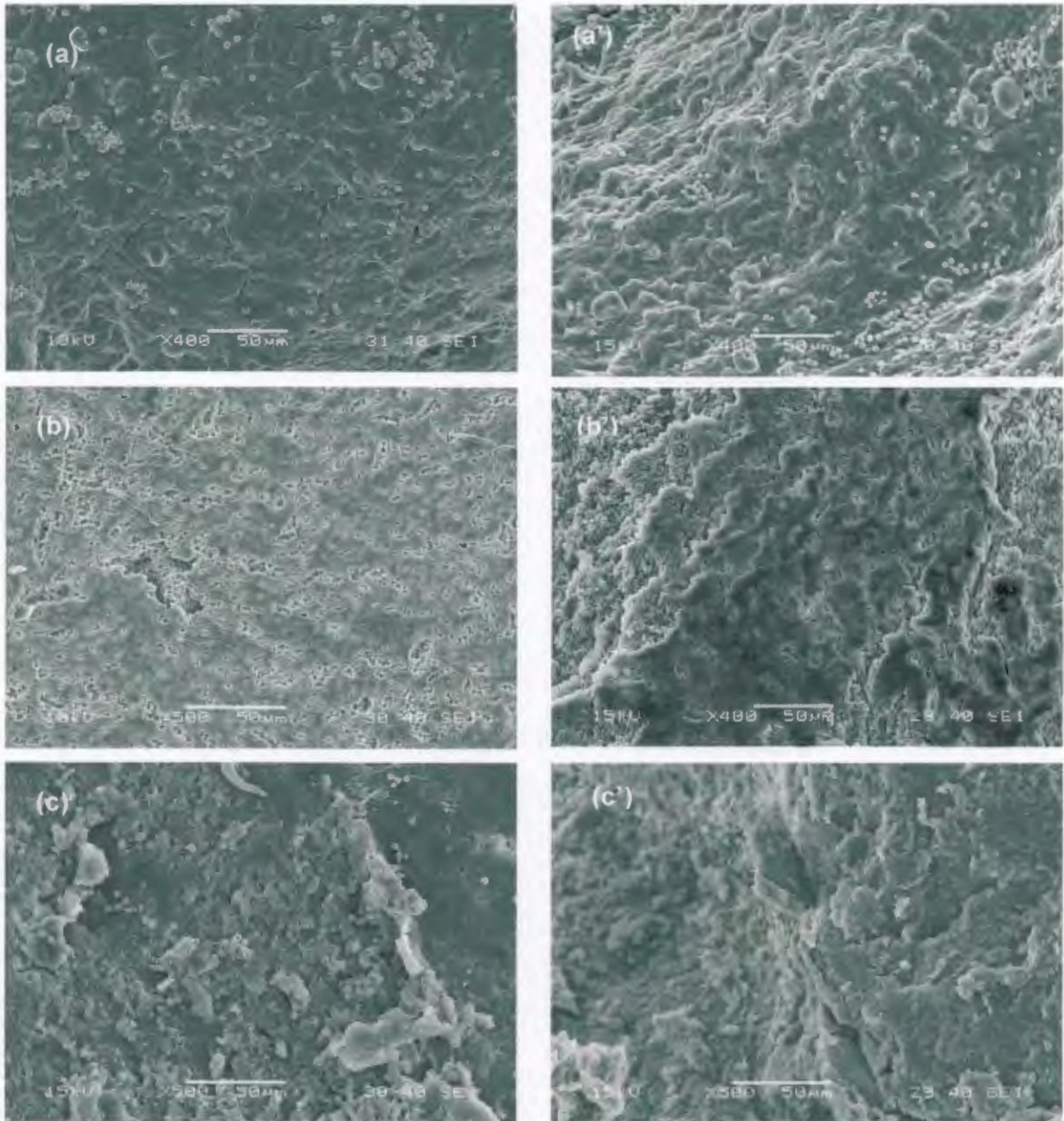


**Figura 3.11.** Efecto del tiempo de biodegradación sobre el peso de las probetas de ATP y de AITP con relación 70(A ó AI):20Glicerina:10Agua.

Con respecto a los AITP se observa que la pérdida de peso de las muestras con AI-g-PMMA y AI-g-(25PBA:75PMMA) presentaron un comportamiento muy similar entre ellas, con una pérdida de peso del 35% a los 45 días de biodegradación. Las probetas de AITP con AI-g-(50PBA:50PMMA) presentan la menor pérdida de peso, lo cual se podría atribuir a que el copolímero podría estar formando una película protectora sobre la superficie de la probeta, debido a la mayor movilidad de las cadenas de copolímero 50PBA:50PMMA, y la cual limita la accesibilidad del hongo hacia las cadenas de amilasa y amilopectina. Este comportamiento concuerda con el hecho de que estas muestras fueron las que mostraron un menor crecimiento del hongo.

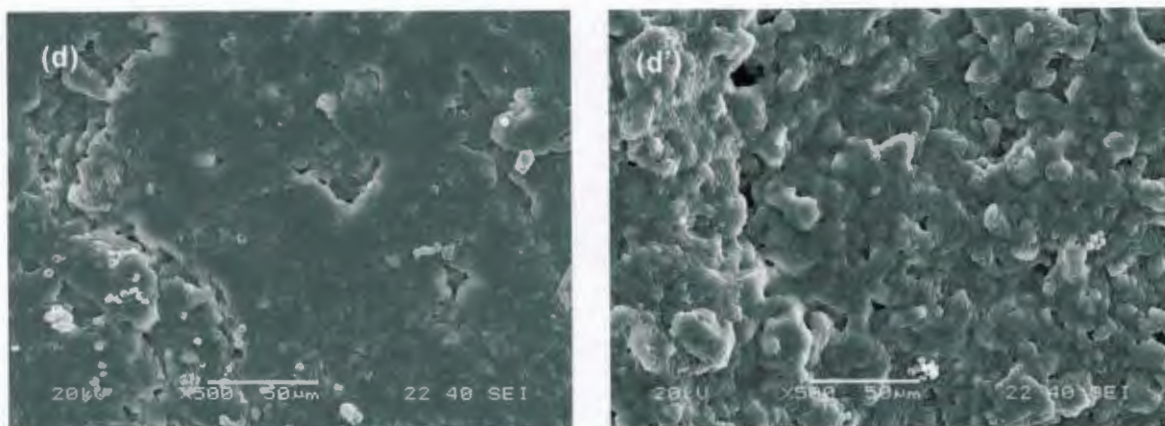
En la figura 3.12 se muestra la superficie y la zona de fractura de las probetas de ATP y AITP, con relación glicerina-agua 20:10, después de 45 días de biodegradación con *Aspergillus niger*. Se puede observar que la degradación sobre la superficie de la probeta del ATP (Figura 3.11a) es homogénea indicando que el ataque es sobre la superficie de la probeta, mientras que para los AITP se observa la presencia de cavidades sobre la superficie de la probeta indicando que el ataque sobre la misma no es homogéneo, esto es, que hay zonas que no son

atacadas por el hongo. En la zona transversal de la probeta, obtenida mediante la fractura criogénica de la misma, se aprecia que también hay degradación en el interior de las probetas.



**Figura 3.12.** Superficie (derecha) y zona de fractura criogénica (izquierda) de las probetas de ATP y AITP después de 45 días de biodegradación con *Aspergillus niger*. a) ATP; b) A-g-PMMA; c) A-g-(25PBA-co-75PMMA); d) A-g-(50PBA-co-50PMMA).





**Figura 3.12.** Continuación.

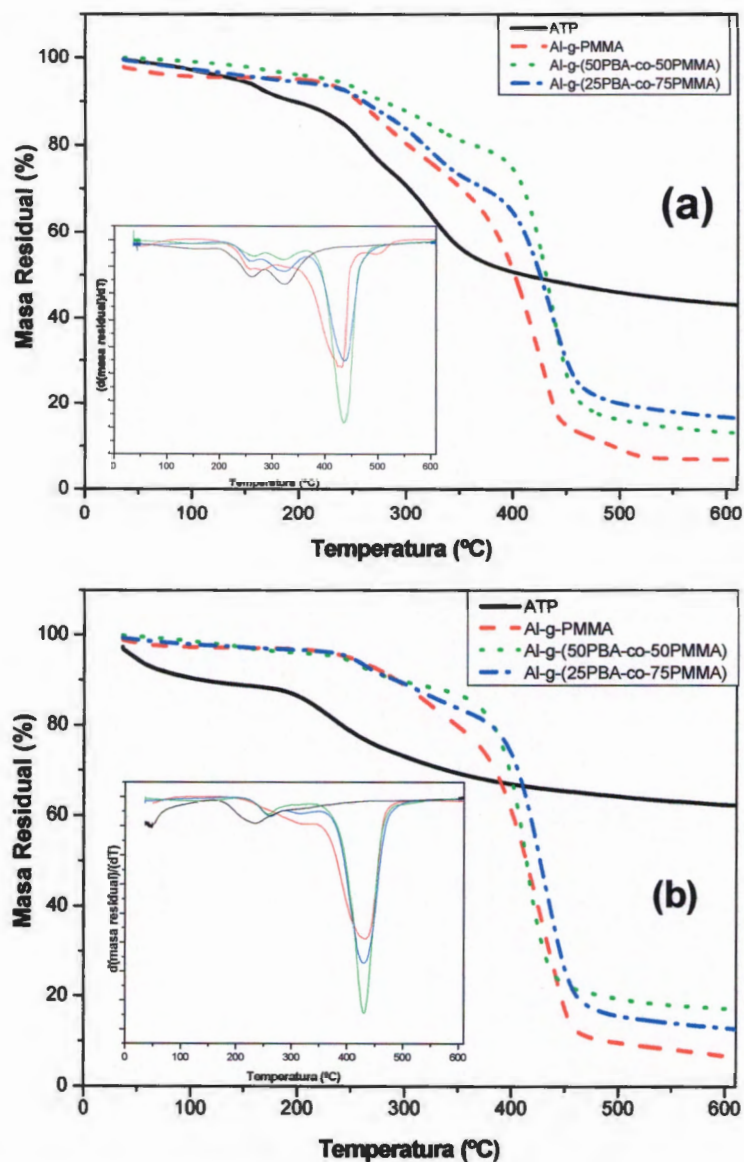
### **3.4.3 Caracterización de los ATP y de los AITP después de la biodegradación**

#### **Análisis termogravimétrico (TGA)**

La figura 3.13 muestra los termogramas de TGA y DTGA obtenidos de los ATP y AITP después de 12 y 45 días de la biodegradación. En las muestras de ATP biodegradadas se puede observar un incremento en la zona de degradación (185 °C a 380 °C) en comparación con los ATP sin biodegradar. En el ATP con 12 días de biodegradación (Figura 3.13a) se aprecian dos picos en las curvas de DTGA a 260 y 320 °C, mientras que en las muestras con 45 días de biodegradación (figura 3.13b) solamente se apreció un pico a 230 °C. Este comportamiento se atribuye a la descomposición de las dextrinas (cadenas de anhidroglucosa de bajo peso molecular) de diferente peso molecular que se generan como producto de la biodegradación de las cadenas de amilosa y de amilopectina. El alto valor de masa residual a los doce días de biodegradación en las muestras de ATP es debido a que en estas muestras, el contenido de almidón es mayor que en los AITP; sin embargo, comparando este valor de los ATP a los 45 días, la masa residual disminuye, como se describió anteriormente.

Las muestras de AITP presentaron, al igual que las muestras sin biodegradar, dos zonas de descomposición debido a la degradación térmica del almidón y del polímero injertado. Sin embargo, se observaron una disminución del porcentaje de pérdida de masa debido al almidón, así como un desplazamiento de la  $TD_{max}$

hacia temperaturas más bajas conforme se incrementó el tiempo de biodegradación. En estas muestras solamente se observa la biodegradación del almidón ya que los polímeros injertados (PMMA y PBA-co-PMMA) no son susceptibles a biodegradación<sup>85</sup>, por lo que los picos debido al polímero injertado en las curvas de DTGA se obtuvieron a temperaturas similares que los de los AITP no biodegradadas.



**Figura 3.13.** Termogramas de TGA y de DTGA de los ATP y AITP, con relación de 70(A ó Al):20Glicerina:10Agua, después de 12 días (a) y 45 días (b) de biodegradación con *Aspergillus niger*.



En la tabla 3.5 se muestran las  $TD_{max}$  y el porcentaje de pérdida de peso en cada uno de los intervalos de descomposición obtenidos durante la degradación termica de las muestras de ATP y AITP después de 12 y 45 días de biodegradación. Se observa a 12 días de biodegradación que tanto los ATP como los AITP presentan  $TD_{max}$  similares para el almidón, variando únicamente en el porcentaje de pérdida de peso. A 45 días de biodegradación se observa un corrimiento de la  $TD_{max}$  del almidón para las muestras de ATP a temperaturas más bajas mientras que para las muestras de AITP solamente se aprecia una ligera disminución, indicando una menor degradación del almidón injertado en comparación con el almidón sin injertar. Se observa una mayor pérdida de peso del polímero injertado en las muestras de AITP después de 45 días de biodegradación ya que la mayor parte del almidón en estas muestras, se ha degradado debido a la acción de las enzimas producidas por el hongo durante el tiempo de incubación.

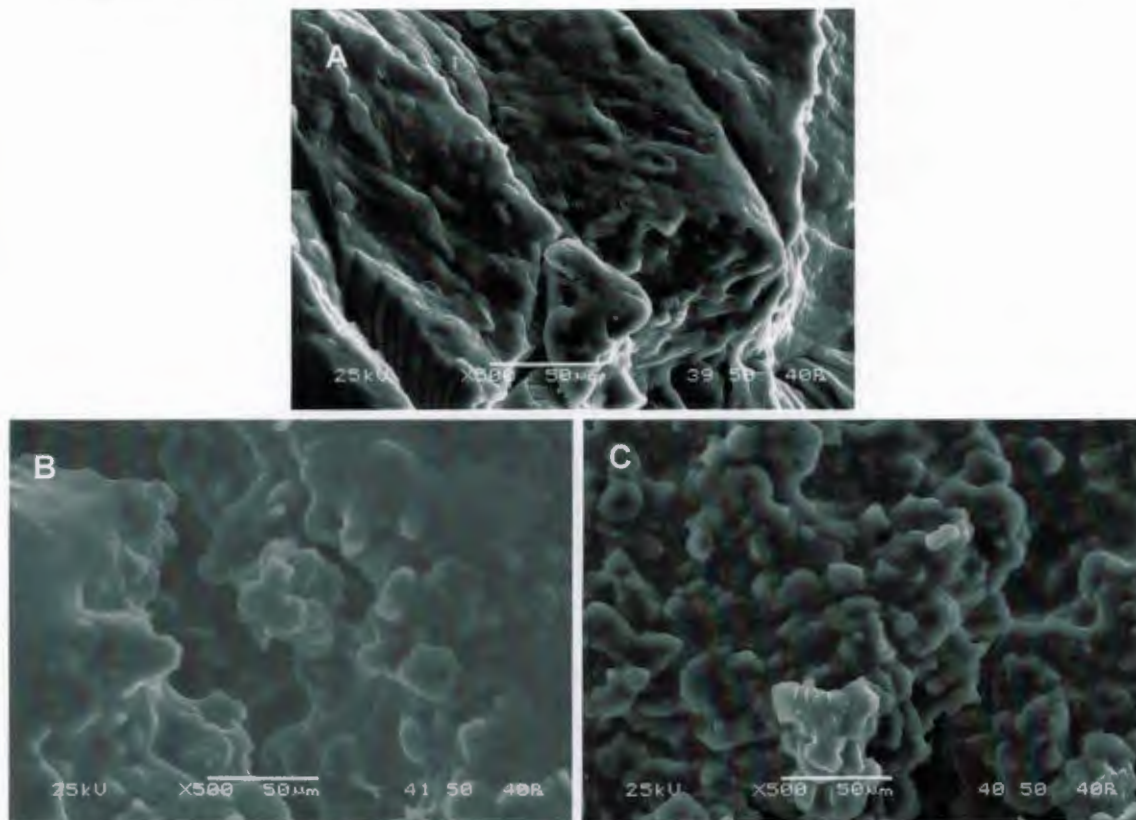
**Tabla 3.5.** Efecto del tiempo de biodegradación sobre las propiedades térmicas de los ATP y los AITP.

Muestras	Descomposición I		Descomposición II		Descomposición III	
	TDmax I (°C)	Pérdida de masa (%)	TDmax II (°C)	Pérdida de masa (%)	TDmax III (°C)	Pérdida de masa (%)
<b>12 días de exposición a <i>A. niger</i></b>						
AI	260	20	322	22	---	---
AI-g-PMMA	259	13	323	12	430	57
AI-g-(25PBA-co-75PMMA)	260	8	323	15	437	51
AI-g-(50PBA-co-50PMMA)	262	6	322	10	435	64
<b>45 días de exposición a <i>A. niger</i></b>						
AI	---	--	234	13	---	---
AI-g-PMMA	---	--	324	15	432	72
AI-g-(25PBA-co-75PMMA)	261	6	312	9	430	66
AI-g-(50PBA-co-50PMMA)	258	4	310	4	430	68



### 3.3.5. Degradación en medio ácido

Para verificar la continuidad de la fase de almidón tanto en los ATP como en los AITP, las muestras se sometieron a una hidrólisis ácida a bajas temperaturas con el fin de degradar la fase de almidón. En la figura 3.14 se muestran las microfotografías, obtenidas mediante SEM, de la sección transversal de las probetas a diferentes tiempos de hidrólisis ácida. Se puede observar que el ATP después de media hora de degradación (Figura 3.14a) presenta una superficie irregular con montañas y valles indicando que la hidrólisis se lleva a cabo en toda la probeta. La muestra se degradó completamente después de 2 horas de hidrólisis ácida. Se ha reportado en la literatura, que el almidón en medios ácidos se hidroliza a glucosa<sup>86, 87</sup>.



**Figura 3.14.** Superficie de fractura de los ATP y AITP degradados con una solución de HCl 3 N a 60 °C a diferentes tiempos. (a) ATP (1 h de degradación), (b) Al-g-(50PBA-co-50PMMA)TP (0.5 h de degradación), y (c) Al-g-(50PBA-co-50PMMA)TP (1 h de degradación).

En las muestras de AITP con A-g-(50PBA-co-50PMMA) se observó que a media hora de degradación ácida (Figura 3.14b), la presencia de cavernas en la sección transversal de la probeta así como grumos grandes, los cuales disminuyeron de tamaño conforme se incrementa el tiempo de hidrólisis ácida (figura 3.14c). Sin embargo a tiempos mayores de 4 horas se obtiene una degradación completa del almidón y se obtiene como residuo los polímeros injertados, ya que éstos no son afectados por el medio ácido. Este comportamiento confirma el hecho de que el almidón es el que forma la fase continua y que en ciertas zonas el copolímero injertado limita la accesibilidad al ataque del ácido sobre el almidón o en su caso el ataque enzimático como se señaló antes.

## CONCLUSIONES

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

- Se obtuvieron partículas de almidón injertadas con PMMA y copolímeros (25PBA-75 PMMA y 50PBA-50PMMA) que fueron comprobadas mediante espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico. No se apreciaron cambios significativos en la morfología de las partículas, aunque a mayor contenido de PBA se apreció una aglomeración de las mismas. La Tg de los polímeros injertados sobre las partículas se incrementa debido a la menor movilidad de las mismas como se observó en las pruebas mecanodinámicas.
- Se obtuvieron almidones termoplásticos (ATP) y almidones injertados termoplásticos (AITP) usando glicerina y agua como plastificantes. El plastificante modificó en forma apreciable la temperatura de transición vítrea observada tanto del almidón como de los polímeros injertados, ya que las cadenas son más libres de moverse.
- El tipo de polímero injertado afectó las propiedades mecánicas de los AITP con respecto a las propiedades de los ATP. Así, en el caso de los ATP se obtuvieron módulos altos y deformaciones bajas, comportamiento característico de un material rígido; mientras que en el caso de los AITP, se observó que al aumentar la cantidad de PBA y de plastificante, el módulo y la resistencia a tensión disminuyeron debido a la característica hulosa del PBA y la acción como plastificante de la glicerina.
- El hongo *Aspergillus niger*, es capaz de utilizar como fuente de carbono al almidón presente en las probetas de AITP y su forma de crecimiento depende del polímero injertado, ya que los polímeros más flexibles pueden recubrir al almidón injertado y retrasar la acción microbiana, conllevando a

una pérdida de peso de almidón degradado más lenta y menor en comparación con los ATP.

- La biodegradación del almidón se apreció en las curvas de DTGA como un cambio en la  $TD_{max}$  del almidón así como una menor pérdida de peso en las curvas de TGA en la zona de descomposición térmica del almidón y en la mayor cantidad de polímero injertado en las muestras biodegradadas.
- 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 que el almidón es el que forma la fase continua del material.



## BIBLIOGRAFÍA

1. 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.
2. J. Salguero. ¿Qué Hacer con los Plásticos Cuando Concluyen su Vida Útil? *Plastivida® Argentina Boletín Técnico Informativo.* 4, 1-5,1996.
3. J. Salguero. La Relación entre la Biodegradación y los Residuos Plásticos. *Plastivida® Argentina Boletín Técnico Informativo.* 8, 1-19, 1998.
4. 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.
5. M. Demicheli. Plásticos Biodegradables a Partir de Fuentes Renovables. *Revista de Plásticos (IPTS).* 10, 1-17, 1994.
6. Wan-Man Park, Won-Ki Lee, Chan-Young Park, Won-Jei Cho, Chang-Sik Ha. Environmentally Friendly Polymer Hybrids. *J. Mat. Sci.* 38, 909-915, 2003.
- 7.- L. Fambri, C. Migliaresi, K. Kesenci, and E. Piskin. Biodegradable Polymers. *Integrated Biomaterials Science*, edited by R. Barbucci (Editor). Kluwer Academic/Plenum Publishers, New Cork. 123, 2002.
8. S. Karlsson, A. Albertsson. Biodegradable Polymers and Environmental Interaction. *Polym Eng. Sci.* 38, 1251-1253, 1998.
9. O. A. Ermolovich and A. V. Makarevich. Effect of Compatibilizer Additives on the Technological and Performance Characteristics of Biodegradable Materials Base on Starch-Filled Polyethylene. *Russian J. Appl. Chem.* 79, 1526-1531, 2006.
10. J. F. Su, Z. Huang, K. Liu, L. L. Fu, H. R. Liu. Mechanical Properties, Biodegradation and Water Vapour Permeability of Blend Films of Soy Protein Isolate and Poly(vinyl alcohol) Compatibilized by Glycerol. *Polymer Bull.* 58, 913-921, 2007.

11. H. A. Acosta, H. S. Villada, G. A. Torres, J. G. Ramírez. Morfología de Almidones Termoplásticos Agrío de Yuca y Nativo de Papa por Microscopía Óptica y de Fuerza Atómica. *Inf. Tec.* 17, 63-70, 2006.
12. G. Junjie, A. M. Hanna. Physical, Mechanical, and Macromolecular Properties of Starch Acetate during Extrusion Foaming Transformation. *Ind. Eng. Chem.* 45, 3991-4000, 2006.
13. W. Shujun; Y. Jiugao, and Y. Jinglin. Preparation and Characterization of Compatible and Degradable Thermoplastic Starch/Polyethylene Film. *J. Polym. Environment.* 14, 65-70, 2006.
14. J. F. Mano; D. Koniarova, R. L. Reis. Termal Properties of Thermoplastic Starch/Synthetic Polymer Blends with Potential Biomedical Applicability. *J. Mater. Sci: Mater. Medicine.* 14, 127-135, 2003.
15. 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.
16. M. Celik. Preparation and Characterization of Starch-g-Polymethacrylamide Copolymers. *J. Polym. Research.* 13, 427-432, 2006.
17. L. A. Vallés, F. A. Martínez, G. A. Ribes, A. Cadenato, X. Ramis, J. M. Salla, J. M. Morancho. Thermal Analysis Characterization of the Degradation of Biodegradable Starch Blends in Soil. *J. Appl. Polym. Sci.* 96, 358-371, 2005.
18. G. F. Fanta, R. L. Shogren. Modification of Starch-Poly (Methyl Acrylate) Graft Copolymers by Steam jet Cooking. *J. Appl. Polym. Sci.* 65, 1021-1029, 1997.
19. N. Cubero, A. Monferrer, J. Villata. *Aditivos Alimentarios.*, Mundi-Prensa, Madrid. 289-305, 2002.
20. Avebe. Avebe food site. Glossary/[Consulta: 16 agosto 2003]. <<http://www.avebe.com/website/avebe.nsf/frameset?openform&food>>.
21. S. Gormal, S. McGlashan. Compatibilisation of Biodegradable Starch/Bionolle™ Blends. Department Of Chemical Engineering University Of Queensland. 1-10, 2002.

22. L. Yu; G. Christie. Microstructure and Mechanical Properties of Orientated Thermoplastic Starch. *J. Mater Sci.* 40, 111-116, 2005.
23. A. Sandoval Aldana, E. Rodríguez Sanoval, A. Fernández Quintero. Application of Analysis by Diferencial Scanning Calorimetry (DSC) for the Characterization of the Modification of the Starch. *DYNA.* 146, 45-53, 2005.
24. G. Ruiz Avilés. Obtención y Caracterización de un Polímero Biodegradable a Partir del Almidón de Yuca. *Ing y C, ISSN 1794-9165.* 2, 5-28, 2006.
25. J. P. Douzals, P. A. Marechal, J. C. Coquille, P. Gervais. Microscopic Study of Starch Gelatinization under High Hydrostatic Pressure. *J. Agric. Food Chem.* 44, 1403-1408, 1996.
26. D. S. Rosa, C. G. F. Guedes, A. G. Pedroso. Gelatinized and Nongelatinized Corn Starch/Poly ( $\epsilon$ -Caprolactone) Blends: Characterization by Rheological, Mechanical and Morphological Properties. *Pol. C. e Tec.* 14, 181-186, 2004.
27. P. Kunal, A. K. Banthia, D. K. Majumdar. Starch Based Hydrogel with Potential Biomedical Application as Artificial Skin. *Afr J. Biomed Res.* 9, 23-29, 2006.
28. A. I. Suvorova, I. S. Tjukova, E. I. Trufanova. Thermodynamic and Diffusion Properties of Biodegradable Systems Based on Starch and Cellulose Derivatives. *J. Environ. Polym Degrad.* 7, 35-40. 1999.
29. G. Q. Lu, H. H. Huang, D. P. Zhang. Application of Near-Infrared Spectroscopy to Predict Sweetpotato Starch Thermal Properties and Noodle Quality. *J Zhejiang Univ Sci. B.* 7, 475-481, 2006.
30. M. Díaz Molina, I. Carreras Collazo. Síntesis y Caracterización del Almidón Oxidado para su Posterior Evaluación como Agente Aglutinante en Tabletas. *Rev Cubana Farm.* 33, 98-103. 1999.
31. O. B. Wurzburg. *Modified Starches: Properties and Uses.* CRC Press, Boca Raton, FL. 17-38, 1986.
32. S. G. Fanta, R. Fecht, R. Burr. Starch-g-Poly(Methyl Acrylate) Effects of Graft Level and Molecular Weight and Tensile Strength. *Polym. Sci,* C. Carraher, L. Sperling, Ed., Plenum Press, New York. 17, 59-71, 1983.



33. A. C. Albertsson; S. J. Huang. Degradable Polymers, Recycling, And Plastics Waste Management. New York. 163,1995.
34. R. E. Wing, W. E. Rayford, W. M. Doane, C. R. Russell. Preparation of Insoluble Cationic Starches and their use in Heavy Metal Anion Removal. *J. Appl Polym Sci.* 22, 1405-1416, 1978.
35. R. E. Wing, W. E. Rayford, W. M. Doane, C. R. Russell. Insoluble Starch Xanthate: Use in Heavy Metal Removal. *J. Appl Polym Sci.* 19, 847-854, 1975.
36. M. Jawed, V. Tare. Application of Starch Xanthates for Cadmium Removal: A Comparative Evaluation. *J. Appl Polym Sci.* 42, 317, 1991.
37. O. Wurzburg. Modified Starches: Properties and Uses, CRC Press.149-171, 1987.
38. 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.
39. N. M. Sangramsingh, B. N. Patra, B. C. Singh, C. M. Patra. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Starch Using a Ce(IV)–Glucose Initiator System. *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 981-990, 2004.
40. L. Rahman, S. Silong, Wan Md Zin, M. Zaki A. B. 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.
41. Q. Wu, L. Zhang. Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch Mixed with Waterborne Polyurethane. *Ind. Eng. Chem.* 40. 558-564, 2001.
42. S. Parvinder, W. Hohn, W. Lawton, L. Randal, L. Shogren. Mechanical Properties of Thermoplastic Starch/Poly (hydroxyl ester ether) Blends: Effect of Moisture During and After Processing. *J. App. Polym. Sci.* 84, 121-131, 2002.
43. A. Olivier; F. Cazaux, C. Gors, X. Coqueret. Physical Stabilization of Starch–Allylurea Blends by EB-Grafting: a Compositional and Structural Study. *Biomacromol.* 1, 282-289, 2000.
44. S. T. Lim, E. H. Chang, H. J. Chung. Thermal Transitions Characteristics of Heat-Moisture Treated Com and Potato Starches. *Carbohydrate Polym.* 46. 107-115, 2001.



45. D. Lourdin, L. Coignard, H. Bizot, P. Collona. Influence of Equilibrium Relative Humidity and Plasticizer Concentration on the Water Content and Glass Transition of Starch Materials. *Polym.* 38, 5401-5406, 1997.
46. G. K. Moates, T. R. Noel, R. Parker, S. G. Ring. Dynamic Mechanical and Dielectric Characterisation of Amylose-Glycerol Films. *Carbohydrate Polym.* 44, 247-253, 2001.
47. G. Ruiz Aviles. Obtaining and Characterization of a Biodegradable Polymer from the Yucca Starch. *Eng and Sci.* 2, 2-10, 2006.
48. R. A. de Graaf, A. P. Karman, L. P. B. M. Janssen. Material Properties and Glass Transition Temperatures of Different Thermoplastic Starches after Extrusion Processing. *Starch / Stärke.* 55, 80-86, 2003.
49. F. J. Rodríguez González, B. A. Ramsay, B. D. Favis. High Performance LDPE/Thermoplastic Starch Blends a Sustainable Alternative to Pure Polyethylene. *Polym.* 44, 1517-1526, 2003.
50. L. A. Utracki. Role of Polymer Blends Technology In Polymer Recycling. *Polymer Blends Handbook*, Chapter 16. 1117-1165, 2003.
51. N. St-Pierre, B. D. Favis, B. A. Ramsay, J. A. Ramsay and H. Verhoogt. Processing and Characterization of Thermoplastic Starch/Polyethylene Blends. *Polym.* 38, 647-655, 1997.
52. L. Avérous, L. Moro, P. Dole, C. Fringant. Properties of Thermoplastics Blends: Starch-Polycaprolactone. *Polym.* 41, 4157-4159, 2000.
53. L. Avérous, C. Fringant. Association between Plasticized Starch and Polyesters: Processing and Performances of Injected Biodegradable Systems, *Polym. Eng. Sci.* 41. 727-734, 2001.
54. L. Averous, P. Dole, O. Martín, E. Schwach, Y. Couturier. Symposium de la Société Polymérique du Québec. Nancy (France). 2001.
55. 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.

56. O. Martín, L. Avérous. Poly(lactic acid): Plasticization and Properties of Biodegradable Multiphase Systems. *Polymer*. 42, 6237-6247, 2001.
57. P. S. Walia, J. W. Lawton, R. L. Shogren, F. C. Felker. Effect of Moisture Level on the Morphology and Melt Flow Behavior of Thermoplastic Starch/Poly(hydroxy ester ether) blends. *Polymer*. 41, 8083-8093, 2000.
58. 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.
59. De Graff, L. P. Jansen. Properties and Manufacturing of a New Starch Plastic. *Polym. Eng. Sci*. 41, 584-594, 2001.
60. A. J. F. Carvalho, A. E. Job, N. Alves, A. A. S. Curvelo, A. Gandini. Thermoplastic Starch/Natural Rubber Blends. *Carbohydrate Polym*. 53, 95-99, 2003.
61. W. Schnabel. *Polymer Degradation Principles and Practical Applications*. 157, 1981.
62. D. S. Rosa, D. R. Lopes, M. R. Calil. The Influence of the Structure of Starch on the Mechanical, Morphological Properties of Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) in Starch Blends. *J. Mater Sci*. 42, 2323-2328, 2007.
63. J. Gallegos. Utilización de  $\alpha$ -amilasas en la Formulación de Detergentes Industriales. Tesis de Doctorado. Universidad de Granada. España. 2005.
64. V. Moreno-Chulim, F. Barahona-Pérez, G. Canché-Escamilla. Biodegradation of Acrylic-grafted starch by *Apergillus niger*, *J. Appl. Polym. Sci*. 89, 2764, 2003.
65. 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, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México, 2007.
66. M. Vikman, S. H. D. Hulleman, M. Van Der Zee, P. Mylla Rinen, H. Feil. Morphology and Enzymatic Degradation of Thermoplastic Starch–Polycaprolactone Blends. *J. Appl. Polym. Sci*. 74, 2594–2604, 1999.

67. H. M. Park, S. R. Lee, S. R. Chowdhury, T. K. Kang, H. K. Kim, S. H. Park, C. S. Ha. Tensile Properties, Morphology, and Biodegradability of Blends of Starch with Various Thermoplastics. *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 2907-2915, 2002.
68. R. Gattin; A. Copinet, C. Bertrand, Y. Couturier. Comparative Biodegradation Study of Starch and Polylactic Acid–Based Materials. *J. Polym. Environment.* 9, 11-17, 2002.
69. 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.
70. I. Goñi, M. D. Gurruchaca, M. Valero, G. M. Guzman. Graft Polymerization of Acrylic Monomers onto Starch Fractions. III. Effect of Carbohydrate Structure. *J. Polym. Sci. Polym Chemic. Ed.* 22, 1327-1333, 1984.
- 71.- J. Mano, D. Koniarova, R. Res. Thermal Properties of Thermoplastic Starch/ Synthetic Polymer Blends With Potential Biomedical Applicability. *J. Mat. Sci.* 14, 127-135, 2003.
72. R. C. R. Souza, C. T. Andrade. Processing and Properties of Thermoplastic Starch and its Blends with Sodium Alginate. *J. Appli. Polym. Sci.* 81, 412-420, 2001.
73. R. L. Shogren, G. F. Fanta, W. M. Doane. Development of Starch Based Plastics- a Reexamination of Selected Polymer Systems in Historical Perspective. *Starch-Stärke.* 45, 276-280, 1993.
74. J. E. Mark, Eisenberg. *A Physical Properties of Polymers*, American Chemical Society, Washington, D.C. 1984.
75. S. K. Rath, R. P. Singh. On the Characterization of Grafted and Ungrafted Starch, Amylose, and Amylopectin. *J. Appl. Polym. Sci.* 70, 1795-1810, 1998.
76. M. Celik. Preparation and Characterization of Starch of Starch-g-Polymethacrylamide Copolymers. *J. Polym. Research.* 13, 427-432, 2006.
77. M. M. Fares, A. S. El-Faqeeh, M. E. Osman. Graft Copolymerization onto Starch–I. Synthesis and Optimization of Starch Grafted with N-tert-Butylacrylamide Copolymer and its Hydrogels. *J. Polym. Research.* 10, 119–125, 2003.

78. A. P. Mathew, A. Dufresne. Plasticized Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties. *Biomacromol.* 3, 1101-1108, 2002.
79. S. H. Hullerman; F. H. P. Jenssen, H. Feil. The Role of Water During Plasticization of Starch. *Polym.* 39, 2043- 2048, 1998.
80. X. Ma, J. Yu, J. Feng. Urea and Formamide as a Mixed Plasticizer for Thermoplastic Starch. *Polym. International.* 53, 1780-1785, 2004.
- 81 X. Ma, J. G. Yu. The Plasticizers Containing Amide Groups for Thermoplastic Starch. *Carbohydr. Polym.* 57, 197-203, 2004.
82. Z. Q. Liu, X. S. Yi, Y. Feng. Effects of Glycerin and Glycerol Monostearate on Performance of Thermoplastic Starch. *J. Mat. Sci.* 36. 1809-1815, 2001.
83. R. Shi, Q. Liu, T. Ding, Y. Han, L. Zhang, D. Chen, W. Tian. Ageing of Soft Thermoplastic Starch with High Glycerol Content. *J. Appl. Polym. Sci.* 103, 574-586, 2007.
84. N. Juge, M. F.C. Le Gal-Coëffet, C. S. M. Furniss, A. P. Gunning, B. K. Ft, V. J. Morris, G. Williamson, B. Svensson. The Starch Binding Domain of Glucoamylase from *Aspergillus niger*: Overview of its Structure, Function, and Role in Raw-Starch Hydrolysis. *Biologia, Bratislava.* 11, 239-245, 2002.
85. L. Chen, S. H. Gordon, S. H. Imam. Starch Graft Poly (Methyl Acrylate) Loose - Fill Foam: Preparation, Properties and Degradation. *Biomacromol.* 5, 238-244, 2004.
86. 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.
87. W. Xiaodong, G. Xuan, S. K. Rakshit. Direct Fermentative Production of Lactic Acid on Cassava and Other Starch Substrates. *Biotechnology. Letters.* 19, 841-843, 1997,