



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos

**EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ACEITE DE RICINO
EPOXIDADO SOBRE LAS PROPIEDADES QUÍMICAS,
FÍSICAS Y MECÁNICAS DE MEZCLAS PLA/ALMIDÓN.**

Tesis que presenta:

IQ. KAREN LÓPEZ CAMAS

En opción al título de

**MAESTRO EN CIENCIAS
MATERIALES POLIMÉRICOS**

Mérida, Yucatán, México

Noviembre, 2015

DECLARACION 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 periodo 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 razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la ley federal del derecho de autor y la ley de la propiedad industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho centro de investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de los correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Mérida Yucatán, México; a 11 de Noviembre de 2015



Ing. Karen López Camas



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de KAREN LÓPEZ CAMAS titulado EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ACEITE DE RICINO EPOXIDADO SOBRE LAS PROPIEDADES QUÍMICAS, FÍSICAS Y MECÁNICAS DE MEZCLAS PLA / ALMIDÓN, fue realizado en la Unidad de Materiales, dentro de la línea de investigación "Materiales Compuestos y Nanomateriales" del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Alex Valadez González y del Dr. José Hermínsul Mina Hernández, perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro.

Atentamente

Dr. Manuel Martínez Estévez
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 12 de Noviembre de 2015

*La vida no consiste en esperar que pase la tormenta, sí
no en aprender a bailar bajo la lluvia.*

DEDICATORIA

A dios por haberme permitido la oportunidad de ver que tenía algo mejor preparado para mí, por la fortaleza que me dio para seguir adelante y protegerme de todo.

A mi Papá por siempre enseñarme a salir adelante y lograr mis metas, por ser esa persona estricta que me obligaba a dar lo mejor de mí, por apoyarme en todo y no dejarme sola a pesar de mis errores.

A mi Mamá por siempre darnos su amor, comprensión y apoyo en todo momento. Por ser la que despertaba temprano siempre para hacernos ir a la escuela prácticamente por dedicar tu vida entera a nosotras.

A mi hermana Brenda, porque siempre eres quien me motiva, eres la persona que más quiero, espero ser un buen ejemplo para ti siempre y estar ahí para apoyarte a alcanzar tus metas.

A mis abuelitos, tíos y primos por no haberme dejado sola cuando más los necesite y por siempre ser tan unidos.

A las grandiosas personas que conocí durante la maestría en especial a Patricia, Marco Cen, Alejandro, Marco Góngora y Oscar se han convertido en mis mejores amigos, son para mí como mis hermanos y también con mucho cariño a doña Laura López que se volvió como una segunda mamá; siempre los tendré presente en mi mente y corazón.

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa su agradecimiento a todas las personas e instituciones que prestaron su colaboración y ayuda para la ejecución de esta tesis, en especial a:

- A mi director de tesis, Dr. Alex Valadez González, por todo su apoyo durante la ejecución de la tesis de la maestría, por compartir sus conocimientos, pero en especial le agradezco su gran calidez humana, paciencia, tiempo y su confianza brindada.
- Al Dr. José Herminul Mina Hernández, le agradezco mucho haberme permitido trabajar en la Universidad del Valle, por todo su apoyo durante mi estancia en Colombia para terminar las pruebas experimentales, por compartir sus conocimientos y en especial todos sus consejos.
- El centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), por aceptarme en el programa de Maestría en Ciencias en Materiales Poliméricos.
- El consejo nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo financiero otorgado durante la maestría.
- A la Universidad del Valle de Cali, Colombia, por permitirme trabajar en sus instalaciones para finalizar las pruebas experimentales.
- A la empresa Cables para Energía y Telecomunicaciones (CENTELSA), a la planta localizada en Cali, Colombia, por permitirme trabajar con su equipo de extrusión y pelletización y en especial al Ing. Leonardo Gutiérrez

y al técnico Harold Melo por todo el apoyo brindado en asesorías del uso y manejo de los equipos.

- A la M.C. Verónica Moreno Chulim, del CICY, por su apoyo y asesoría en las pruebas de FTIR y DSC.
- A la M.C. Silvia Beatriz Andrade Canto, del CICY, por las micrografías del SEM.
- Al M.C. Javier Iván Cauich, del CICY, por su apoyo en las pruebas mecánicas.
- A la Ing. July Andrea Manquillo Castaño, de la universidad del Valle, por su apoyo y asesorías en la realización de las pruebas mecánicas.
- Un especial agradecimiento al Ing. Marco Antonio Cen Puc por su apoyo en la fabricación de un controlador de temperatura y por su inigualable apoyo, asesorías y su valiosa amistad desde que lo conocí.
- A la Ing. Karen J. Lozano Nieva, Ing. Natalia Hurtado, Ing. Nicolás Macías Cote y al Ing. Carlos Vidal por su apoyo en las pruebas experimentales durante mi estancia en la Universidad de Valle.
- A los grandes amigos que hice durante la maestría, por todo su apoyo tanto en el trabajo como en lo personal, por todos esos momentos que nos tocó vivir juntos los recordare siempre.

INDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN	5
1 CAPÍTULO I	9
ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE	9
1.1 ÁCIDO POLI LÁCTICO (PLA)	9
1.2 ALMIDÓN	11
1.3 RETROGRADACIÓN (RE-CRISTALIZACIÓN) DEL ALMIDÓN	15
1.4 MEZCLAS DE PLA CON ALMIDÓN	18
1.5 ACEITES VEGETALES	21
OBJETIVOS	27
Objetivo general.....	27
Objetivos específicos.....	27
2 CAPÍTULO II	29
MATERIALES Y MÉTODOS	29
2.1 MATERIALES Y REACTIVOS	29
▪ Aceite de ricino epoxidado.....	29
▪ Almidón de maíz nativo e injertado con diisocianato de hexametileno ...	29
▪ Poli (ácido láctico).....	30
2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	30
2.2.1 Determinación de concentraciones para la epoxidación del aceite de ricino	30

2.2.2 Síntesis del almidón injertado con diisocianato de hexametileno	33
2.2.3 Preparación de las mezclas.....	33
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL.....	35
2.3.2 Resonancia Magnética Nuclear	36
2.3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	37
2.3.4 Absorción de Humedad	37
2.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	38
2.3.6 Difracción de Rayos X	38
2.3.7 Caracterización Mecánica (ensayo de tensión)	39
3 CAPÍTULO III.....	40
RESULTADOS Y DISCUSIONES	40
3.1 Caracterización fisicoquímica del aceite de ricino	40
3.2 Caracterización fisicoquímica del almidón de maíz nativo e injertado con HDI 44	
3.3 Peso molecular promedio en número de PLA por RMN.....	47
3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	51
3.5 Absorción de Humedad	54
3.6 Microscopía Electrónica de Barrido	57
3.7 Difracción de Rayos X	59
3.8 Caracterización Mecánica (ensayo de tensión)	62
CONCLUSIONES	67
RECOMENDACIONES	71
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1 Estructura química del ácido poli láctico.....	10
Fig. 1.2 Estructura química de amilosa	12
Fig. 1.3 Estructura química de la amilopectina.....	13
Fig. 1.4 Estructura química del triglicérido formado por el ácido graso ricinoleico.....	22
Fig. 2.1 Esquema del proceso de epoxidación de aceite de ricino.....	31
Fig. 2.2 Separación de las fases del producto de la reacción de epoxidación antes (izquierda) y después (derecha) de las 24 horas.....	32
Fig. 2.3 Fabricación de probetas a tensión. a) Máquina inyectora manual, b) molde para probetas tipo V.	35
Fig. 3.1 Espectros de infrarrojo del aceite de ricino virgen y el aceite de ricino epoxidado.....	41
Fig. 3.2 Espectro de ^1H RMN de aceite de ricino virgen y epoxidado con diferentes metodologías.	44
Fig. 3.3 Espectro de FTIR del almidón nativo de maíz y el almidón injertado con HDI.	45
Fig. 3.4 Esquema de la reacción de inserción del HDI al almidón nativo de maíz	46
Fig. 3.5 Espectro de ^1H RMN de una muestra de PLA.....	49
Fig. 3.6 Comparación de los resultados de peso molecular promedio en número (\overline{M}_n) de las diferentes mezclas.	50
Fig. 3.7 Comportamiento térmico del PLA y de las mezclas de A) PLA/AN/ARE y B) PLA/AHDI/ARE a diferentes proporciones.....	53

Fig. 3.8 Absorción de humedad del PLA y las diferentes mezclas a 70% de humedad relativa.....	56
Fig. 3.9 Absorción de humedad del PLA y las diferentes mezclas a 90% de humedad relativa.....	56
Fig. 3.10 Imágenes SEM de las mezclas de (A) PLA/AN/AR y (B) PLA/AHDI/ARE a diferentes porcentajes: (a) 100/0/0, (b) 80/10/10, (c) 70/30/0, (d) 65/30/5 y (e) 60/30/10	57
Fig. 3.11 Comparación de micrografías de la mezcla con la proporción 65/30/5 de PLA/AN/AR (izq.) y PLA/AHDI/ARE (der.), visualizando la separación de los componentes de la mezcla.....	58
Fig. 3.12 Difracción de rayos X para cero, 5 y 10 días de exposición a 70 % de humedad relativa de las mezclas de PLA/AN/AR y PLA/AHDI/ARE en las proporciones 80/10/10, 70/30/0 y 65/30/5	60
Fig. 3.13 Deformación máxima del PLA y de las mezclas a diferentes proporciones.....	65
Fig. 3.14 Módulo de elasticidad del PLA y de las mezclas a diferentes proporciones.....	66
Fig. 3.15 Resistencia máxima a tensión del PLA y de las mezclas a diferentes proporciones.....	66

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1.1 Características de los almidones según la fuente botánica	14
Cuadro 1.2 Composición de ácidos grasos del aceite de ricino	22
Cuadro 2.1 Variaciones evaluadas para la epoxidación de aceite de ricino.....	31
Cuadro 2.2 Materiales y cantidades utilizadas en cada mezcla	34
Cuadro 3.1 Asignación de las frecuencias del espectro FTIR para ambos aceites... ..	42
Cuadro 3.2 Bandas de espectro de FTIR característicos de almidón injertado con HDI.	46
Cuadro 3.3 Masa molecular promedio en número de las diferentes mezclas. ...	50
Cuadro 3.4. Propiedades térmicas y cristalinas del PLA y su mezcla a diferentes proporciones.....	52
Cuadro 3.5 Porcentaje de absorción de humedad del PLA procesado y de las diferentes mezclas elaboradas a 70 y 90 % de humedad relativa.....	54
Cuadro 3.6 Evolución del porcentaje de cristalinidad de las mezclas a diferentes días de exposición a una humedad relativa de 70 %	61
Cuadro 3.7 Propiedades mecánicas del PLA y del PLA mezclado con AN/AR y AHDI/ARE a diferentes proporciones	62

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del proyecto de investigación basado en estudiar el efecto producido al incorporar aceite de ricino epoxidado sobre las propiedades químicas, físicas y mecánicas de las mezclas ácido poli láctico (PLA)/almidón. Para realizar esta investigación se elaboraron los compuestos separándolos en dos tipos: no modificados y modificados variando el porcentaje en peso de cada uno de los materiales, el primero se basó en la mezcla de PLA/almidón nativo (AN)/aceite de ricino (AR) y los modificados consistieron de PLA/almidón injertado con hexametil diisocianato o HDI (AHDI)/aceite de ricino epoxidado (ARE), ambos en las siguientes proporciones 80/10/10, 70/30/0, 65/30/5 y 60/30/10 y se compararon con PLA puro procesado de la misma forma que los compuestos.

El estudio inicio con la preparación del aceite de ricino epoxidado, siguiendo el método de una sola etapa con la formación *in situ* de ácido peracético, y la modificación del almidón al injertarle HDI. Se prepararon los compuestos de PLA/AN/AR y PLA/AHDI/ARE en sus diferentes proporciones siguiendo la vía de fusión a partir del empleo de un equipo de extrusión doble husillo; el material obtenido fue procesado mediante inyección para el moldeo de los especímenes de ensayo. Las observaciones realizadas se basaron principalmente en la comparación de los resultados asociados a los materiales modificados versus los no modificados y la evaluación de los cambios en las propiedades de los mismos. Dichos cambios fueron determinados utilizando Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Absorción de Humedad, Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (XRD) y Caracterización Mecánica (ensayo a tensión).

Los resultados indicaron que al utilizar los materiales modificados (PLA/AHDI/ARE) se obtuvo una disminución en los porcentajes de cristalinidad y absorción de humedad. Así mismo, las micrografías de SEM evidenciaron que la separación entre la matriz (PLA) y la fase dispersa (almidón) se presentó en menor grado en los materiales modificados, indicando una posible mejora en la compatibilidad, aunado esto a la no presencia de gotas de aceite como sucede para los materiales de PLA/AN/AR; Finalmente, las propiedades mecánicas mostraron que la resistencia a tensión disminuyó pero el porcentaje de deformación máxima aumentó al modificar químicamente los materiales obteniendo estos valores en las mezclas de PLA/AHDI/ARE. De manera general, la mezcla que presentó mejores resultados fue la de PLA/AHDI/ARE (80/10/10).

Palabras claves: PLA, almidón nativo, almidón injertado con hexametil diisocianato, aceite de ricino y aceite de ricino epoxidado.

ABSTRACT

The effect of incorporating epoxidized castor oil on chemical, physical and mechanical properties of polylactic acid (PLA) / starch blends is presented in this work. Blends of PLA / native starch (AN) / castor oil (AR) and PLA / hexamethyl diisocyanate grafted starch or HDI (AHDI) / epoxidized castor oil (ARE), both in the following proportions 80/10/10, 70/30/0, 65/30/5 and 60/30/10, were made.

The study began with the preparation of epoxidized castor oil, following the one-step method with in situ formation of peracetic acid, and modification of starch graft with HDI. The compounds of PLA / AN / AR and PLA / AHDI / ARE in different proportions were prepared in a twin-screw extruder; pelletized and then injected molded into the test specimens. Observations were mainly based on the comparison using the modified versus unmodified materials and see if there is a change in material properties, these changes were determined using Differential Scanning Calorimetry (DSC), moisture absorption, nuclear magnetic resonance (NMR), electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and mechanical characterization (tension test).

The results show that by using the modified materials (PLA / AHDI / ARE) is obtained a decrease in the percent crystallinity, the percentage of moisture absorption is less and SEM micrographs shows that the separation between the array (PLA) and the dispersed phase (starch) presents a lesser degree indicating a possible improvement in compatibility also no presence of oil droplets as it happens for the other material; and finally the mechanical properties showed that the tensile strength decreases, but the percentage of maximum deformation increases. The results showed that the blend PLA / AHDI / AER (80/10/10) did have the better properties.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el problema de la contaminación medio ambiental ha retomado bastante fuerza y cada vez más personas han tomado conciencia del daño hecho a la naturaleza con todos los desechos que se producen diariamente. Entre esos desperdicios se encuentran los polímeros. Los materiales poliméricos tienen una amplia gama de aplicaciones, su invención ha permitido un gran avance en diferentes aspectos de la sociedad [1] tales como tecnología, telecomunicaciones, empaques, construcción, transportes, muebles y otros. Estos materiales tienen excelentes propiedades mecánicas, baja densidad, durabilidad y bajo costo es por ello que su uso se ha incrementado considerablemente [2].

Los polímeros que provienen de fuentes no renovables han tenido un incremento bastante considerable, las áreas en la que mayormente se están utilizando es en empaques y consumibles incluyendo usos médicos. En el año de 1997 a 2001 se tuvo un incremento de 4.2% en el uso de polímeros destinados a empaques y 2% para las aplicaciones de consumo. Debido a los problemas que se originan por el uso de los polímeros de fuentes no renovables se ha puesto mayor interés en el desarrollo de polímeros biodegradables y de fuentes renovables, también se ha incrementado debido a las legislaciones que se han puesto en marcha como respuesta de las preocupaciones acerca de la disposición de los desechos poliméricos, la tendencia a futuro es que estos materiales de origen renovable lleguen a incrementarse aún más [3].

Entre los polímeros biodegradables ha sobresalido el ácido poli láctico (PLA), este parece ser un buen candidato debido a que es biodegradable, reciclable y tiene buenas propiedades mecánicas y de procesabilidad. Sin embargo, tiene dos desventajas principales: un costo relativamente alto y elevada fragilidad, diversos

estudios han sido enfocados en mejorar y adaptar sus propiedades para cumplir con los requerimientos necesarios.

Entre estos estudios se han hecho mezclas de PLA con diferentes polímeros tales como poli (caprolactona), poli (succinato de butileno) o poli (éter uretano); pero hay un material de fuentes renovables y de bajo costo que por sus características es una buena opción para ser utilizado como relleno del PLA, este polímero es el almidón el cual es bastante económico y utilizarlo en conjunto con el PLA puede disminuir el costo del material obtenido como producto final pero existe un problema con estas mezclas ya que son termodinámica y químicamente incompatibles [4, 5, 6, 7].

Debido al problema de la mezcla de PLA con almidón, se han llevado a cabo diversas investigaciones basadas en el estudio de mejorar la compatibilidad entre ambos polímeros; se han realizado dos métodos diferentes para tratar de solucionar este problema: usando compatibilizadores y plastificando los gránulos de almidón para hacer que se disperse de manera más fácil en la matriz de PLA. Al hacer uso de los plastificantes se presenta un nuevo problema ya que estas al ser hidrofílicas podrían llegar a acelerar la hidrólisis de degradación del PLA en el proceso de mezclado en fundido [4, 5, 6].

En el intento de evitar la migración de las pequeñas moléculas de plastificantes se han llevado a cabo investigaciones basadas en la modificación química de la estructura del almidón para inducir a la formación de un enlace químico que pueda estar entre ambos componentes; pero los plastificantes utilizados son de fuentes de petróleo, recientemente, se han utilizado plastificantes de fuentes renovables tales como los aceites triglicéridos [5, 6].

Entre los aceites utilizados como plastificantes se han estudiado el aceite de soya, de tung (madera china), cardanol y el aceite de ricino; este último contiene 90% de ácido ricinoleico como uno de sus ácidos grasos, es un producto comercial a gran escala, posee insaturación y la función de hidroxilo no conjugado, debido a su

estructura poco habitual. Este aceite ha sido sometido a diversas reacciones para producir diferentes materiales como espumas plásticas biodegradables, bio adhesivos, redes interpenetradas, entre otros.

El aceite de ricino tiene características que lo hacen más reactivo que otros aceites vegetales pero además éste puede sufrir reacciones químicas donde sus dobles enlaces se convierten en grupos hidroxilo o epoxi haciéndolo aún mucho más reactivo [8, 9, 10, 11].

En este trabajo se estudia el efecto de la incorporación de aceite de ricino epoxidado en las propiedades químicas, físicas y mecánicas de la mezcla de PLA con almidón.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

1.1 ÁCIDO POLI LÁCTICO (PLA)

En los últimos años se han llevado a cabo una gran cantidad de investigaciones en el área de polímeros provenientes de fuentes naturales y/o que tengan la propiedad de biodegradabilidad; actualmente el que está obteniendo una mayor importancia es el ácido poliláctico (PLA) debido a su combinación de diversas propiedades tales como rigidez, transparencia, resistencia a la tensión, facilidad para adquirir color, resistencia a la luz ultravioleta y además presenta buena capilaridad en las aplicaciones en contacto con humedad [3,12,13] además de estas propiedades el PLA es biocompatible, biodegradable y puede ser fácilmente procesado por técnicas convencionales [13,14]. Estas características le han otorgado ser uno de los candidatos más competentes, por no decir el mejor, de los polímeros biodegradables [16]; en realidad el PLA está considerado como el biopolímero con más alto potencial para funcionar como remplazo de polímeros a base de petróleo, estudios anteriores han demostrado que las propiedades mecánicas del PLA son similares al poli estireno (PS) y al poli etilen-tereftalato (PET) [4, 14].

El monómero del PLA es el ácido láctico, este puede ser obtenido mediante la fermentación bacteriana de dextrosa la cual se deriva de plantas con contenido de almidón como el maíz y otros sustratos de biomasa [13, 17]. El ácido láctico puede ser convertido en esteres mediante solventes o polimerizando en macromoléculas. La preparación de polímeros de ácido láctico puede ser llevada a cabo mediante polimerización por apertura del anillo de lacturo o bien por la policondensación del ácido láctico [3].

Las unidades repetitivas de ácido láctico pueden tener dos diferentes configuraciones (D- o L-) y la relativa cantidad y distribución de las dos estereofomas determinan muchas de las propiedades del polímero, en la Fig. 1.1 se presenta la estructura química del PLA. Su periodo de degradación se encuentra en el intervalo de 6 meses a dos años, lo cual es un tiempo de vida útil suficiente para ser utilizado como material de embalaje.

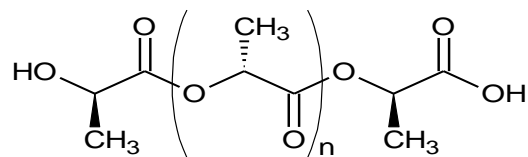


Fig. 1.1 Estructura química del ácido poli láctico

Anexo a las ventajas mencionadas, el PLA también tiene excelentes características organolépticas y es excelente para contacto con alimentos lo cual permite utilizarlo como embalaje; pero a pesar de tener tan buenas ventajas la viabilidad comercial no ha permitido que el auge del PLA incremente, el mayor uso que se le ha dado es el de aplicaciones biomédicas tales como suturas.

El PLA tiene diversas ventajas que son muy apreciadas para utilizarlo como un polímero de origen renovable que pueda sustituir a polímeros de fuentes de petróleo, sin embargo, el PLA tiene una elevada fragilidad, pobre estabilidad térmica y un costo relativamente alto, estas desventajas limitan su uso para aplicaciones de la vida diaria siendo utilizado en mayor parte para aplicaciones médicas.

Se registró en el año 2007 que el consumo del PLA estuvo entre las 60 mil toneladas, el productor más importante es NatureWorks que tiene una capacidad de 140mil ton/año y precios de venta por kilogramo entre los € 2,5 y los € 5,5.

Además de Nature Works las otras empresas productoras de PLA son Treofan (Alemania), Hycail (Holanda), Mitsui Chemicals Inc (Japón), Sterling Chemicals (EE.UU.), Musashino Chemical (Japón), CCA biochemical Netherlands con plantas en Europa, Brasil y EE.UU., Archer Daniels Midland (ADM) (EE.UU.) [18].

Debido a las dos desventajas principales del PLA: fragilidad y elevado costo, se han llevado a cabo una serie de investigaciones basadas en la modificación química del PLA y la combinación de éste con diferentes materiales de relleno. En los últimos años se han realizado diversos estudios enfocadas en mejorar las propiedades del PLA y disminuir su costo agregando otros polímeros como refuerzos o rellenos, los requerimientos para obtener plásticos de origen renovable y biodegradables que tengan propiedades muy similares a los polímeros comerciales ha promovido diversos trabajos basados en la modificación del PLA para preparar copolímeros y mezclas.

1.2 ALMIDÓN

El almidón es considerado como el segundo polisacárido más abundante seguido de la celulosa [19, 20], se tiene conocimiento que el almidón ha sido parte de la dieta del hombre desde la prehistoria y actualmente tiene muchas aplicaciones industriales [20].

Se encuentra de manera abundante en las plantas, en las semillas, frutas, tubérculos, raíces y tallos fungiendo como polisacárido de reserva energética. Las fuentes más sobresalientes del almidón comercial son a partir de maíz, patatas blancas, trigo, arroz, cebada, mijo, mandioca, tapioca, arroz y sorgo [8, 9].

El almidón es una mezcla de dos polisacáridos muy similares: la amilosa y la amilopectina, el punto clave que determinará las propiedades del almidón se basa en la proporción de cada una de ellas. La amilosa es producto de la condensación de D-glucopiranosas por medio de enlaces glucosídicos α -(1,4) la cual establece

largas cadenas lineales con 200-2500 unidades y pesos moleculares que pueden llegar a ser hasta un millón, ciertamente se presenta una variación en la distribución de sus pesos moleculares y su grado de polimerización, la amilosa es una α -D-(1,4)-glucana cuya unidad repetitiva es la α -maltosa (ver Fig. 1.2); fácilmente adquiere una conformación tridimensional helicoidal y cada vuelta de la hélice consta de seis moléculas de glucosa. Estas características moleculares representarán una gran influencia en la viscosidad en solución, punto importante para el procesamiento, y su comportamiento de retrogradación/recristalización en el desarrollo del producto [3, 20].

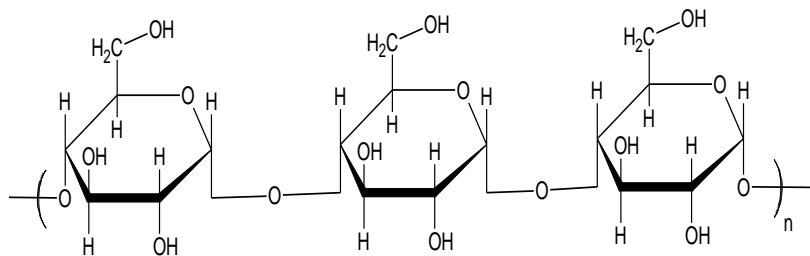


Fig. 1.2 Estructura química de amilosa

La amilopectina es un polisacárido bastante ramificado como se observa en la Fig. 1.3, esto le proporciona una forma molecular similar a la de un árbol; consiste de cientos de cadenas cortas formadas de α -D-glucopiranosil entrelazados por enlaces α -D-(1,6) localizados cada 15 a 25 unidades lineales de glucosa; tiene un peso molecular bastante elevado ya que algunas fracciones llegan a alcanzar hasta 200 millones de daltones, pero a pesar de ello su viscosidad intrínseca es bastante baja (120 a 190 ml/g) debido a su gran cantidad de ramificaciones [3, 20].

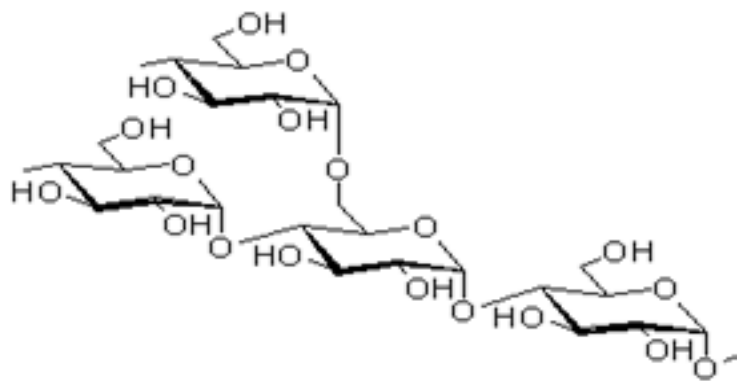


Fig. 1.3 Estructura química de la amilopectina

Generalmente los almidones contienen aproximadamente de un 17 a 27% de amilosa y el resto es de amilopectina, aunque las cantidades varían según la fuente botánica, en el Cuadro 1 se observa la variación de las proporciones de ambos polisacáridos. En algunos cereales como el maíz, el sorgo y el arroz tienen variedades llamadas “céreas” que tienen menos del 1% de amilosa, mientras que hay genotipos altos en amilosa los cuales llegan a tener concentraciones arriba del 70%; estas proporciones dependen de factores genéticos típicos de cada cereal [3, 19].

La estructura rígida de los gránulos está integrada por capas concéntricas de amilosa y de amilopectina (distribuidas radialmente) que permanecen inalterables durante la molienda, el procesamiento y la obtención de los almidones comerciales. Las propiedades del almidón dependen principalmente de la relación que existe entre la amilosa y la amilopectina tales como la resistencia mecánica y la flexibilidad ya que están relacionadas con el carácter de la región cristalina [21].

Cuadro 1.1 Características de los almidones según la fuente botánica

<i>TIPO</i>	<i>AMILOPECTINA (%)</i>	<i>AMILOSA (%)</i>	<i>FORMA DEL GRÁNULO</i>	<i>TAMAÑO DEL GRÁNULO (μm)</i>
Maíz	69-74	26-31	62-72	5-25
Maíz rico en amilosa	20-45	55-80	67-80	5-25
Papa	73-77	18-27	56-57	5-100
Arroz	83	17	62-78	2-5
Tapioca	82	18	51-65	5-35
Maíz céreo	99-100	0-1	63-72	5-25
Sorgo céreo	99-100	0-1	67-74	5-25
Trigo	76	24	58-64	11-41

Fuente: [20]

El almidón es un polisacárido derivado de la extracción de la harina por diluyentes alcalinos y proteasa, uno de los métodos conocidos para obtener almidón de manera comercial es el método de molienda húmeda de maíz [20] ha sido utilizado en variedad de aplicaciones como en alimentos, recubrimientos, textiles, farmacéuticos, empaques y plásticos. No es tóxico y tiene bajo costo, renovable, biodegradable y compostable. En general el gránulo de almidón se degrada antes de llegar a su temperatura de fusión debido a que su estructura molecular posee fuertes enlaces de hidrógeno inter e intra moleculares por lo que su T_g está entre 215-238 °C y su T_m entre 267-277 °C [22], mientras que su temperatura de degradación comienza alrededor de 220°C [14].

Sin embargo, el almidón nativo puede ser modificado en el proceso de fundido como un termoplástico, la estructura granular del almidón podría ser fragmentada usando plastificantes, principalmente agua o glicerol, bajo procedimientos de calentamiento y corte, resultando en una fase continua fundida viscosa la cual recibe el nombre de almidón termoplástico (TPS) [22]. El TPS es un material de muy bajo costo, de gran disponibilidad, el cual puede ser procesado utilizando equipos convencionales de plásticos, pero sus propiedades mecánicas dependen de la humedad relativa lo cual limita su aplicación en empaques de alimentos [23].

La transición del estado ordenado (estructura cristalina) a otro desordenado del almidón en el que se absorbe calor, es una forma de desestructuración; es una transformación de los gránulos de almidón insolubles en una solución de las moléculas constituyentes en forma individual. Los gránulos de almidón no son solubles en agua fría debido a la alta organización que presenta su estructura, pero estos al ser expuestos a calor comienzan un proceso lento de absorción de agua en las zonas intermicelares amorfas, ya que son las menos organizadas y más accesibles debido a que no hay gran cantidad de puentes de hidrógeno y los que están no son tan rígidos comparados con los que se encuentran en las zonas cristalinas; al ir aumentando la temperatura, la retención del agua aumenta y el gránulo empieza a hincharse y aumentar de volumen. Al momento que toda la zona amorfa se ha hidratado por completo entonces inicia un proceso similar en la zona cristalina pero para ello se requiere una mayor cantidad de energía [20].

1.3 RETROGRADACIÓN (RE-CRISTALIZACIÓN) DEL ALMIDÓN

La retrogradación del almidón es un término utilizado para los cambios que ocurren en el almidón gelatinizado para un estado amorfo inicial a un estado más ordenado o cristalino. Esto ocurre porque las pastas o geles del almidón gelatinizado no se encuentran en equilibrio termodinámico. Con el tiempo se produce una progresiva re asociación de las moléculas de almidón y este proceso

provoca incrementos graduales en la rigidez y la separación de la fase entre el polímero y el plastificante (sinéresis).

La retrogradación de la amilopectina es un fenómeno a largo plazo que se produce de forma gradual con el almacenamiento de los productos amiláceos, sin embargo, la amilosa se reasocia con mayor rapidez. La estructura cristalina de la amilopectina se pierde después del recalentamiento a aproximadamente 70°C con lo que se requiere de temperaturas por encima de 145°C para eliminar la cristalinidad de la amilosa retrogradada [24].

Gudmundsson [24] menciona que los métodos utilizados para medir la retrogradación del almidón son los análisis de Difracción de Rayos X, los métodos térmicos tales como DSC y muchas técnicas reológicas. Así mismo, hace mención que los lípidos polares, monoglicéridos y componentes relacionados son conocidos porque tienen un efecto anti envejecimiento del pan y extienden su tiempo de vida útil, este fenómeno se le atribuye a la habilidad de formar complejos con la fracción de amilosa; la forma en que los lípidos afectan la retrogradación del almidón es a través de la formación de complejos, una de las formas posibles son:

(a) El complejo intacto lipido-amilosa, como una entidad, interfiere con la cristalización de la amilopectina de alguna forma desconocida y retarda la retrogradación.

(b) El complejo lipido-amilosa interfiere indirectamente por cambios o retarda la distribución del agua y por lo tanto la retrogradación.

(c) Lípidos interactúan directamente con la fracción de amilopectina, al menos a pequeñas extensiones y retarda la retrogradación a través de la formación de un complejo lipido-amilopectina.

Gudmundsson [24] igualmente menciona que el retardo de la retrogradación se debe principalmente a que los lípidos actúan contra una barrera al transporte del

agua, ya que se sabe que el contenido de agua es muy importante para la recristalización.

Mina [10] realizó un estudio de la retrogradación en mezclas de almidón termoplástico de yuca (TPS) y policaprolactona (PCL), la investigación se basó en el estudio de las propiedades físico-químicas y mecánicas del almidón plastificado con glicerol y el efecto de la incorporación de PCL, para el estudio llevó a cabo tres mezclas binarias TPS-PCL con las proporciones 60-40, 50-50 y 40-60 con respecto a la masa total. El estudio de los resultados se enfocó principalmente en el proceso de retrogradación que sufrió el TPS para diferentes tiempos de acondicionamiento y a dos humedades relativas (29 y 54%), con una temperatura constante de 25°C. Los resultados mostraron que durante el almacenamiento se presentaron aumentos graduales del índice de cristalinidad estimado por FTIR y del porcentaje de cristalinidad relativa que fue determinada por DRX, esto indicó que coexistieron simultáneamente dos procesos opuestos: retrogradación que rigidizó al material y la plastificación que lo ablandó, conforme el tiempo aumentaba el efecto de retrogradación se hacía más predominante. También se observó que las pruebas que estuvieron sometidas a 54% de humedad relativa presentaron mayores cambios estructurales. En el caso de las mezclas binarias se observó resultados similares a los del TPS, indicando que las interacciones físico-químicas entre estos dos componentes no fue lo suficientemente fuerte, por lo que el fenómeno de retrogradación fue provocado principalmente por la humedad relativa de acondicionamiento y no tanto por la presencia de PCL en la mezcla.

Ma *et al* [11] realizó un análisis del efecto de los plastificantes que contienen grupos amida en las propiedades del almidón termoplástico, tales como formamida, acetamida y urea; entre los análisis realizados se evaluó la retrogradación del TPS plastificado con los tres componentes químicos mencionados a tres niveles de humedad relativa (0, 50 y 100%) usando difracción de rayos X, utilizaron almidón plastificado con glicerol como estándar. Sus resultados mostraron que la urea y la formamida podrían suprimir

efectivamente la retrogradación del TPS a baja, mediana y alta humedad relativa y también se demostró que la acetamida previene la retrogradación de manera más efectiva que el glicerol. Los resultados encontrados muestran que la incorporación de grupos amida son adecuados para retardar la retrogradación del TPS.

1.4 MEZCLAS DE PLA CON ALMIDÓN

Como se describió antes el PLA es una clase de poliéster alifático biodegradable con excelentes propiedades para varias aplicaciones, aunque, tiene como desventajas su fragilidad y alto costo lo cual limita su uso; por esta razón se han realizado diversas investigaciones en función de encontrar una solución a estas desventajas [4]. Entre estos estudios ha destacado la mezcla de PLA/almidón; el almidón es un polímero con un costo relativamente bajo, por lo tanto, su mezcla con PLA podría reducir considerablemente el costo [25]. Sin embargo, ambos polímeros son termodinámicamente y químicamente incompatibles, así mismo, se ha reportado que las partículas de almidón dispersas en la matriz de PLA podrían actuar como defectos y conducir a concentración de esfuerzos lo cual provocaría que el material se fracture con mayor facilidad.

Debido a la incompatibilidad entre el PLA y el almidón se han estudiado dos métodos generales para tratar de solucionar este problema [4, 6] :

- a) Usando compatibilizadores entre los gránulos de PLA y almidón.
- b) Plastificar los gránulos de almidón para hacer que se dispersen con mayor facilidad en la matriz de PLA.

Entre los reactivos compatibilizadores se encuentran el anhídrido maleíco, ácido acrílico, metilen-difenil-diisocianato y los plastificantes mayormente utilizados son agua, glicerol, sorbitol, urea, ácido cítrico; estos plastificantes son utilizados para romper la cristalinidad y los fuertes enlaces de hidrógeno entre los gránulos de almidón [6], además las pequeñas moléculas plastificantes fácilmente migran del

almidón termoplástico con el tiempo, lo cual puede resultar en la retrogradación del almidón ocasionando el deterioro de la mezcla de PLA/almidón [4].

Wook Hwang *et al.* [26], estudiaron el efecto del anhídrido maleíco (MA) injertado en las propiedades físicas y mecánicas de las mezclas de poli (L-ácido láctico)/almidón, dichos autores injertaron el MA en el PLLA y almidón en un mezclador en presencia de dicumil peróxido (DCP) en un proceso de compatibilización reactiva de un solo paso, en su estudio analizaron las propiedades térmicas, termo mecánicas, mecánicas, medidas de peso molecular y observación de la morfología de las muestras; con sus resultados concluyeron que mejoró la adhesión interfacial entre el PLLA y almidón, la compatibilización reactiva redujo significativamente el peso molecular combinado de las mezclas.

Karagoz y Ozkoc [22] estudiaron el efecto de utilizar diisocianato como compatibilizador de la mezcla de almidón termoplástico modificado con ácido cítrico/poli ácido láctico. El almidón termoplástico (TPS) fue procesado con diferentes cantidades de ácido cítrico (CA) en un mezclador de doble husillo y posteriormente éste fue mezclado con el PLA a diferentes proporciones en la presencia de diferentes cantidades de fenilén diisocianato (PDI). En los resultados de FTIR se encontró que el PDI actúa como un compatibilizante que interactúa con los grupos hidroxilo del almidón formando enlaces uretano. Por otro lado, en la mezcla a la cual se le agregó CA en conjunto con el PDI mostró una mayor homogeneidad mejorando las interacciones interfaciales entre ambos componentes. Ellos concluyeron que el uso combinado de PDI con CA puede ser utilizado para obtener mezclas de PLA/TPS que puedan reducir el problema de la fragilidad de la mezcla.

Chanakorn y Rangrong [27] investigaron el efecto de moléculas anfifílicas en las características y propiedades a tensión de almidón termoplástico mezclado con poli ácido láctico (PLA). El principal objetivo de dicho trabajo fue preparar almidón termoplástico (TPS) usando tres tipos de moléculas anfifílicas como aditivos:

tween 60, ácido linoleico y zeína; así mismo, investigaron los efectos de las moléculas anfífilas en las características de procesabilidad, cristalinidad y propiedades térmicas y a tensión de los materiales de TPS; además se estudió la mezcla de materiales de TPS con PLA incluyendo el efecto del contenido de PLA y tipo de molécula anfífila en la procesabilidad y propiedades a tensión de las mezclas.

La preparación del almidón termoplástico se realizó utilizando almidón de yuca y almidón de frijol mungo (*Vigna radiata*) en una proporción 70:30, la mezcla de almidón y la mezcla de plastificante conteniendo glicerol y agua destilada en una proporción en peso de 3:1 fueron alimentadas a una extrusora de doble tornillo. Las otras mezclas fueran preparadas de la misma manera únicamente variando las diferentes moléculas anfífilas utilizando un 1.55% en peso. La preparación de la mezcla de TPS y PLA, se realizó mezclando físicamente los pellets de PLA y TPS y PLA en las diferentes proporciones 70:30, 50:50 y 30:70, respectivamente [11].

Los resultados mostraron que la adición de moléculas anfífilas facilitaron la fusión y mejoraron la plastificación y procesabilidad de los materiales de TPS debido a la reducción de la T_g y T_m , los materiales de TPS con la presencia de las moléculas anfífilas disminuyeron su rigidez y resistencia a la tracción. El tipo de anfífilo también afectó a las propiedades de tracción y la reología de las mezclas, el tween 60 y el ácido linoleico proporcionaron mezclas más extensibles, mientras que la zeína propició una mezcla más fuerte y más rígida, especialmente cuando el contenido de PLA era ≤ 50 % (m / m) [27].

Otros materiales que también han atraído la atención de diversos investigadores debido a que proviene de fuentes renovables y parecen ser buenos candidatos para sustituir derivados petroquímicos son los aceites vegetales, los cuales están conformados predominantemente de moléculas de triglicéridos, estos presentan muy buenas características para la elaboración de matrices poliméricas de base

biodegradable ofreciendo desempeño comparable y bajo costo comparado con las matrices poliméricas de base de petróleo. Además estos materiales tienen ventajas ambientales sobre los materiales provenientes del petróleo, motivo que lo convierte en una alternativa bastante atractiva [5, 6].

1.5 ACEITES VEGETALES

Los aceites vegetales son mezclas consistentes principalmente de triglicéridos, conteniendo por lo menos dos diferentes grupos de ácidos grasos, no distribuidos estadísticamente; estos a su vez contienen, ácidos grasos libres, fosfolípidos, ceras y materia insaponificable.

Las propiedades químicas, físicas y biológicas de los aceites vegetales son determinadas por los grupos de ácidos grasos y su distribución, ellos son líquidos a temperatura ambiente por su alto contenido de ácidos grasos insaturados [3].

Los aceites vegetales son triglicéridos (tri-ésteres de glicerol) con ácidos grasos de cadena larga con diferente composición de ácidos grasos dependiendo de la planta, el cultivo, la estación y las condiciones de crecimiento [8]; son materiales de reemplazo ideales para fabricación de matrices poliméricas de base biológica debido a que son de fuentes renovables además ofrecen rendimientos comparables y precios bajos comparada con las matrices poliméricas provenientes del petróleo, teniendo valor agregado adicionalmente por sus ventajas medio ambientales [9].

1.5.1 ACEITE DE RICINO

La mayoría de los triglicéridos contienen insaturaciones, pocos aceites contienen naturalmente otros grupos funcionales, los triglicéridos de ricino son caracterizados por la presencia de ácidos grasos ricinoleicos [3], el ricino es considerado un aceite de gran importancia industrial debido a su característica

multifuncional única [8], es una fuente excelente de hidrocarburos de origen natural biodegradable, es un macro-triol que puede generar polímeros grandes con una densidad de reticulación limitada e impartir alta resistencia al material [9] la molécula contiene ácidos grasos insaturados y grupos hidroxilo como se observa en la Fig. 1.4 Estructura química del triglicérido formado por el ácido graso ricinoleico Fig. 1.4, además tiene una inusual polaridad debido a la posición del grupo hidroxilo en la estructura del triglicérido; estas características le proporcionan una reactividad mayor que otros aceites vegetales [8, 27]. En el Cuadro 1.2 se muestra la composición de todos los ácidos grasos presentes en el aceite de ricino.

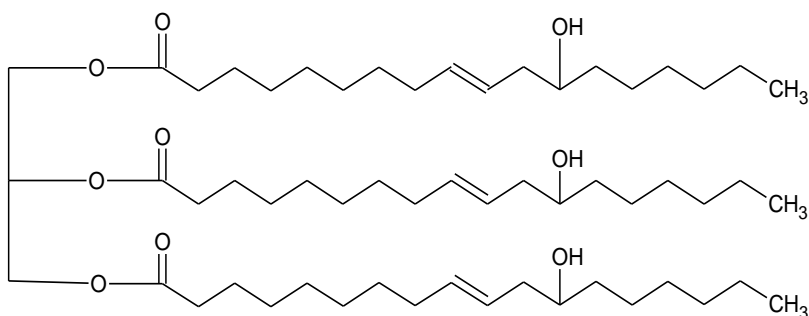


Fig. 1.4 Estructura química del triglicérido formado por el ácido graso ricinoleico

Cuadro 1.2 Composición de ácidos grasos del aceite de ricino

Ácido graso	Formula molecular	Composición (%)
Ricinoleico	$C_{18}H_{34}O_3$	89.5
Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	4.2
Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	3.0
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	1.0
Estearico	$C_{18}H_{36}O_2$	1.0
Dihidroxiesteárico	$C_{18}H_{36}O_4$	0.7
Linolenico	$C_{18}H_{30}O_2$	0.3
Eicosanoico	$C_{20}H_{40}O_2$	0.3

Fuente: [28, 29]

El aceite de ricino se usa en pigmentos, tinta de impresión y acabado textil, sin embargo, su principal uso es como intermediario químico; sus diferentes derivados son utilizados como plastificantes y emulsificadores, por ejemplo es utilizado en formulaciones de detergentes, en acondicionadores de cabello, piel y algunos derivados son utilizados como agentes antiestáticos [28].

El aceite de ricino es insoluble en agua, tiene un punto de ebullición de 313 °C, una viscosidad de 1200 cps a 37.8 °C, un peso específico de 0.856 g/l a 20 °C, una temperatura de inflamación y de ignición de 270 y 290 °C respectivamente, su valor de índice de yodo es de 82 a 88 cg yodo/g [31].

1.5.2 MODIFICACIÓN QUÍMICA DE ACEITES VEGETALES

Se han realizado diversas investigaciones acerca de modificar químicamente los aceites y poder convertirlos en polioles. El primer enfoque es la conversión del doble enlace a grupos hidroxil mediante reacción química. Existen dos tecnologías distintivas que han sido exitosamente desarrolladas para preparar polioles a partir de aceites vegetales estos son: hidrogenación y epoxidación.

La hidrogenación se basa en convertir los dobles enlaces del aceite a aldehídos a través de hidroformilación usando catálisis metálica (cobalto o rodio) con una mezcla de H₂ y gases CO. Los aldehídos obtenidos son posteriormente hidrogenados, todavía en la presencia del catalizador, a grupos hidroxilos.

Epoxidación o también conocida como hidrólisis, los dobles enlaces del aceite son epoxidados seguidos por la hidrólisis de los grupos epoxi para producir grupos hidroxilos. Los procesos industriales que se utilizan comúnmente para la epoxidación de los aceites vegetales consiste en generar ácido per fórmico reactivo generado *in situ* del peróxido de hidrógeno y ácido fórmico [3].

Por definición se sabe que un epóxido es un éter cíclico de tres miembros al que también se le llama oxirano, estos son intermediarios valiosos en síntesis y se

emplean para convertir alquenos en otros grupos funcionales, la conversión se realiza mediante un peroxiácido, que es un ácido carboxílico que tiene un átomo adicional de oxígeno. La preparación de los epóxidos se puede llevar a cabo a partir de halohidrinas o de dobles enlaces carbono-carbono; estos tienen una gran importancia debido a su elevada reactividad la cual es originada por la facilidad de la apertura de su anillo de tres átomos que se encuentra sometido a una gran tensión, los ángulos del enlace del anillo tienen un promedio de 60° considerándose menores que el ángulo tetraédrico normal del carbono de 109.5° [32].

Debido a los dobles enlaces del aceite de ricino este puede experimentar reacciones químicas y ser transformado a grupos hidroxilo o epoxi, lo cual le proporciona una mayor reactividad para muchas aplicaciones [8].

En la literatura se reportan diferentes métodos para epoxidación de aceites entre ellos están la catálisis acida, el uso de enzimas, catálisis de Ti(IV)-injertada con sílice, catálisis basada en tungsteno, complejos de metales de transición, resinas de intercambio iónico, alúmina entre otros [32, 33]. .

Los procesos de epoxidación se ven significativamente influenciados por las distintas variables de reacción, es por eso que se han realizado diversos estudios acerca de los efectos de la proporción molar de los reactivos, tipo de catálisis, temperatura, velocidad de agitación y la presencia de un solvente inerte. Diversos aceites han sido epoxidados con la finalidad de aumentar su reactividad; dependiendo la catálisis aplicada puede ser de dos fases (aceite-agua) o tres fases (aceite-agua-resina de intercambio iónico) [33].

1.5.3 USO DE ACEITES VEGETALES COMO COMPONENTES DE POLÍMEROS

Actualmente se han realizado estudios enfocados en sustituir los plastificantes y compatibilizadores de origen no renovable por compuestos de origen renovable haciendo uso de los aceites triglicéridos [4, 5, 6]. Trabajos previos enfocados en el estudio de compatibilización de las mezclas de almidón con poli ácido láctico han sido diversos utilizando distintas vías para lograr una mejor compatibilización entre la mezcla inmiscible de estos dos polímeros; a continuación se citan algunos de estos trabajos.

Zhu Xiong *et al.* [5] realizaron un estudio basado en determinar el efecto de la capa de enriquecimiento de aceite de ricino producido por la reacción de las propiedades de las mezclas de PLA/HDI-g-almidón. El objetivo de este trabajo fue establecer la eficacia del aceite de ricino como componente de la mezcla de PLA/almidón, evaluando la morfología, propiedades térmicas, mecánicas y reológicas de las mezclas de PLA/almidón que contienen 5 % en peso de aceite de ricino. Para mejorar aún más la compatibilidad de las mezclas ternarias de PLA, almidón y aceite de ricino, se estudió el uso de hexametilén diisocianato (HDI) para controlar la morfología de la mezcla y mejorar la adhesión interfacial.

Otro estudio realizado por Xiong *et al.* [6] consistió en preparar y caracterizar la mezcla de PLA/ almidón utilizando aceite de soya epoxidado (ESO). Su desarrollo experimental se basó en primero injertar anhídrido maleíco en el almidón y posteriormente preparar la mezcla con diferentes cantidades de PLA haciendo uso de un extrusor de doble husillo. Los resultados mostraron que la temperatura de cristalización del PLA disminuyó por la incorporación del aceite de soya epoxidado, el aceite tuvo un efecto plastificante en la mezcla, así mismo, funcionó como un compatibilizante para mejorar la interacción entre el PLA y el almidón injertado con MA, pero también se determinó una concentración clave de ESO que fue del 5% en peso ya que al ir incrementando la cantidad se puede ir aumentando la fragilidad de la muestra. Otro resultado importante obtenido en esta

investigación fue que la deformación máxima y la resistencia al impacto incrementaron marcadamente comparado con los compuestos sin modificación química.

En otra investigación realizada por Zhang *et al.* [35] utilizaron el aceite de soya epoxidado (ESO) el cual se aplicó como un aditivo para el gluten de trigo (WG) con el fin de modificar las propiedades de los materiales poliméricos naturales renovables y biodegradables. Las interacciones intermoleculares óptimas y la reticulación entre las cadenas de ESO y la matriz GT se lograron en condiciones alcalinas. Los materiales WGESO fueron heterogéneos en una escala de 20-30 nm, pero la homogeneidad se mejoró al aumentar la cantidad de glicerol como plastificante en los materiales. La combinación de plastificación y de reticulación efectos derivados de la ESO dio lugar a una buena retención de la resistencia mecánica de los materiales plastificados WGESO como en comparación con aquellos sin 10% en peso de aditivos de ESO móviles. La hidrofobicidad de los materiales plastificados WG también se ha mejorado significativamente mediante el uso de los aditivos de ESO.

Xiong *et al.* [4] también realizaron un estudio de las propiedades de las mezclas de PLA/almidón con un aceite vegetal funcionalizado: aceite de Tung (madera china) anhidrido, ellos realizaron la preparación de las mezclas variando las cantidades de PLA, almidón y aceite de Tung (TOA), se observó una mejora en la compatibilidad entre el PLA y los gránulos de almidón aunque un exceso de moléculas de TOA llega a formar gotas en la matriz de PLA y así mismo tiene un efecto negativo en su cristalización; con solo 5% de TOA en la mezcla todas las propiedades cambiaron, la elongación a la ruptura y la resistencia al impacto incrementaron pero la resistencia a la tensión disminuyó.

OBJETIVOS

Objetivo general

Estudiar el efecto de la incorporación de aceite de ricino epoxidado y sin epoxidar sobre las propiedades químicas, físicas y mecánicas de mezclas PLA con almidón modificado con isocianato y sin modificar

Objetivos específicos

- Implementar la metodología para epoxidar el aceite de ricino.
- Implementar la metodología para injertar el hexametil diisocianato en las partículas de almidón de maíz.
- Evaluar el efecto de la modificación química del aceite de ricino y del almidón de maíz sobre las propiedades químicas, físicas y mecánicas de mezclas de PLA con Almidón de maíz.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 MATERIALES Y REACTIVOS

- **Aceite de ricino epoxidado**

Para la preparación del aceite de ricino epoxidado (ARE) se utilizó aceite de ricino (AR) de la marca Meyer, ácido acético glacial con 99.7 % de pureza de la marca J. T. Baker el cual actúa como portador de oxígeno y regenerador una vez que se produce la epoxidación, benceno de la marca Mallinckrodt chemical utilizado como solvente inerte para mejorar la fase de contacto reduciendo la viscosidad de la mezcla en reacción, dietil éter (≥ 99.8 %) y sulfato de sodio anhídrido ≥ 99 % de la marca Aldrich, solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30 % de la marca Macron, resina de intercambio catiónico del tipo poliestireno sulfonado grado cromatográfico CG-120 de la marca Mallinckrodt chemical utilizado como catalizador para la epoxidación.

- **Almidón de maíz nativo e injertado con diisocianato de hexametileno**

El almidón de maíz (AN) utilizado es el denominado como KMD, suministrado por el proveedor "CP Ingredientes S. A. de C. V. De manera similar a lo reportado por Xiong *et al.* [5] este almidón fue secado antes de su uso a 100 °C durante 24 h en un horno de convección.

Para la síntesis del almidón injertado con diisocianato de hexametileno (AHDI) se utilizaron los siguientes reactivos, diisocianato de hexametileno ($\geq 99\%$) (HDI) y dilaurato de dibutilestano (DBTDL) al 95% de Aldrich como catalizador para mejorar la reacción entre el almidón con HDI. Finalmente, como solvente inerte se utilizó tolueno con 99.9% de pureza de la marca Fermont.

- **Poli (ácido láctico)**

Como matriz de los compuestos elaborados, se utilizó *ácido poliláctico* (PLA) Ingeo™ Biopolymer 3251D grado Inyección del proveedor "NatureWorks" y en forma de *pellets*; este material fue secado a 80°C por 8 horas antes de su uso, como se reporta en el trabajo de Xiong *et al.* [5] y en la ficha técnica del fabricante [36].

2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.2.1 Determinación de concentraciones para la epoxidación del aceite de ricino

La epoxidación del aceite de ricino se llevó a cabo siguiendo la metodología descrita por Sinadinovic - Fiser *et al.* [37] y Soo-Jin-Park *et al.* [38]. En ambos trabajos, la epoxidación consistió en una sola etapa con la formación *in situ* de ácido peracético. Ambos autores reportan un mismo método pero con diferencias en cuanto al solvente y las cantidades empleadas. Estas condiciones de distintos solventes, concentraciones, temperatura (T), tiempo de reacción (t_r) y velocidad de agitación (v_{ag}), fueron evaluadas de acuerdo a lo presentado en el Cuadro 2.1.

El proceso de epoxidación del aceite se llevó a cabo en un matraz de tres bocas, acoplado a un mecanismo de agitación, termómetro de mercurio, condensador de flujo y un embudo de adición. Este matraz fue colocado en un baño de agua el cual contaba con un control de temperatura con una precisión de $\pm 0.5^\circ\text{C}$ diseñado para este fin, ver Fig. 2.1.

Cuadro 2.1 Variaciones evaluadas para la epoxidación de aceite de ricino

Prueba	Aceite de Ricino (g)	Ácido acético glacial (ml)	Peróxido de hidrógeno al 30% (ml)	Solvente (ml)	Amberlita (g)	T (°C)	t _r (h) / V _{ag} (rpm)
ARE1	100	47.66	135.13	Benceno 114.42	10	50	9 / 200
ARE2	100	9.12	49.2	Benceno 114.42	9.64	50	7.5 / 500
ARE3	92	20	51	Tolueno 46	23	55	7 / 300

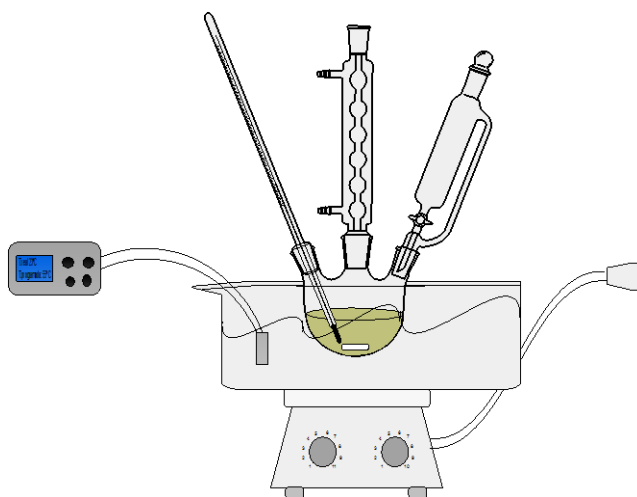


Fig. 2.1 Esquema del proceso de epoxidación de aceite de ricino.

A temperatura ambiente y sin agitación se agregó en primer lugar el aceite al matraz, seguido de una masa igual de Benceno o Tolueno, dependiendo de la formulación; posteriormente se agregaron el ácido acético glacial seguido de la

Amberlita; a continuación se encendió el sistema de agitación y el control de temperatura. Una vez que la mezcla anterior ha alcanzado la temperatura de reacción propuesta, se comenzó a adicionar la solución acuosa de peróxido de hidrógeno, gota a gota de manera constante aproximadamente durante una hora, el inicio de la adición del peróxido de hidrógeno se considera como tiempo inicial de la reacción. Al finalizar el proceso se deja enfriar la mezcla hasta alcanzar la temperatura ambiente y posteriormente se colocó en un embudo de separación, manteniéndose en reposo durante 24 horas para una buena separación de fases (ver Fig. 2.2). La fase oleosa fue disuelta en dietil éter, se lavó con agua destilada hasta obtener un valor neutro de pH y en seguida se adicionó sulfato de sodio anhidrido para secar la muestra. Por último fue filtrada para luego colocarse en una estufa de convección a 50°C, promoviendo que el benceno, dietil éter y el agua remanentes fueran evaporados.

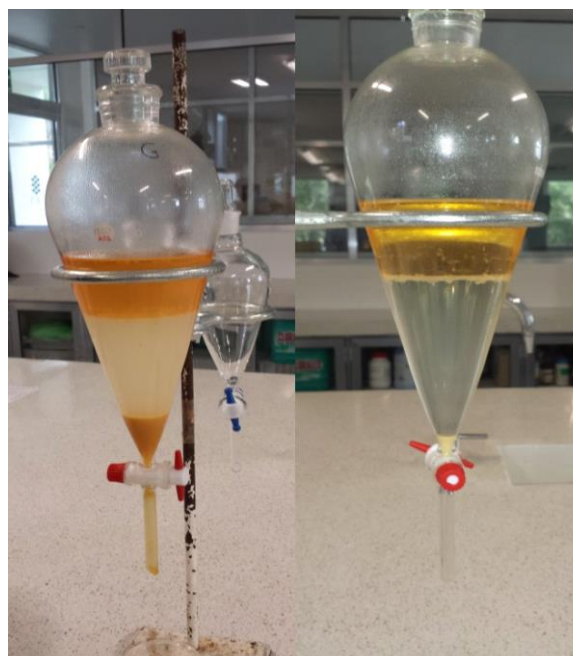


Fig. 2.2 Separación de las fases del producto de la reacción de epoxidación antes (izquierda) y después (derecha) de las 24 horas.

2.2.2 Síntesis del almidón injertado con diisocianato de hexametileno

La metodología para la síntesis de AHDI fue similar a la reportada por Xiong *et al.* [5] y se utilizó el mismo sistema descrito previamente para la epoxidación del aceite de ricino. En esta reacción, se emplearon 200 ml de tolueno, 100 g de almidón, 11 % en peso de HDI y 0.22 g de DBTDL. La reacción se mantuvo durante 5 horas a 60 °C. Finalizada la reacción, se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente y se lavó con acetona seis veces para remover el HDI y tolueno residual. Finalmente, el producto obtenido fue filtrado y luego secado durante 24 h a temperatura ambiente; concluido este tiempo, el material se secó en una estufa de convección a 60 °C. El producto resultante se guardó en un desecador para su posterior caracterización mediante FTIR.

2.2.3 Preparación de las mezclas

Se elaboró ocho diferentes mezclas cambiando las proporciones de AN, AHDI, AR, ARE y PLA. Se procesó PLA puro bajo las mismas condiciones de las mezclas para utilizarlo como referencia; en el Cuadro 2.2 se presenta el porcentaje utilizado en cada una de las mezclas.

El almidón y el PLA fueron secados previamente para su utilización tal como se describió en la sección 2.1. El PLA se mezcló manualmente con el aceite durante 5 min, y se colocó ambos componentes en una bolsa de polietileno de baja densidad con cierre hermético hasta lograr un buen mojado de los *pellets*, se dejó reposar durante 15 minutos y después se agregó el almidón, realizando nuevamente un mezclado manual hasta conseguir homogeneidad de la mezcla.

La mezcla anterior fue procesada en un equipo de extrusión doble husillo marca Brabender Lab-Compounder KETSE 20/40, provisto con dos husillos corrotativos con un diámetro de 20 mm y una L/D de 40. La rapidez de giro se mantuvo en 50 RPM y el perfil de temperaturas fue de: 150, 155, 160, 165, 155 y 150°C que corresponden a las 5 zonas del tornillo y el cabezal, respectivamente.

Cuadro 2.2 Materiales y cantidades utilizadas en cada mezcla

Mezclas	PROPORCIONES (%)				
	Ácido poli láctico (PLA)	Almidón nativo (AN)	Aceite de ricino (AR)	Almidón injertado con HDI (AHDI)	Aceite de ricino epoxidado (ARE)
M1	100	--	--	--	--
M2	80	10	10	---	---
M3	70	30	---	---	---
M4	65	30	5	---	---
M5	60	30	10	---	---
M6	65	--	---	30	5
M7	60	--	---	30	10
M8	70	--	---	30	---
M9	80	--	---	10	10

Las mezclas obtenidas después del proceso de extrusión fueron peletizadas y almacenadas en un desecador a 25 °C. A partir de las mezclas se elaboraron los especímenes de ensayo, ajustándose a las dimensiones estandarizadas en la norma de ensayos a tensión ASTM D-638 [39] para probetas tipo V; dichos especímenes se conformaron con ayuda de una inyectora manual de laboratorio marca Ray Ran (Fig. 2.3). La elección de las condiciones de procesamiento se determinaron mediante experimentos de prueba y error, tomando como base los trabajos de Xiong *et al.* [5, 6]. Las condiciones seleccionadas y que dieron un mejor resultado fueron una temperatura de barril entre 195 a 200 °C, 5.7 a 6 g de material por cada proceso y una presión sostenida de 20 bar.

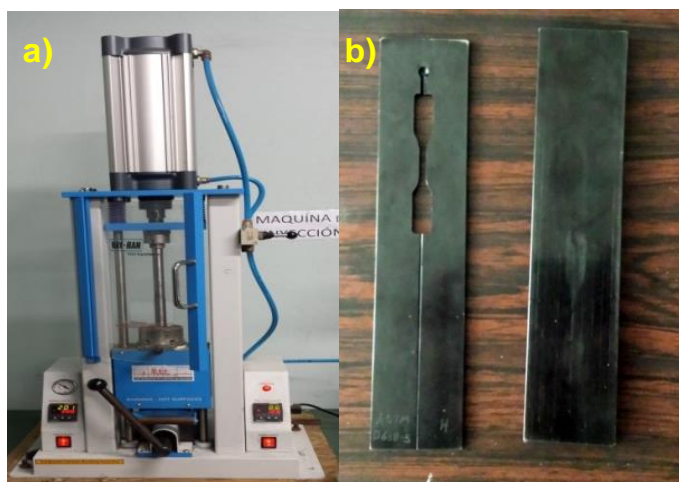


Fig. 2.3 Fabricación de probetas a tensión. a) Máquina inyectora manual, b) molde para probetas tipo V.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL

2.3.1 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR de las muestras de aceite de ricino virgen, aceite de ricino epoxidado, almidón nativo y almidón injertado con hexametil diisocianato se obtuvieron con un Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier marca Nicolet 8700 de Thermo Scientific en un intervalo de número de onda de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ y resolución de 4 cm^{-1} . Para analizar por absorbancia el aceite virgen y epoxidado, se elaboraron pastillas de entre 100 a 110 mg de bromuro de potasio (KBr) seco, el cual se comprimió con una prensa automática Carver a una presión con respecto al diámetro del pistón de 5000 lb/plg^2 durante 5 min, a estas pastillas se les añadió una gota de aceite; el análisis fue realizado a 32 barridos. El almidón nativo y el injertado se analizaron mediante la modalidad de ATR con 100 barridos.

2.3.2 Resonancia Magnética Nuclear

El espectro de ^1H RMN fue registrado en un espectrómetro Bruker Avance Ultrashield con sonda dual de 5 mm operado a una frecuencia de 400 MHz. El procedimiento para obtener los espectros del aceite de ricino virgen y epoxidado, requirió disolver ambos aceites en cloroformo deuterado (CDCl_3), 50 mg de muestra en 0.6 ml de CDCl_3 fueron colocadas en un tubo de RMN de 5 mm de diámetro.

Esta técnica fue utilizada para analizar la estructura molecular del aceite de ricino sin epoxidar y epoxidado, también se utilizó para calcular el porcentaje en moles de grupos epoxi usando la ecuación (2.1) basado en el trabajo de Sengloyluan *et al.* [40].

$$\% \text{ en moles de grupos epoxi} = \frac{b}{a + b} \times 100 \quad (2.1)$$

Donde a es el área del pico integrado del protón olefínico que se encuentra en el espectro de RMN a 5.1 ppm y b es el área del pico del hidrogeno unido a los anillos oxiranos este se observa a 2.7 ppm.

Así mismo, se obtuvieron los espectros de ^1H RMN para las diferentes mezclas procesadas, el PLA y los *pellets* de PLA sin procesar. Las muestras se obtuvieron a partir de los especímenes de ensayo a tensión; para ello, primero fueron disueltas en cloroformo con ayuda de agitación, luego se filtraron para retirar principalmente el almidón contenido en las mezclas y cualquier otra impureza presente; el PLA obtenido se disolvió nuevamente ahora en CDCl_3 utilizando 50 mg de muestra en 0.6 ml de CDCl_3 o hasta ocupar una altura de 5 cm del tubo para ensayos de RMN con diámetro de 5 mm. El espectro obtenido fue utilizado para calcular el peso molecular promedio en número (M_n) siguiendo el procedimiento utilizado por Sambha'a *et al.* [41].

2.3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las transiciones térmicas de las diferentes mezclas y el PLA procesado se determinaron mediante un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés) modelo DSC-7 Perkin Elmer en un intervalo de temperatura de 40 a 250°C y una rampa de calentamiento de 10 °C/min usando 5 mg de muestra aproximadamente.

La temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización (T_c), temperatura de fusión (T_m) y el grado de cristalinidad (X_c) fueron determinados del segundo escaneo. El grado de cristalinidad se determinó mediante la ecuación (2.2).

$$X_c(\%) = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_c) \times 100}{(93.6) \times (X_{PLA})} \quad (2.2)$$

Donde ΔH_m y ΔH_c son las entalpías (J/g) de fusión y cristalización de la mezcla, respectivamente; 93.6 J/g es la entalpia de fusión de un cristal de PLA de tamaño infinito y X_{PLA} es el contenido de PLA en la mezcla. Las transiciones y entalpías fueron determinadas mediante el uso del software Universal Analysis 2000 versión 4.5 A.

2.3.4 Absorción de Humedad

Previo al ensayo de absorción de humedad, las muestras de PLA puro y las diferentes mezclas fueron colocadas un horno de convección a 50°C durante 12 horas para eliminar toda la posible humedad absorbida después de su procesamiento. Posteriormente, las muestras fueron acondicionadas a 90 y 70 % de humedad relativa y una temperatura de 25 °C, para ello se utilizaron desecadores con agua destilada y sal de cloruro de sodio, respectivamente. Se fue registrando los datos de ganancia de masa a diferentes días de acondicionamiento; el cálculo se realizó siguiendo el modelo asociado a la ecuación (2.3).

$$H_{\%} = \left(\frac{P_t - P_s}{P_s} \right) \times 100 \quad (2.3)$$

En dónde $H_{\%}$ es la absorción de humedad en porcentaje, P_t indica la masa de la muestra a un determinado día y P_s la masa inicial justo después del secado en el horno. Finalmente, se realizaron las curvas de absorción de humedad contra tiempo.

2.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de las muestras se observó mediante un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6360LV operado a 25 kV, las muestras analizadas fueron las probetas obtenidas mediante el proceso de inyección y ensayadas mecánicamente a tensión. Antes de la prueba los especímenes de ensayo se mantuvieron acondicionados en un desecador a 50% de humedad relativa y una temperatura de 25 °C. Así mismo, la superficie a analizar fue previamente cubierta con oro. Esta prueba se realizó con la finalidad de estimar la compatibilidad entre los componentes de las mezclas.

2.3.6 Difracción de Rayos X

Se obtuvieron los patrones de Difracción de Rayos-X de las mezclas de PLA/almidón/aceite de ricino a cero, 5 y 10 días expuestos a 70% de humedad relativa, a partir de los datos obtenidos en esta prueba se pudo calcular el porcentaje de cristalinidad tal como se describe a continuación.

Para este análisis se utilizó un Difractómetro D'Xpert PRO PANalytical, el voltaje aplicado fue de 40 kV, una intensidad de corriente eléctrica de 80 mA con un ánodo de cobre y un monocromador híbrido. Las muestras se colocaron en un portamuestra rotatorio y se registraron en un intervalo angular de $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$.

El contenido de cristalinidad relativa para las mezclas analizadas fue estimado siguiendo el método señalado por (Nara & Komiya [42]), requiriéndose el trazado de líneas base en los difractogramas de rayos X a un intervalo entre 9 y 26°;

posteriormente, se trazó una línea base tomando como referencia la zona inferior de los picos del difractograma.

El área ubicada entre la línea curva y la línea base de los picos se definió como el área amorfa (A_A), mientras que la región comprendida entre la línea curva y el espacio conformado por los picos definidos correspondió al área de la región cristalina (A_C).

El cálculo de ambas áreas se realizó utilizando el software Origin ® versión 7 y el porcentaje de cristalinidad relativa (%C) se obtuvo mediante el uso de la ecuación (2.4).

$$C\% = \left(\frac{A_C}{A_C + A_A} \right) \times 100 \quad (2.4)$$

Siendo $C\%$ el porcentaje de cristalinidad, A_C el área de la región cristalina y A_A el área amorfa del difractograma.

2.3.7 Caracterización Mecánica (ensayo de tensión)

Se determinaron las propiedades mecánicas a tensión del PLA y de todas las mezclas procesadas. Las probetas se secaron a 50 °C durante 12 horas previas a los ensayos. Las pruebas se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos marca Tinius Olsen modelo H50KS, la cual estaba equipada con una celda de carga de 1000 N. Los especímenes se ensayaron con una velocidad promedio de desplazamiento entre mordazas de 1mm/min siguiendo el estándar de la norma ASTM D-638 [39].

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización fisicoquímica del aceite de ricino

Mediante la técnica de FTIR se caracterizó el aceite de ricino epoxidado elaborado por los diferentes métodos mencionados antes; en la Fig. 3.1 se presenta el espectro obtenido de infrarrojo para ambos aceites. En el espectro de FTIR se observa un pico localizado a 3007 y a 3005 cm^{-1} para AR y ARE respectivamente, el cual fue atribuido a las vibraciones de estiramiento de $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, se observa una disminución en la intensidad de este pico después de la reacción de epoxidación esto indica que cierta cantidad de las insaturaciones han tomado parte en la reacción de epoxidación. Así mismo, se observa la presencia de una banda ancha entre 3100-3700 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de los enlaces del grupo hidroxilo presente en el aceite de ricino, en ARE se observa un aumento en la intensidad de la banda lo cual puede ser indicativo de que el grupo epoxi ha sido abierto, la intensidad de esta banda indica el aumento de grupos O-H en la molécula de aceite. El grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ a 1744 cm^{-1} permanece inalterado después de la reacción de epoxidación. Los picos correspondientes al grupo epoxi teóricamente se localizan entre 890-800 cm^{-1} y comúnmente presentan señales muy débiles [43]. En el espectro de FTIR realizado se observa una ligera diferencia en ambos aceites en el pico presente aproximadamente a los 824 cm^{-1} el cual puede ser atribuido a la presencia de grupos epoxi.

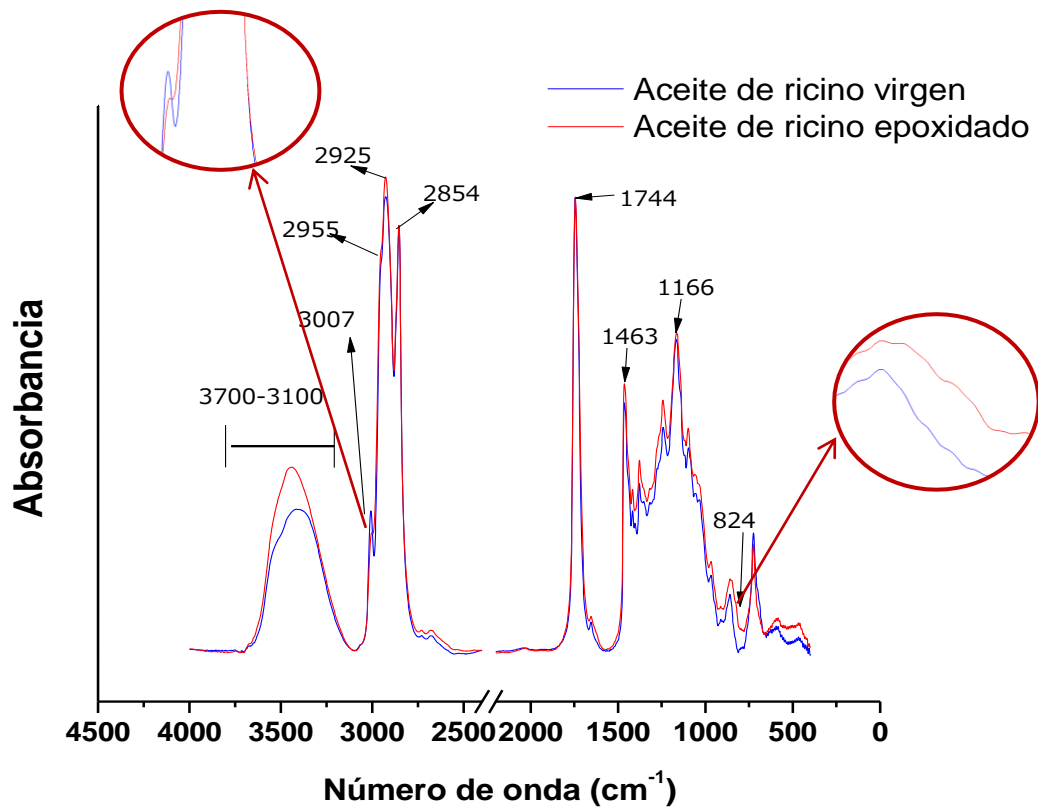


Fig. 3.1 Espectros de infrarrojo del aceite de ricino virgen y el aceite de ricino epoxidado.

En el Cuadro 3.1 se describen todas las frecuencias encontradas en ambos espectros a manera de comparación.

Cuadro 3.1 Asignación de las frecuencias del espectro FTIR para ambos aceites

A. Virgen	A. Epoxidado	Grupo funcional	Referencia [43]
Frecuencia de grupo funcional, número de onda (cm^{-1})			
Banda ancha entre: 3100-3700		Grupo hidroxil, enlace de hidrogeno, estiramiento O-H	3570-3200 (amplia)
3007 / Fuerte	3005 / Débil	Vibración de estiramiento C =C-H	3150-3000
2955	2955	Vibración de estiramiento asimétrica de CH_3	2970-2950
2925	2925	Vibración asimétrica de estiramiento del CH_2	2935-2915
2871	2871	Vibración simétrica del estiramiento CH_3	2880-2860
2854	2854	Vibración simétrica de estiramiento del CH_2	2865-2845
1744	1744	Vibración de estiramiento del grupo carbonil, ester	1750-1725
1654	1654	Vibración de estiramiento de la insaturación C=C	1680-1620
1464	1464	Vibración de flexión asimétrica CH_3	1470-1430
1376	1376	Vibración de flexión simétrica CH_3	1380-1370
1162	1162	Vibraciones de la cadena -C-C-	1300-700
1098	1098	Vibraciones de estiramiento de -C-O- de alcohol secundario	~1100
963	963	Vibraciones trans C-H fuera del plano	970-960
No presenta	Señal débil a 824	Posible presencia de grupo oxirano	890-800
724	724	Alcohol, flexión fuera del plano	720-590

Resonancia Magnética Nuclear

En la figura 3.2 se ilustra el espectro de ^1H NMR del aceite de ricino virgen y epoxidado mediante las diferentes técnicas descritas antes; en el espectro se observa un multiplete aproximadamente en 5.1 a 5.6 ppm este es asociado con el enlace C=C de la cadena insaturada de ácido graso, los grupos $-\text{CH}_2$ del glicerol se presentan como un multiplete en la región de 4.0 a 4.4 ppm. En el aceite epoxidado se observa una nueva resonancia en la región de 2.7 a 3.2 ppm este es indicativo de la presencia del enlace de hidrógeno unido al carbono del anillo epoxidado, así mismo, se observa un pico a 3.8 ppm que muestra la apertura de grupos epoxi debido a reacciones secundarias que pudieron haber ocurrido posterior a la epoxidación [2, 3, 4, 5].

De los diferentes métodos analizados, descritos anteriormente, se logró una mejor epoxidación utilizando el método codificado como ARE1 que consistía de los siguientes parámetros: 50 °C, con un tiempo de reacción de 9 horas y utilizando 10% de amberlita, esto se comprobó mediante los espectros de FTIR y RMN; utilizando la ecuación (2.1) del correspondiente espectro de RMN se determinó que bajo los parámetros antes mencionados se obtuvo un rendimiento de 40% de epoxidación del aceite de ricino.

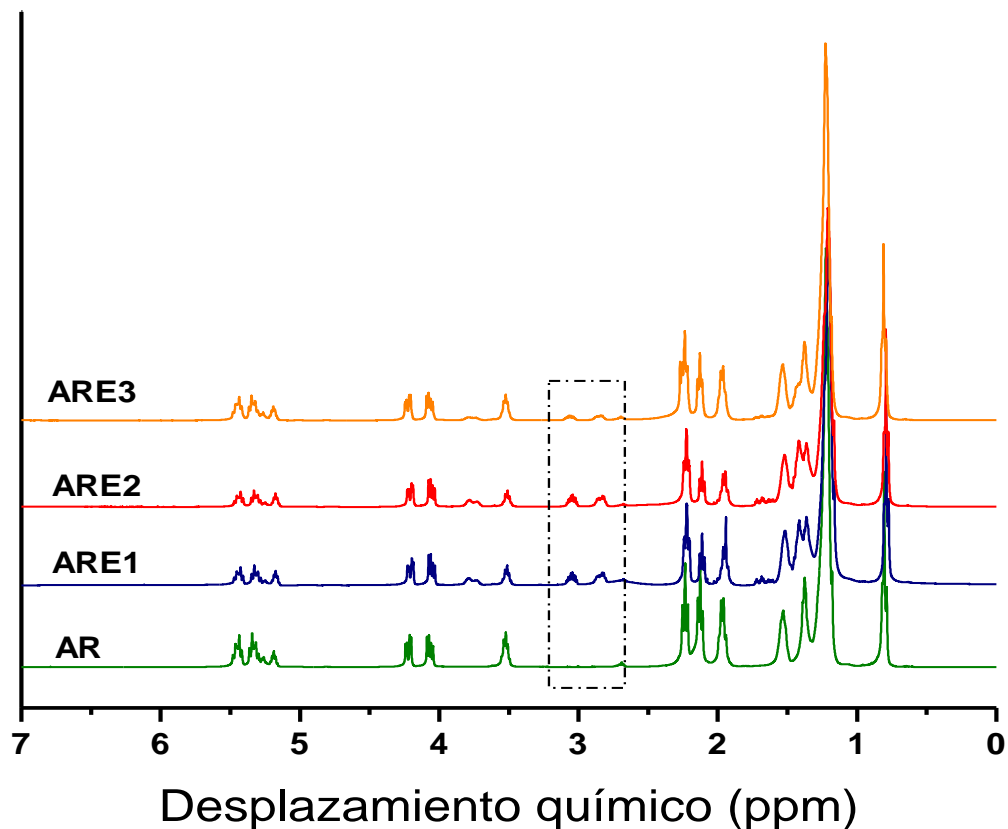


Fig. 3.2 Espectro de ¹H RMN de aceite de ricino virgen y epoxidado con diferentes metodologías.

3.2 Caracterización fisicoquímica del almidón de maíz nativo e injertado con HDI

Con la reacción para modificar el almidón con HDI, los grupos isocianatos (-NCO) del grupo HDI reaccionaron con los grupos hidroxilos (-OH) presentes en la superficie de las partículas de almidón nativo. El espectro de FTIR (Fig. 3.3) muestra los nuevos enlaces formados en el almidón al haber reaccionado con el HDI, a su vez esta reacción se esquematiza en la Fig. 3.4.

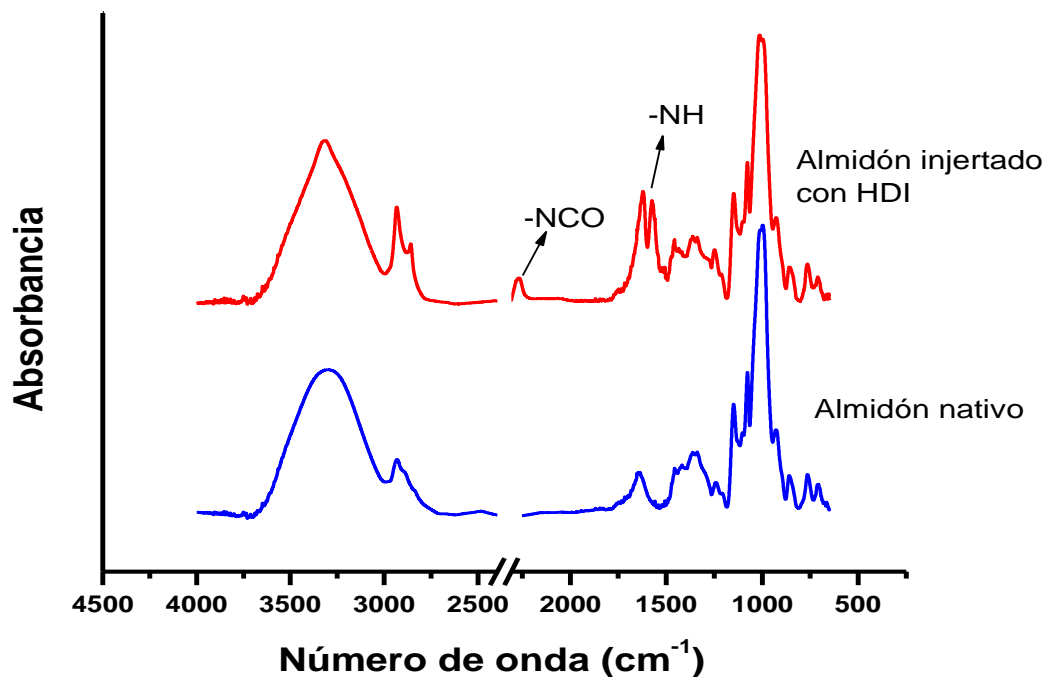


Fig. 3.3 Espectro de FTIR del almidón nativo de maíz y el almidón injertado con HDI.

El espectro del almidón nativo presenta una banda ancha entre $3600\text{-}3035\text{ cm}^{-1}$ y un pico a 1640 cm^{-1} que corresponden a los enlaces de los grupos hidroxilo (-OH) atribuibles a las unidades de anhidroglucosa de las cadenas de amilosa y amilopectina. Así mismo, se observa para ambos almidones los picos característicos de flexión y estiramiento de los grupos -CH entre $2950\text{ a }2985\text{ cm}^{-1}$ y también está presente un pico a 996 cm^{-1} el cual se atribuye a los estiramientos de los grupos -CO de los enlaces éter presentes en la unión de las unidades de anhidroglucosa y los grupos -COH, un pico débil a 1149 cm^{-1} el cual corresponde al estiramiento de los enlaces C-O-C; los picos característicos se describen en el Cuadro (3.2).

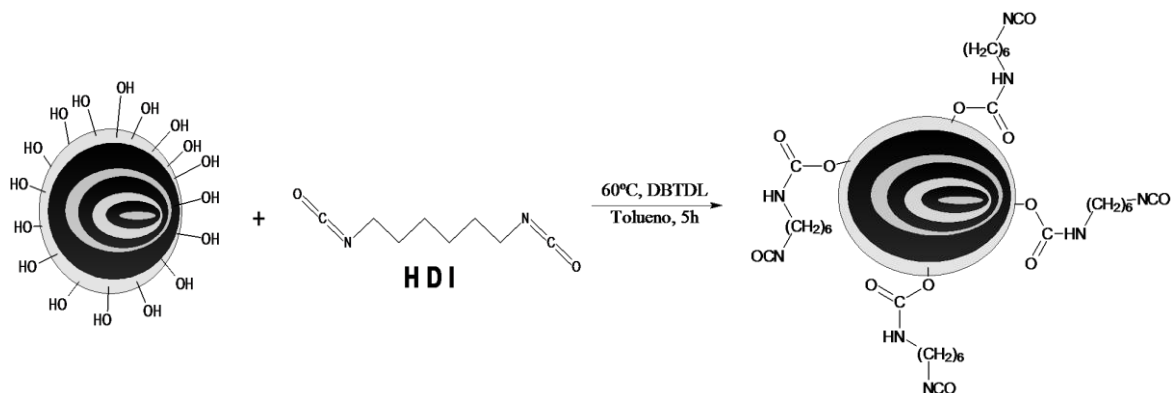


Fig. 3.4 Esquema de la reacción de inserción del HDI al almidón nativo de maíz.

Cuadro 3.2 Bandas de espectro de FTIR característicos de almidón injertado con HDI.

Frecuencia de grupo funcional, número de onda (cm^{-1})		Grupo funcional
Literatura	Detectado	
3360-3310 [43]	3317	Amina secundaria alifática, estiramiento N-H
1650-1550 [43]	1574	Amina secundaria, flexión N-H
2254-2251 [47]	2268	N=C=O
1699-1618 [47]	1621	NH-(C=O)
3570-3200 (amplia) [43]	3600-3035	Grupo hidroxilo, enlace de hidrógeno, estiramiento O-H

En el espectro se observa que la banda ancha en el rango de 3600 a 3035 cm^{-1} correspondiente a los grupos $-\text{OH}$ presentes en el almidón se vuelve un pico estrecho, al ser sustituido parcialmente por los grupos funcionales $-\text{NH}$, formados por la reacción con el grupo isocianato, debido a que se reduce la cantidad de grupos $-\text{OH}$ libres. Con ello se comprueba que la reacción de injerto se llevó a cabo adecuadamente. El pico a 1574 cm^{-1} indica la presencia de una amina

secundaria la cual se forma de la reacción del grupo isocianato con los hidroxilos del almidón, también se encontró un pico a 2268 cm^{-1} que es característico del grupo isocianato (-NCO) [6, 7].

Con esto se comprobó que los grupos isocianatos fueron injertados en la superficie de las partículas de almidón mediante la reacción de los grupos -OH y un -NCO del grupo HDI, cuya reacción se llevó a cabo correctamente siguiendo la metodología propuesta.

3.3 Peso molecular promedio en número de PLA por RMN

Los *pellets* de PLA sin procesamiento, PLA procesado y el PLA contenido en cada una de las mezclas fueron analizados mediante ^1H RMN. En la Fig. 3.5 se muestra un ejemplo del espectro experimental obtenido del PLA; en esta misma figura se observa la presencia de dos tipos de protones CH; el primero es el grupo CH que pertenece a las partes terminales de la cadena polimérica del PLA (1) y el segundo grupo CH pertenece a la unidad repetitiva (2). Como era de esperar, la intensidad del pico (2) es mayor comparada con la intensidad del pico (1). Las intensidades obtenidas de los espectros de ^1H RMN variaron según las composiciones de cada una de las mezclas, esas variaciones de intensidad son proporcionales al peso molecular del PLA. Con base a este conocimiento se calculó el peso molecular a partir de la integración de los picos correspondiente a los grupos CH (1) y (2), para el cálculo se aplicó la ecuación (3.1), tomando como base el trabajo de Sambha'a *et al.* [41].

$$M_n = 72n + 90 \tag{3.1}$$

Donde n es el cociente de dividir el valor de la integral del grupo CH (2) entre la integral del grupo CH (1), los números 72 y 90 g/mol corresponden al peso molecular de la unidad repetitiva y al grupo terminal de la cadena de PLA respectivamente.

Zhang *et al.* [48], reportaron que el PLA (Ingeo 3251D) del proveedor Nature Works LLC, el mismo utilizado en este trabajo, tiene un peso molecular promedio en peso de $\overline{M}_w = 5.5 \times 10^4$ g/mol con un índice de polidispersidad de 1.62, calculado mediante el análisis de GPC, por lo tanto su peso molecular promedio en número es de $\overline{M}_n = 33,950.6$ g/mol. Otros dos autores, Hossain *et al.* [45, 46] y Felfel *et al.* [51] reportaron para el mismo PLA un valor de $\overline{M}_n = 55,555.5$ g/mol. El valor de peso molecular promedio en número encontrado experimentalmente en este trabajo para el PLA tal como se recibió del proveedor fue de $\overline{M}_n = 47,394.6$ g/mol, siendo este un valor intermedio con respecto al reportado en los trabajos mencionados.

El PLA que fue procesado de la misma manera que las mezclas presentó una disminución en su peso molecular promedio en número de 20% comparado con el PLA sin procesamiento; el resultado obtenido fue de $\overline{M}_n = 37,674.7$ g/mol.

En el Cuadro 3.3 y en la Fig. 3.6 se presentan los resultados obtenidos de peso molecular para las diferentes mezclas preparadas en este trabajo. Se puede observar una disminución evidente del \overline{M}_n para las diferentes mezclas comparadas con el PLA procesado. Este comportamiento es indicativo de que durante el proceso en extrusión e inyección existió degradación tanto térmica como por cizallamiento. Es bien sabido que el PLA tiene una estabilidad térmica muy limitada y que se degrada bajo el efecto combinado de temperatura y humedad, todos estos factores pueden disminuir drásticamente el peso molecular [8, 11]. Así mismo, se observa que la disminución del peso molecular está en función del aumento de la cantidad de almidón; el uso de las mezclas con 30% de almidón en su composición repercutieron en una disminución del peso molecular de entre 50 a 60%, de igual manera la presencia del aceite de ricino tendió a disminuir el decremento en el peso molecular de las mezclas, siendo más significativo este comportamiento al utilizarse el aceite epoxidado. Esto sugiere que el aceite actúa parcialmente como un plastificante del PLA.

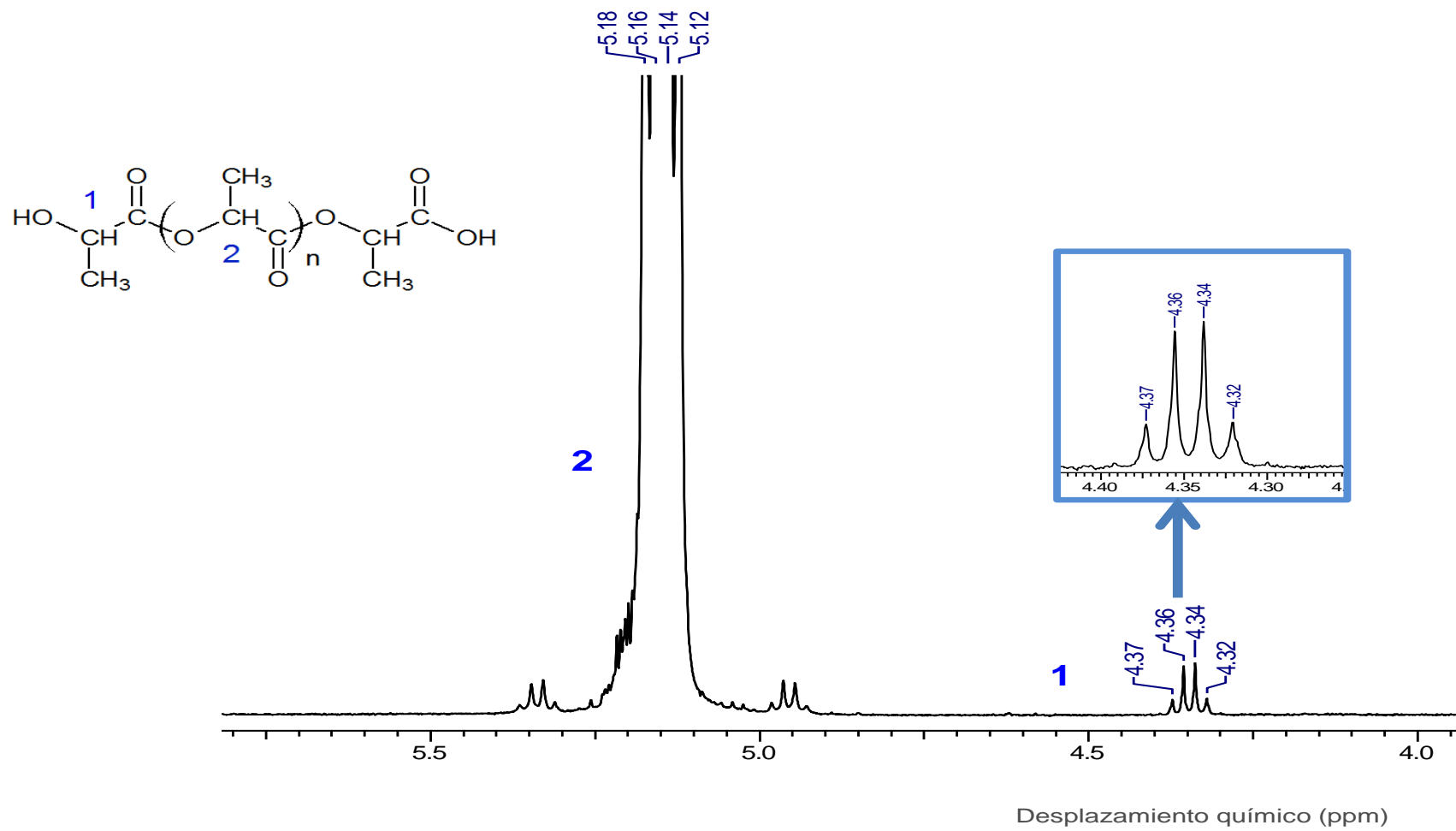


Fig. 3.5 Espectro de ¹H RMN de una muestra de PLA

Cuadro 3.3 Masa molecular promedio en número de las diferentes mezclas.

Composición	Masa molecular promedio en número (Mn) (g/mol)	
	PLA/AN/AR	PLA/AHDI/ARE
PLA- <i>pellets</i> (1)	47394.6	
PLA-procesado (2)	37674.7	
Inyectados	PLA/AN/AR	PLA/AHDI/ARE
70/30/0	19,023.0	22,415.0
80/10/10	27,395.7	33,284.2
60/30/10	23,408.6	23,158.0
65/30/5	22,685.8	23,383.5

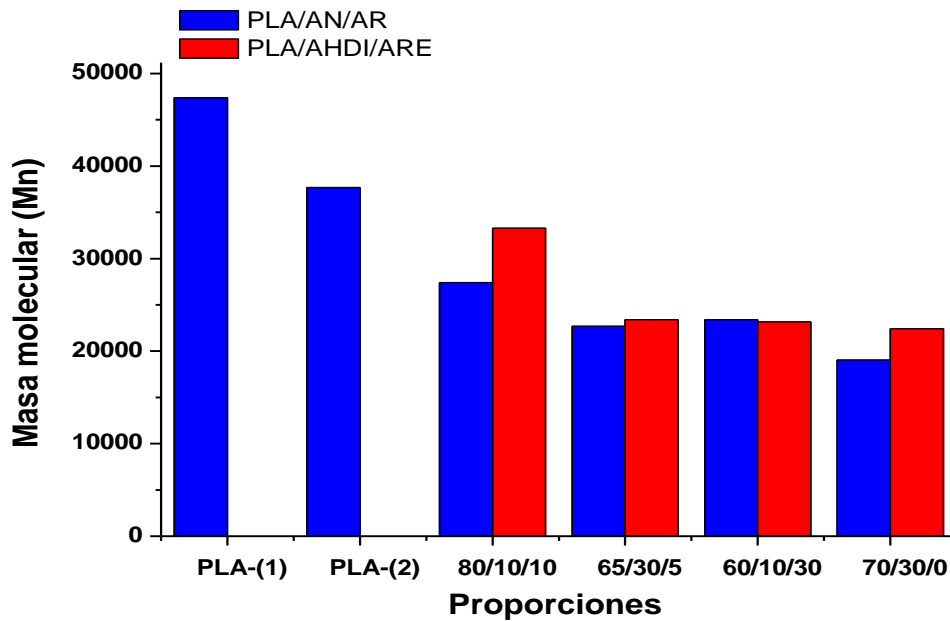


Fig. 3.6 Comparación de los resultados de peso molecular promedio en número (\bar{M}_n) de las diferentes mezclas.

3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido

De acuerdo a los datos obtenidos mediante la técnica de DSC, el PLA procesado muestra una transición vítrea (T_g) a 61.8 °C, un pico de cristalización en frío (T_c) a 100.9 °C y un pico de fusión a 167 °C, tal como se observa en el Cuadro 3.4; de manera general al adicionar almidón los valores experimentales de T_g , T_c y T_m disminuyen pero el porcentaje de cristalinidad X_c aumenta. Así mismo, se observa una disminución mayor de las temperaturas de transición en las mezclas elaboradas con almidón y aceite modificados, presentándose el mayor cambio en la mezcla PLA/AHDI/ARE (60/30/10) el cual tuvo una disminución de casi 11 °C en su T_c con respecto al PLA pero un aumento en su porcentaje de cristalinidad de 9.7 %; esto podría estar indicando que la mejora en la compatibilidad de los gránulos de almidón con la matriz del PLA podría inducir a un rearrreglo lamellar y acelerar la tasa de cristalización del PLA por lo que se produce una disminución de la T_c y un aumento de X_c , conclusiones similares también fueron confirmadas en trabajos de Xiong *et al.* [4, 5]. Aunque, esto también podría ocurrir debido a que los granulos de almidon realizarian la función de agentes nucleantes y favorecerian con ello la cristalización del PLA, a pesar de que no exista compatibilidad entre ambos materiales [52].

La disminución de las temperaturas asociadas a las transiciones térmicas posiblemente se esta presentando por la interacción del ARE con el PLA, este podría estar generando un efecto plastificante debido al incremento de la movilidad segmental en las cadenas del PLA, en varios trabajos se ha propuesto que la reacción entre los grupos epoxi del aceite, los grupos hidroxilos y carboxilos presentes en el PLA generan una interacción química que promueve la disminución de la transición vítrea y mejorando su capacidad de cristalización en frío [4, 6, 7]. Resultados similares se presentan en el trabajo realizado por Silverajah *et al.* [54] en el cual se estudio las propiedades térmicas de la mezcla de PLA/ aceite de palma epoxidado, alcanzando una tendencia en sus resultados similar a la que se obtuvo en el presente trabajo, ellos describen que la magnitud

de la disminución en los valores de las transiciones térmicas está en función del aumento de la cantidad de aceite adicionado a la mezcla.

En los termogramas de DSC presentados en la Fig. 3.7, se observan ligeros hombros en las endotermas del PLA y de algunas mezclas, este comportamiento se atribuye a la formación de cristales con diferentes tamaños, también se observa que con la adición tanto de AR como de ARE se disminuye la presencia del segundo pico de fusión lo cual indica que el aceite provoca que la cristalización del PLA sea más fácil y completa [53].

Cuadro 3.4. Propiedades térmicas y cristalinas del PLA y su mezcla a diferentes proporciones

COMPOSICIONES	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH_c (J/g)	T _m (°C)	ΔH_m (J/g)	X _c (%)
PLA procesado (100)	61.8	100.9	25.1	167	40.9	16.9
PLA/AN/AR						
(80/10/10)	54.4	96.5	8.4	164.2	35.7	36.5
(70/30)	56.0	96.6	16.1	161.7	26.1	34
(65/30/5)	54.7	92.4	6.3	160.7	26.1	32.5
(60/30/10)	52.4	94.8	14.5	161.3	31.2	29.8
PLA/AHDI/ARE						
(80/10/10)	54.5	95.6	22.5	163.3	38.3	26.1
(70/30)	54.4	97.4	19.8	159.0	25.9	26
(65/30/5)	55.4	94.6	186.4	161.4	27.4	28.2
(60/30/10)	52.7	90.0	15.5	160.4	30.4	26.6

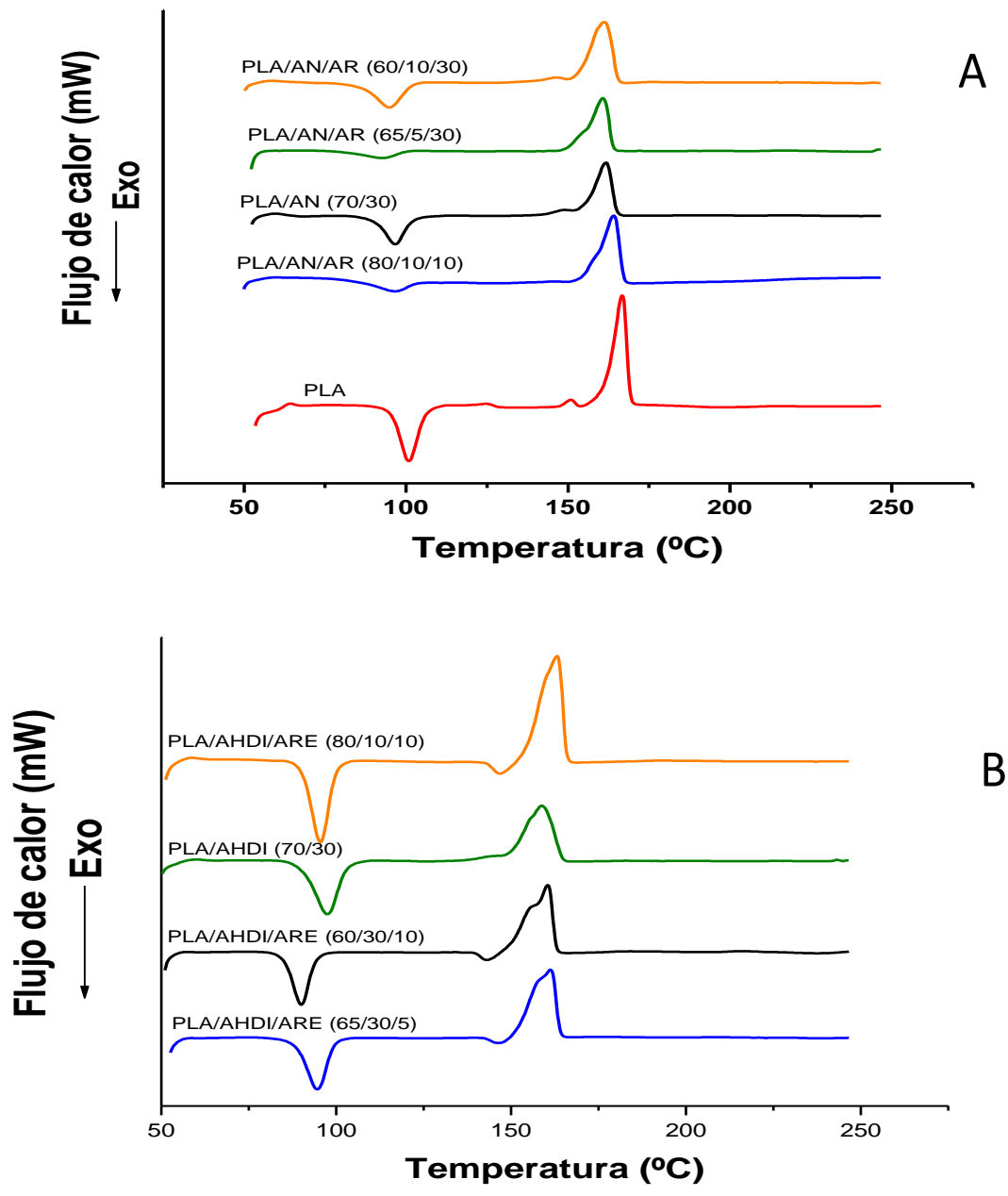


Fig. 3.7 Comportamiento térmico del PLA y de las mezclas de A) PLA/AN/ARE y B) PLA/AHDI/ARE a diferentes proporciones.

3.5 Absorción de Humedad

En la Fig. 3.8 y Fig. 3.9 se presentan las gráficas correspondientes a las isothermas de absorción para las mezclas de PLA/AN/AR y PLA/AHDI/ARE con sus cuatro proporciones diferentes y acondicionadas a 70 y 90 % de humedad relativa. En el Cuadro 3.5 se presenta un resumen de los resultados de absorción de humedad.

Cuadro 3.5 Porcentaje de absorción de humedad del PLA procesado y de las diferentes mezclas elaboradas a 70 y 90 % de humedad relativa

COMPOSICIÓN	ABSORCIÓN DE HUMEDAD (%)	
	70% HR	90% HR
PLA (100 %)	0.4 ± 0.01	0.7 ± 0.02
PLA/AN/AR		
(80/10/10)	1.2 ± 0.02	2.0 ± 0.004
(70/30/0)	2.6 ± 0.06	6.8 ± 0.02
(65/30/5)	3.5 ± 0.05	7.3 ± 0.05
(60/30/10)	3.9 ± 0.04	7.4 ± 0.06
PLA/AHDI/ARE		
(80/10/10)	1.1 ± 0.06	1.8 ± 0.01
(70/30/0)	2.6 ± 0.02	5.5 ± 0.03
(65/30/5)	2.7 ± 0.03	6.2 ± 0.03
(60/30/10)	3.5 ± 0.01	7.1 ± 0.07

En los primeros días de prueba los diferentes materiales absorbieron el mayor porcentaje de humedad, disminuyendo gradualmente con el tiempo la rapidez de absorción hasta que posteriormente alcanzan un punto de equilibrio. La cantidad de absorción de humedad aumentó en función de la disminución del PLA incorporado en cada una de las mezclas, esto era de esperarse ya que el PLA es un polímero hidrofóbico, en comparación con el almidón, que absorbe agua en un nivel de equilibrio de aproximadamente 0.8 %. Sin embargo, el almidón es un

polímero altamente hidrofílico que puede llegar a absorber hasta un 50 % de agua para un acondicionamiento similar [13].

Se observó que el porcentaje de humedad es mayor en las mezclas elaboradas con almidón nativo y aceite de ricino, además las mezclas con la formulación (60//30/10) y (65/30/5) absorben una mayor cantidad de humedad comparada con las demás. Este comportamiento puede deberse a que el aumento en la cantidad de aceite, éste potencializó la capacidad de absorber humedad del material debido a que contiene en su estructura molecular grupos hidroxilos y grupos epoxis (en el caso el aceite de ricino epoxidado) los cuales interaccionan con la humedad mediante la formación de puentes de hidrógeno; aunado a ello existe una disminución en la cantidad de PLA lo que puede generar una mayor exposición de los gránulos de almidón, los cuales contienen una cantidad importante de grupos hidroxilos en su estructura.

Por otra parte, todas las mezclas evaluadas e incluso el PLA presentaron una mayor cantidad de absorción de humedad, cuando fueron acondicionadas al 90% de humedad relativa, lo cual es un resultado coherente debido a que existe una mayor abundancia de agua para interactuar con el material.

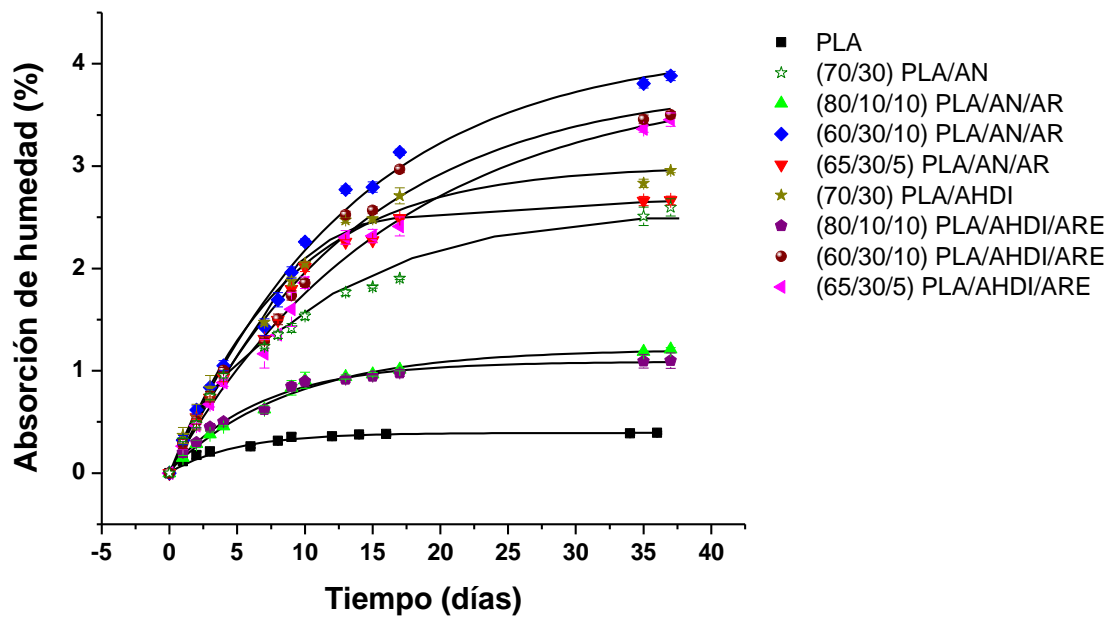


Fig. 3.8 Absorción de humedad del PLA y las diferentes mezclas a 70% de humedad relativa.

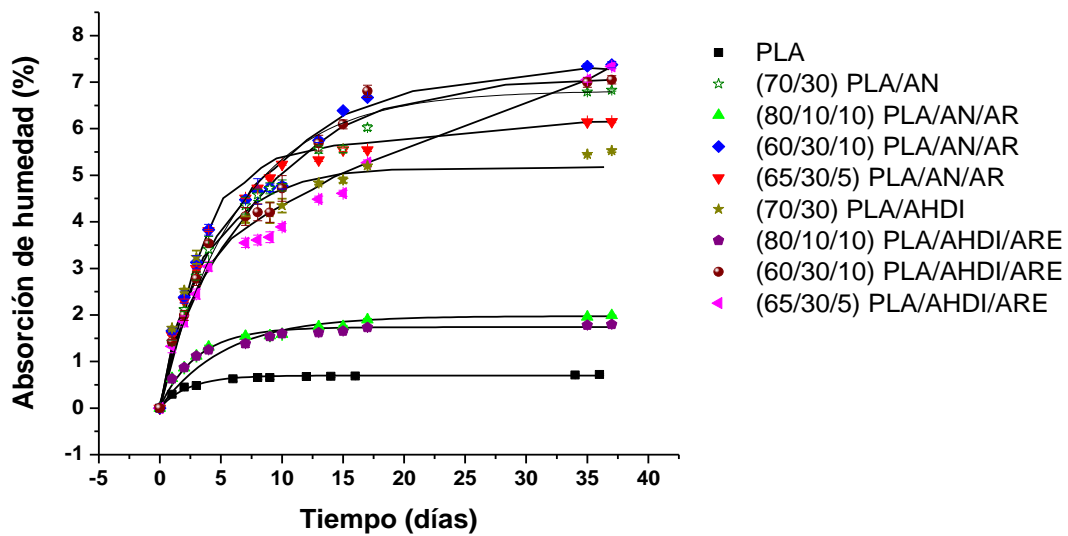


Fig. 3.9 Absorción de humedad del PLA y las diferentes mezclas a 90% de humedad relativa.

3.6 Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología correspondiente a las superficies de la sección transversal de las muestras evaluadas previamente por tensión, se presenta en la Fig. 3.10. En las micrografías SEM se observa una clara separación entre la matriz de PLA y los gránulos de almidón, cuando ambos, el almidón y el aceite de ricino están sin modificar. Por otra parte, cuando se utilizaron los componentes modificados se puede apreciar una mejora en la compatibilidad PLA-Almidón como se señala en la Fig 3.11.

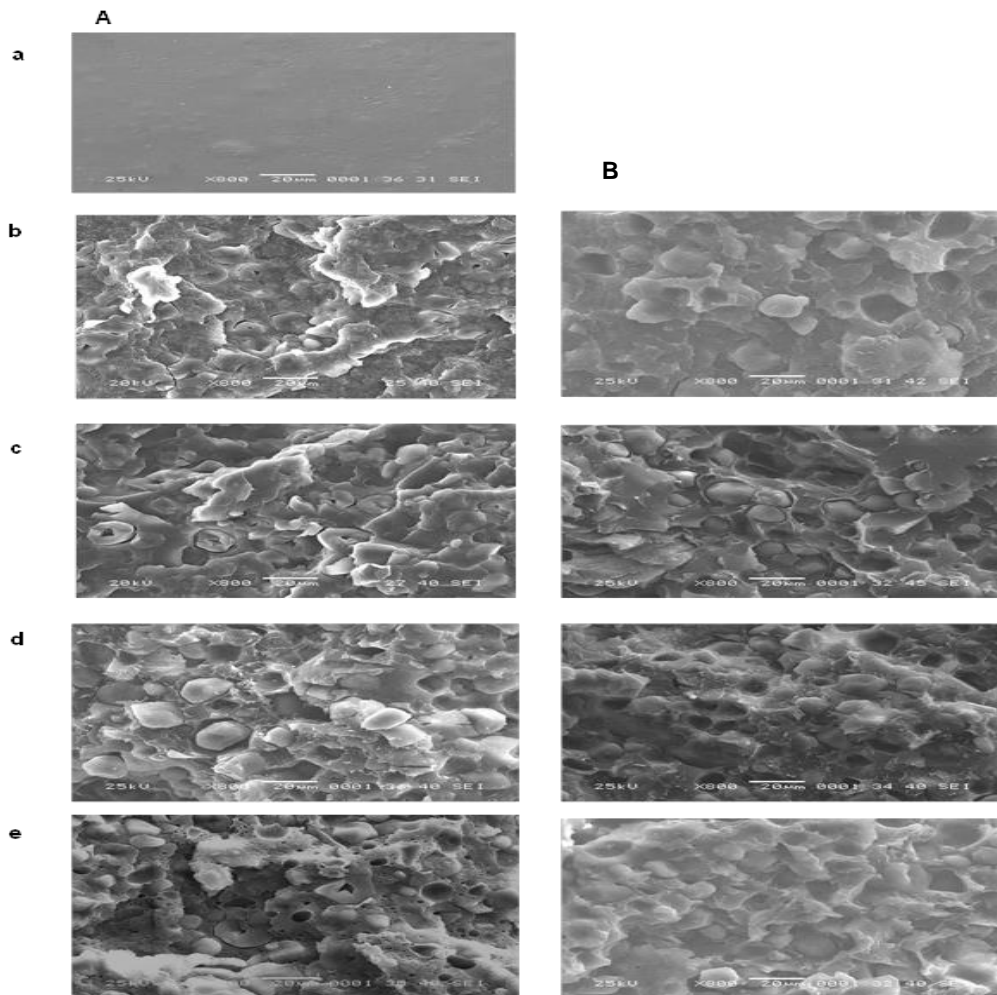


Fig. 3.10 Imágenes SEM de las mezclas de (A) PLA/AN/AR y (B) PLA/AHDI/ARE a diferentes porcentajes: (a) 100/0/0, (b) 80/10/10, (c) 70/30/0, (d) 65/30/5 y (e)

En la Fig. 3.11 Se hace una comparación de las mezclas con la proporción 65/30/5 observando una diferencia entre ambos compuestos; en la mezcla de PLA/AHDI/ARE la separación es menor entre los gránulos de almidón y la matriz de PLA, lo cual puede estar indicando que existió interacción entre los grupos terminales hidroxilos y carboxilos con los isocianatos presentes en el almidón como resultado de una mejora en la compatibilidad.

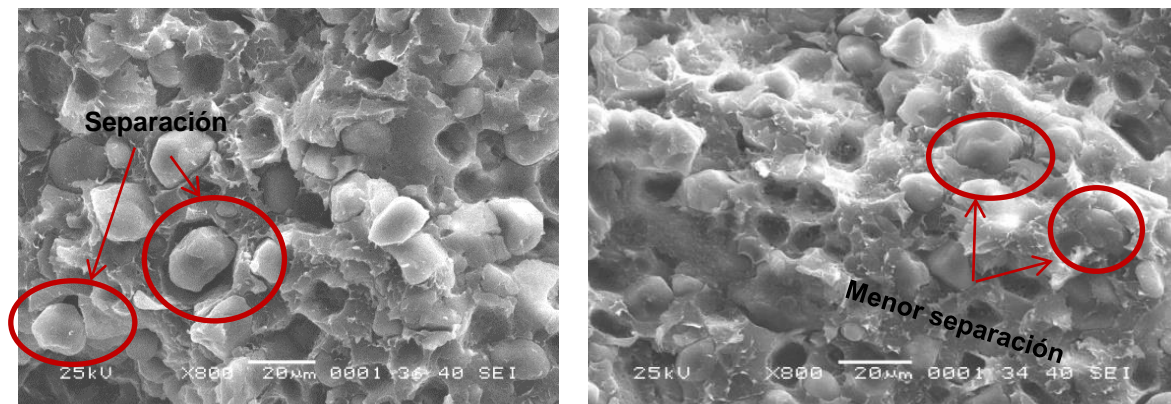


Fig. 3.11 Comparación de micrografías de la mezcla con la proporción 65/30/5 de PLA/AN/AR (izq.) y PLA/AHDI/ARE (der.), visualizando la separación de los componentes de la mezcla.

Xiong *et al.* [5] reporta resultados similares, al aumentar el porcentaje de HDI en el almidón la compatibilidad se ve mejorada, ellos indicaron que la introducción de más grupos isocianatos podría no solo mejorar su reactividad con AR sino que también existirá la reacción entre los hidroxilos y ácidos carboxílicos presentes en las partes terminales de las cadenas de PLA.

3.7 Difracción de Rayos X

Los espectros de difracción de rayos X (XRD) de las mezclas analizadas a los diferentes días de exposición a 70 % de humedad relativa se muestran en la Fig. 3.12 y en el Cuadro 3.6 se resumen los resultados obtenidos de porcentaje de cristalinidad. Los datos obtenidos indican que el porcentaje de cristalinidad de las mezclas es condicionado principalmente por la presencia de PLA que es el material de mayor cristalinidad en las mezclas trabajadas, por lo tanto a mayor contenido de PLA se obtuvo un mayor porcentaje de cristalinidad. Aunque la inclusión del almidón en la mezcla reduce el porcentaje inicial de cristalinidad, ésta tiende a aumentar con el tiempo de acondicionamiento de cero a 10 días, a una humedad relativa de 70 %. Este incremento de la cristalinidad resultó ser más pronunciado en las muestras con almidón modificado con respecto a las no modificadas. Este comportamiento podría sugerir que al inicio de la prueba, el almidón modificado contaba con mayor grado de plastificación lo cual pudo haber provocado una mayor retrogradación del mismo comparado con el nativo. La existencia del proceso de plastificación de las muestras la podemos visualizar de la misma forma con las pruebas mecánicas las cuales indican que los materiales modificados tuvieron un mayor porcentaje de deformación esto concuerda con el menor grado de cristalización que se exhibe en la prueba de rayos X. Este comportamiento puede deberse al efecto plastificante del aceite en el PLA, que disminuye inicialmente el porcentaje de cristalinidad de las mezclas y posteriormente facilita ambos, la recristalización del PLA y la retrogradación del almidón [53, 56]. Xiong *et al.* [5], reportan que la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas del PLA y el AR presencia inducen la cristalización del PLA.

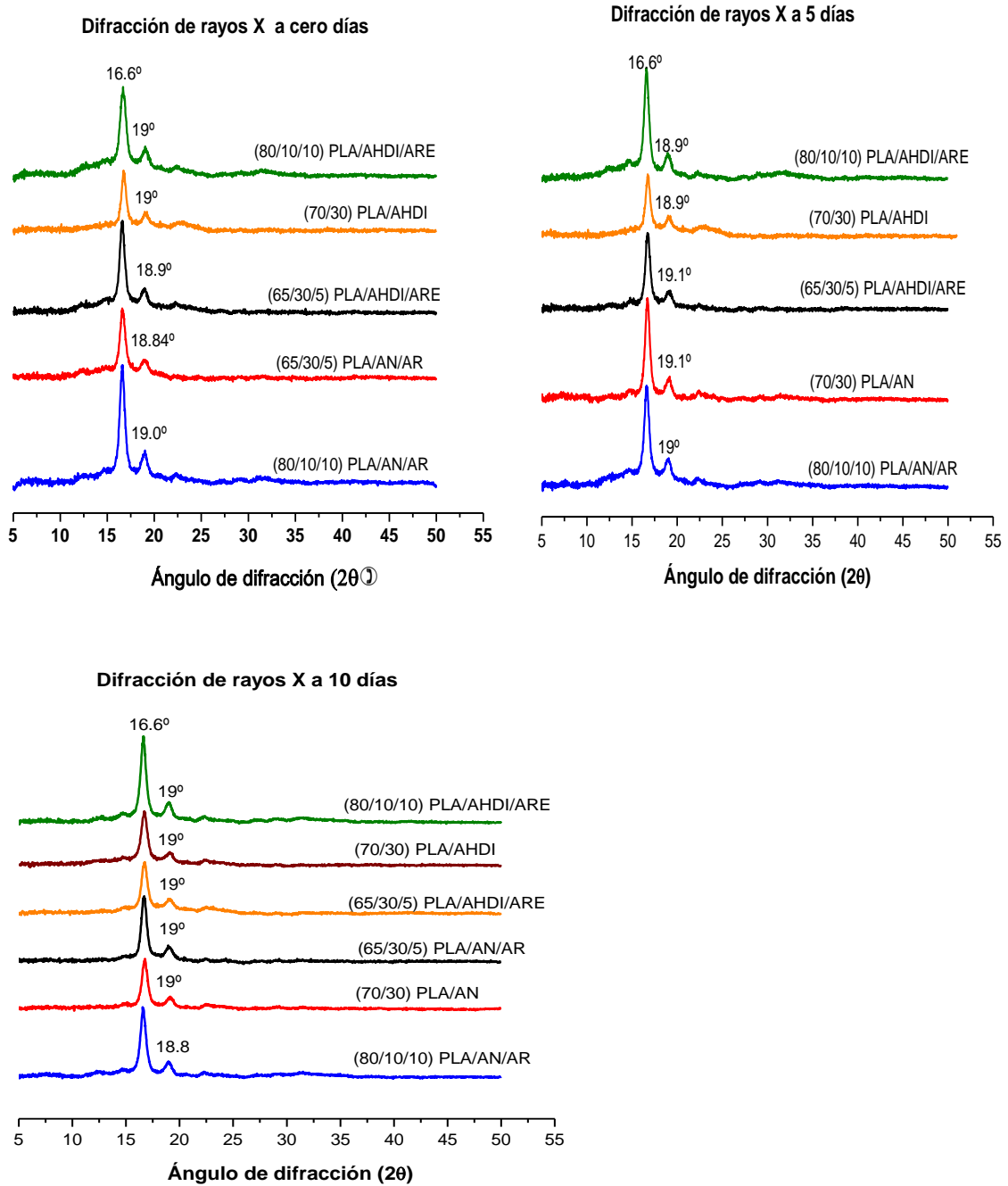


Fig. 3.12 Difracción de rayos X para cero, 5 y 10 días de exposición a 70 % de humedad relativa de las mezclas de PLA/AN/AR y PLA/AHDI/ARE en las proporciones 80/10/10, 70/30/0 y 65/30/5

Cuadro 3.6 Evolución del porcentaje de cristalinidad de las mezclas a diferentes días de exposición a una humedad relativa de 70 %

Proporción	% DE CRISTALINIDAD		
	0 Días	5 Días	10 Días
PLA/AN/AR			
(80/10/10)	37.5	36.24	42.9
(70/30)	36	42.5	45.3
(65/30/5)	34.9	40.1	46.2
PLA/AHDI/ARE			
(80/10/10)	29.1	36.8	42.4
(70/30)	28	29.3	35.2
(65/30/5)	31.7	41.4	43.72

3.8 Caracterización Mecánica (ensayo de tensión)

En el Cuadro 3.7 se resumen los valores promedios y desviaciones estándar de las propiedades mecánicas evaluadas en las probetas de PLA y todas las mezclas. Además se presentan las gráficas para cada una de las propiedades mecánicas (Fig. 3.13, 3.14 y 3.15).

Cuadro 3.7 Propiedades mecánicas del PLA y del PLA mezclado con AN/AR y AHDI/ARE a diferentes proporciones

Material	Resistencia máxima a tensión (MPa)	Módulo de elasticidad (MPa)	Deformación (mm/mm)
PLA <i>pellets</i>	67.6 ± 1.48	3623.1 ± 38	0.03 ± 0.01
PLA procesado	60.9 ± 2.7	3260.8 ± 72	0.04 ± 0.005
PLA/AN/AR			
(80/10/10)	58.5 ± 4.9	3146.8 ± 72	0.04 ± 0.009
(70/30/0)	22.6 ± 1.3	3132.1 ± 57	0.02 ± 0.003
(65/30/5)	44.0 ± 7.1	3052.8 ± 40	0.03 ± 0.002
(60/30/10)	43.7 ± 3.9	2612.5 ± 40	0.04 ± 0.002
PLA/AHDI/ARE			
(80/10/10)	60.6 ± 3.7	2160.4 ± 76	0.09 ± 0.013
(70/30/0)	20.1 ± 0.6	3278.2 ± 94	0.02 ± 0.0004
(65/30/5)	38.6 ± 5.5	2191.2 ± 90	0.09 ± 0.001
(60/30/10)	26.6 ± 1.1	2927.0 ± 38	0.06 ± 0.002

Como se observa en los datos obtenidos experimentalmente, el PLA procesado es un material rígido con una alta resistencia a la tensión (~61 MPa) y módulo (3260 MPa) pero bastante frágil con una deformación de apenas 4%. Se ha reportado ya en varios trabajos que el almidón y el PLA son materiales químicamente

incompatibles, por lo tanto, la adición de almidón a una matriz de PLA haría a este incluso mucho más frágil; este fenómeno se observa en las propiedades mecánicas obtenidas para la mezcla 70/30 AN/AR en donde puede observarse una disminución en la resistencia a tensión y en la deformación a la ruptura.

Si se toma como referencia al material compuesto 70/30 AN/AR se puede ver en el Cuadro 3.7 que el efecto de incorporar el aceite de ricino tanto virgen como epoxidado incrementa las propiedades mecánicas del material compuesto y que este efecto es más marcado para el aceite epoxidado (ARE) pero si se compara con el PLA puro vemos que las propiedades a tensión y el módulo se ven afectadas. Por otra parte, la modificación del almidón con el isocianato tiende a disminuir la resistencia a la tensión. Según los resultados obtenidos, con la adición de almidón al PLA se disminuye la resistencia a tensión drásticamente, sin embargo, con el incremento de la cantidad de aceite la disminución de la resistencia es menor, pero al comparar las mezclas de PLA/AN/AR con las mezclas modificadas de PLA/AHDI/ARE se observa que la resistencia y el módulo elástico presentan una mayor disminución, sin embargo su porcentaje de deformación se incrementa. Este resultado puede atribuirse a que, el aceite contenido en la matriz de PLA pudo haberse situado en la superficie de los gránulos de almidón generando una interfase entre ambos componentes. Aunque esa interfase posiblemente tenga propiedades diferentes y una menor rigidez en la mezcla de PLA/AN/AR. Puede afirmarse que la introducción de grupos isocianatos (-NCO) en el almidón y los grupos epoxi en el aceite ayudan a mejorar la afinidad entre ambos componentes e incluso los grupos epoxi pudieron haber reaccionado con los ácidos carboxílicos terminales de la cadena de PLA mejorando de esta manera la compatibilidad.

Otros autores han reportado una tendencia similar a la descrita en este trabajo; Xiong *et al.* [5] utilizó aceite de ricino para elaborar las mezclas ternarias de PLA/AN/AR, ellos estudiaron el efecto de variar las cantidades de HDI injertadas en la superficie del almidón utilizando un 5, 8 y 11% en peso de este. Sus

resultados de propiedades mecánicas siguen una tendencia similar a la observada en este trabajo; en primera instancia, las mezclas de PLA/AN y PLA/ almidón injertado con 5% de HDI disminuyen su resistencia a la tensión de 50 MPa a 42 MPa y el porcentaje de deformación disminuye de 6 a 2.5%, esto se presenta debido a la falta de algún plastificante. Es bien sabido que en la ausencia de un plastificante la compatibilidad entre el PLA y el almidón es casi nula y lo único que provoca es un aumento en la rigidez del PLA debido a la presencia de las partículas de almidón. Ellos reportaron un aumento en el valor del porcentaje de deformación al agregar tan solo el 5% de aceite de ricino, obteniendo el mayor porcentaje para la mezcla con el almidón injertado con un 11% de HDI. Los autores lo atribuyen a que existe una mayor interacción entre grupos hidroxilos (-OH) y los grupos isocianatos (-NCO) formándose una interfase flexible mejorando de esta manera la compatibilidad.

En otros trabajos hechos por Xiong *et al.* [12, 13] estudiaron el efecto de adicionar otros aceites (aceite de soya epoxidado y de madera) a la mezcla de PLA/almidón. En la investigación hecha con aceite de madera, al incrementar el contenido de este, el porcentaje de deformación y la resistencia al impacto aumentaron pero la resistencia a tensión disminuyó. Sin embargo, hay una cantidad límite de aceite de ricino que se puede agregar, ya que después de un 7% en peso se notó un deterioro en las propiedades mecánicas. Esta misma tendencia es observada en los resultados de este trabajo ya que para las mezclas con las proporciones 60/30/10 se tuvo una disminución en la resistencia a tensión, viéndose mayormente afectada la mezcla con los materiales modificados. De la misma forma en el trabajo hecho con aceite de soya al adicionar este a las mezclas se presentó el mismo comportamiento en sus propiedades, sin embargo, el mejor resultado lo obtienen en la mezcla de proporción 80/10/10 de PLA/almidón/aceite de soya epoxidado, (el almidón fue modificado con anhídrido maleico) incrementando su porcentaje de deformación y resistencia al impacto.

De todas las mezclas estudiadas se puede notar que la mezcla de PLA/AHDI/ARE en la proporción (80/10/10) exhibió los mejores resultados ya que tiene valores de resistencia a la tensión semejantes al PLA procesado y su deformación a la ruptura lo supera en un 125%, aunque, el módulo elástico disminuyó en un 30% como consecuencia de la acción plastificante del ARE.

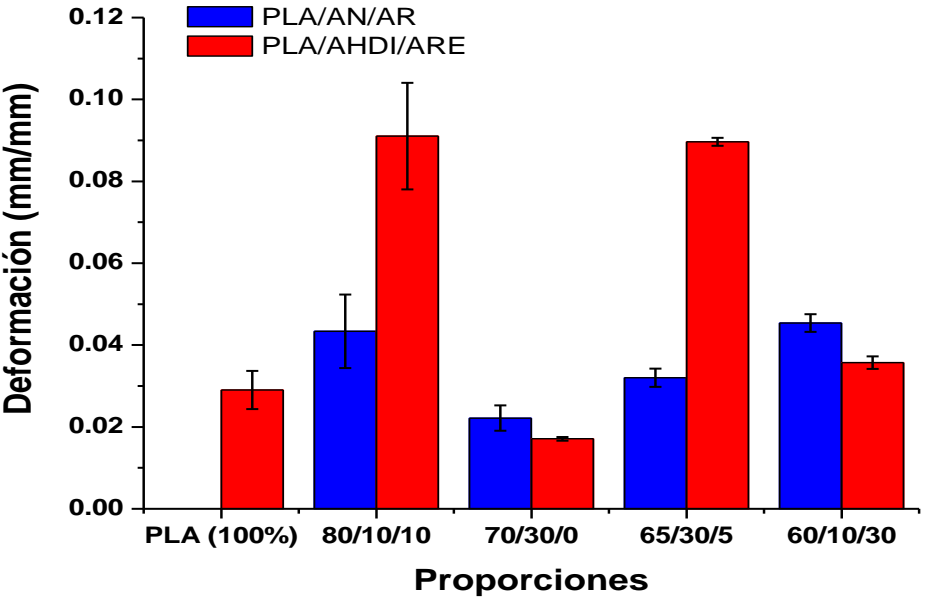


Fig. 3.13 Deformación máxima del PLA y de las mezclas a diferentes proporciones.

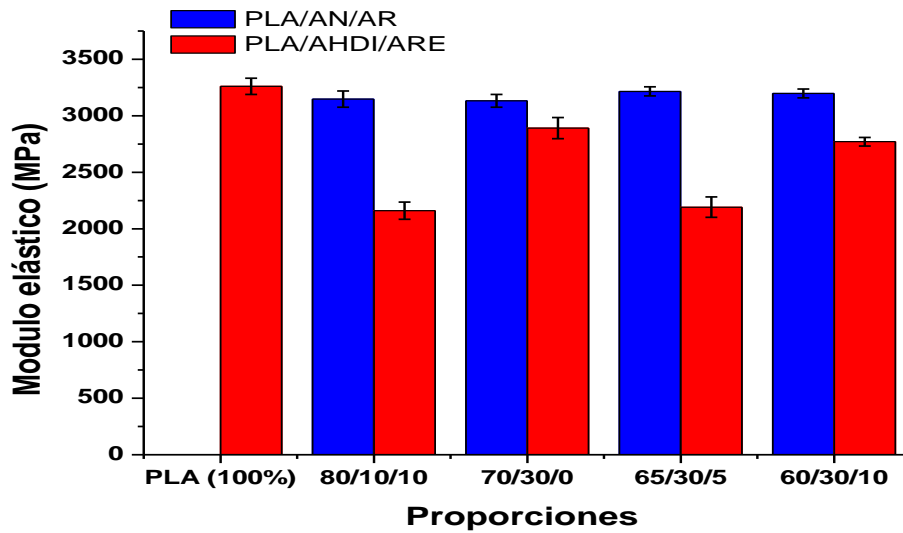


Fig. 3.14 Módulo de elasticidad del PLA y de las mezclas a diferentes proporciones.

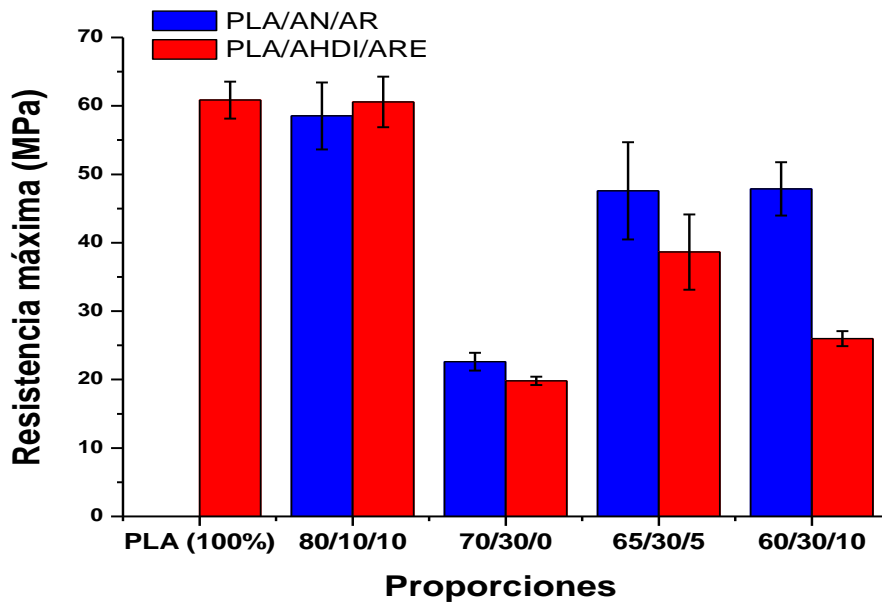


Fig. 3.15 Resistencia máxima a tensión del PLA y de las mezclas a diferentes proporciones

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el efecto de la modificación del almidón de maíz con HDI y de la epoxidación de aceite de ricino (ARE) sobre las propiedades físicas, químicas y mecánicas de mezclas PLA/Almidón.

Las principales conclusiones de este trabajo son:

1) Se implementaron las metodologías para injertar al almidón de maíz grupos isocianatos y al aceite de ricino grupos epoxi.

La caracterización del almidón de maíz y del aceite de ricino modificados mostraron que:

i. Las moléculas de isocianato del HDI se injertaron de manera correcta en la superficie de los gránulos de maíz. Esto se comprobó mediante la técnica de FTIR en el cual se evidenciaron los picos correspondientes a la formación de los enlaces (-NCO) y (-NH).

ii. El aceite de ricino fue epoxidado mediante la reacción de una sola etapa con la producción *in situ* de ácido peracético mediante la adición de peróxido de hidrógeno y ácido acético; el aceite fue analizado mediante las técnicas de FTIR y ¹H RMN encontrando en ambas técnicas los picos indicativos de que la reacción de epoxidación se llevó a cabo correctamente.

2) Se estableció una metodología experimental a nivel laboratorio para la elaboración de las mezclas mediante el proceso de extrusión en fundido utilizando un extrusor doble husillo, seguido de una pelletización y moldeo por inyección.

La caracterización química, física y mecánica de las mezclas estudiadas mostraron que:

- i. El procesamiento disminuyó el peso molecular del PLA aproximadamente en un 20% y que al incorporar el almidón a la mezcla, ésta disminución puede llegar a ser hasta de un 60%. Por otra parte, no se observaron diferencias significativa en la variación del \overline{M}_n en las mezclas con un contenido del 30 % en peso de almidón, sin importar si éste era modificado o no. Esto indica que peso molecular del PLA se ve afectado principalmente por el procesamiento, más que por las propiedades del almidón utilizado.
- ii. Las transiciones térmicas mostraron que al adicionar almidón a las mezclas, los valores de T_g , T_c y T_m disminuyeron pero el porcentaje de cristalinidad aumentó; el mayor cambio en las transiciones se presentó en las mezclas elaboradas con materiales modificados siendo más notorio en la mezcla de PLA/AHDI/ARE en la proporción (60/30/10) con una disminución de su T_c aproximadamente de 11 °C pero aumentó su porcentaje de cristalinidad comparada con el PLA puro.
- iii. Se realizó el análisis del porcentaje de humedad absorbido por las mezclas a 70 y 90 % de humedad relativa; el porcentaje de humedad incrementó en función de la disminución de PLA en las mezclas y al aumentar el contenido de almidón y aceite de ricino; la modificación de los materiales también presentó una variación, las mezclas de PLA/AHDI/ARE absorbieron un porcentaje menor de humedad.
- iv. La morfología de las muestras observadas mediante SEM muestran que la modificación química del almidón y del aceite de ricino mejoraron la compatibilidad del almidón con la matriz de PLA.
- v. Los espectros de difracción de rayos X indican que el porcentaje de cristalinidad incrementa al aumentar el contenido de PLA, la inclusión de almidón disminuye el porcentaje de cristalinidad al tiempo cero pero con el tiempo de exposición a 70 % de humedad relativa el valor incrementa, esto puede deberse a un efecto de retrogradación en el almidón.

vi. La presencia de aceite no mejoró notablemente las propiedades mecánicas como se esperaba, pero si hubo cierta diferencia entre las mezclas, presentándose el mejor resultado para la mezcla de PLA/AHDI/ARE en la proporción (80/10/10) debido a que la cantidad de almidón fue menor, además la modificación del almidón y el aceite ayudaron a mejorar las propiedades mecánicas de esta misma.

3) Las modificaciones químicas del almidón y del aceite de ricino permitieron una mejora en porcentaje de deformación haciendo al material mucho más tenaz, las reacciones que ocurrieron entre los isocianatos del almidón, los ácidos carboxílico e hidroxilos del PLA y los grupos epoxi ayudo a mejorar las propiedades mecánicas de las mezclas. Las propiedades mecánicas del PLA/AHDI/ARE (80/10/10) y (65/30/5) incrementaron marcadamente su porcentaje de deformación comparadas con las mezclas de (PLA/AN/AR) con las mismas proporciones.

RECOMENDACIONES

Es importante controlar lo mejor posible la humedad de todos los materiales a utilizar ya que esta influye mucho durante el procesamiento causando degradación hidrolítica del PLA lo cual disminuye sus propiedades mecánicas.

El PLA utilizado pudo haber afectado los resultados obtenidos debido a que este era grado inyección, sería bueno trabajar con un PLA grado extrusión para observar si existe mejora en las propiedades mecánicas.

Con el resultado obtenido, valdría la pena estudiar la mezcla de PLA/AHDI/ARE pero esta vez dejando fija las concentraciones de PLA y almidón e ir variando los porcentajes de aceite, lo recomendable sería trabajar en una proporción parecida a la de 80/10/10.

Valdría la pena mejorar el proceso de epoxidación utilizado, para obtener un porcentaje de grupos epoxi mayor al obtenido en este trabajo; y con esta mejora preparar nuevamente las mezclas de almidón y PLA para ver si existe variación en sus propiedades mecánicas. Así mismo sería recomendable trabajar con diferentes grados de injerto del HDI en el almidón nativo de maíz para aumentar los grupos posibles que puedan reaccionar y mejorar la compatibilidad de las mezclas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. Rudnik, *Compostable polymers materials*. Hungria: Elsevier Ltd, 2008.
- [2] E. S. Stevens, *Green Plastics: An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics*. Princeton University Press, 2002.
- [3] *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. CRC Press, 2005.
- [4] Z. Xiong, C. Li, S. Ma, J. Feng, Y. Yang, R. Zhang, and J. Zhu, "The properties of poly(lactic acid)/starch blends with a functionalized plant oil: tung oil anhydride.," *Carbohydr. Polym.*, vol. 95, no. 1, pp. 77–84, Jun. 2013.
- [5] Z. Xiong, L. Zhang, S. Ma, Y. Yang, C. Zhang, Z. Tang, and J. Zhu, "Effect of castor oil enrichment layer produced by reaction on the properties of PLA/HDI-g-starch blends.," *Carbohydr. Polym.*, vol. 94, no. 1, pp. 235–43, Apr. 2013.
- [6] Z. Xiong, Y. Yang, J. Feng, X. Zhang, C. Zhang, Z. Tang, and J. Zhu, "Preparation and characterization of poly(lactic acid)/starch composites toughened with epoxidized soybean oil.," *Carbohydr. Polym.*, vol. 92, no. 1, pp. 810–6, Jan. 2013.
- [7] R. Gallego, S. Lo, F. Basurto, and K. Nu, "Synthesis of New Compatibilizers to Poly (lactic acid) Blends," pp. 1–9, 2013.
- [8] D. M. Becchi, M. A. Luca, M. Martinelli, and S. Mitidieri, "Organic–Inorganic Coatings Based on Epoxidised Castor Oil/APTES/TEOS," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 88, no. 1, pp. 101–109, Aug. 2010.

- [9] E. Mistri, S. Routh, D. Ray, S. Sahoo, and M. Misra, "Green composites from maleated castor oil and jute fibres," *Ind. Crops Prod.*, vol. 34, no. 1, pp. 900–906, Jul. 2011.
- [10] J. Mina and A. Valadez, *Retrogradación en Mezclas de Almidón Termoplástico Y Policaprolacton*. Editorial Académica Española, 2012.
- [11] X. Ma and J. Yu, "The Effects of Plasticizers Containing Amide Groups on the Properties of Thermoplastic Starch," *Starch - StoRke*, vol. 56, no. 11, pp. 545–551, Nov. 2004.
- [12] S. Zhang, H. Huang, L. Tan, and G. Jiang, "Effect of Processing Methods on the Properties of Poly (lactic Acid)/ Acetylated Starch Blends," vol. 4, no. 4, pp. 153–168, 2013.
- [13] *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*. William Andrew, 2012.
- [14] M. M. F. Ferrarezi, M. Oliveira Taipina, L. C. Escobar da Silva, and M. D. C. Gonçalves, "Poly(Ethylene Glycol) as a Compatibilizer for Poly(Lactic Acid)/Thermoplastic Starch Blends," *J. Polym. Environ.*, vol. 21, no. 1, pp. 151–159, May 2012.
- [15] S. W. Hwang, J. K. Shim, S. Selke, H. Soto-Valdez, L. Matuana, M. Rubino, and R. Auras, "Migration of α -tocopherol and resveratrol from poly(L-lactic acid)/starch blends films into ethanol," *J. Food Eng.*, vol. 116, no. 4, pp. 814–828, Jun. 2013.
- [16] E. a. J. Al-Mulla, A. H. Suhail, and S. A. Aowda, "New biopolymer nanocomposites based on epoxidized soybean oil plasticized poly(lactic acid)/fatty nitrogen compounds modified clay: Preparation and characterization," *Ind. Crops Prod.*, vol. 33, no. 1, pp. 23–29, Jan. 2011.

- [17] F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O. O. Santana, and M. L. MasPOCH, "Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 2, pp. 116–125, 2010.
- [18] R. Q. Alfonso, "Obtención de parámetros de sellado de un empaque resellable," Universidad Nacional Autónoma de México, 2012.
- [19] R. B. Seymour and C. E. Carraher, *Introducción a la química de los polímeros*. Reverte, 1995.
- [20] S. B. Dergal, *Química de los alimentos*. Pearson Educación, 2006.
- [21] *Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Volume 10*. Elsevier, 2001.
- [22] S. Karagoz and G. Ozkoc, "Effects of a Diisocyanate Compatibilizer on the Properties of Citric Acid Modified Thermoplastic Starch / Poly (lactic acid) Blends," 2013.
- [23] F. C. Soares, F. Yamashita, C. M. O. Müller, and A. T. N. Pires, "Effect of cooling and coating on thermoplastic starch/poly(lactic acid) blend sheets," *Polym. Test.*, vol. 33, pp. 34–39, Feb. 2014.
- [24] M. Gudmundsson, "thermochimica acta Retrogradation of starch and the role of its components," vol. 246, pp. 329–341, 1994.
- [25] T. Ke and X. Sun, "Physical properties of poly(lactic acid) and starch composites with various blending ratios," *Cereal Chem.*, vol. 77, no. 6, pp. 761–768, 2000.
- [26] S. W. Hwang, J. K. Shim, S. Selke, H. Soto-Valdez, M. Rubino, and R. Auras, "Effect of Maleic-Anhydride Grafting on the Physical and Mechanical Properties of Poly(L -lactic acid)/Starch Blends," *Macromol. Mater. Eng.*, vol.

298, no. 6, pp. 624–633, Jun. 2013.

- [27] C. Yokesahachart and R. Yoksan, “Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly(lactic acid),” *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no. 1, pp. 22–31, Jan. 2011.
- [28] D. Goswami, R. Sen, J. K. Basu, and S. De, “Maximization of bioconversion of castor oil into ricinoleic acid by response surface methodology,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 18, pp. 4067–73, Sep. 2009.
- [29] H. Alwaseem, C. J. Donahue, and S. Marincean, “Catalytic Transfer Hydrogenation of Castor Oil,” *J. Chem. Educ.*, p. 140108161924004, 2014.
- [30] S. G. Tan and W. S. Chow, “Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review,” *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 49, no. 15, pp. 1581–1590, Nov. 2010.
- [31] Reactivos Química Meyer, “Aceite de ricino ficha técnica,” 2009.
- [32] R. T. Morrison and R. N. Boyd, *Química orgánica*. Pearson Educación, 1998.
- [33] B. M. Abdullah and J. Salimon, “Epoxidation of vegetable oils and fatty acids,” *J. Appl. Sci.*, p. 9, 2010.
- [34] S. Sinadinović-Fišer, M. Janković, and O. Borota, “Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 62, pp. 106–113, Dec. 2012.
- [35] X. Zhang, M. D. Do, L. Kurniawan, and G. G. Qiao, “Wheat gluten-based renewable and biodegradable polymer materials with enhanced hydrophobicity by using epoxidized soybean oil as a modifier,” *Carbohydr. Res.*, vol. 345, no. 15, pp. 2174–82, Oct. 2010.

- [36] P. Information and P. Details, "Ingeo™ Biopolymer 3251D Technical Data Sheet Injection Molding Process Guide," pp. 1–4.
- [37] S. Sinadinović-Fišer, M. Janković, and O. Borota, "Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 62, pp. 106–113, Dec. 2012.
- [38] S.-J. Park, F.-L. Jin, and J.-R. Lee, "Synthesis and Thermal Properties of Epoxidized Vegetable Oil," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 25, no. 6, pp. 724–727, Mar. 2004.
- [39] P. Materials, E. I. Materials, P. Matrix, C. Materials, and P. Specimens, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics 1," *Test*, no. January, pp. 1–15, 2004.
- [40] K. Sengloyluan, K. Sahakaro, W. K. Dierkes, and J. W. M. Noordermeer, "Silica-reinforced tire tread compounds compatibilized by using epoxidized natural rubber," *Eur. Polym. J.*, vol. 51, pp. 69–79, 2014.
- [41] E. L. Sambha'a, a. Lallam, and a. Jada, "Effect of Hydrothermal Polylactic Acid Degradation on Polymer Molecular Weight and Surface Properties," *J. Polym. Environ.*, vol. 18, no. 4, pp. 532–538, 2010.
- [42] S. Nara and T. Komiya, "Studies on the Relationship Between Water-saturated State and Crystallinity by the Diffraction Method for Moistened Potato Starch," *Starch - Stärke*, vol. 35, no. 12, pp. 407–410, 1983.
- [43] J. Coates, "Interpretation of Infrared Spectra , A Practical Approach," pp. 10815–10837, 2000.
- [44] M. a. de Luca, M. Martinelli, and C. C. T. Barbieri, "Hybrid films synthesised from epoxidised castor oil, γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane and tetraethoxysilane," *Prog. Org. Coatings*, vol. 65, pp. 375–380, 2009.

- [45] S.-J. Park, F.-L. Jin, and J.-R. Lee, "Effect of Biodegradable Epoxidized Castor Oil on Physicochemical and Mechanical Properties of Epoxy Resins," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 205, no. 15, pp. 2048–2054, Oct. 2004.
- [46] H. J. Wang, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, J. Hu, H. W. Chen, and T. Czigány, "Biodegradable foam plastics based on castor oil.," *Biomacromolecules*, vol. 9, no. 2, pp. 615–23, 2008.
- [47] K. Wilpiszewska and T. Szychaj, "Chemical modification of starch with hexamethylene diisocyanate derivatives," *Carbohydr. Polym.*, vol. 70, no. 3, pp. 334–340, Oct. 2007.
- [48] K. Zhang, V. Nagarajan, M. Misra, and A. K. Mohanty, "Supertoughened Renewable PLA Reactive Multiphase Blends System: Phase Morphology and Performance.," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014.
- [49] K. M. Z. Hossain, A. J. Parsons, C. D. Rudd, I. Ahmed, and W. Thielemans, "Mechanical, crystallisation and moisture absorption properties of melt drawn polylactic acid fibres," *Eur. Polym. J.*, vol. 53, no. 1, pp. 270–281, 2014.
- [50] K. Hossain, C. Zhu, R. Felfel, N. Sharmin, and I. Ahmed, "Tubular Scaffold with Shape Recovery Effect for Cell Guide Applications," *J. Funct. Biomater.*, vol. 6, no. 3, pp. 564–584, 2015.
- [51] R. M. Felfel, I. Ahmed, A. J. Parsons, P. Haque, G. S. Walker, and C. D. Rudd, "Bioresorbable Composites as Bone," *Biomater. Appl.*, vol. 26, no. march 2012, pp. 765–789, 2012.
- [52] T. Ke and X. Sun, "Melting behavior and crystallization kinetics of starch and poly(lactic acid) composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 89, no. 5, pp. 1203–1210, 2003.
- [53] F. Ali, Y.-W. Chang, S. C. Kang, and J. Y. Yoon, "Thermal, mechanical and rheological properties of poly (lactic acid)/epoxidized soybean oil blends," *Polym. Bull.*, vol. 62, no. 1, pp. 91–98, 2009.

- [54] V. S. Giita Silverajah, N. A. Ibrahim, N. Zainuddin, W. M. Z. Wan Yunus, and H. A. Hassan, "Mechanical, thermal and morphological properties of poly(lactic acid)/epoxidized palm olein blend," *Molecules*, vol. 17, no. 10, pp. 11729–11747, 2012.
- [55] H. Wang, X. Sun, and P. Seib, "Mechanical properties of Poly(lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 84, no. September 2001, pp. 1257–1262, 2002.
- [56] M. M. Wadhi and R. Weliam, "Effect of epoxidized sunflower oil on polylactic acid properties," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 40, no. 1, pp. 399–406, 2012.