



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
ALMIDONES TERMOPLÁSTICOS OBTENIDOS A
PARTIR DE ALMIDONES INJERTADOS CON
POLIÉSTERES BIODEGRADABLES**

Tesis que presenta

ZUJEY BERENICE CUEVAS CARBALLO

En opción al título de

DOCTOR EN CIENCIAS

MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán, México

2017

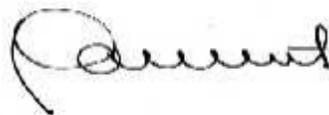
CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Zujey Berenice Cuevas Carballo** titulado **Obtención y caracterización de almidones termoplásticos obtenidos a partir de almidones injertados con poliésteres biodegradables** fue realizado en la **Unidad de Materiales** del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del **Dr. Gonzalo Canché Escamilla**, dentro de la opción de **Doctorado después de maestría**, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



Dr. Manuel Martínez Estévez
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 07 de Julio del 2017.

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y métodos experimentales, los Resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, 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 07 de Julio del 2017.



Zuje Berenice Cuevas Carballo

Este trabajo se llevó a cabo en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación de Yucatán, A. C., bajo la dirección del Dr. Gonzalo Canché Escamilla.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo brindado a través de la beca 344861.

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

Al Dr. Gonzalo Canché Escamilla por aceptar ser mi asesor.

Al Q. I. Santiago Duarte Aranda por su apoyo técnico durante la realización del desarrollo experimental, en montajes de metodologías y caracterización (FTIR, DSC, TGA, SEM).

A la Dra. Patricia Quintana por el acceso al LANNBIO y al M.C. Daniel Aguilar Treviño por su apoyo técnico en la obtención de los difractogramas de DRX. Al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (Financiado por Fomix-Yucatán y Conacyt), Cinvestav-IPN. Unidad Mérida, por los análisis de difracción de rayos X.

Al Dr. Carlos Juvencio López Jiménez y la Dra. María Mena por su asesoría en la realización de la degradación enzimática.

Al comité tutorial, Dr. José Manuel Cervantes Uc y Dr. Eduardo Mendizábal Mijares por su tiempo y asesoría.

A todos aquellos que se han visto involucrados en este Proyecto.

DEDICATORIAS

A la Fuerza Sobrenatural, Dios, que me guía.

A mi Familia, columna vertebral de mi vida.

A mis Amigos, gracias por los buenos momentos.

A mi Mario Rafael, mi motor.

ÍNDICE

ÍNDICE	IX
LISTADO DE TABLAS	XIII
LISTADO DE FIGURAS	XIV
RESUMEN	XVII
ABSTRACT	XIX
INTRODUCCIÓN	1
HIPÓTESIS	3
OBJETIVOS	3
Objetivo general	3
Objetivos específicos	3
CAPÍTULO 1	4
MARCO TEÓRICO	4
1.1 Polímeros biodegradables	4
1.1.1 Polímeros naturales	4
1.1.2 Polisacáridos	4
1.1.3 Almidón	5
1.1.4 Poliésteres	7
1.1.5 Policaprolactona (PCL)	8
1.1.6 Poli(ácido láctico) (PLA)	10
1.2 Modificaciones del almidón	13

1.2.1 Almidones injertados con poliésteres biodegradables	13
1.2.2 Almidón termoplástico (ATP)	15
1.3 Degradación enzimática	18
1.3.1 Degradación enzimática del almidón	18
1.3.2 Degradación enzimática de la policaprolactona (PCL)	19
1.3.3 Degradación enzimática del poli(ácido láctico) (PLA)	20
CAPÍTULO 2	21
PARTE EXPERIMENTAL	21
2.1 Obtención y caracterización de los almidones injertados	21
2.1.1 Materiales y reactivos	21
2.1.2 Obtención de los almidones injertados con PCL y PLA	21
2.1.3 Determinación de los parámetros de injerto	22
2.1.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	23
2.1.5 Determinación del tamaño de partícula	23
2.1.6 Espectroscopia de infrarrojo (IR)	23
2.1.7 Difracción de rayos X (DRX)	24
2.1.8 Análisis termogravimétrico (TGA)	25
2.2 Obtención y caracterización de los almidones termoplásticos	25
2.2.1 Formulación de los almidones termoplásticos (ATP y AITP)	25
2.2.2 Propiedades mecánicas a tensión	26
2.2.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	27
2.2.4 Análisis mecánico dinámico (DMA)	27
2.2.5 Difracción de rayos X (DRX)	27

2.2.6	Análisis termogravimétrico (TGA)	27
2.2.7	Ángulo de contacto	28
2.3	Degradación enzimática	28
2.3.1	Hidrólisis enzimática de los ATP y los AITP con PCL	28
2.3.2	Microscopia electrónica de barrido (MEB)	28
2.3.3	Análisis de espectroscopia de infrarrojo (IR)	28
2.3.4	Análisis termogravimétrico (TGA)	29
CAPÍTULO 3		30
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		30
3.1	Caracterización de los almidones injertados	30
3.1.1	Determinación de los parámetros de injerto	30
3.1.2	Morfología y distribución del tamaño de partícula	32
3.1.3	Espectroscopia de infrarrojo (IR)	34
3.1.4	Difracción de rayos X (DRX)	35
3.1.5	Análisis termogravimétrico (TGA)	38
3.2	Caracterización de los almidones termoplásticos	44
3.2.1	Obtención de los almidones termoplásticos	44
3.2.2	Microscopia electrónica de barrido (MEB)	45
3.2.3	Propiedades mecánicas a tensión	48
3.2.4	Análisis mecánico dinámico (DMA)	51
3.2.5	Difracción de rayos-X (DRX)	56
3.2.6	Análisis termogravimétrico (TGA)	61
3.2.7	Ángulo de contacto	68

3.3 Degradación enzimática	70
3.3.1 Hidrólisis enzimática de los almidones termoplásticos	70
3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	70
3.3.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR)	73
3.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	74
CONCLUSIONES	79
BIBLIOGRAFÍA	80

LISTADO DE TABLAS

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

Tabla 1.1 Propiedades de la policaprolactona (PCL) [33]	10
Tabla 1.2 Propiedades del poli(ácido láctico) (PLA) [43]	12

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

Tabla 2.1 Formulaciones utilizadas en las reacciones de polimerización por injerto	22
Tabla 2.2 Formulaciones utilizadas en la elaboración de los termoplásticos (ATP y AITP)	26

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Tabla 3.1 Efecto de las condiciones de reacción sobre los parámetros de injerto en las reacciones de copolimerización de PCL usando imidazol como catalizador	31
Tabla 3.2 Efecto de las condiciones de reacción sobre los parámetros de injerto en las reacciones de copolimerización de PLA usando octoato de estaño como catalizador	31
Tabla 3.3 Señales 2θ presentes en los difractogramas y grado de cristalinidad (X_c) calculado mediante el método de dos fases del almidón, la PCL, el PLA y los almidones injertados	38
Tabla 3.4 Intervalos de descomposición del almidón y de los almidones injertados con PCL y PLA	43
Tabla 3.5 Parámetros mecánicos del ATP y los AITP	51
Tabla 3.6 Intervalos del módulo de almacenamiento y valores de $\tan \delta$ del ATP y los AITP	56
Tabla 3.7 Señales 2θ presentes en los difractogramas y grado de cristalinidad (X_c) calculado mediante el método de dos fases del ATP y los AITP	61
Tabla 3.8 Intervalos de descomposición del ATP y de los AITP con PCL y PLA	67
Tabla 3.9 Valores de ángulo de contacto del ATP y de los AITP con PCL y PLA	69

LISTADO DE FIGURAS

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

Figura 1.1 Cadena lineal de amilosa (a) y cadena ramificada de amilopectina (b) [15]	6
Figura 1.2 Estructura general de un poliéster natural [16]	8
Figura 1.3 Estructuras del monómero ϵ -caprolactona (izquierda) y del polímero policaprolactona (derecha) [34]	9
Figura 1.4 Monómeros ópticos del ácido láctico [39]	11
Figura 1.5 Esquema de reacciones para producir PLA [39]	11
Figura 1.6 Mecanismo de polimerización de la ϵ -CL con el almidón, utilizando como catalizador el N-metilimidazol (NMI) [8]	14
Figura 1.7 Mecanismo de polimerización de la solución acuosa de ácido láctico con el almidón, utilizando como catalizador el octoato de estaño ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) [50]	15
Figura 1.8 Hidrólisis enzimática del almidón [16]	19

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

Figura 2.1 Cálculo del grado de cristalinidad de los materiales utilizados [28, 82-84]	24
---	----

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Figura 3.1 Micrográficas del MEB de las partículas del almidón y de los almidones injertados con los polímeros PCL o PLA	33
Figura 3.2 Distribución del tamaño de partícula del almidón y de los almidones injertados con los polímeros PCL (a) o PLA (b)	34
Figura 3.3 Espectros de infrarrojo (IR) del almidón y de los almidones injertados con el polímero PCL (a) o con PLA (b)	36
Figura 3.4 Difractogramas de DRX del almidón y de los almidones injertados con los polímeros PCL (a) o PLA (b)	39
Figura 3.5 Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) del almidón y de los almidones injertados con el polímero PCL	40

Figura 3.6 Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) del almidón y de los almidones injertados con el polímero PLA	41
Figura 3.7 Imágenes de los almidones termoplásticos y de los almidones injertados termoplásticos	44
Figura 3.8 Micrografías del almidón termoplástico y de los almidones injertados termoplásticos con glicerol	46
Figura 3.9 Micrografías del almidón termoplástico y de los almidones injertados termoplásticos con sorbitol	47
Figura 3.10 Efecto del plastificante y el polímero injertado PCL sobre las propiedades mecánicas del almidón termoplástico (ATP y AITP). Glicerol (a) y sorbitol (b)	48
Figura 3.11 Efecto del plastificante y el polímero injertado PLA sobre las propiedades mecánicas del almidón termoplástico (ATP y AITP). Glicerol (a) y sorbitol (b)	50
Figura 3.12 Módulo de almacenamiento (a) y $\tan \delta$ (b) del ATP y del AITP injertado con PCL usando glicerol como plastificante	52
Figura 3.13 Módulo de almacenamiento (a) y $\tan \delta$ (b) del ATP y del AITP injertado con PCL usando sorbitol como plastificante	54
Figura 3.14 Módulo de almacenamiento (a) y $\tan \delta$ (b) del ATP y del AITP injertado con PLA usando glicerol como plastificante	55
Figura 3.15 Difractogramas de DRX del ATP y del AITP con PCL plastificados con glicerol (a) y sorbitol (b)	59
Figura 3.16 Difractogramas de DRX del ATP y del AITP con PLA plastificados con glicerol (a) y sorbitol (b)	60
Figura 3.17 Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) del ATP y los AITP con el polímero PCL utilizando el glicerol como plastificante	62
Figura 3.18 Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) del ATP y los AITP con el polímero PCL utilizando el sorbitol como plastificante	64
Figura 3.19 Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) del ATP y los AITP con el polímero PLA utilizando el glicerol como plastificante	65
Figura 3.20 Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) del ATP y los AITP con el polímero PLA utilizando el sorbitol como plastificante	66

Figura 3.21 Ángulo de contacto del almidón termoplástico (ATP) y de los almidones injertados termoplásticos (AITP) con PCL (a) y PLA (b)	69
Figura 3.22 Porcentaje de pérdida de peso después de la degradación enzimática del ATP y del AITP con PCL (a) y PLA (b)	71
Figura 3.23 Imágenes antes y micrografías después de la biodegradación del ATP y del AITP con el glicerol como plastificante	72
Figura 3.24 Espectros de infrarrojo (IR) del almidón y la PCL antes de la hidrólisis enzimática y los ATP y AITP después de la biodegradación	73
Figura 3.25 Espectros de infrarrojo (IR) del almidón y el PLA antes de la hidrólisis enzimática y los ATP y AITP después de la biodegradación	74
Figura 3.26 Curvas de TGA y DTGA del ATP (glicerol (a) y sorbitol (b)) antes y después de la hidrólisis enzimática	75
Figura 3.27 Curvas de TGA y DTGA del AITP con 43% de PCL (glicerol (a) y sorbitol (b)) antes y después de la hidrólisis enzimática	76
Figura 3.28 Curvas de TGA y DTGA del AITP con 12% de PLA (glicerol (a) y sorbitol (b)) antes y después de la hidrólisis enzimática	77

RESUMEN

Se obtuvieron partículas de almidón (Alm) injertadas con policaprolactona (PCL) usando N-metilimidazol (NMI) como catalizador y partículas de almidón injertadas con poli(ácido láctico) (PLA) usando octoato de estaño (OctSn) como catalizador. Se corroboró el injerto de los polímeros sobre el almidón mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), medición del tamaño de partícula, espectroscopia de infrarrojo (IR), difracción de rayos X (DRX) y análisis termogravimétrico (TGA).

Se obtuvieron almidón termoplástico (ATP) y almidón injertado termoplástico (AITP) con los almidones injertados con PCL y/o PLA, usando glicerol y sorbitol como plastificantes. La destrucción de la estructura granular del almidón se comprobó al observar la superficie de fractura de las probetas de tensión mediante MEB. Se realizaron pruebas mecánicas a tensión de los ATP y los AITP. Los ATP con glicerol presentaron un comportamiento huloso, es decir, módulos elásticos bajos y altas deformaciones; y con sorbitol presentaron altos módulos, así como altos porcentajes de deformación. La presencia del polímero PCL en los AITP causó un aumento drástico en la elongación. Los AITP con el polímero PLA plastificado con glicerol presentaron mayor elongación que los plastificados con sorbitol. Mediante el análisis dinámico mecánico se determinó el módulo de almacenamiento, así como las relajaciones relacionadas con la transición vítrea de estos materiales. El análisis térmico demostró que los materiales obtenidos con el sorbitol como plastificante fueron los más estables térmicamente mostrando solamente una región de temperatura donde se presentaba descomposición térmica. Cuando se utilizó el glicerol, los materiales con el mayor porcentaje de plastificante demostraron varias etapas de degradación. Los patrones de difracción de rayos X mostraron un cambio de cristalinidad del tipo-A al tipo-B y tipo-V_H, debido a la cristalinidad residual y a la cristalinidad inducida por el tipo de procesamiento, respectivamente. Se comprobó el aumento de la hidrofobicidad de los almidones injertados termoplásticos debido al injerto del polímero policaprolactona (PCL) en los gránulos de almidón, mediante la técnica de medición de ángulo de contacto. Este cambio en la hidrofobicidad no fue evidente para los almidones injertados termoplásticos con el PLA.

Mediante la hidrólisis enzimática del ATP y los AITP se pudo observar una pérdida de peso por encima del 90%.

ABSTRACT

Polycaprolactone (PCL) grafted starch (St) was obtained, using N-methylimidazole (NMI) as catalyst, and poly(lactic acid) (PLA) grafted starch particles using stannous octoate (SnOct) as catalyst. Polymer grafting on starch was verified by scanning electron microscopy (SEM), particle size measurement, infrared (IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA).

Thermoplastic starch (TPS) and thermoplastic grafted starch (TPGS) with PCL and/or PLA grafted starches were obtained using glycerol and sorbitol as plasticizers. The destruction of the granular structure of the starch was verified by observing the fracture surface of tensile samples by SEM. Mechanical tensile testing of TPS and TPGS was performed. The TPS with glycerol showed a rubber-like behaviour, ie, low elastic moduli and high deformations; and with sorbitol presented high moduli, as well as high percentages of deformation. The presence of the PCL polymer in the TPGS caused a dramatic increase in elongation. The TPGS with the PLA polymer plasticized with glycerol presented greater elongation than the plasticized with sorbitol. The storage module, as well as the relaxation related to the glass transition of these materials were determined by dynamic mechanical analysis. Thermal analysis showed that the materials obtained with sorbitol as a plasticizer were more thermally stable showing only a thermal decomposition peak. When glycerol was used, the materials with the highest percentage of plasticizer showed several degradation events. X-ray diffraction patterns showed a change in crystallinity from type-A to type-B and type-V_H, due to residual crystallinity and crystallinity induced by the type of processing, respectively. The increase of the hydrophobicity of the thermoplastic grafted starches due to the grafting of the polycaprolactone polymer (PCL) in the starch granules was verified by means of the contact angle measurement technique. This change in hydrophobicity was not evident for thermoplastic grafted starches with PLA. Through enzymatic hydrolysis of TPS and TPGS, a loss of weight above 90% could be observed.

INTRODUCCIÓN

El almidón es un polisacárido de bajo costo sintetizado por un gran número de plantas [1, 2] y completamente biodegradable [3], el cual ha atraído considerable atención debido a su abundancia natural y su habilidad para ser transformado bajo condiciones de plastificación y desestructuración, en productos similares a las resinas termoplásticas [4]. El almidón termoplástico (ATP) tiene muchas ventajas, una de ellas es la de ser un producto renovable y completamente compostable. Además, el ATP muestra un amplio rango de propiedades de acuerdo al nivel de plastificante y el procesamiento utilizado. Sin embargo, es un material bastante hidrofílico y sus propiedades mecánicas varían como una función de la humedad. Para superar estas cuestiones manteniendo la biodegradabilidad del ATP, existen diversas estrategias [5]. Se han realizado mezclas del ATP con otros polímeros biodegradables [5, 6], como poliésteres biodegradables (policaprolactona [PCL] y poli(ácido láctico) [PLA]), las cuales no han resultado ser completamente miscibles y se produce una separación de fases [7]. También, se han injertado estos mismos polímeros biodegradables sobre el almidón [8, 9], y estos injertos han resultado ser demasiado hidrofóbicos, frágiles y quebradizos, presentan un punto de fusión alto, entre otros; y todo esto limita sus aplicaciones [10], sin embargo, se han utilizado principalmente como compatibilizantes entre el almidón y los polímeros biodegradables [11, 12]. Estos injertos también se pueden utilizar en forma directa en la obtención de almidones injertados termoplásticos.

A pesar que el almidón ha sido modificado por distintas vías, ya sea física o químicamente, y que la copolimerización por injerto ha sido ampliamente estudiada, no existe mucha información sobre almidones injertados con polímeros ya sea sintéticos o biodegradables, y su posterior conversión en almidón termoplástico, lo que abre una brecha hacia nuevas posibilidades de estudio.

La presente investigación es una propuesta para obtener almidones injertados termoplásticos (AITP) que puedan utilizarse en distintas aplicaciones. Primeramente se obtuvo almidón injertado con los poliésteres biodegradables (PCL y PLA) y a partir de éstos se obtuvieron los almidones termoplásticos (ATP). En la obtención del almidón injertado se estudió la relación entre el almidón y el monómero, así como la cantidad de catalizador utilizada; al

modificar estas variables, se obtuvieron polímeros con distintos valores de parámetros de injerto, los cuales son un indicio de las propiedades que presentará el material compuesto. Al preparar los almidones termoplásticos se estudió la relación entre el almidón injertado y la cantidad de plastificante utilizada y el efecto sobre las propiedades hidrofóbicas-hidrofílicas, mecánicas y de biodegradación de los almidones termoplásticos obtenidos.

La organización de la tesis es la siguiente. En el Capítulo 1 se aborda lo reportado en la literatura, pasando por los polímeros biodegradables hasta llegar a los polímeros naturales modificados, para después dar una descripción general del almidón, sus características, modificaciones y usos. También se habla de los almidones termoplásticos y sus propiedades. Se describe a los polímeros sintéticos biodegradables utilizados en el presente trabajo, la PCL y el PLA. Por último, se hace una breve descripción de la degradación del almidón, el almidón termoplástico y los polímeros sintéticos biodegradables utilizados. En el Capítulo 2 se indica la metodología para la obtención de las partículas de almidón injertadas con los poliésteres biodegradables, las técnicas aplicadas en su caracterización para la determinación de la morfología, de sus propiedades térmicas y fisicoquímicas. Asimismo, se describe la metodología para la obtención y caracterización del almidón termoplástico (ATP) y de los almidones injertados termoplásticos (AITP). En el Capítulo 3 se presentan los resultados de la obtención y caracterización de los almidones injertados con PCL y PLA. También se muestran las propiedades de los almidones termoplásticos (ATP) y los almidones injertados termoplásticos (AITP), utilizando dos tipos de plastificantes, el glicerol y el sorbitol. Se discuten y explican estos resultados en base a lo reportado en la literatura. Finalmente, se presentan las conclusiones derivadas de la investigación.

HIPÓTESIS

La obtención de almidones injertados con diferentes contenidos de Policaprolactona (PCL) y Poli(ácido láctico) (PLA) afectarán las propiedades hidrofílicas-hidrofóbicas, mecánicas y de biodegradación de los almidones termoplásticos obtenidos a partir de estos copolímeros de injerto.

OBJETIVOS

Objetivo general

Obtener y caracterizar almidones termoplásticos (AITP) biodegradables a partir de almidones injertados con policaprolactona (PCL) y poli(ácido láctico) (PLA).

Objetivos específicos

- Obtener almidones injertados con policaprolactona (PCL) y poli(ácido láctico) (PLA).
- Determinar los parámetros de injerto de los almidones injertados con PCL y PLA. Y caracterizarlos mediante análisis térmicos y fisicoquímicos (MEB, medición del tamaño de partícula, IR, DRX y TGA).
- Obtener almidones termoplásticos (ATP) y a partir de los almidones injertados obtener almidones injertados termoplásticos (AITP).
- Determinar las propiedades mecánicas a tensión de los ATP y AITP y caracterizarlos (MEB, DMA, DRX, TGA y medición del ángulo de contacto).
- Determinar la biodegradabilidad de los ATP y AITP mediante una hidrólisis enzimática.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1 Polímeros biodegradables

De acuerdo a la norma ASTM D996-04, el término “biodegradable” se define como “capaz de sufrir una descomposición A dióxido de carbono, metano, agua, compuestos inorgánicos o biomasa, en donde el mecanismo predominante es la acción enzimática de los microorganismos, que puede ser medida por pruebas estándar, en un período de tiempo específico, lo que refleja una condición para su eliminación” [13].

Los polímeros biodegradables se agrupan en polímeros naturales o biopolímeros y polímeros sintéticos con cadenas principales hidrolizables [14].

1.1.1 Polímeros naturales

Los polímeros naturales que sintetizan los seres vivos reciben el nombre de biopolímeros [14]. Dentro de ellos se encuentran los polisacáridos [15], los polipéptidos [14] y los poliésteres [16].

1.1.2 Polisacáridos

Los polisacáridos son biopolímeros cuyas unidades monoméricas son azúcares. Pueden considerarse como productos de condensación de azúcares sencillos, que se unen repetidamente entre sí mediante enlaces glucosídicos. Un polisacárido natural puede consistir en moléculas de composiciones similares pero no idénticas. Los pesos moleculares encontrados más frecuentemente en polisacáridos están en el intervalo de 10^4 a 10^7 g/mol. Los polisacáridos naturales desarrollan funciones variadas tales como elementos estructurales de las plantas (por ejemplo, celulosa); y como reserva energética en plantas y animales (almidón y glucógeno). Los más abundantes son la celulosa y el almidón. Se pueden clasificar atendiendo a su composición. En el caso de homopolisacáridos, este criterio resulta fácil de aplicar, pues basta fijarse en el único azúcar que compone cada polímero. Sin embargo, cada monosacárido puede originar una variedad de estructuras diferentes, por lo que cada azúcar da lugar no a un polímero, sino a una familia de polímeros relacionados entre

sí. Así, el conjunto de polímeros compuestos por D-glucosa (celulosa, dextrano, almidón) constituye la familia de los glucanos, el de los polímeros de D-fructosa (inulina, quitina) la de los fructanos, el de D-manosa (hemicelulosas) los mananos, entre otros [15].

1.1.3 Almidón

El almidón es la principal reserva de carbohidratos en las plantas y es sin duda uno de los materiales más versátiles para utilizar en diferentes aplicaciones.

El almidón está compuesto de dos homopolímeros de glucopiranososa con diferentes estructuras; la amilosa (Figura 1.1a), que está compuesta de unidades de D-glucosa unidas a través de enlaces α -D-(1-4) y la amilopectina (Figura 1.1b), el polímero ramificado del almidón, compuesto de segmentos de glucosa unidos por enlaces α -D-(1-4) que contienen ramificaciones de unidades de glucosa unidas mediante enlaces α -D-(1-6). La amilosa, es una cadena lineal de D-glucosa, que tiene en promedio entre 500 y 6,000 unidades las cuales pueden distribuirse desde 1 hasta en 20 cadenas. Cada cadena muestra un grado de polimerización promedio (DP) de 500. Se han detectado algunos puntos de ramificación espaciados en la amilosa, sin embargo, ésta presenta las características de un polímero lineal. Las propiedades de la amilosa pueden ser derivadas de sus diversas conformaciones moleculares. La amilopectina, el polímero ramificado del almidón, contiene cadenas cortas (DP=20-25) unidas por los enlaces α -D-(1-6) a la cadena principal [17].

Comercialmente se utilizan diversas plantas para la producción de almidón tales como el maíz, la yuca (mandioca o tapioca), el plátano, el arroz, la papa. La selección de la planta depende de las propiedades funcionales del almidón que se deseen. El almidón se puede encontrar en diversas partes de una planta ya sea en la raíz, tallo o frutos y semillas; se deposita en forma de gránulos semicristalinos (insolubles en agua fría) los cuales asemejan esferulitas en donde se alternan laminillas amorfas y cristalinas [18]. El diámetro de los gránulos generalmente oscila en un rango menor de 1 μ m hasta más de 100 μ m y la morfología puede ser regular (por ejemplo, esférica, ovoide o angular) o bastante irregular [17].

El almidón se puede convertir en productos químicos como etanol [19], acetona [20] y ácidos orgánicos [21] a través de procesos de fermentación; es utilizado en la producción de

polímeros sintéticos, convertido en azúcares por medio de hidrólisis y posteriormente utilizados en fermentaciones microbianas donde se forman productos químicos como el monómero etileno de donde se deriva el polietileno [22, 23]; también se puede usar para la producción de biopolímeros o monómeros a través de procesos fermentativos [24] o ser hidrolizado y empleado como un monómero u oligómero [25]. El almidón puede ser utilizado en su forma natural (gránulos) como material de relleno para la obtención de materiales compuestos poliméricos [26, 27]; para la producción de almidones termoplásticos (ATP) que pueden ser procesados como los termoplásticos sintéticos [5, 28] y también, puede ser modificado con una variedad de reactivos para producir nuevos materiales poliméricos [8, 18, 29].

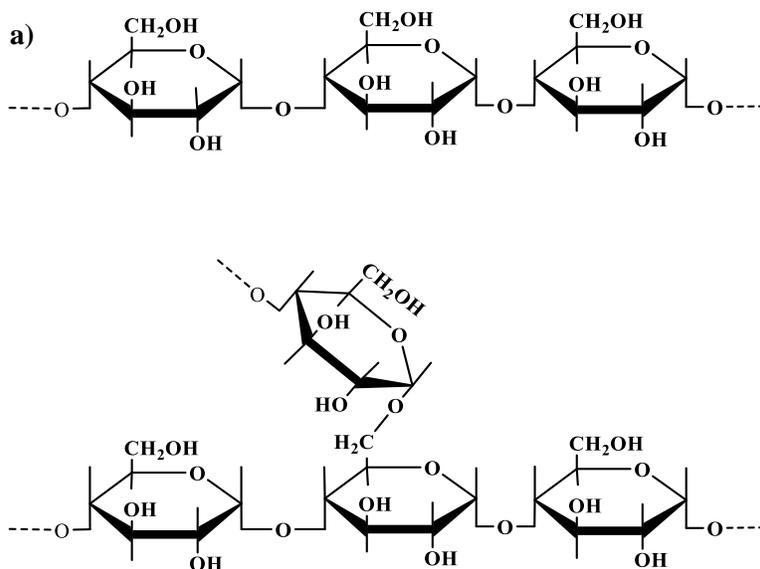


Figura 1. 1 Cadena lineal de amilosa (a) y cadena ramificada de amilopectina (b) [15]

El almidón puede ser utilizado como un precursor para obtener materiales poliméricos siguiendo dos principales estrategias. La primera es utilizándolo como materia prima para la producción de químicos. Y la segunda, es usándolo directamente como un polímero de alto peso molecular manteniendo su estructura molecular. En la primera, la estructura macromolecular del almidón es destruida y los polímeros derivados de los monómeros obtenidos son completamente diferentes al almidón. En la segunda estrategia se requiere el

uso del almidón como tal, o en combinación con otros materiales y es más interesante que la primera en términos de producción y costos. Es necesario combinar el almidón con otros polímeros con el fin de ajustar las propiedades de estos materiales para la aplicación deseada. La necesidad de ciertas propiedades puede requerir algunas modificaciones, como la esterificación o eterificación, el injerto o la extrusión reactiva o de fusión de los gránulos de almidón para la obtención del almidón termoplástico (ATP) [18].

El almidón puede utilizarse en aplicaciones comerciales como almidón injertado con monómeros vinílicos y poliésteres, también como material de relleno con otros polímeros y como almidón plastificado, comúnmente conocido como almidón termoplástico (ATP) [18]. Sin embargo, los materiales a base de almidón producidos por procesamientos convencionales, como el almidón termoplástico (ATP), presentan propiedades mecánicas bajas, debido principalmente a la descomposición térmica del almidón antes de la fusión, una gran absorción de agua y la baja adherencia interfacial con otros componentes. Con el fin de resolver estos problemas, se han considerado diversas modificaciones físicas o químicas de los gránulos de almidón [9]. Ya sea por la incorporación de plastificantes [30], mezclándolos con otros polímeros [31], la modificación química [3] o la combinación de los anteriores [27, 32].

1.1.4 Poliésteres

Los poliésteres naturales son producidos por una amplia variedad de bacterias como materiales de reserva intracelular y han recibido mucha atención debido a sus posibles aplicaciones como polímeros biodegradables que pueden ser procesados en fundido y que provienen de fuentes renovables. Los miembros de esta familia de biopolímeros termoplásticos, los cuales tienen la estructura general presentada en la Figura 1.2, pueden presentar variaciones en sus propiedades, ya sea como materiales plásticos rígidos quebradizos a flexibles con buenas propiedades de impacto, hasta elastómeros fuertes resistentes, dependiendo del tamaño del grupo alquilo pendiente, R, y la composición del polímero. Este tipo de poliésteres contienen unidades que son 100% puras ópticamente en la posición β , por lo tanto son 100% isotácticos. El polímero con $R=CH_3$, el poli- β -hidroxibutirato (PHB), es altamente cristalino con una temperatura de fusión de 180 °C y una

temperatura de transición vítrea de aproximadamente 5 °C. Esta combinación de cristalinidad y temperatura de transición vítrea (Tg) hace que las películas y los plásticos de PHB sean muy frágiles, por lo que son preferibles los copolímeros que contienen otros grupos alquilo, especialmente con el sustituyente R=C₂H₅. Todos estos materiales son inherentemente biodegradables. Los poliésteres con sustituyentes alquilo de cadena larga, con x=3-6 o más, son también producidos por una variedad de bacterias, generalmente en la forma de copolímeros que tienen valores de cristalinidad, temperatura de fusión (Tm) y temperatura de transición (Tg) bajos. Como resultado, estos poliésteres de cadena alquílica más larga son útiles como elastómeros termoplásticos, que pueden tener una excelente resistencia y tenacidad, siendo completamente biodegradables [16].

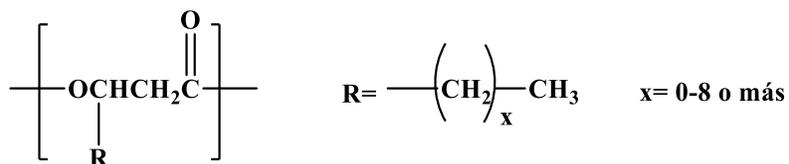


Figura 1.2 Estructura general de un poliéster natural [16]

1.1.5 Policaprolactona (PCL)

La policaprolactona (PCL) es un poliéster alifático compuesto de unidades repetitivas de hexanoato (Figura 1.3) [33]. Puede ser preparada por la polimerización por apertura de anillo de la ε-caprolactona. Existen varios métodos de síntesis de la PCL, estos pueden ser, aniónicos, catiónicos, de coordinación y vía radicales libres. Cada método puede influir en el peso molecular resultante, así como, su distribución, la composición del grupo terminal y la estructura química de los copolímeros [34].

El proceso de polimerización es normalmente catalizado por estannatos. Otros catalizadores utilizados en estas reacciones son los ácidos de Lewis [35], ácidos orgánicos [36] y las enzimas [37]. En estas reacciones, los pesos moleculares son controlados por la adición de agentes que controlan el crecimiento de las cadenas. Los agentes más frecuentemente utilizados son el agua, los alcoholes primarios, las aminas u otros compuestos con hidrógenos activos.

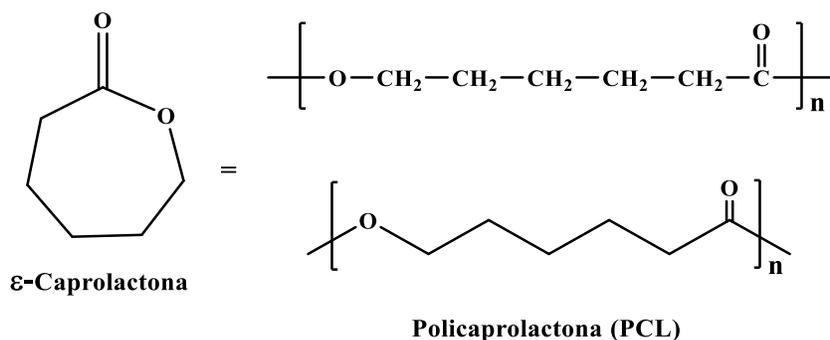


Figura 1.3 Estructuras del monómero ϵ -caprolactona (izquierda) y del polímero policaprolactona (derecha) [34]

Sus propiedades físicas, térmicas y mecánicas dependen de su peso molecular y de su grado de cristalinidad [33]. La PCL es un polímero hidrofóbico, semicristalino (cristalinidad alrededor de 69%), esta cristalinidad tiende a disminuir al aumentar el peso molecular [33, 34]. Posee un punto de fusión bajo (56-65 °C), una temperatura de transición vítrea de -60 °C y una buena compatibilidad en mezclas con polímeros, tales como, el poli(ácido láctico) y el poli(ácido láctico)-co-ácido glicólico [34]. La PCL posee la propiedad de ser miscible con muchos otros polímeros, tales como el poli(cloruro de vinilo), el poli(acrilonitrilo-estireno), el poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno), el polibisfenol A y otros policarbonatos, la nitrocelulosa y el butirato de celulosa, y también es mecánicamente compatible con otros, como el polietileno, el polipropileno, el hule natural y el poliacetato de vinilo [33, 34]. Presenta numerosas ventajas sobre otros biopolímeros, entre las cuales podemos encontrar una cinética de degradación y propiedades mecánicas que pueden ser modificadas dependiendo del trabajo para el cual se requiera, ya sea eligiendo el catalizador (orgánico, metálico o enzimático) o el sistema catalítico. También se le pueden añadir ciertos grupos funcionales para hacer al polímero más hidrofílico, adhesivo o biocompatible [34]. En la Tabla 1.1, se presentan algunos valores de las propiedades de la policaprolactona.

A temperatura ambiente, la PCL es altamente soluble en cloroformo, diclorometano, tetracloruro de carbono, benceno, tolueno, ciclohexanona y 2-nitropropano; ligeramente soluble en acetona, 2-butanona, acetato de etilo, dimetilformamida y acetonitrilo; e insoluble

en alcoholes, dietiléter y agua [33, 34]. Es utilizada en distintos campos, como la ingeniería de tejidos para obtener andamios, también en sistemas de administración de fármacos a largo plazo, en microelectrónica, así como también en adhesivos y empaques [33].

Tabla 1.1 Propiedades de la policaprolactona (PCL) [33]

Propiedades	Intervalos
Peso molecular promedio en número ($g\ mol^{-1}$)	530-630 000
Densidad ($g\ cm^{-3}$)	1.03 – 1.2
Temperatura de transición vítrea ($^{\circ}C$)	(-65) – (-60)
Temperatura de fusión ($^{\circ}C$)	56 – 65
Temperatura de descomposición ($^{\circ}C$)	350
Esfuerzo a la tensión (MPa)	4 – 785
Módulo de Young (GPa)	0.21 – 0.44
Deformación a la fractura (%)	20-1000

1.1.6 Poli(ácido láctico) (PLA)

El poli(ácido láctico) (PLA) es un biopolímero termoplástico que puede ser semicristalino o totalmente amorfo en la naturaleza. El PLA se produce a partir del ácido láctico por fermentación de productos agrícolas como el maíz. El ácido láctico, la unidad monomérica del PLA, se produce mediante la conversión de azúcar o almidón obtenido a partir de fuentes vegetales (por ejemplo, maíz, trigo o arroz) utilizando ya sea una fermentación bacteriana o una ruta petroquímica [38]. El ácido láctico existe como dos isómeros ópticos, el L-ácido láctico y el D-ácido láctico (Figura 1.4). El L-ácido láctico hace girar el plano de luz polarizada hacia la derecha y el D-ácido láctico gira en sentido antihorario. El ácido láctico producido por rutas petroquímicas es una mezcla de las formas D y L con la relación 50/50, por lo tanto es ópticamente inactivo [39].

Las rutas sintéticas para obtener el PLA son, básicamente, a través de la condensación directa del ácido o la polimerización por apertura de anillo de los ésteres del ácido [40]. Con la ruta de condensación directa, sólo se pueden producir polímeros de bajo peso molecular, debido principalmente a la presencia de agua e impurezas. Por lo general, el PLA de bajo peso

molecular tiene propiedades mecánicas deficientes. El ácido láctico derivado de la fermentación existe exclusivamente en la forma L (99.5% del isómero L y 0.5% del isómero D). En un proceso libre de disolventes, se forma un dímero cíclico intermedio llamado lactida, seguidamente se da la polimerización por apertura de anillo catalítica de la lactida cíclica (Figura 1.5) [39].

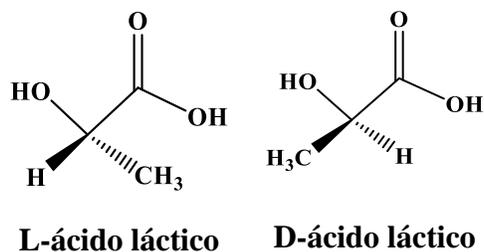


Figura 1.4 Monómeros ópticos del ácido láctico [39]

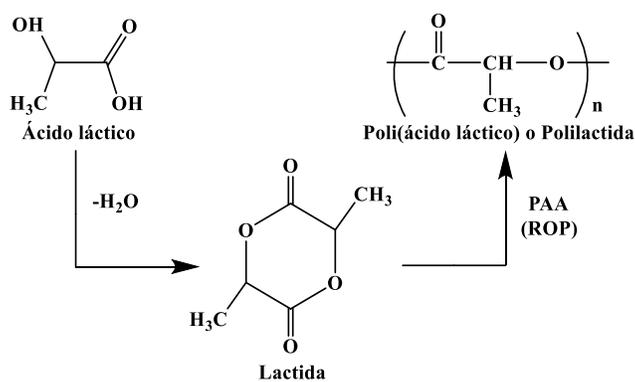


Figura 1.5 Esquema de reacciones para producir PLA [39]

Debido a la actividad óptica del ácido láctico, la lactida se puede encontrar en tres versiones diferentes, es decir, la D (D-lactida), la L (L-lactida) y la D, L (D, L-lactida, meso-lactida). La composición estereoquímica de los monómeros de la lactida determina las propiedades finales del polímero. Debido a las desventajas en la policondensación directa, la fabricación comercial del PLA comúnmente implica la polimerización por apertura de anillo de la lactida [39]. La polimerización por apertura de anillo es un método por el cual se obtienen productos con altos pesos moleculares; en este procedimiento el paso más importante es utilizar la lactida con alta pureza. La lactida se puede preparar a través de un método en el cual el agua

se extrae del sistema de reacción, posteriormente se añade un catalizador y después de varias horas de reacción, la lactida es obtenida. Seguidamente, se abre el anillo de la lactida para polimerizar [40].

Aunque el PLA es un bioplástico ecológico con excelente biocompatibilidad y capacidad de procesamiento, tiene sus desventajas como una alta fragilidad, una tasa de degradación lenta, es hidrofóbico y no cuenta con grupos reactivos laterales; lo que limita su uso en ciertas aplicaciones [39]. El PLA ha sido utilizado para aplicaciones médicas[41] y de empaque [42]. Se ha encontrado que algunas películas y empaques comerciales de PLA proporcionan mejores propiedades mecánicas que el poliestireno (PS) y comparables a las del polietilentereftalato (PET) [39]. En la Tabla 1.2, se presentan algunos valores de las propiedades del poli(ácido láctico) [43].

Tabla 1.2 Propiedades del poli(ácido láctico) (PLA) [43]

Propiedades	Intervalos
Temperatura de transición vítrea (°C)	60-65
Temperatura de fusión (°C)	173 – 178
Temperatura de descomposición (°C)	190
Resistencia a la tensión (MPa)	45 – 70
Módulo de Young (GPa)	2.7 – 16
Deformación a la fractura (%)	85-105

El poli(ácido láctico) o las polilactidas han sido mezclados con diferentes polímeros biodegradables tales como los polímeros obtenidos a partir del ácido glicólico [44], el almidón y la ϵ -caprolactona [42, 45]. El problema que presentan estas mezclas es que el almidón y el polímero no son miscibles, lo que hace que las propiedades mecánicas sean bajas [46]. Para mejorar la compatibilidad entre dos fases, se han desarrollado ciertas estrategias, las cuales implican la adición de un componente, un compatibilizante, el cual puede obtenerse por la modificación de al menos uno de los polímeros iniciales presentes en la mezcla. Para obtener un compatibilizante se han desarrollado distintas técnicas, una de ellas ha sido el desarrollo de copolímeros de almidón injertado con poliésteres.

1.2 Modificaciones del almidón

La copolimerización por injerto es una técnica comúnmente utilizada para modificar las propiedades del almidón. El almidón injertado con un polímero (almidón-g-polímero) puede ser utilizado como un compatibilizante eficaz para las mezclas a base de almidón [46]. Algunos almidones se han injertado con poliestireno [26], polimetacrilonitrilo [47], polivinil alcohol [48] y poliacrilonitrilo [49] mediante la generación de radicales libres en la superficie de los gránulos de almidón. Sin embargo, estos copolímeros con ramificaciones de polímeros vinílicos han visto limitada su biodegradabilidad debido a la presencia de la parte no degradable del polímero, a pesar de que sus propiedades mecánicas son aceptables para algunas aplicaciones [9].

1.2.1 Almidones injertados con poliésteres biodegradables

El injertar poliésteres sintéticos degradables en el almidón no sólo ofrece una manera eficaz de mejorar las propiedades físicas del almidón, sino también le imparte propiedades termoplásticas, es decir, que funda antes de degradarse y así poder ser procesado [50].

Una alternativa para sustituir los copolímeros de injerto del almidón con polímeros sintéticos es el injerto de poliésteres biodegradables, como la policaprolactona (PCL) y el poli(ácido láctico) (PLA). Estos polímeros contienen cadenas hidrolizables y se pueden utilizar directamente para la obtención de materiales termoplásticos o como compatibilizantes en mezclas de almidón con otros polímeros. Los copolímeros de injerto del almidón-g-PCL [7] y el almidón-g-PLA [9] son completamente biodegradables en condiciones naturales y presentan mejoras en ciertas propiedades mecánicas en comparación con las del ATP sin injertar. Para injertar PCL o PLA en el almidón, se llevan a cabo polimerizaciones de injerto por apertura de anillo tanto de la ϵ -caprolactona como de la L-lactida sobre el almidón, respectivamente [46]. En la copolimerización por injerto del almidón con poliésteres biodegradables, como la policaprolactona [11] (PCL) y el poli(ácido láctico) [51] (PLA) [50] se han utilizado los isocianatos como catalizadores. Sin embargo, éstos se consideran materiales dañinos para el ambiente; debido a esto, se han reportado trabajos utilizando otro tipo de catalizadores menos contaminantes, como el metilimidazol [3], el carbonildiimidazol [52] y el N-metilimidazol [8], los cuales son catalizadores nucleofílicos simples [50].

En la Figura 1.6, se muestra el mecanismo de polimerización por injerto del monómero ϵ -caprolactona (ϵ -CL) sobre el almidón utilizando el N-metilimidazol (NMI) como catalizador. El catalizador NMI (nucleófilo), ataca directamente a un centro electrófilo [53]. En este caso el carbonilo del monómero ϵ -caprolactona, genera un compuesto de reacción intermedio más reactivo que el monómero inicial (complejo nucleófilo ϵ -caprolactona). Estos compuestos reactivos suelen poseer cargas positivas y negativas en su estructura y pueden reaccionar fácilmente con otro monómero presente en el medio de reacción promoviendo la polimerización, en nuestro caso específico con los grupos hidroxilos (OH) del almidón [53].

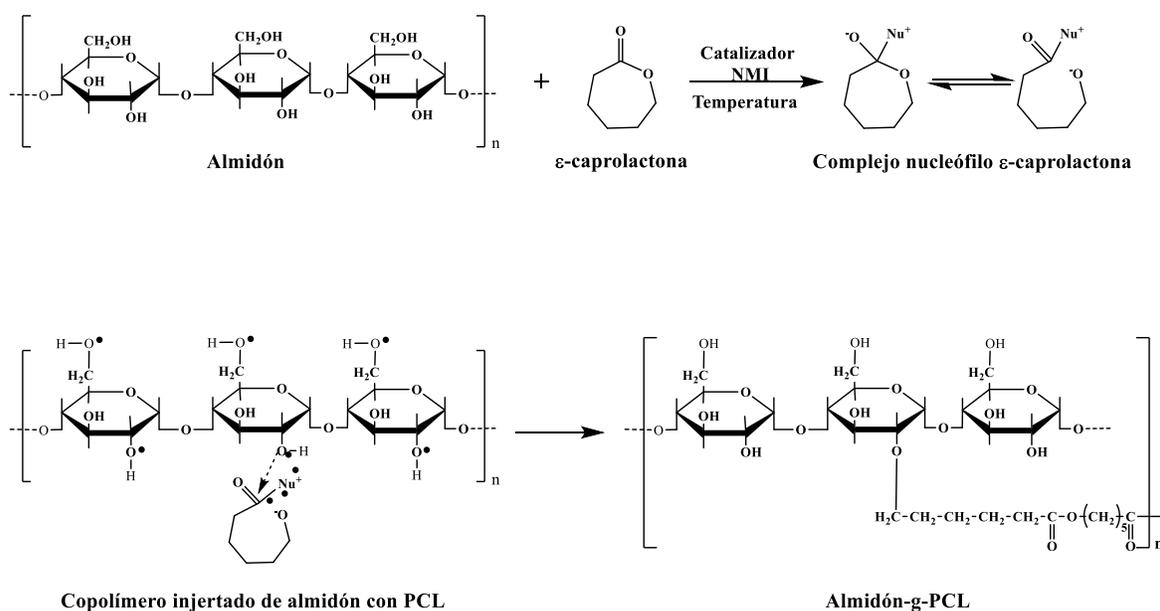


Figura 1.6 Mecanismo de polimerización de la ϵ -CL con el almidón, utilizando como catalizador el N-metilimidazol (NMI) [8]

En la Figura 1.7, se muestra el mecanismo de polimerización por injerto de una solución acuosa de ácido láctico (LA) sobre almidón utilizando el octoato de estaño ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) como catalizador. La lactida se forma in situ en el sistema de reacción. La copolimerización por injerto del almidón con la solución acuosa de ácido láctico se da a través de la polimerización por apertura de anillo de la lactida. La iniciación de la polimerización procede a través de los grupos hidroxilo presentes en el almidón al ser catalizados por el octoato de estaño [50]. Los

grupos hidroxilo (-OH) del almidón reaccionan con el octoato de estaño para formar un centro activo Sn-O, que inicia la polimerización por apertura de anillo de la lactida por un mecanismo de coordinación-inserción. La estrategia de polimerización se basa en la fijación de las funciones de los centros activos Sn-O sobre la superficie del almidón por la reacción in situ del Sn(Oct)₂ con los grupos hidroxilo (-OH) del almidón [54, 55].

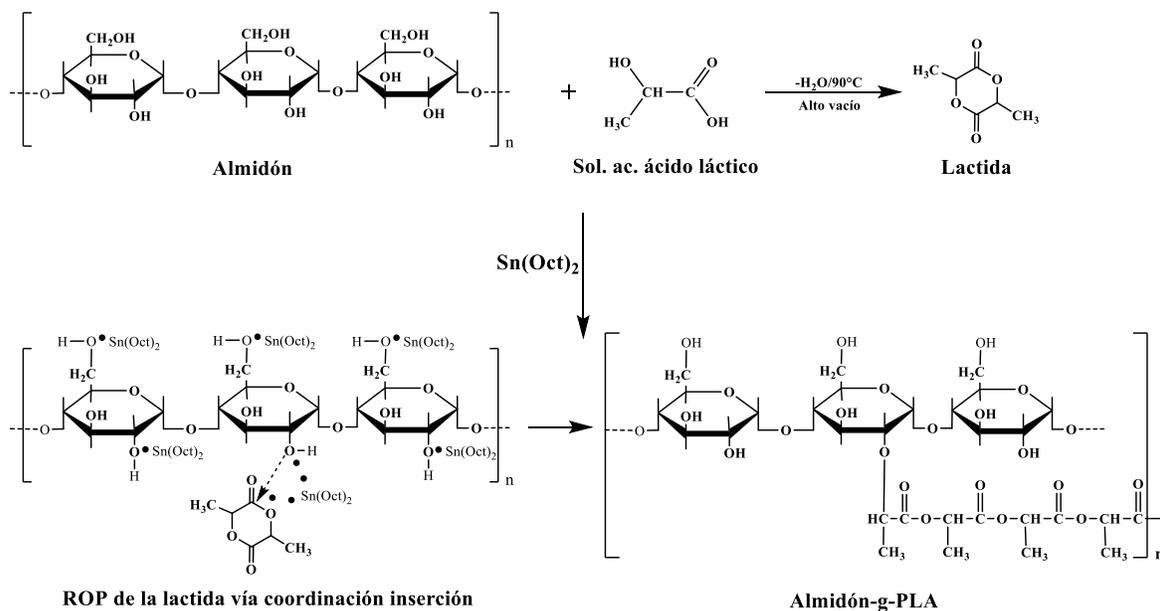


Figura 1.7 Mecanismo de polimerización de la solución acuosa de ácido láctico con el almidón, utilizando como catalizador el octoato de estaño (Sn(Oct)₂) [50]

1.2.2 Almidón termoplástico (ATP)

El almidón no posee ninguna propiedad termoplástica sin la adición de plastificantes (por ejemplo, agua, glicerol, sorbitol, entre otros). Los productos a partir del almidón se rompen rápidamente cuando son secados en condiciones ambientales, debido a los enlaces de hidrógeno intramoleculares presentes en las cadenas de amilosa y amilopectina. Pero en presencia de plastificantes, altas temperaturas y esfuerzos cortantes, el almidón se funde y fluye fácilmente [56], lo que permite que se procese como los plásticos convencionales, a través de equipos de extrusión e inyección [56, 57] y también pueden ser utilizadas mezcladoras que operan en condiciones similares a las del extrusor [18]. El papel de los

plastificantes es el de atraer las moléculas de agua alrededor de ellos, reduciendo las interacciones intramoleculares entre las moléculas del almidón, y después incrementar la flexibilidad del mismo [58]. Durante el proceso de plastificación, el almidón es transformado de un material granular semicristalino a un sistema que contiene restos de gránulos, o en una pasta amorfa sin estructura alguna [59].

Se han propuesto tres teorías para explicar los mecanismos de plastificación. Estas son la teoría de la lubricidad, donde el plastificante lubrica los movimientos de las macromoléculas una sobre otra. La teoría del gel propone que el plastificante interrumpe la interacción de los enlaces de la cadena del almidón. Y la teoría del volumen libre, nos dice que el plastificante aumenta el volumen libre entre las cadenas del almidón y reduce su temperatura de transición vítrea (T_g). Las tres teorías consideran que el plastificante se interpone entre las cadenas del almidón y disminuye las fuerzas que las mantienen unidas [60].

Dentro de los plastificantes comúnmente utilizados para el ATP se incluyen el agua, alcoholes como el glicerol [61] y el sorbitol [62], también productos químicos con amida funcionalizada como la urea [63] y la formamida [64], así como el dimetil sulfóxido [65] y algunos azúcares de bajo peso molecular [61, 66]. Los plastificantes son moléculas de tamaño pequeño y son hidrofílicos. El agua y el glicerol han sido considerados como los plastificantes más efectivos. Un mínimo del 20% de glicerol o cualquier otro plastificante es necesario para lograr plastificar exitosamente al almidón. Al incrementar la cantidad del plastificante, las propiedades del ATP, como la resistencia a la tensión, el módulo de Young y la temperatura de transición vítrea (T_g), disminuyen; mientras que la elongación y la permeabilidad, aumentan [67]. La concentración del plastificante juega un rol crítico en la retrogradación del almidón. Cuando el contenido del plastificante es mayor al 25%, el plastificante limita esta retrogradación en el polímero. De otra forma, el plastificante favorecerá la cristalización de las cadenas de almidón. Dependiendo de su concentración, los plastificantes llevan a cabo una plastificación o una antiplastificación. La adición de plastificantes en un rango de concentración que va de un bajo nivel a uno intermedio (1 a 25%) facilita la formación de cristalitos en las películas a partir del almidón, dando paso a la antiplastificación. Debido al movimiento o a la vibración de las cadenas del almidón, las moléculas de agua y del plastificante son apartadas gradualmente del polímero. Los residuos de D-glucosa de la

amilosa y la amilopectina, los cuales solían estar separados por las moléculas de estos plastificantes, interactúan para formar fuertes enlaces de hidrógeno causando una retrogradación o recristalización [68].

El ATP es un producto altamente hidrofílico y a veces es necesario un procesamiento adicional del almidón para reducir este carácter. Este problema puede ser superado mediante mezclas con polímeros hidrofóbicos, que protejan al almidón de la humedad; o bien, a través de la modificación química de los grupos hidroxilo libres, que sufren fácilmente reacciones tales como acetilación, esterificación y eterificación con lo que se reduce la hidrofiliidad del almidón [13]. Las mezclas de ATP y algunos polímeros han dado como resultado, materiales con propiedades físicas deficientes. En general, el almidón no se mezcla bien con otros polímeros. En un intento por mejorar estas mezclas se ha utilizado almidón con alto contenido de amilosa. Aunque este almidón mejora ligeramente las propiedades de las mezclas, tiene un precio elevado y así se reduce o elimina el costo-beneficio que otorga el almidón. El almidón y algunos compuestos más hidrofóbicos como los poliésteres biodegradables son inmiscibles, y la mezcla de ambos produce separación de fases con propiedades interfaciales bajas. La mayoría de las investigaciones se centra en la mezcla del ATP con poliésteres biodegradables como la policaprolactona (PCL) [69], poliesteramidas (PEA) [70], el polihidroxitbutirato-co-hidroxitvalerato (PHB-HV) [71], el poli(ácido láctico) (PLA) [58], entre otros. Estos poliésteres muestran algunas propiedades interesantes y reproducibles, tales como un carácter más hidrofóbico, una permeabilidad más baja al agua y algunas propiedades mecánicas mejoradas, en relación al ATP. Para mejorar la compatibilidad entre las dos fases, se adiciona un compatibilizante, el cual puede obtenerse por la modificación de al menos uno de los polímeros iniciales presentes en la mezcla. Uno de los enfoques que se aplica es el desarrollo de copolímeros como el almidón injertado con poliésteres [57].

En este estudio, nos concentraremos en el glicerol y el sorbitol como los plastificantes para el ATP. El glicerol y el sorbitol son aprobados por la FDA como aditivos para comida, y son plastificantes conocidos por interactuar fuertemente con el almidón a una escala molecular mediante la formación de enlaces de hidrógeno con las moléculas de amilosa. Se ha demostrado que ambos plastificantes disminuyen la Tg del almidón termoplástico y que por lo tanto son plastificantes efectivos para el almidón. Una de las ventajas del sorbitol durante

la preparación de la mezcla, es que posee una baja volatilidad; el sorbitol tiene un punto de fusión de 95 °C, comparado con los 18 °C que posee el glicerol. Esto es una ventaja en términos que limitan la pérdida de plastificante y mejoran la estabilidad del material. Se espera también que el uso del sorbitol mejore la resistencia al agua, así como las propiedades a tensión [61]. El uso del sorbitol como plastificante para el almidón está limitado por su tendencia a migrar a la superficie y por su recristalización conforme avanza el tiempo. Los materiales, por lo tanto, eventualmente pierden su homogeneidad y se vuelven quebradizos [61].

1.3 Degradación enzimática

1.3.1 Degradación enzimática del almidón

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

Ambas fracciones del almidón (amilosa y amilopectina) son rápidamente hidrolizadas por enzimas en el enlace acetal. El enlace glucosídico α -D-(1-4) en ambos componentes del almidón es atacado por amilasas y el enlace α -D-(1-6) en la amilopectina es atacado por glucosidasas (Figura 1.8) [72].

Las endoamilasas generalmente hidrolizan sólo los enlaces acetales de la cadena principal en la amilosa o la amilopectina y no se activan en los puntos de ramificación de esta última, pero muchas exoamilasas pueden romper estos enlaces. Las exoamilasas pueden generar glucosa, el dímero maltosa o el trímero maltotriosa atacando el extremo no reductor de las moléculas de almidón. Cuando una molécula enzimática se asocia con una cadena polimérica y provoca el primer rompimiento de la cadena, ya sea por una escisión exo o endo, ésta permanece asociada con la cadena fragmentada y puede catalizar la hidrólisis de varias unidades antes de disociarse [72].

Cuando una cantidad suficiente de almidón se degrada y se elimina, la muestra pierde su resistencia y/o integridad y se disocia. La conectividad y la accesibilidad de los gránulos de

almidón, la cual se requiere para una remoción e hidrólisis enzimática extensiva, se logra sólo con contenidos de almidón relativamente altos [72]. Se sabe que la hidrólisis enzimática de algunos polímeros insolubles como el almidón se ve afectada por el modo de interacción entre las enzimas y las cadenas poliméricas e involucra, por lo general, cuatro etapas; (1) la difusión de la enzima de la solución hacia la superficie sólida, (2) la adsorción de la enzima sobre el sustrato, dando como resultado la formación del complejo enzima-sustrato, (3) la catálisis de la reacción de hidrólisis y (4) la difusión de la fracción hidrolizada del sustrato sólido hacia la solución [73].

Se han realizado estudios con enzimas para examinar la degradación de diferentes tipos de materiales que contienen almidón, policaprolactona o polihidroxibutirato. Las pruebas enzimáticas tienen la ventaja de ser fáciles de realizar, así como que los resultados se obtienen rápido y los productos de degradación pueden ser analizados cuantitativamente sin la interferencia de crecimiento microbiano o productos metabólicos [74].

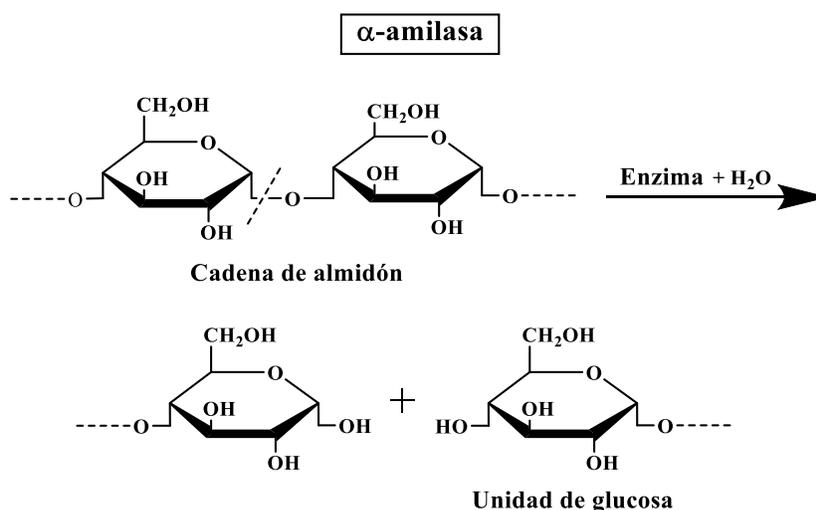


Figura 1.8 Hidrólisis enzimática del almidón [16]

1.3.2 Degradación enzimática de la policaprolactona (PCL)

La policaprolactona (PCL) es un poliéster alifático y se sabe que tiene una biodegradabilidad lenta. La PCL puede ser degradada por lipasas y esterases. Puede tardar varios meses e incluso años en biodegradarse, dependiendo del peso molecular, su grado de cristalinidad y

las condiciones de degradación [75]. Muchos microorganismos en la naturaleza son capaces de biodegradarla por completo (1-4 años) [16, 33]. La fase amorfa se degrada primero, lo que resulta en un aumento en el grado de cristalinidad, mientras que el peso molecular permanece constante. Posteriormente, la ruptura de los enlaces éster trae como resultado la pérdida de masa [33]. La degradación de la PCL puede ser catalizada por enzimas [76], resultando en una descomposición más rápida (9 semanas) [33].

La biodegradabilidad de la PCL puede incrementarse mediante la copolimerización con poliésteres alifáticos. En general, los copolímeros tienen menor cristalinidad y temperatura de fusión que los homopolímeros, y por lo tanto son más susceptibles a la degradación [77]. Se ha reportado a la enzima *Pseudomona lipasa* (*PS lipasa*) para la degradación de la PCL y sus copolímeros. En presencia de esta enzima una PCL altamente cristalina se degradó por completo en cuatro días, esto contrasta con la degradación hidrolítica de este polímero, la cual tiene una duración de años. Se ha reportado, que la *PS lipasa* fue efectiva para degradar películas de PCL, mientras que la *lipasa pancreática porcina* (*PP lipasa*) y la *Candida cylindracea lipasa* (*AY lipasa*) no tuvieron un efecto de degradación [78].

1.3.3 Degradación enzimática del poli(ácido láctico) (PLA)

La degradación del poli(ácido láctico) (PLA) ocurre principalmente a través de la escisión de las cadenas principales o laterales de estas macromoléculas. En la naturaleza, la degradación del polímero es inducida por la activación térmica, la hidrólisis, la actividad biológica (por ejemplo, enzimas), la oxidación, la fotólisis o la radiólisis [79].

La degradación del PLA depende de una serie de factores como el peso molecular, la cristalinidad, la pureza, la temperatura, el pH, la presencia de grupos hidroxilo o carboxilo terminales, la permeabilidad al agua y ciertos aditivos que actúan catalíticamente, dentro de los que se puede incluir enzimas, bacterias o rellenos inorgánicos [79].

La biodegradación del PLA y sus copolímeros se realiza normalmente por esterases, proteasas y lipasas segregadas por microorganismos. Se ha reportado que la *proteínasa* degrada a la polilactida, también, varias proteasas comerciales tales como, la Savinasa 16.01 del *Bacillus lentis* y la Protin A del *B. subtilis* mostraron una mayor actividad degradativa en el PLA [79].

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Obtención y caracterización de los almidones injertados

2.1.1 Materiales y reactivos

Se usó almidón de maíz de la marca Unilever de México[®] (MAIZENA, fécula de maíz). El monómero ϵ -caprolactona (ϵ -CL) (97%), la solución acuosa de ácido láctico ($\geq 85\%$) (LA) y los catalizadores N-metilimidazol (NMI) y el octoato de estaño ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), fueron grado reactivo de la marca Sigma-Aldrich[®]. Para los almidones termoplásticos, se utilizaron los almidones injertados con PCL y PLA; así como, glicerol anhidro ($>99\%$), de Baker Analyzed[®] ACS y el D-sorbitol ($\geq 98\%$), de Sigma[®].

2.1.2 Obtención de los almidones injertados con PCL y PLA

Se llevaron a cabo reacciones de copolimerización por injerto del monómero ϵ -caprolactona (ϵ -CL) sobre almidón usando N-metilimidazol (NMI) como catalizador. También se realizaron reacciones para la solución acuosa de ácido láctico (LA) sobre el almidón usando octoato de estaño ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) como catalizador. En la Tabla 2.1 se muestran las formulaciones utilizadas para la obtención del almidón injertado. Los procedimientos para la obtención del almidón injertado fueron modificados con el fin de obtener material en cantidad suficiente para la obtención de los almidones termoplásticos. El rendimiento de la polimerización se determinó por gravimetría.

Las partículas de almidón injertado con PCL se obtuvieron de acuerdo al método reportado en la literatura [8]. Se colocó almidón (base seca), el monómero ϵ -CL y el catalizador en un reactor de vidrio equipado con un agitador mecánico y un condensador. El reactor se colocó en un baño de glicerina a $150\text{ }^\circ\text{C}$ y la mezcla se agitó durante un tiempo determinado.

Las partículas de almidón injertado con PLA se obtuvieron de acuerdo al método reportado en la literatura [50]. Se colocó almidón (base seca) y la solución acuosa de ácido láctico LA en un reactor de vidrio, equipado con un agitador mecánico y un sistema a vacío para la remoción del agua. El reactor se colocó en un baño de glicerina a $90\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente se agregó el catalizador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ y se agitó durante un tiempo determinado.

Tabla 2.1 Formulaciones utilizadas en las reacciones de polimerización por injerto

Nombre	Relación almidón/monómero	Catalizador (g)	Monómero (g)	Tiempo de reacción (min)
Alm-g-PCL1	50/50	0.625 (12.5%)	5	120
Alm-g-PCL2	50/50	1.25 (25%)	5	120
Alm-g-PCL3	50/50	1.875 (37.5%)	5	120
Alm-g-PCL4	75/25	1.25 (25%)	2.5	120
Alm-g-PCL5	25/75	1.25 (25%)	7.5	120
Alm-g-PCL6	50/50	25 (25%)	100	120
Alm-g-PCL7	75/25	25 (25%)	50	30
Alm-g-PLA1	50/50	0.10 (1%)	5	180
Alm-g-PLA2	25/75	0.15 (1%)	10	180
Alm-g-PLA3	50/50	2 (1%)	100	120
Alm-g-PLA4	25/75	3 (1%)	200	240

2.1.3 Determinación de los parámetros de injerto

Debido a que el copolímero (Alm-g-PCL y/o Alm-g-PLA) y el homopolímero (PCL y/o PLA) pueden coexistir en el producto de reacción, se realizó una extracción para disolver restos del monómero ϵ -CL y/o LA, del catalizador y de las cadenas del polímero sin injertar (homopolímero).

Para los almidones injertados con policaprolactona (PCL), el producto de reacción se puso en agitación con tolueno durante 96 h a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se filtró con ayuda de vacío y un filtro poroso tipo “M” a peso constante; el material retenido (fracción insoluble) se secó a temperatura ambiente durante 24 h y después en una estufa de vacío a 40 °C hasta peso constante [8].

Para los almidones injertados con poli(ácido láctico) (PLA). Se realizaron dos lavados con acetona. El producto de reacción se puso en agitación con acetona durante 24 h a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se filtró con ayuda de vacío y un filtro poroso tipo “M” a peso constante. El material retenido (fracción insoluble) se secó a temperatura ambiente durante 24 h y después en una estufa de vacío a 40 °C hasta peso constante [50].

Los parámetros de injerto se determinan usando los pesos antes y después de la extracción [80, 81], mediante las siguientes ecuaciones.

$$\text{Injerto (\%)} = \left[\frac{\text{Peso polímero injertado}}{\text{Peso almidón}} \right] \times 100 = \left[\frac{P_{fraccinsol} - P_{alm}}{P_{alm}} \right] \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Adición (\%)} = \left[\frac{\text{Peso polímero injertado}}{\text{Peso total del copolímero Alm-g-Polímero}} \right] \times 100 = \left[\frac{P_{fraccinsol} - P_{alm}}{P_{fraccinsol}} \right] \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Eficiencia Injerto (\%)} = \left[\frac{\text{Peso polímero injertado}}{\text{Peso del polímero formado}} \right] \times 100 = \left[\frac{P_{fraccinsol} - P_{alm}}{P_{homop} + (P_{fraccinsol} - P_{alm})} \right] \times 100 \quad (3)$$

Donde $P_{fraccinsol}$ es el peso del producto sólido obtenido después de la extracción, en gramos (g); P_{alm} es el peso del almidón cargado en la reacción, en gramos (g); y P_{homop} es el peso del homopolímero formado en la reacción, en gramos (g).

2.1.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

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

2.1.5 Determinación del tamaño de partícula

La determinación del tamaño de las partículas del almidón y de los almidones injertados se llevó a cabo utilizando el equipo Coulter modelo LS100Q. Se realizó una solución de las partículas en agua desionizada, la cual se agregó a una celda volumétrica de 5 mL.

2.1.6 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Los espectros de IR del almidón, de los polímeros PCL y PLA y de los almidones injertados, se obtuvieron en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier modelo

Nicolet 8700 de Thermo Scientific, en un intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , con 16 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . Para la obtención de las pastillas, analizadas por transmisión, se pesaron 120 mg de bromuro de potasio (KBr) y se mezclaron con 2 mg del material a evaluar. La mezcla se comprimió en forma de pastilla en una prensa Carver aplicando una presión con respecto al diámetro del pistón de 5,000 lb/plg^2 durante 20 minutos.

2.1.7 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X se realizaron en un difractómetro Siemens D5000, equipado con una fuente de $\text{Cu-K}\alpha$ y una longitud de onda de 1.5418 Å. Las muestras fueron expuestas al haz de rayos X con el generador funcionando a 34 kV y 25 mA, con un tiempo de paso de 6 seg y un tamaño de paso de 0.04°. Las muestras de almidón y de los almidones injertados se comprimieron en forma de pastilla. El grado de cristalinidad se calculó de acuerdo a un método reportado en la literatura [28, 82-84]. Donde se trazó una curva que conectó las líneas base de los picos en los difractogramas (Figura 2.1). El área por encima de esta curva se tomó como la porción cristalina, y el área inferior entre la curva y la línea base que conecta los puntos 5 y 30° en 2θ fue tomada como la sección amorfa.

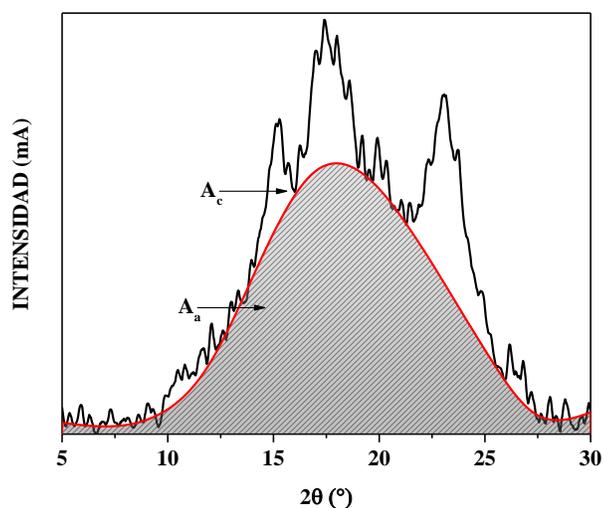


Figura 2.1 Cálculo del grado de cristalinidad de los materiales utilizados [28, 82-84]

El grado de cristalinidad fue la razón entre el área superior y la difracción total. La ecuación del grado de cristalinidad fue la siguiente.

$$X_c = \frac{A_c}{(A_c + A_a)} \times 100 \quad (4)$$

Donde X_c se refiere al grado de cristalinidad; A_c se refiere al área cristalina en el difractograma de rayos X y A_a se refiere al área amorfa.

2.1.8 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los termogramas de descomposición del almidón y los almidones injertados, se obtuvieron en una balanza termogravimétrica marca Perkin Elmer modelo TGA-7, en un intervalo de temperatura de 40 a 700 °C, velocidad de calentamiento de 10 °C/min, con flujo de purga de nitrógeno de 20 mL/min y una cantidad de muestra de aproximadamente 6 mg.

2.2 Obtención y caracterización de los almidones termoplásticos

2.2.1 Formulación de los almidones termoplásticos (ATP y AITP)

Se obtuvieron almidones termoplásticos (ATP) y almidones injertados termoplásticos (AITP) de PCL y/o PLA, usando una relación de almidón o almidón injertado/agua/glicerol o sorbitol con las razones en peso 50/25/25 y 50/15/35. En la Tabla 2.2 se presentan las formulaciones utilizadas.

Se mezclaron almidón o almidón injertado y agua desionizada usando un agitador mecánico, se dejó acondicionar la mezcla durante 24 h a temperatura ambiente; posteriormente, se añadió el plastificante y se mezcló hasta lograr una dispersión homogénea, acondicionándose 24 h a temperatura ambiente. Las mezclas se procesaron en una cámara de mezclado de tres zonas, adaptada al plasticorder PLE 330 de Brabender, a una velocidad de 40 rpm, un tiempo de mezclado de 10 minutos y una temperatura de 150 °C. A partir del ATP y AITP se realizaron placas por moldeo a compresión utilizando una prensa automática de la marca Carver, aplicando una presión con respecto al diámetro del pistón de 10,000 lb/plg² durante 10 minutos y la temperatura de 150°C. Se obtuvieron probetas a partir de las placas con un

cortador neumático.

Tabla 2.2 Formulaciones utilizadas en la elaboración de los termoplásticos (ATP y AITP)

	Nombre	Almidón o injerto (Alm)	Agua	Plastificante (Gli o Sor)
Almidón	ATP 25 Gli	50	25	25
	ATP 35 Gli	50	15	35
	ATP 25 Sor	50	25	25
	ATP 35 Sor	50	15	35
Alm-g-PCL 26%	AITP 26 PCL 25 Gli	50	25	25
	AITP 26 PCL 35 Gli	50	15	35
	AITP 26 PCL 25 Sor	50	25	25
	AITP 26 PCL 35 Sor	50	15	35
Alm-g-PCL 43%	AITP 43 PCL 25 Gli	50	25	25
	AITP 43 PCL 35 Gli	50	15	35
	AITP 43 PCL 25 Sor	50	25	25
	AITP 43 PCL 35 Sor	50	15	35
Alm-g-PLA 12%	AITP 12 PLA 25 Gli	50	25	25
	AITP 12 PLA 35 Gli	50	15	35
	AITP 12 PLA 25 Sor	50	25	25
	AITP 12 PLA 35 Sor	50	15	35
Alm-g-PLA 16%	AITP 16 PLA 25 Gli	50	25	25
	AITP 16 PLA 35 Gli	50	15	35
	AITP 16 PLA 25 Sor	50	25	25
	AITP 16 PLA 35 Sor	50	15	35

2.2.2 Propiedades mecánicas a tensión

Las propiedades mecánicas a tensión de los ATP y AITP se realizaron de acuerdo a la norma D638-14 de la ASTM [85] en una máquina de pruebas universales de la marca Shimadzu AGS-X, con una celda de carga de 1 kN y una velocidad de desplazamiento del cabezal de 5 mm/min. Los especímenes (tipo IV), fueron acondicionados de acuerdo a la norma D618-13 de la ASTM [86] durante un tiempo de 48 h, a temperaturas de 23 ± 2 °C y una humedad

relativa entre $50\pm 5\%$.

2.2.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las micrografías de la superficie de fractura de las probetas a tensión del ATP y de los AITP fueron obtenidas usando un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo 6360LV. Los especímenes fueron cubiertos con una capa superficial de oro para mejorar el contraste y protegerlos de daño por el haz de electrones.

2.2.4 Análisis mecánico dinámico (DMA)

Las curvas del módulo de almacenamiento y de la $\tan \delta$ contra la temperatura, del ATP y de los AITP se obtuvieron en un analizador mecánico dinámico marca Perkin Elmer modelo DMA7 con la configuración de platos paralelos, en un intervalo de temperatura de -100 a 100 °C a 1 Hz y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Las muestras fueron obtenidas de las placas moldeadas a compresión con un diámetro de 10 mm.

2.2.5 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X del ATP y de los AITP se realizaron en un difractómetro Siemens D5000, equipado con una fuente de $\text{Cu-K}\alpha$ y una longitud de onda de 1.5418 Å. Las muestras fueron expuestas al haz de rayos X con el generador funcionando a 34 kV y 25 mA, con un tiempo de paso de 6 seg y un tamaño de paso de 0.04° . Las muestras fueron obtenidas de las placas moldeadas a compresión con un diámetro de 10 mm. El grado de cristalinidad se calculó de acuerdo a un método reportado en la literatura [28, 82-84] y se desarrolló anteriormente en la sección **2.1.7**.

2.2.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los termogramas de descomposición del ATP y de los AITP se obtuvieron en una balanza termogravimétrica marca Perkin Elmer modelo TGA7, en un intervalo de temperatura de 40 a 700 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, con un flujo de purga de nitrógeno de 20 mL/min y una cantidad de muestra de aproximadamente 6 mg.

2.2.7 Ángulo de contacto

Las mediciones de ángulo de contacto del ATP y de los AITP se obtuvieron utilizando un medidor de ángulo de contacto Cam-Plus Micro por el método de medio-ángulo. El disolvente (agua desionizada) fue añadido por medio de una microjeringa a temperatura ambiente. Los datos presentados son el promedio de 20 mediciones.

2.3 Degradación enzimática

2.3.1 Hidrólisis enzimática de los ATP y los AITP con PCL

La hidrólisis enzimática se realizó de acuerdo a los métodos reportados en la literatura [73, 74], los cuales fueron modificados. Se utilizó α -amilasa de *Bacillus licheniformis* y glucoamilasa de *Aspergillus niger*, ambas de Sigma-Aldrich. Las incubaciones se llevaron a cabo a 37 °C en 2.5 mL de una solución búfer acetato 0.1M (pH 5.0) con 50 μ L de merthiolate para prevenir el crecimiento microbiano. La concentración de las enzimas fue de 7.5 U/mL para la α -amilasa y de 15 U/mL para la glucoamilasa. El tamaño de las muestras fue de 1 mm x 7.5 mm x 7.5 mm. Después de un tiempo determinado (6 horas) las muestras fueron centrifugadas y lavadas con agua desionizada para separar los sólidos y el nivel de degradación fue determinado por la pérdida de peso del ATP.

2.3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las micrografías del ATP y de los AITP después de la hidrólisis enzimática fueron obtenidas usando un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo 6360LV. Los especímenes se tomaron de las muestras después de la biodegradación y fueron cubiertos con una capa superficial de oro para mejorar el contraste y protegerlos de daño por el haz de electrones.

2.3.3 Análisis de espectroscopia de infrarrojo (IR)

Los espectros de IR del ATP y de los AITP después de la hidrólisis enzimática se obtuvieron en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier modelo Nicolet 8700 de Thermo Scientific, en un intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , con 16 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . Para la obtención de las pastillas, analizadas por transmisión, se pesaron 120 mg de bromuro de potasio (KBr) y se mezclaron con 2 mg del material a evaluar.

La mezcla se comprimió en forma de pastilla en una prensa Carver aplicando una presión con respecto al diámetro del pistón de 5,000 lb/plg² durante 20 minutos.

2.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los termogramas de descomposición del ATP y de los AITP después de la hidrólisis enzimática se obtuvieron en una balanza termogravimétrica marca Perkin Elmer modelo TGA7, en un intervalo de temperatura de 40 a 700 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de purga de nitrógeno de 20 mL/min.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los almidones injertados

3.1.1 Determinación de los parámetros de injerto

En las Tablas 3.1 y 3.2 se presentan los parámetros de injerto, obtenidos después de la extracción con tolueno y acetona, de los productos de las reacciones de injerto sobre el almidón de los polímeros policaprolactona (PCL) o poli(ácido láctico) (PLA).

En la Tabla 3.1 se puede observar que un aumento en la cantidad del imidazol, usado como catalizador, del 12.5 al 25% en las reacciones de injerto de PCL resulta en un incremento en los valores de los parámetros de injerto, ya que el porcentaje de adición se incrementó del 11 al 40% mientras que la eficiencia de injerto pasó del 28 al 88%. Sin embargo, para un incremento adicional del catalizador (del 25 al 37.5% en peso con respecto al monómero), se obtuvo un valor de parámetro de injerto menor (Alm-g-PCL2 y Alm-g-PCL3). Se ha reportado que la cinética de la reacción es más rápida con una mayor cantidad de catalizador, pero al mismo tiempo la viscosidad del medio de reacción se incrementa rápidamente, lo que limita la agitación y la difusión del monómero (ϵ -caprolactona) en el medio así como su accesibilidad a los sitios de reacción de los gránulos de almidón [8]. Esto se refiere a que después de un valor óptimo (en este caso 25% de catalizador), los parámetros de injerto caen. Debido a lo anterior, se seleccionó la concentración de 25% para posteriores reacciones. Se puede observar que variando la relación almidón/monómero se pueden obtener diferentes niveles de policaprolactona injertada, obteniéndose los valores más altos de adición cuando se usó una relación 50:50 (Alm-g-PCL2). Para concentraciones mayores de monómero (Alm-g-PCL5) se observaron valores de parámetros de injerto más bajos, debido a que a altos niveles de caprolactona se favorece la homopolimerización como se puede observar de los valores tan bajos de eficiencia de injerto (22%) en comparación cuando se usó una menor cantidad de monómero (Alm-g-PCL2 y Alm-g-PCL4). Se obtuvieron parámetros de injerto similares a los de sus homólogos (Alm-g-PCL2 y Alm-g-PCL4) cuando se escalaron las reacciones para obtener una suficiente cantidad de material para la obtención de los almidones termoplásticos (Alm-g-PCL6 y Alm-g-PCL7).

Tabla 3.1 Efecto de las condiciones de reacción sobre los parámetros de injerto en las reacciones de copolimerización de PCL usando imidazol como catalizador

Nombre	Relación almidón/monómero	Catalizador (g)	Monómero (g)	Injerto (%)	Adición (%)	Eficiencia de injerto (%)
Alm-g-PCL1	50/50	0.625 (12.5%)	5	13±0.3	11±0.2	28±1.5
Alm-g-PCL2	50/50	1.25 (25%)	5	68±3.3	40±1.2	88±0.8
Alm-g-PCL3	50/50	1.875 (37.5%)	5	64±5.3	39±2	72±3
Alm-g-PCL4	75/25	1.25 (25%)	2.5	42±0.11	30±0.06	91±1
Alm-g-PCL5	25/75	1.25 (25%)	7.5	21±3.4	18±2.3	22±1.5
Alm-g-PCL6	50/50	25 (25%)	100	76±1.26	43±0.4	72±2
Alm-g-PCL7	75/25	25 (25%)	50	35±1.5	26±0.5	50±2.04

Tabla 3.2 Efecto de las condiciones de reacción sobre los parámetros de injerto en las reacciones de copolimerización de PLA usando octoato de estaño como catalizador

Nombre	Relación almidón/monómero	Catalizador (g)	Monómero (g)	Injerto (%)	Adición (%)	Eficiencia de injerto (%)
Alm-g-PLA1	50/50	0.10 (1%)	5	10±2.5	9±2	13±1.7
Alm-g-PLA2	25/75	0.15(1%)	10	10±0.2	9±0.2	11±0.05
Alm-g-PLA3	50/50	2 (1%)	100	14±0.3	12±0.2	14±0.2
Alm-g-PLA4	25/75	3 (1%)	200	20±1.6	16±1.1	11±0.6

La Tabla 3.2 muestra que cuando se varió la cantidad de monómero y se mantuvo constante la cantidad de almidón y de catalizador en las reacciones de injerto del polímero PLA, se observó una diferencia en los valores de eficiencia de injerto obtenidos (Alm-g-PLA1 y Alm-g-PLA2). Cuando estas reacciones fueron escaladas (Alm-g-PLA3 y Alm-g-PLA4), se obtuvieron valores de parámetros de injerto (injerto y adición) más altos para la mayor cantidad de monómero en la reacción (Alm-g-PLA4) y un valor de eficiencia de injerto más bajo en comparación con la reacción con la menor cantidad de monómero, este comportamiento, se atribuye a la presencia en el medio de reacción de una mayor cantidad de agua, ya que el catalizador es sensible a la humedad [9]. Se ha reportado que el almidón injertado con la lactida obtenida por deshidratación del ácido láctico, utilizando como catalizador al octoato de estaño, Sn(Oct)₂, implica la escisión del enlace oxígeno-acilo de la

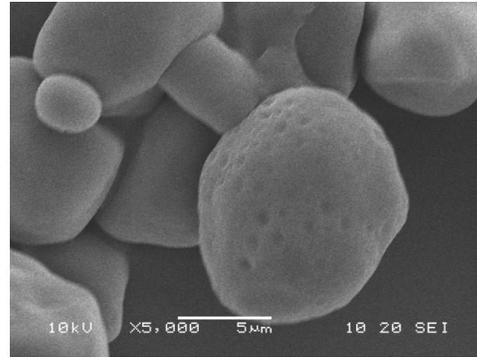
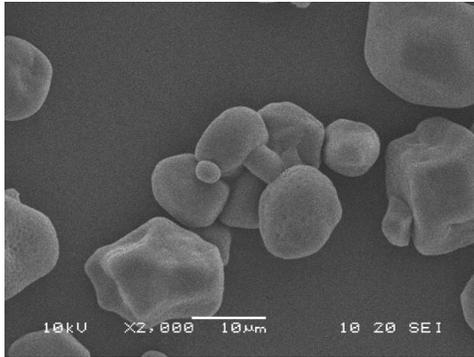
lactida seguido por un mecanismo de coordinación-inserción del octoato de estaño y los grupos OH sobre la superficie del gránulo de almidón. Sin embargo, el catalizador también reacciona con el agua presente en el medio de reacción, así como con otros contaminantes, los cuales promueven la formación de homopolímero y una baja eficiencia de injerto [9, 87].

3.1.2 Morfología y distribución del tamaño de partícula

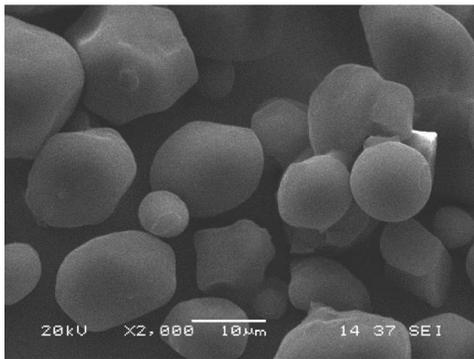
En la Figura 3.1, se muestran las micrográficas obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido de las partículas de almidón y de los almidones injertados con la PCL o con el PLA.

Los gránulos del almidón se presentan en forma de poliedros y en las caras se observa la presencia de orificios y ranuras ecuatoriales o surcos de gran tamaño. Los gránulos más esféricos usualmente tienen superficies más lisas y regulares que los gránulos poliédricos, los cuales con frecuencia tienen hoyuelos [88, 89].

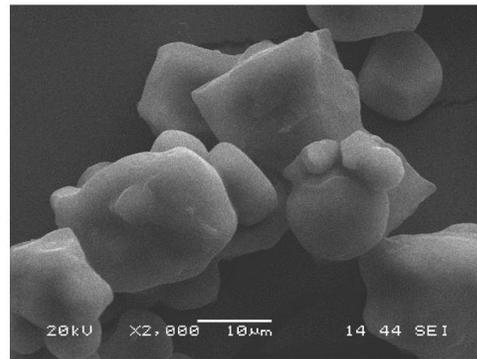
Los almidones injertados mantuvieron su estructura granular después de las reacciones de injerto y la superficie fue modificada por las cadenas alifáticas de los poliésteres (PCL o PLA). Las partículas del almidón fueron recubiertas con una capa de cadenas injertadas de PCL o PLA; debido a este recubrimiento, se puede observar un incremento en el tamaño promedio de los gránulos de almidón injertado, como se puede observar en la Figura 3.2, donde se muestran las curvas de distribución de tamaño para el almidón y los almidones injertados. Para el almidón sin injertar se obtuvo un tamaño aproximado promedio de los gránulos de 14 μm y para los almidones injertados se obtuvieron valores promedios de 25 y 20 μm para los porcentajes de injerto más altos de la PCL (43%, Figura 3.2a) y el PLA (16%, Figura 3.2b). Estos resultados son similares a los reportados en la literatura [9, 27, 90], en donde el diámetro promedio de los almidones injertados es mayor conforme aumenta el porcentaje de adición de las cadenas del polímero injertado [9]. Las curvas para el almidón injertado con el polímero PLA (Figura 3.2b) muestran una mayor amplitud, atribuida a una mayor variación en el tamaño de los gránulos, debido a que no todos los gránulos se encuentran cubiertos por el polímero injertado.



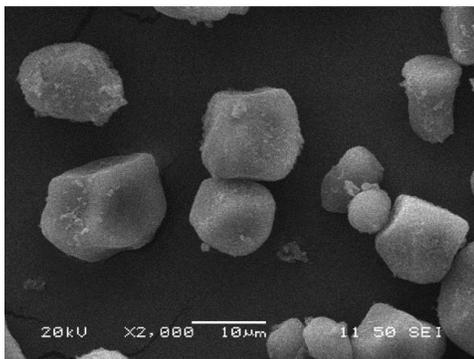
Almidón



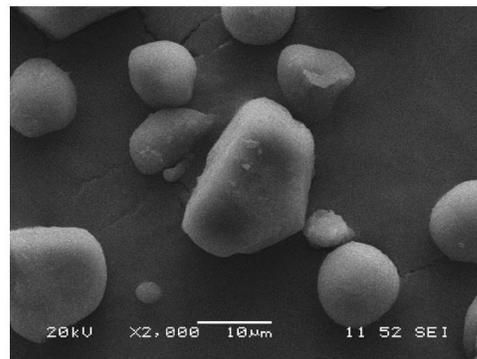
Alm-g-PCL 26%



Alm-g-PCL 43%



Alm-g-PLA 12%



Alm-g-PLA 16%

Figura 3.1 Micrografías del MEB de las partículas del almidón y de los almidones injertados con los polímeros PCL o PLA

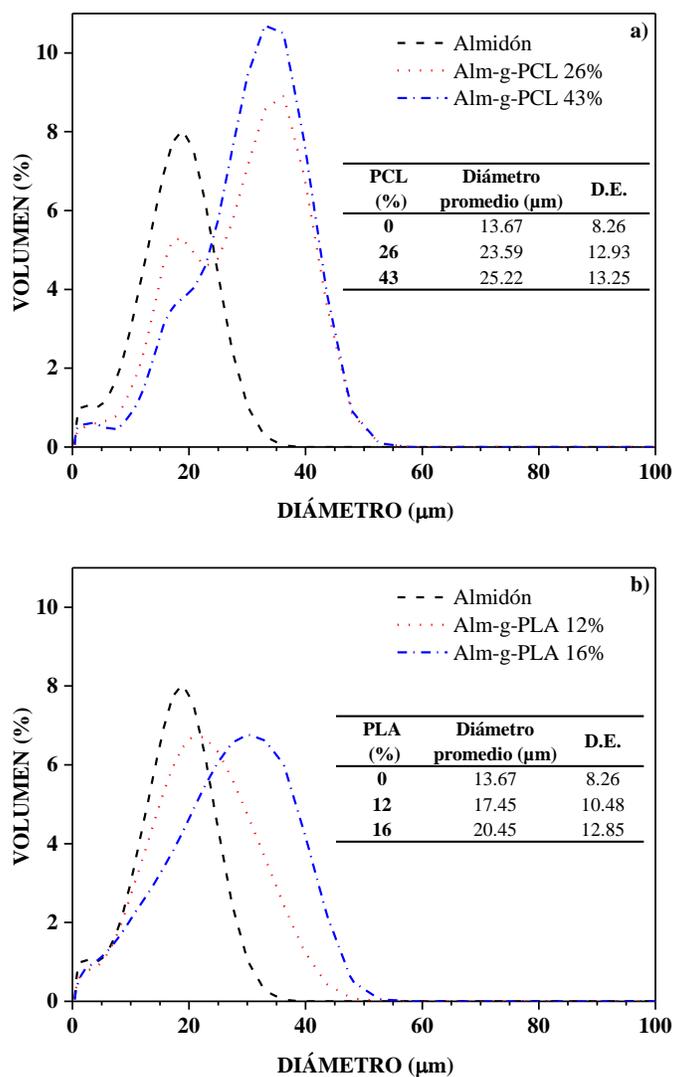


Figura 3.2 Distribución del tamaño de partícula del almidón y de los almidones injertados con los polímeros PCL (a) o PLA (b)

3.1.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

En la Figura 3.3 se muestran los espectros de infrarrojo del almidón, de los polímeros PCL (a) y PLA (b) y de los almidones injertados con estos polímeros.

Se puede observar en el espectro del almidón la presencia de una banda ancha entre 3700-3000 cm^{-1} y un pico a 1645 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de estiramiento y flexión,

respectivamente, de los enlaces de los grupos hidroxilo (-OH) presentes en las unidades de anhidroglucosa que conforman las cadenas de amilosa y amilopectina [91, 92].

También, se observan dos señales a 2930 y 2890 cm^{-1} , las cuales corresponden a los estiramientos asimétricos y simétricos de los grupos metilenos (-CH₂), respectivamente [92, 93]; y por último, una banda ancha entre 1188-949 cm^{-1} la cual es atribuida a los estiramientos de los enlaces C-OH [91].

El espectro de la PCL (Figura 3.3a) presenta un pico intenso a 1730 cm^{-1} , el cual corresponde al estiramiento del grupo carbonilo del éster (C=O) de la polilactona [8, 81]. Además se pueden observar señales de estiramiento características del grupo metileno (-CH₂) a 2950 y 2900 cm^{-1} . En los espectros de los almidones injertados se observa, además de las bandas correspondientes al almidón, la aparición de la señal debido al grupo carbonilo de la PCL en 1734 y 1736 cm^{-1} , esto confirma el injerto del polímero sobre las cadenas de almidón. Esta señal se intensifica conforme se incrementa la cantidad de PCL en el injerto y exhibe un leve desplazamiento hacia valores más altos de número de onda, a 1734 y 1736 cm^{-1} , para el 26% y 43% de PCL, respectivamente. Los grupos éster (C=O) conjugados con grupos C=C o anillos aromáticos absorben a 1740-1715 cm^{-1} [93].

El espectro del PLA (Figura 3.3b) también presenta un pico intenso, esta señal se encuentra a 1747 cm^{-1} y es característica del estiramiento del grupo carbonilo [50]. Para los almidones injertados con el polímero PLA, se pueden observar las señales de referencia del almidón, así como, las señales correspondientes al polímero injertado. Para ambos porcentajes de PLA se observa un ligero corrimiento de la señal correspondiente al grupo carbonilo del polímero injertado; para el menor porcentaje de adición (12%) esta señal muestra una menor intensidad y se localiza a 1741 cm^{-1} y para el porcentaje más alto (16%) la señal se encuentra a 1743 cm^{-1} y se muestra más intensa. La presencia de estas señales confirma el injerto del polímero sobre los gránulos de almidón.

3.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 3.4 se muestran los difractogramas de DRX del almidón, la PCL, el PLA y de los almidones injertados con PCL (Figura 3.4a) o PLA (Figura 3.4b). En la Tabla 3.3 se

presentan las señales 2θ de los difractogramas y el grado de cristalinidad (X_c) de estos materiales.

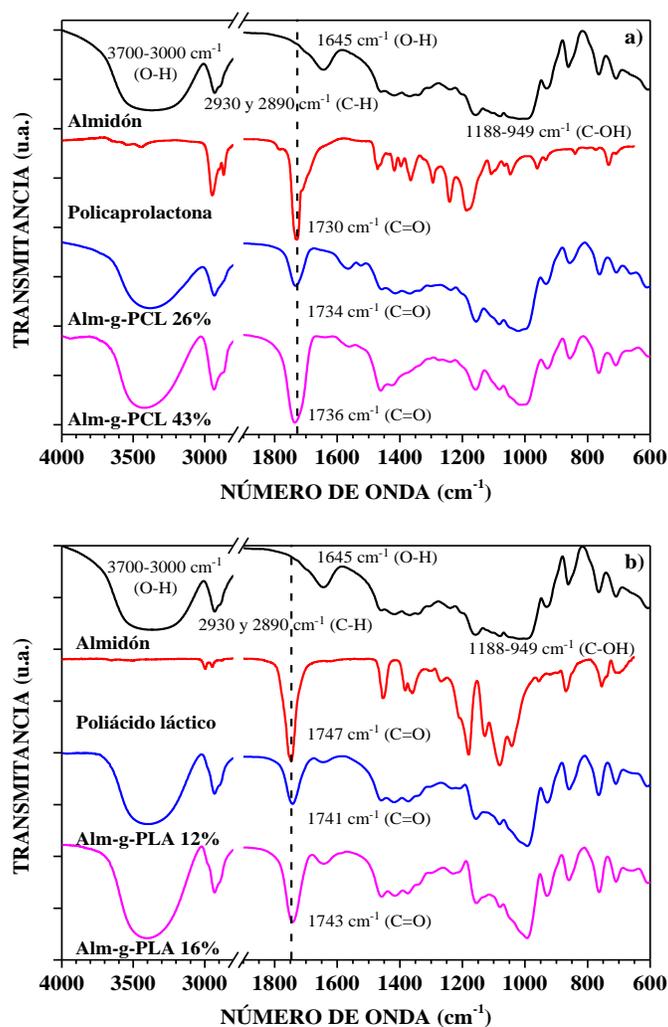


Figura 3.3 Espectros de infrarrojo (IR) del almidón y de los almidones injertados con el polímero PCL (a) o con PLA (b)

El almidón se ha considerado como un material semicristalino desde el trabajo clásico de Katz [94] en los años 30 usando técnicas de difracción de rayos X. A partir del almidón se han categorizado tres tipos de estructuras cristalinas para los gránulos, de los cuales han resultado tres patrones de difracción característicos designados como los tipos-A, B y C. El

tipo de cristal depende de la fuente botánica del almidón: el patrón-A, resulta a partir de los almidones de cereales; el patrón-B es característico de la papa, el amilo-maíz, la caña y el almidón retrogradado y el patrón-C, el cual resulta de una mezcla de los patrones A y B [95], se da en las legumbres, la tapioca, el arrurruz y el sagú [96]. Las estructuras cristalinas en los almidones se forman mediante el empaquetamiento de conjuntos hexagonales de amilopectina en espirales helicoidales [82, 97]. La diferencia principal entre los tipos A y B es que los primeros adoptan una disposición estrechamente compacta con moléculas de agua entre cada estructura helicoidal doble, mientras que el tipo-B es más abierto, habiendo más moléculas de agua, esencialmente todas ellas situadas en una cavidad central rodeada por seis hélices dobles [95, 98-100]. El almidón mostró picos a $2\theta = 15.28, 17.4$ y 23.08° , demostrando tener un patrón de difracción del tipo-A [101, 102]. Este tipo de empaquetamiento cristalino forma una celda de tipo monoclinico. Algunos autores han reportado, que la formación de cristales del tipo-A se ve favorecida por cadenas con una longitud promedio corta [103]. La cristalinidad del almidón es baja e imperfecta y los datos de difracción de rayos X se ven afectados con una baja intensidad, picos amplios, ruido en la escala de intensidad y una distribución grande de dispersión amorfa [82]. Los métodos de difracción son los únicos utilizados para cuantificar la cristalinidad. El grado de cristalinidad, el cual puede ser definido como el porcentaje de regiones cristalinas con respecto al total del material, es un parámetro valioso que considerar ya que influye en las propiedades físicas, mecánicas y tecnológicas de los materiales [104]. El grado de cristalinidad de las muestras se midió a partir de las áreas relativas de las regiones cristalinas y amorfas, las cuales fueron calculadas trazando una curva [28, 69, 82-84]. El grado de cristalinidad para el almidón fue de 39%, los gránulos de almidón varían en grado de cristalinidad del 15 al 45% aproximadamente [95, 105].

La PCL (Figura 3.4a) muestra dos picos principales de difracción a $2\theta = 21.28$ y 23.56° , los cuales representan las reflexiones de los planos (110) y (200), respectivamente de una estructura cristalina tipo-polietileno con parámetros de una celda unitaria ortorrómbica [106, 107]. El PLA (Figura 3.4b) muestra también dos picos, el más prominente a $2\theta = 16.64$, debido a la reflexión de los planos a (200) y/o (110) y el segundo de menor tamaño a $2\theta = 18.96^\circ$, derivada de la reflexión del plano (203) [108]. Estos picos son los esperados para la forma- α

usual del PLLA (célula unitaria ortorrómbica) [108-110]. El grado de cristalinidad para la PCL y el PLA fue de 54 y 26%, respectivamente. En los almidones injertados con PCL, se observa el aumento en la intensidad conforme se incrementa el porcentaje de polímero injertado, este comportamiento es contrario para los almidones injertados con PLA. Los picos característicos de la PCL y el PLA, relacionados con la cristalinidad de estos polímeros, se encuentran traslapados con picos de los cristales presentes en el almidón, obteniéndose un aumento en la intensidad de los mismos. La disminución en la intensidad de los picos con respecto a los homopolímeros podría deberse a que algunos segmentos injertados son demasiado cortos para cristalizar [8]. Se puede observar que conforme aumenta el porcentaje de polímero injertado el grado de cristalinidad disminuye, siendo el más alto el del almidón injertado con un 12% de adición de PLA ($X_c = 33\%$), y el más bajo el del almidón injertado con un 26% de PCL ($X_c = 25\%$). En los almidones injertados con PCL, se puede observar que el grado de cristalinidad fue muy similar para ambos porcentajes de adición del polímero, esto indica que las cadenas del polímero injertado presentan una longitud de cadena similar, así como de área cristalina.

Tabla 3.3 Señales 2θ presentes en los difractogramas y grado de cristalinidad (X_c) calculado mediante el método de dos fases del almidón, la PCL, el PLA y los almidones injertados

Nombre	Señales 2θ (°)	X_c (%) calculado	X_c (%) reportado
Almidón	15.28, 17.4, 19.2, 19.92, 23.08	39	38 [104]
PCL	21.28, 21.92, 23.56	54	52 [69]
Alm-g-PCL 26%	15.08, 17.24, 19.28, 20.2, 22.68	25	-
Alm-g-PCL 43%	15.08, 17.96, 20.08, 22.76	23	-
PLA	14.84, 16.64, 18.96, 22.36	26	32 [111]
Alm-g-PLA 12%	15.16, 17.88, 23.04	33	-
Alm-g-PLA 16%	15.08, 17.88, 22.88	26	-

3.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

En las Figuras 3.5 y 3.6 se muestran los termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) del almidón y de los almidones injertados con PCL (Figura 3.5) y PLA (Figura 3.6), mientras que en la Tabla 3.4 se muestran las temperaturas en las que ocurren los intervalos de descomposición. Se puede observar en

el termograma de TGA que el almidón presenta una pérdida de peso inicial del 9% en el intervalo de 30 a 152 °C, la cual corresponde a la desorción de agua. La degradación, se observa en el intervalo de 306 a 377 °C, con una caída brusca de masa producida por la degradación térmica de las cadenas de amilosa y amilopectina [112]. En el termograma de DTGA del almidón, se observa un pico a 339 °C que corresponde a la temperatura de descomposición máxima ($TD_{m\acute{a}x}$) del almidón; obteniéndose una masa residual del 11% a 700 °C.

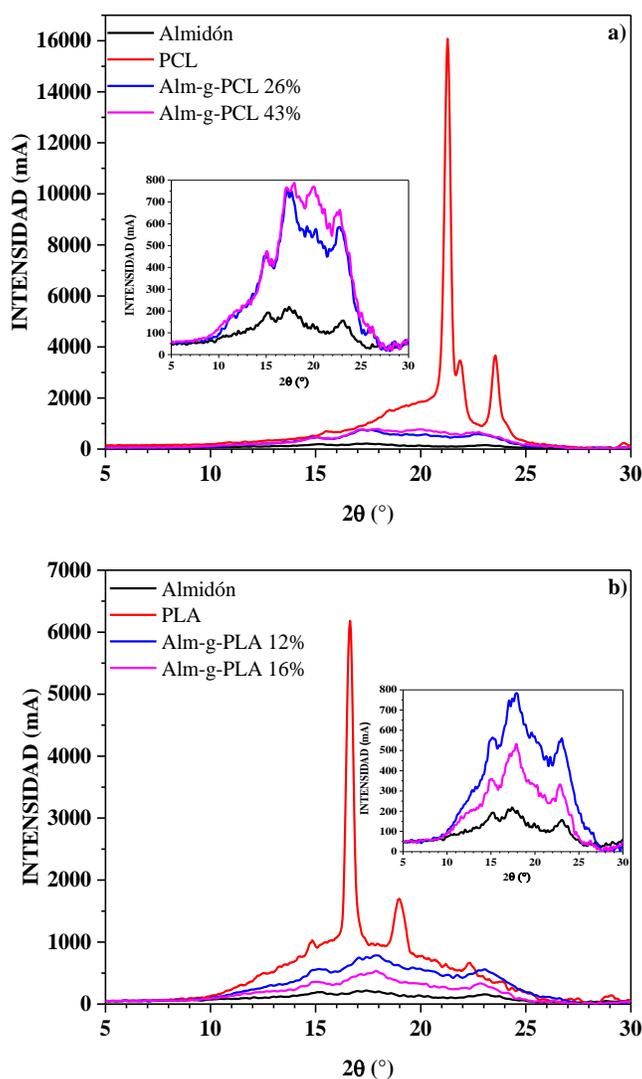


Figura 3.4 Difractogramas de DRX del almidón y de los almidones injertados con los polímeros PCL (a) o PLA (b)

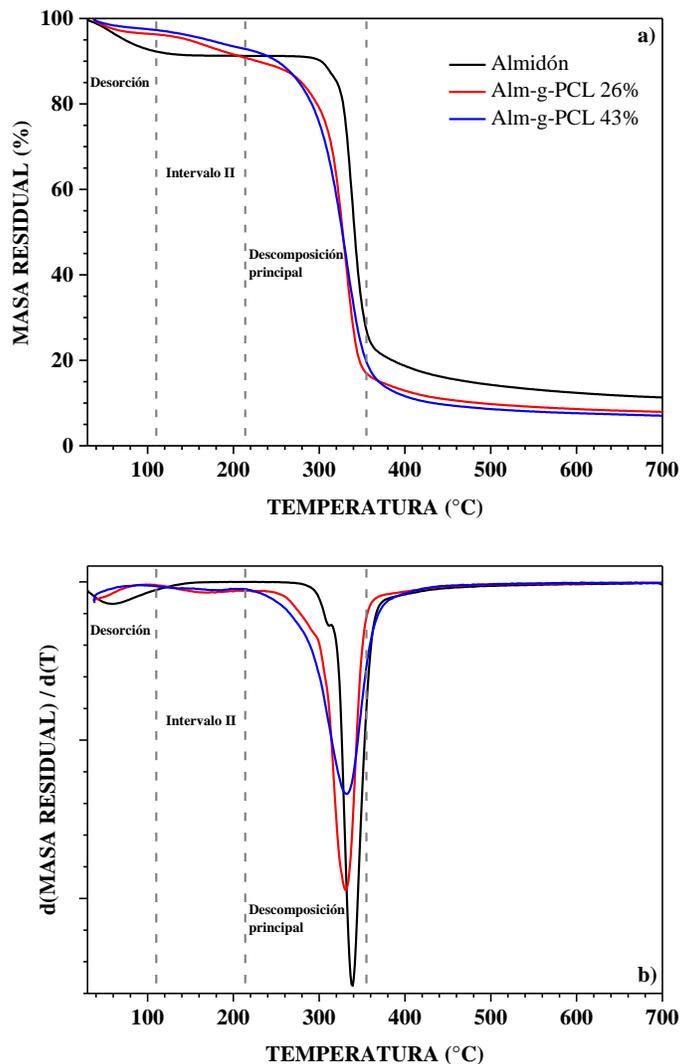


Figura 3.5 Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) del almidón y de los almidones injertados con el polímero PCL

Se ha reportado que las reacciones de degradación térmica del almidón comienzan a partir de los 300 °C, con la condensación entre los grupos hidroxilos de las unidades de glucopiranososa para formar enlaces éter, liberar moléculas de agua y otras moléculas más pequeñas. También, ocurre la deshidratación de grupos hidroxilos vecinos en el anillo de la glucosa que provoca el rompimiento de éste o la formación de dobles enlaces C=C. La estructura de las cadenas del almidón se rompe a los 400 °C; a temperaturas más altas (500-

600 °C) ocurren reacciones de carbonización que forman estructuras aromáticas e incluso entrecruzadas, en forma de residuos carbonosos [112].

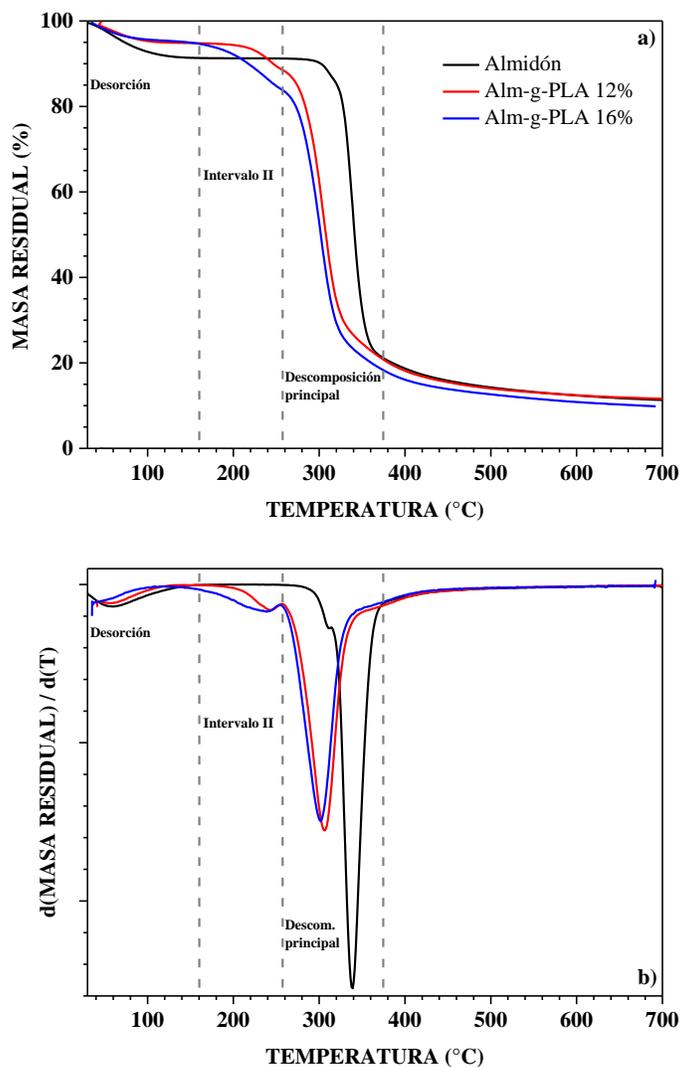


Figura 3.6 Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) del almidón y de los almidones injertados con el polímero PLA

En los termogramas de TGA (Figura 3.5a y 3.6a) de los almidones injertados se observa una menor desorción de agua, indicando un carácter menos hidrofílico debido a la presencia de las cadenas hidrofóbicas de la PCL y el PLA, además, se observa una ampliación en la zona de pérdida de peso; con una primera caída débil (entre 106-203 °C para la PCL y entre 160-

256 °C para el PLA) la cual corresponde a cadenas de bajo peso molecular del polímero injertado (Intervalo II), las cuales son destruidas antes de iniciarse la degradación de las cadenas del almidón y de los almidones injertados [113]. También se presenta una segunda caída bien definida, la cual está asociada con el almidón injertado (Intervalo principal), esto indica que ambos polímeros (almidón y polímero injertado de mayor peso molecular) se descomponen térmicamente en la misma zona [114]. Estas descomposiciones se observan mejor en las curvas de DTGA (Figuras 3.5b y 3.6b) en forma de hombros (Intervalo II); mientras que para el Intervalo principal se observa un pico angosto bien definido. Los picos de descomposición que corresponden al almidón injertado (Intervalo principal) muestran un ligero corrimiento hacia temperaturas más bajas en comparación con la $TD_{m\acute{a}x}$ principal del almidón, siendo más notorio éste corrimiento para los almidones injertados con PLA. Este corrimiento hacia menores temperaturas de la $TD_{m\acute{a}x}$ significa que las interacciones entre los grupos hidroxilo (-OH) del almidón se redujeron debido a la introducción de otros grupos. También en las gráficas de DTGA se observa que las curvas de los almidones injertados son más amplias que la del almidón original; lo cual podría ser un indicativo más de que el polímero está injertado sobre los gránulos de almidón.

De acuerdo a la literatura, se sabe que la policaprolactona muestra una pérdida de peso hasta los 150 °C, lo cual se asocia con la evaporación del agua, la degradación de las cadenas del polímero inicia aproximadamente a 260 °C [115], este polímero en masa se degrada térmicamente por una escisión al final de la cadena [116]. Se ha reportado que el corrimiento hacia temperaturas más bajas en almidones injertados con PLA podría estar atribuido a un bajo peso molecular en las cadenas de PLA injertadas [113] o que durante la degradación térmica del PLA se generan especies que favorecen la degradación del almidón.

Tabla 3.4 Intervalos de descomposición del almidón y de los almidones injertados con PCL y PLA

Nombre	Intervalo de desorción		Intervalo II			Intervalo de descomposición principal			Masa residual (%) 700°C
	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	TDmáx (°C)	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	TDmáx (°C)	
Almidón	30-152	9	-	-	-	306-377	70	339	11
Alm-g-PCL 26%	30-107	4	107-203	5	169	243-367	74	331	8
Alm-g-PCL 43%	30-106	3	106-195	4	179	211-381	80	333	7
Alm-g-PLA 12%	30-188	7	188-256	6	244	256-350	63	307	12
Alm-g-PLA 16%	30-160	5	160-253	10	240	253-338	61	302	10

3.2 Caracterización de los almidones termoplásticos

3.2.1 Obtención de los almidones termoplásticos

En la Figura 3.7 se muestran los almidones termoplásticos (ATP) y los almidones injertados termoplásticos (AITP) después de haber sido procesados en una cámara de mezclado usando glicerol o sorbitol como plastificantes.

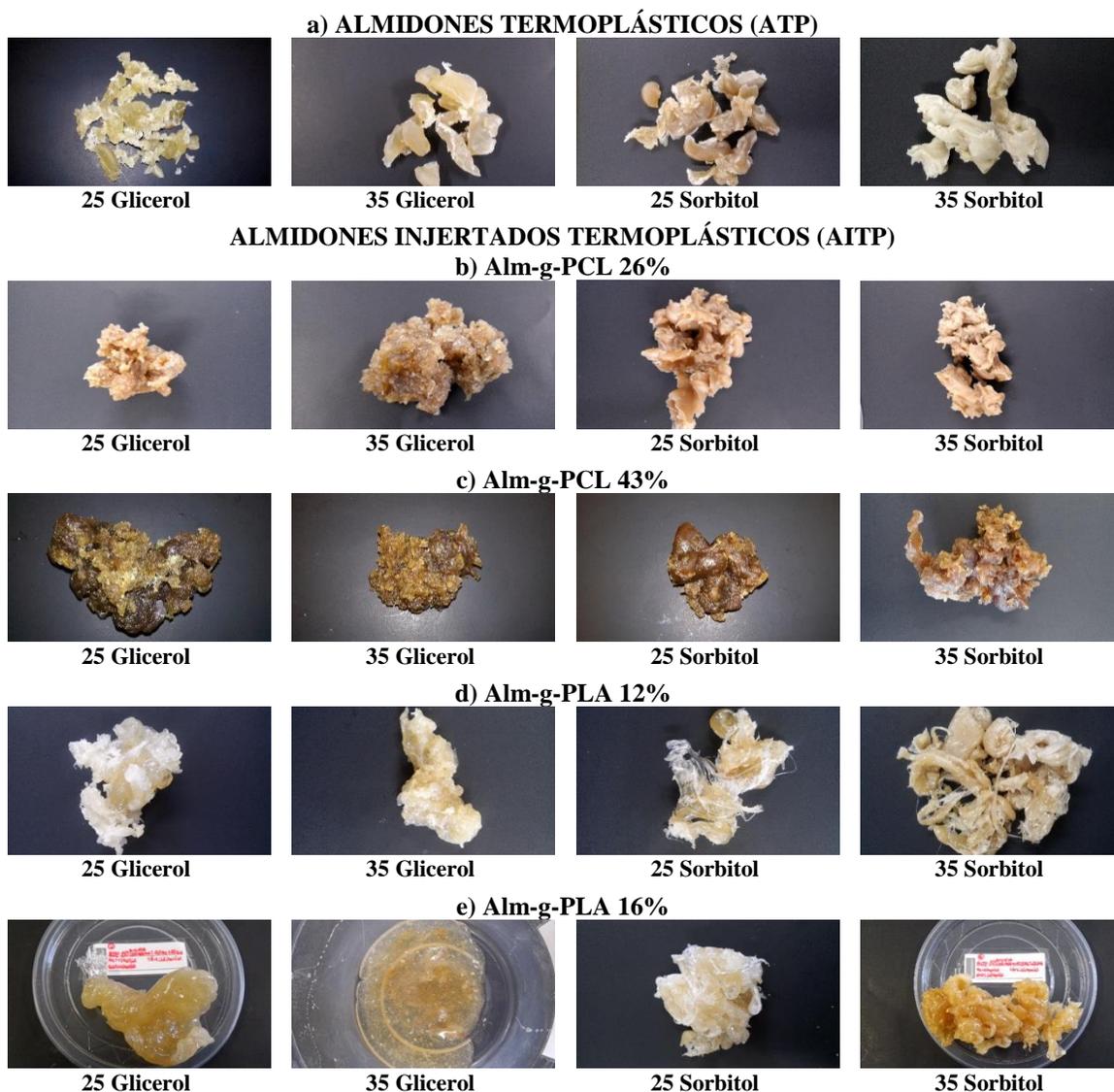


Figura 3.7 Imágenes de los almidones termoplásticos y de los almidones injertados termoplásticos

Para los AITP injertados con la PCL (Figura 3.7b-c) se observó una consistencia mucho más hulsosa, en comparación con la del ATP, siendo más evidente este comportamiento para el mayor contenido de polímero injertado (43%) y con glicerol como plastificante. Los almidones termoplásticos injertados con el PLA (Figura 3.7d-e) y con sorbitol como plastificante, presentaron un comportamiento intermedio entre el ATP y el AITP con almidón-g-PCL. Las formulaciones realizadas con un contenido de 16% de PLA injertado y con glicerol como plastificante, mostraron una consistencia pegajosa y no pudieron moldearse para su posterior caracterización.

3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En las Figuras 3.8 y 3.9 se muestran las micrografías de MEB de las superficies de fractura de los ATP y los AITP. Se puede observar la ausencia de gránulos de almidón, evidencia de la plastificación o desestructuración del gránulo de almidón o de los almidones injertados bajo las condiciones de procesamiento y el plastificante utilizado. Los plastificantes promueven la fragmentación y la desestructuración de los gránulos de almidón, ya que al difundirse en el gránulo reducen los enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares de las cadenas de amilosa y amilopectina, de tal manera que plastifican las cadenas de almidón o al almidón injertado durante el mezclado con altos esfuerzos de corte [28]. La morfología depende fundamentalmente del tipo de plastificante y el polímero injertado. Se observó una superficie homogénea rugosa en los ATP (Figuras 3.8 y 3.9), cuando se utilizó cualquiera de los plastificantes, siendo más evidente este comportamiento para el ATP con sorbitol. Algunos autores han reportado que la superficie rugosa podría ser una sugerencia de la presencia de un material semicristalino [28]. Para los AITP con PCL o PLA independientemente del plastificante (glicerol o sorbitol) usado, se puede observar que el comportamiento rugoso disminuye a medida que la cantidad de polímero injertado y el plastificante se incrementan.

El glicerol y el sorbitol son plastificantes conocidos por su fuerte interacción con el almidón a una escala molecular, debido a la formación de enlaces de hidrógeno con las macromoléculas del almidón (específicamente la amilosa) [61].

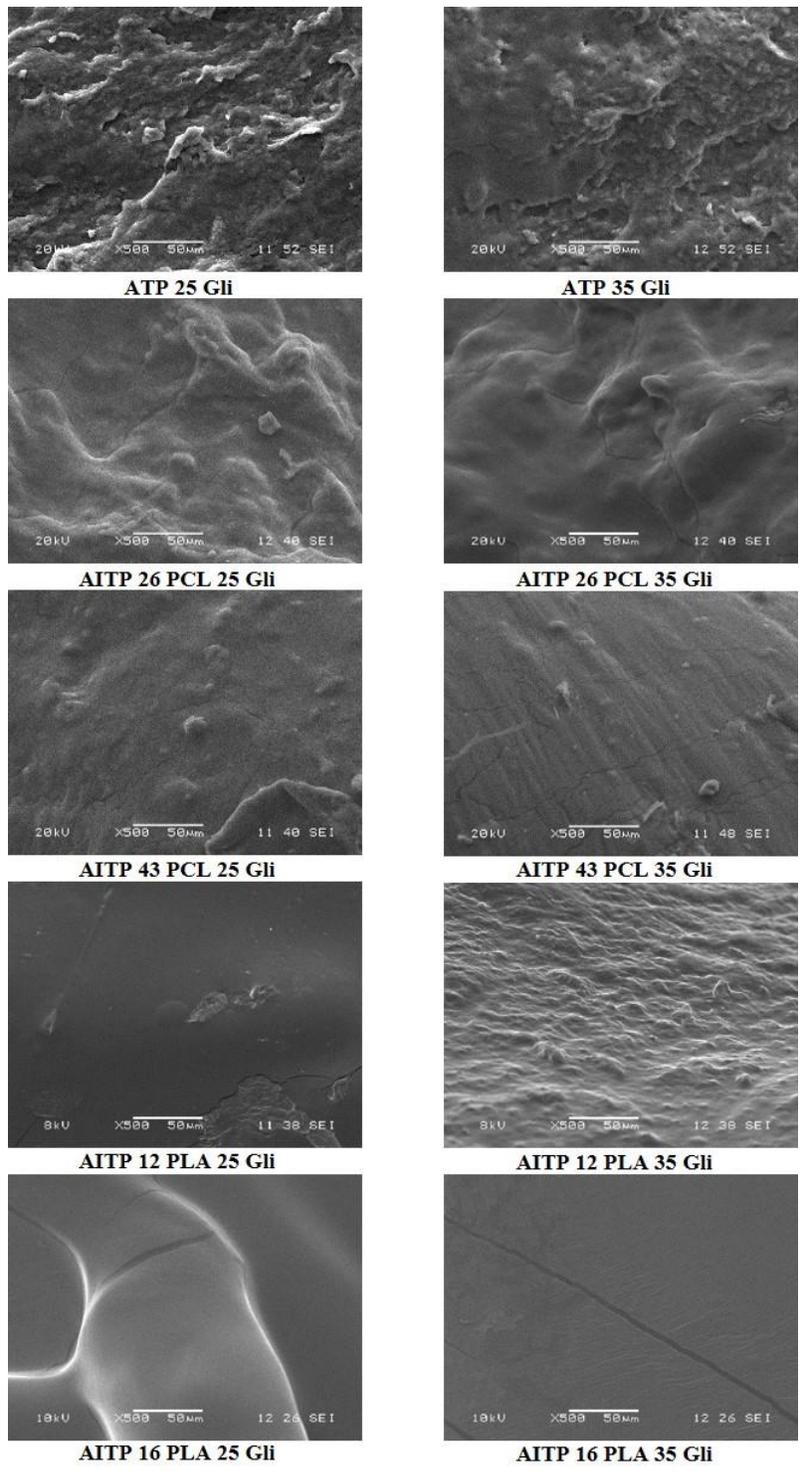


Figura 3.8 Micrografías del almidón termoplástico y de los almidones injertados termoplásticos con glicerol

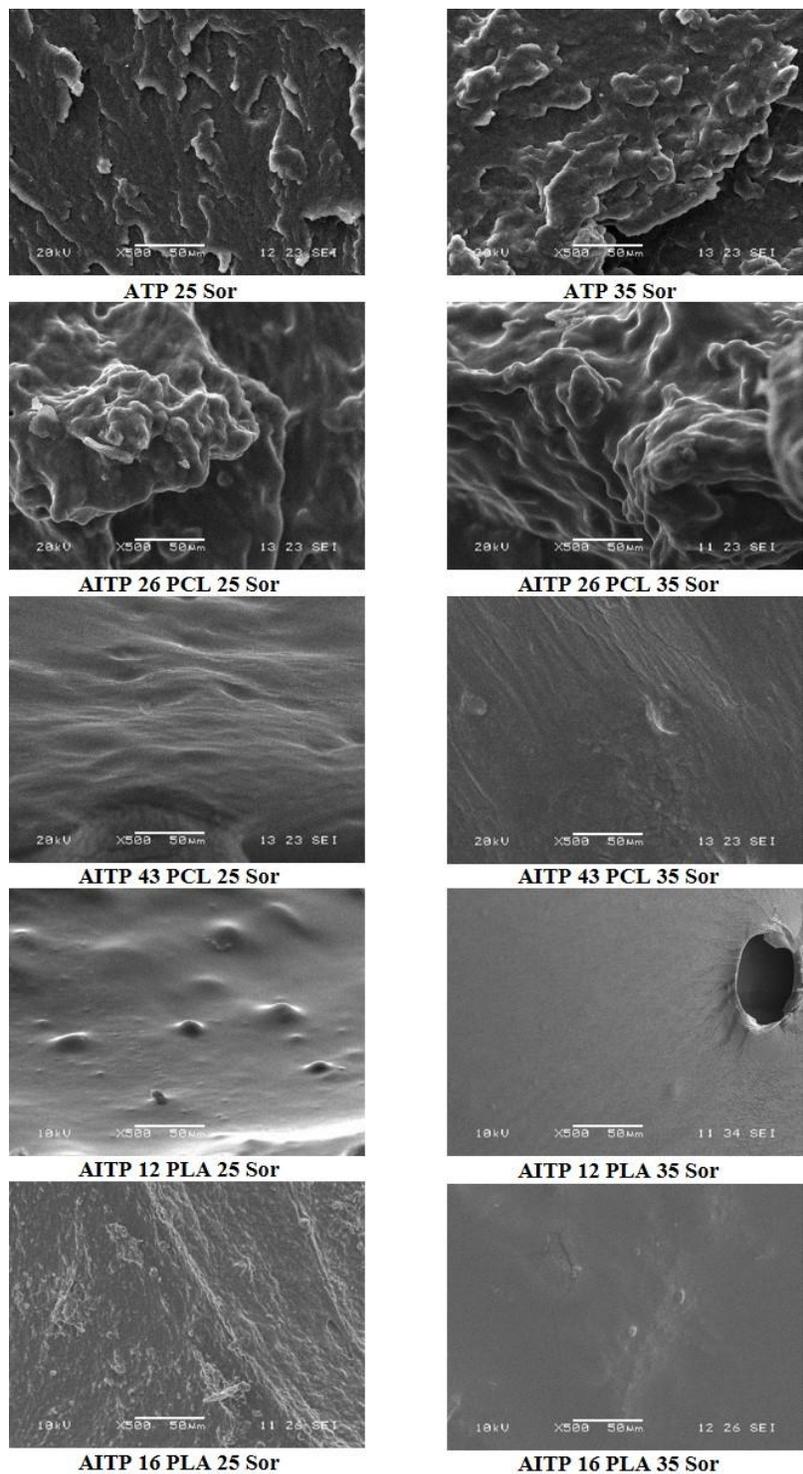


Figura 3.9 Micrografías del almidón termoplástico y de los almidones injertados termoplásticos con sorbitol

3.2.3 Propiedades mecánicas a tensión

En las Figuras 3.10 y 3.11 se muestra el efecto del plastificante y de la cantidad de polímero injertado en las curvas esfuerzo-deformación del almidón termoplástico (ATP) y del almidón injertado termoplástico (AITP) mientras que en la Tabla 3.5 se muestran los parámetros mecánicos.

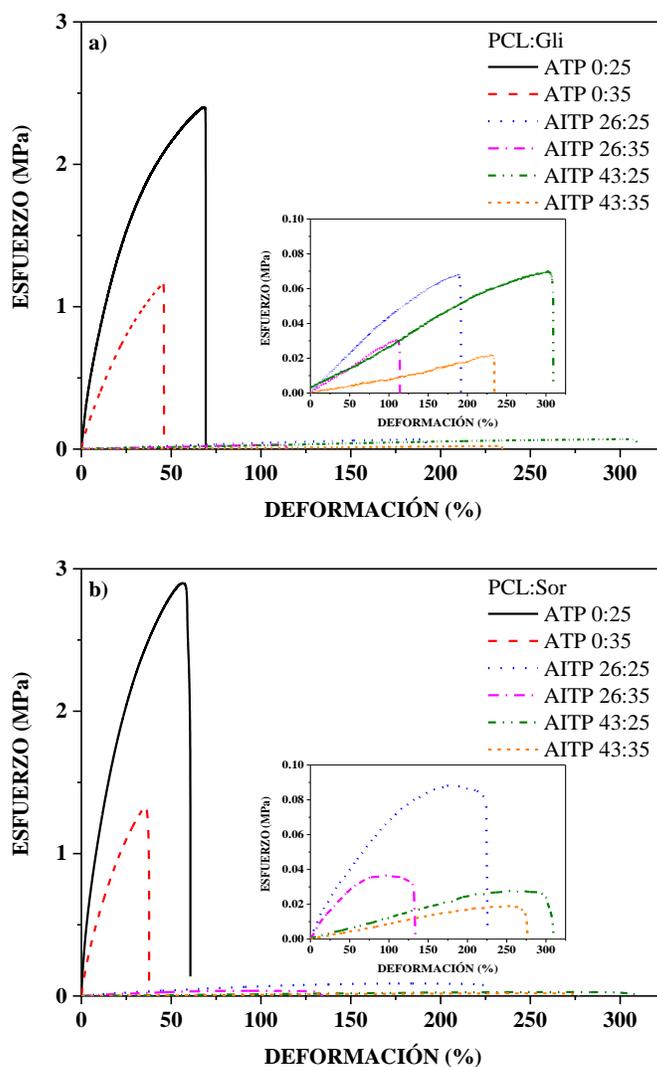


Figura 3.10 Efecto del plastificante y el polímero injertado PCL sobre las propiedades mecánicas del almidón termoplástico (ATP y AITP). Glicerol (a) y sorbitol (b)

Para el ATP con cualquiera de los plastificantes, se observa que el esfuerzo aumenta

continuamente junto con la deformación sin ceder hasta la ruptura; tomando en cuenta la elongación a la rotura, el comportamiento se refiere a un comportamiento típicamente plástico. En el caso del ATP con sorbitol (Figura 3.10b), se observa que se requiere un mayor esfuerzo último y la elongación máxima disminuye comparando con el ATP con glicerol y la misma composición. El módulo y la resistencia más altos se obtuvieron para el ATP con el 25% de sorbitol (19 y 3MPa, respectivamente). Se ha reportado que existen dos tipos de comportamiento macroscópico en almidones termoplásticos (ATP) plastificados con sorbitol, los cuales dependen de la cantidad de sorbitol añadida: con un contenido hasta de 27% las películas demostraron un comportamiento rígido y quebradizo. Cuando el contenido de sorbitol estuvo por encima del 27%, los cambios en las propiedades mecánicas (esfuerzo-deformación) fueron similares a aquellos observados con materiales comunes plastificados. Para el caso de la menor cantidad de sorbitol, no se presenta el efecto clásico de un plastificante sobre la deformación a la rotura; más bien, este comportamiento muestra similitudes con el fenómeno de la antiplastificación [62, 117]. La obtención de almidones termoplásticos requiere la adición de altos contenidos de plastificantes (25-30%) para evitar el fenómeno de recristalización [118]. También se ha reportado que la fragilidad del almidón termoplástico plastificado con sorbitol se puede atribuir al mayor peso molecular de este plastificante en comparación con el glicerol. Las moléculas de plastificante de menor tamaño penetran más fácilmente entre las cadenas poliméricas del almidón y reducen los enlaces de hidrógeno [28, 119].

Los AITP obtenidos usando PCL (Figura 3.10) o con PLA (Figura 3.11) mostraron menor resistencia y módulo en comparación con el ATP, pero poseen una mayor elongación. Se obtuvo una deformación a la rotura mayor al 300% para el AITP con 43% de PCL y el glicerol como plastificante (Figura 3.10a). La PCL es un polímero dúctil con una elongación a la rotura importante y un módulo de Young medio [120]. En presencia del polímero PLA (Figura 3.11) los materiales presentaron una deformación a la rotura mayor al 150% para el AITP con 12% de PLA y el 25% de glicerol (Figura 3.11a). El PLA posee una buena capacidad de procesamiento, así como de resistencia y de módulo. Sin embargo, es muy frágil bajo cargas a tensión y flexión [46].

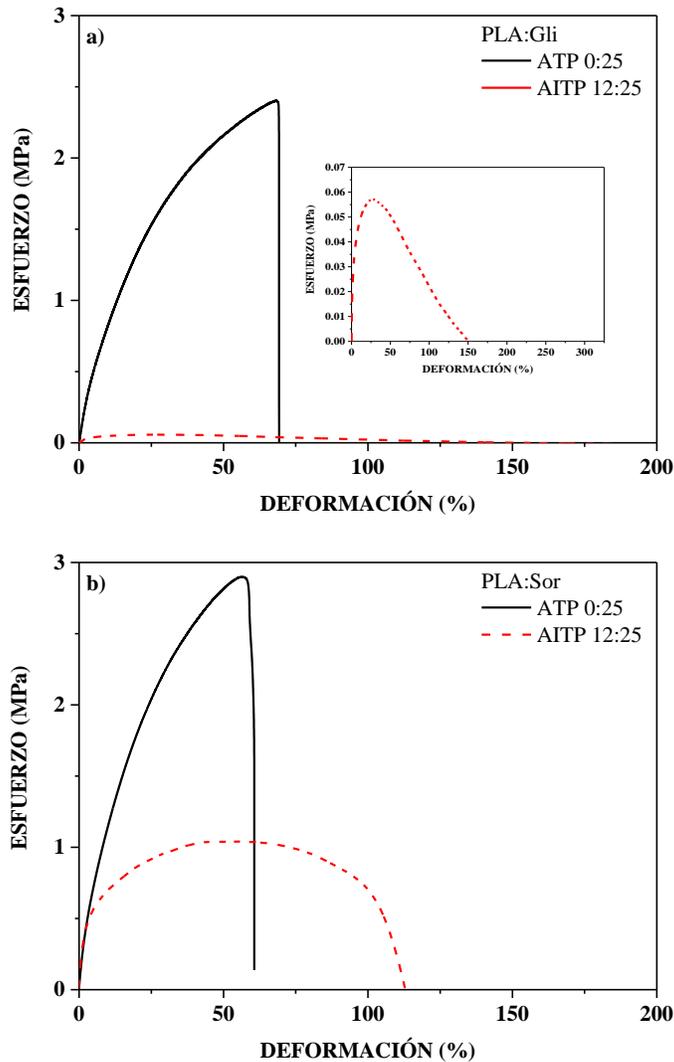


Figura 3.11 Efecto del plastificante y el polímero injertado PLA sobre las propiedades mecánicas del almidón termoplástico (ATP y AITP). Glicerol (a) y sorbitol (b)

En el AITP donde se utilizó al sorbitol como plastificante (Figura 3.10b y 3.11b) se obtuvo un incremento en los esfuerzos y el módulo en comparación con los materiales realizados con glicerol, debido a la rigidez intrínseca causada por la recristalización del sorbitol a temperatura ambiente [121]. El uso del sorbitol como plastificante para el almidón está limitado por su tendencia a migrar a la parte superficial y por su recristalización con el tiempo. Por lo que estos materiales eventualmente pierden su homogeneidad y se vuelven frágiles [61].

Tabla 3.5 Parámetros mecánicos del ATP y los AITP

	Polímero:Plastificante	Módulo elástico (MPa)	Resistencia a tensión (MPa)	Deformación a rotura (%)
Glicerol	ATP 0:25	13 ± 0.4	2 ± 0.3	61 ± 13
	ATP 0:35	5 ± 0.2	1 ± 0.1	44 ± 7
	AITP 26 PCL:25	0.05 ± 0.01	0.07 ± 0.01	170 ± 20
	AITP 26 PCL:35	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.01	84 ± 20
	AITP 43 PCL:25	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.01	312 ± 7
	AITP 43 PCL:35	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	180 ± 13
	AITP 12 PLA:25	14 ± 3	0.9 ± 0.2	108 ± 12
Sorbitol	ATP 0:25	19 ± 2	3 ± 0.3	56 ± 7
	ATP 0:35	8 ± 0.6	1 ± 0.1	37 ± 4
	AITP 26 PCL:25	0.11 ± 0.01	0.08 ± 0.01	213 ± 20
	AITP 26 PCL:35	0.08 ± 0.02	0.03 ± 0.003	116 ± 17
	AITP 43 PCL:25	0.02 ± 0.003	0.03 ± 0.004	278 ± 36
	AITP 43 PCL:35	0.02 ± 0.001	0.02 ± 0.004	225 ± 32
	AITP 12 PLA:25	14 ± 3	0.9 ± 0.2	108 ± 12

3.2.4 Análisis mecánico dinámico (DMA)

En las Figuras 3.12-3.14 se muestra el efecto del plastificante y del polímero injertado sobre el módulo de almacenamiento y las curvas de $\tan \delta$ del ATP y del AITP y en la Tabla 3.6 se encuentran estos valores. El ATP con menor cantidad de glicerol mostró dos caídas en el módulo de almacenamiento (Figura 3.12a) en los intervalos de -76 a -18 °C y de -10 a 21 °C, con dos máximos en -48 y 11 °C en la curva $\tan \delta$ (Figura 3.12b). Con la cantidad de glicerol de 35%, es solamente evidente una caída en la curva del módulo de almacenamiento, sin embargo, en la curva de $\tan \delta$ se puede observar dos picos con máximos en -41 y 21 °C. En el caso del almidón plastificado la posición de la transición superior se asocia comúnmente a la de una fase rica en almidón ($T\alpha$), mientras que la inferior se atribuye a la transición de una fase rica en plastificante ($T\beta$) [122].

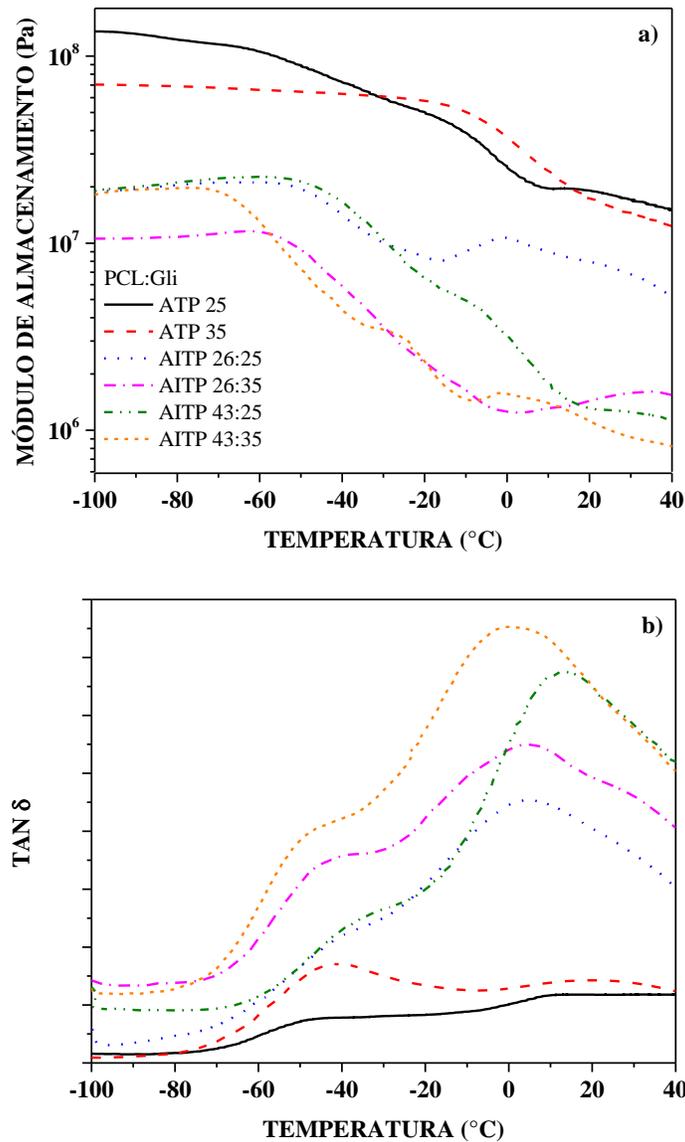


Figura 3.12 Módulo de almacenamiento (a) y $\tan \delta$ (b) del ATP y del AITP injertado con PCL usando glicerol como plastificante

Para el AITP con PCL, plastificado con glicerol, se observan dos caídas del módulo muy pronunciadas, hasta de dos órdenes de magnitud (Figura 3.12a). Esta disminución en el módulo puede atribuirse a que el AITP es un material más flexible en comparación con la matriz del ATP, debido a una mayor plastificación de la matriz de almidón no injertado, y concuerda con el comportamiento en las propiedades mecánicas de estos materiales. En todos

los AITP se observó un pico a bajas temperaturas en la curva de $\tan \delta$ (Figura 3.12b). Este pico corresponde a una superposición de dos señales, una atribuida a la temperatura de transición vítrea de la PCL y una derivada de la relajación secundaria (relajación β) del almidón [120]. También se puede identificar un pico asociado con la transición vítrea del almidón, correspondiente a la relajación α . La temperatura de esta relajación fue ligeramente modificada cuando la adición de la PCL fue menor, pero cuando ésta aumentó la transición mostró máximos en 13 y 3 °C para el 25 y el 35% de contenido de glicerol, respectivamente (Figura 3.12b).

En las curvas del módulo de almacenamiento del ATP con sorbitol (Figura 3.13a), se puede observar una caída en el intervalo de -58 a 38 °C con máximos en 7 y 5 °C, para el 25 y el 35% de plastificante, respectivamente (Figura 3.13b). En el caso del almidón termoplástico plastificado con sorbitol, la aparición de solamente un pico de relajación asociado a la transición vítrea de una fase rica en almidón indica un material más homogéneo [118]. La temperatura de transición vítrea del almidón es cercana a la temperatura ambiente cuando el contenido de sorbitol es de aproximadamente 27%. Sin embargo, cuando el contenido de sorbitol fue mayor, una relajación β fue más marcada. Para altos contenidos de plastificante, la temperatura de esta relajación se estabilizó a -3 °C, que corresponde a la transición vítrea del sorbitol [62].

El AITP con PCL plastificado con sorbitol, ilustra también una caída en el gráfico del módulo de almacenamiento (Figura 3.13a) hasta de dos órdenes de magnitud para el 26% de adición de la PCL. Una transición se observa para todos estos materiales. Para el menor porcentaje de adición de PCL, los valores máximos se presentan a 38 y 25 °C para el 25 y 35% de plastificante, respectivamente. Sin embargo, para una mayor adición de polímero, los valores máximos disminuyeron hasta -3 y 6 °C (Figura 3.13b). Se puede observar que con una mayor cantidad de PCL injertada en los materiales se tendrá un mayor comportamiento plástico.

Para el AITP con PLA plastificado con la menor cantidad de glicerol (25%) se observan dos casos. Para el 12% de PLA se observa una caída del módulo pronunciada (Figura 3.14a) y el AITP con 16% de PLA presenta una caída del módulo muy similar a la del ATP homólogo. Ambas formulaciones presentan un comportamiento más rígido efecto atribuido al polímero injertado. En ambos AITP se observaron dos señales en la curva de $\tan \delta$ (Figura 3.14b). El

primer pico se atribuye a una transición β , relacionada con una fase de almidón rico en plastificante y el segundo a una transición α que corresponde a la superposición de la temperatura de transición vítrea del PLA y a una fase rica en almidón. Estas relajaciones se presentaron a -35 y 27 °C y a -34 y 29 °C, para el 12% y el 16% de PLA, respectivamente.

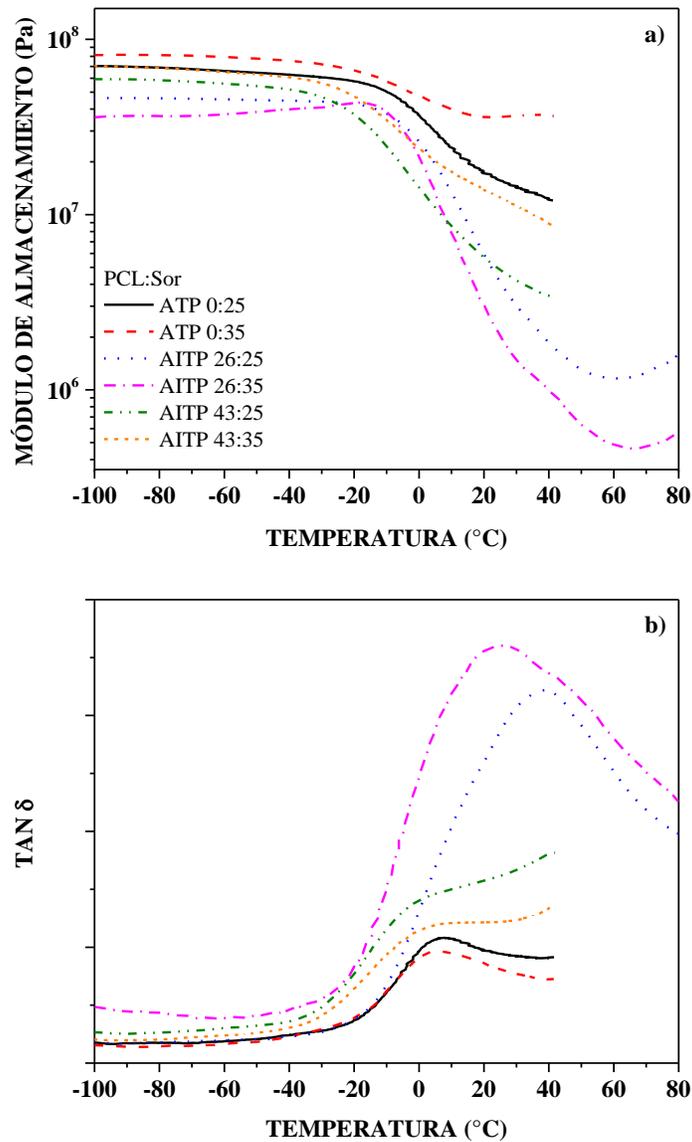


Figura 3.13 Módulo de almacenamiento (a) y tan δ (b) del ATP y del AITP injertado con PCL usando sorbitol como plastificante

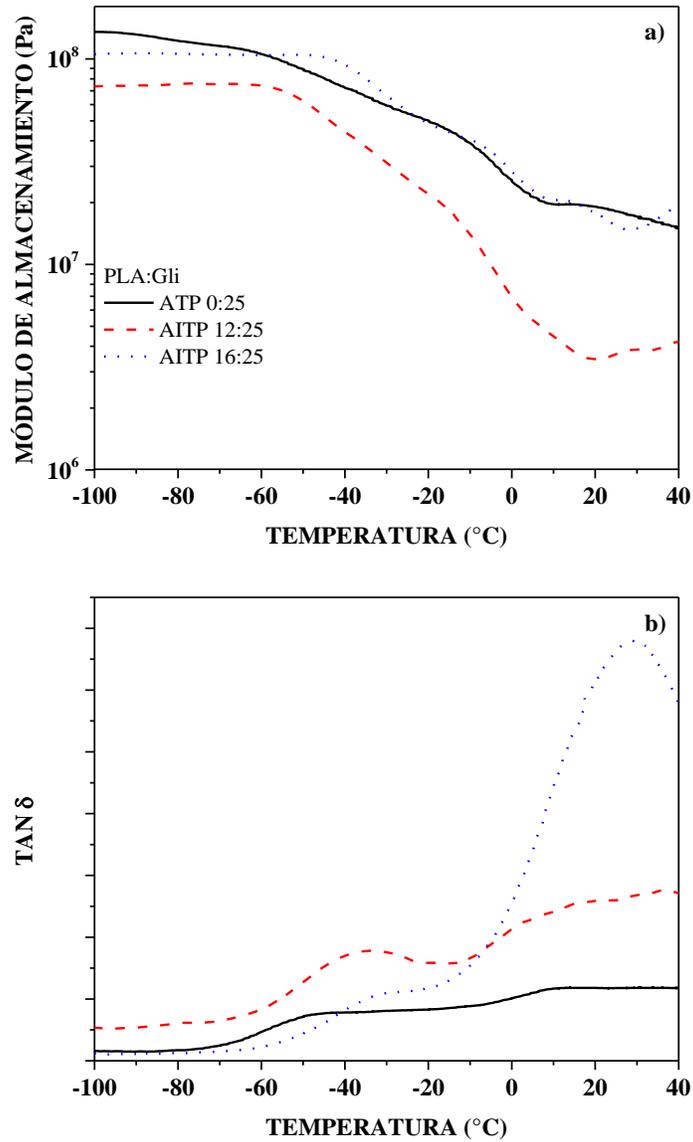


Figura 3.14 Módulo de almacenamiento (a) y $\tan \delta$ (b) del ATP y del AITP injertado con PLA usando glicerol como plastificante

Tabla 3.6 Intervalos del módulo de almacenamiento y valores de tan δ del ATP y los AITP

	Polímero: Plastificante	Caída del módulo I		Caída del módulo II	
		Intervalo de temperatura (°C)	Tan δ (°C)	Intervalo de temperatura (°C)	Tan δ (°C)
Glicerol	0:25	-76 a -18	-48	-10 a 21	11
	0:35	-80 a -9	-41	-4 a 40	21
	26 PCL:25	-71 a -29	-42	-22 a 34	5
	26 PCL:35	-70 a -27	-44	-21 a 27	4
	43 PCL:25	-71 a -18	-38	-9 a 40	13
	43 PCL:35	-76 a -31	-50	-23 a 29	3
	12 PLA:25	-63 a -13	-35	-9 a 40	27
	12 PLA:35	-63 a -14	-34	-7 a 40	29
Sorbitol	0:25	-58 a 37	7		
	0:35	-52 a 38	5		
	26 PCL:25	-33 a 78	38		
	26 PCL:35	-46 a 69	25		
	43 PCL:25	-42 a 31	-3		
	43 PCL:35	-46 a 37	6		

3.2.5 Difracción de rayos-X (DRX)

En las Figuras 3.15 y 3.16 se muestran los difractogramas de rayos X del ATP y del AITP plastificado con glicerol y sorbitol. En la Tabla 3.7 se observan las señales 2θ presentes en los difractogramas así como el grado de cristalinidad de cada material. En el ATP con glicerol (Figuras 3.15a y 3.16a), la cristalinidad original tipo-A del almidón se modifica a una del tipo-B y tipo- V_H (estructura tipo-V hidratada [123]) [124, 125]. La cristalinidad es del tipo-B con máximos a 16.96 y 17° para el ATP con 25 y el 35% de glicerol, respectivamente. Este tipo de cristalinidad se forma a partir de la cristalización de las cadenas exteriores cortas de la amilopectina en los materiales que contienen glicerol [124]. La cristalinidad tipo- V_H está representada con máximos a 12.96 - 19.76 y 12.92 - 19.8° , para el 25 y el 35% del plastificante, respectivamente. Las estructuras del tipo-V se forman por la recristalización de la amilosa durante el procesamiento [124]. El AITP con PCL y glicerol (Figura 3.15a), muestra dos patrones diferentes. El primero es para el 26% de PCL injertada con una menor cantidad de plastificante, donde se muestran dos picos intensos a 20.4 y 22.04° . El segundo patrón es representado por los otros AITP con un pico ancho a 20.32° para el AITP con 26% de PCL

y 35% de glicerol y en 20.44° para el AITP con 43% de polímero injertado y ambas cantidades de glicerol. Estos máximos están relacionados con la cristalinidad del tipo- V_H del ATP. Conforme la cantidad de PCL incrementa, la intensidad de los difractogramas disminuye. En la gráfica 3.15a se puede observar que el ATP con glicerol y el AITP con 26% de PCL y 25% de plastificante presentaron un comportamiento más cristalino. Para la menor cantidad del polímero (26%) con la mayor cantidad del glicerol como plastificante y ambos AITP con 43% del polímero, se observa un comportamiento amorfo, con un pico ancho como señal predominante. El grado de cristalinidad (X_c) para el ATP disminuyó al aumentar la cantidad de glicerol, este mismo comportamiento se mostró para el AITP injertado con la menor cantidad de PCL, sin embargo, con una mayor cantidad del polímero el comportamiento se invirtió, ya que para el 25% de plastificante el grado de cristalinidad fue de 7% y en presencia de la mayor cantidad de glicerol la cristalinidad fue de 13%. Este aumento en la cristalinidad podría ser el resultado de una probable migración del plastificante hacia la superficie del AITP (efecto de retrogradación y recristalización de las cadenas de amilosa). Los ATP y AITP disminuyeron entre 10-16% su cristalinidad en comparación con los materiales sin procesar.

En los difractogramas para el ATP con sorbitol (Figuras 3.15b y 3.16b) se obtuvieron picos similares a los presentados en el ATP con glicerol, este comportamiento fue más evidente en presencia de la menor cantidad de plastificante (25%). Para el AITP con el polímero PCL y el sorbitol como plastificante (Figura 3.15b), con la menor cantidad del polímero (26%) y de plastificante (25%), se observó una señal relevante en forma de un pico ancho a 20.36° , lo cual indica una buena dispersión del plastificante en la mezcla debido a la presencia del polímero injertado. El pico ancho es una indicación de un cambio en el arreglo cristalino pasando del tipo A al tipo V [124]. Cuando el plastificante se aumentó a 35% con esta misma cantidad de polímero, se presentaron más señales intensas. Cuando la cantidad del polímero injertado aumenta (43%), el comportamiento para cada una de las cantidades de plastificante fue similar al de la menor cantidad de polímero injertado. Las señales más intensas presentadas para el AITP con ambas cantidades del polímero PCL (26 y 43%) y la mayor cantidad de plastificante (35%) podrían ser una indicación de una retrogradación del material y un traslape entre los picos del polímero injertado y el plastificante; también podría

atribuirse a que no existe una buena interacción entre los componentes de estos materiales, debido a la cantidad y naturaleza del plastificante. La tendencia que muestra la gráfica para los materiales con sorbitol y el polímero PCL (Figura 3.15b) es un comportamiento menos cristalino para los ATP y el AITP con 26% de polímero y la menor cantidad de plastificante comparado con el comportamiento más cristalino del AITP con la menor cantidad de polímero y el 35% de sorbitol en conjunto con ambos AITP con el 43% de PCL. Otro comportamiento que se puede observar es el de materiales más amorfos con la menor cantidad de plastificante. El grado de cristalinidad siguió esta tendencia, en presencia de una mayor cantidad del plastificante sorbitol la cristalinidad aumentó, obteniéndose el grado de cristalinidad más alto (75%) para el AITP con el 43% de PCL injertada. Esto puede comprobarse comparando la cristalinidad de los materiales antes de mezclarse con los plastificantes y de destruir su estructura granular, ya que para los ATP y el AITP con la menor cantidad de polímero injertado y el 25% de plastificante el grado de cristalinidad disminuyó entre 9-21% y para los otros materiales aumentó entre 17-50%.

En el AITP con PLA y glicerol (Figura 3.16a), se observan dos patrones relacionados con las cantidades de plastificante, así como con la cantidad de polímero injertado. Cuando se tiene la mayor cantidad de este polímero en el AITP se observa en los difractogramas materiales más amorfos. El aumento en la cantidad de plastificante y de PLA injertado dio como resultado un grado de cristalinidad mayor. Los materiales con 25% del plastificante fueron menos cristalinos que los almidones injertados homólogos (almidón injertado con 12% de PLA= 33% de cristalinidad y almidón injertado con 16% de PLA= 26%). Los ATP y AITP disminuyeron entre 3-10% su cristalinidad en comparación con los materiales sin procesar, sin embargo, el AITP con 16% de PLA y 35% de glicerol aumentó su cristalinidad en 24%. Para el AITP con PLA plastificado con sorbitol (Figura 3.16b), se observan también dos comportamientos o patrones, con la menor cantidad de polímero (12%) y de plastificante (25%) el difractograma es muy similar al del ATP, esto confirma que a contenidos del plastificante por debajo del 27% los materiales van a tener un comportamiento rígido. Para los AITP con el 16% de PLA se observa una sola señal derivada de un pico ancho, en sus curvas se observa un comportamiento con tendencia amorfa. Para el AITP con 12% del polímero y 25% del sorbitol el grado de cristalinidad disminuyó en 17%. Con la mayor

cantidad del PLA el AITP con mayor cantidad de plastificante tuvo una disminución drástica del grado de cristalinidad con una pérdida de 21%, para la menor cantidad del plastificante esta pérdida fue únicamente del 1%.

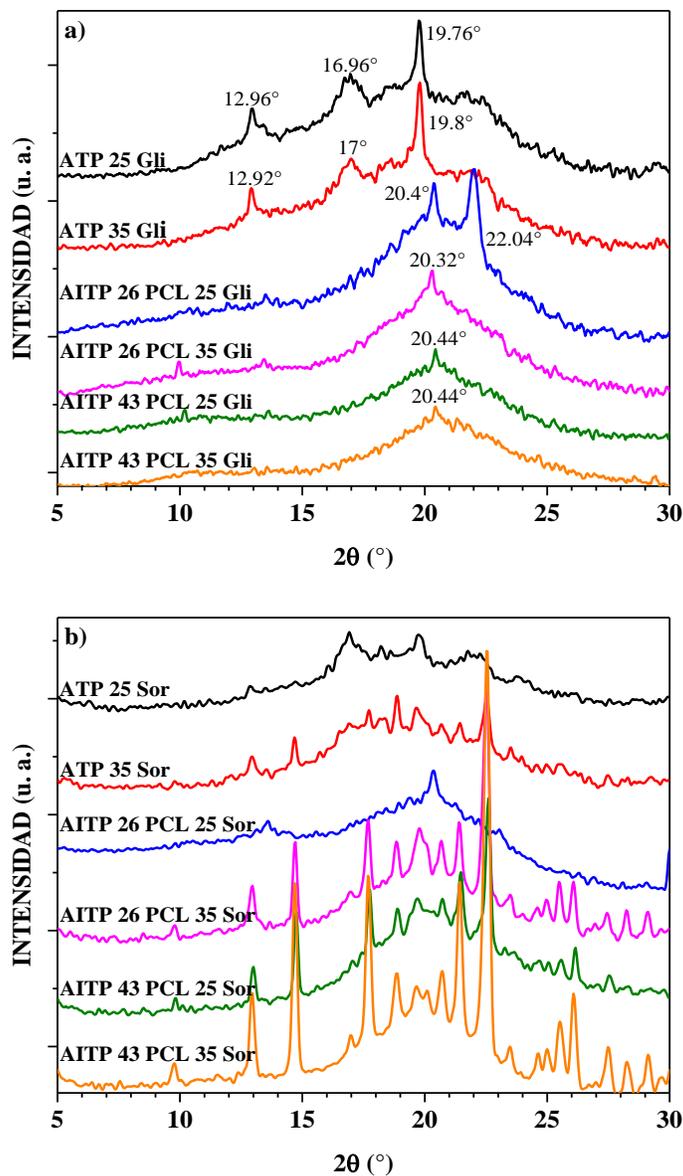


Figura 3.15 Difractogramas de DRX del ATP y del AITP con PCL plastificados con glicerol (a) y sorbitol (b)

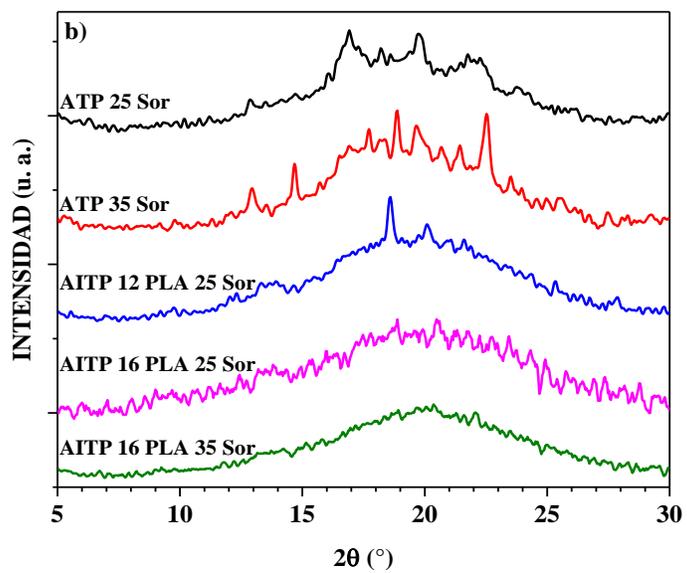
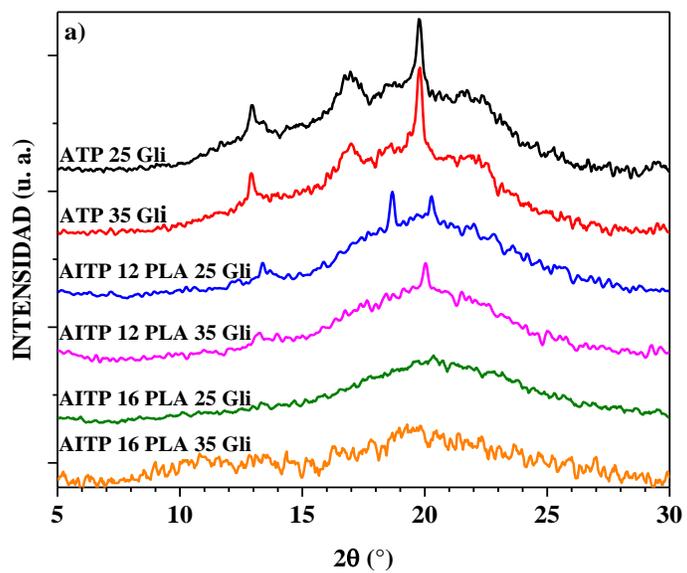


Figura 3.16 Difractogramas de DRX del ATP y del AITP con PLA plastificados con glicerol (a) y sorbitol (b)

Tabla 3.7 Señales 2θ presentes en los difractogramas y grado de cristalinidad (X_c) calculado mediante el método de dos fases del ATP y los AITP

	Polímero:Plastificante	Señales 2θ (°)	X_c (%) calculado
Glicerol	ATP 0:25	12.96, 16.96, 19.76, 21.72	26
	ATP 0:35	12.92, 17, 19.8, 22.2	25
	AITP 26 PCL:25	20.4, 22.04	10
	AITP 26 PCL:35	20.32	9
	AITP 43 PCL:25	20.44	7
	AITP 43 PCL:35	20.44	13
	AITP 12 PLA:25	13.4, 18.68, 20.28	23
	AITP 12 PLA:35	13.24, 20.04	30
	AITP 16 PLA:25	20.36	18
	AITP 16 PLA:35	19.28	50
Sorbitol	ATP 0:25	12.88, 16.92, 19.76, 21.76, 22.76	18
	ATP 0:35	12.92, 14.68, 17.72, 18.88, 19.64, 20.68, 21.44, 22.52	30
	AITP 26 PCL:25	13.6, 20.36	15
	AITP 26 PCL:35	12.96, 14.72, 17.68, 18.84, 19.8, 20.68, 21.4, 22.52	60
	AITP 43 PCL:25	13, 14.76, 17.72, 18.88, 19.72, 20.72, 21.48, 22.6	40
	AITP 43 PCL:35	12.96, 14.68, 17.68, 18.84, 19.68, 20.72, 21.44, 22.52	75
	AITP 12 PLA:25	13.92, 18.6, 20.08	17
	AITP 16 PLA:25	20.48	25
	AITP 16 PLA:35	20.36	5

3.2.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

En las Figuras 3.17-3.20 se ilustra mediante TGA la pérdida de masa debida a la volatilización de los productos derivados de la degradación como una función de la temperatura del almidón termoplástico (ATP) y del almidón injertado termoplástico (AITP).

La Tabla 3.8 contiene todos los datos recolectados a partir de estos gráficos.

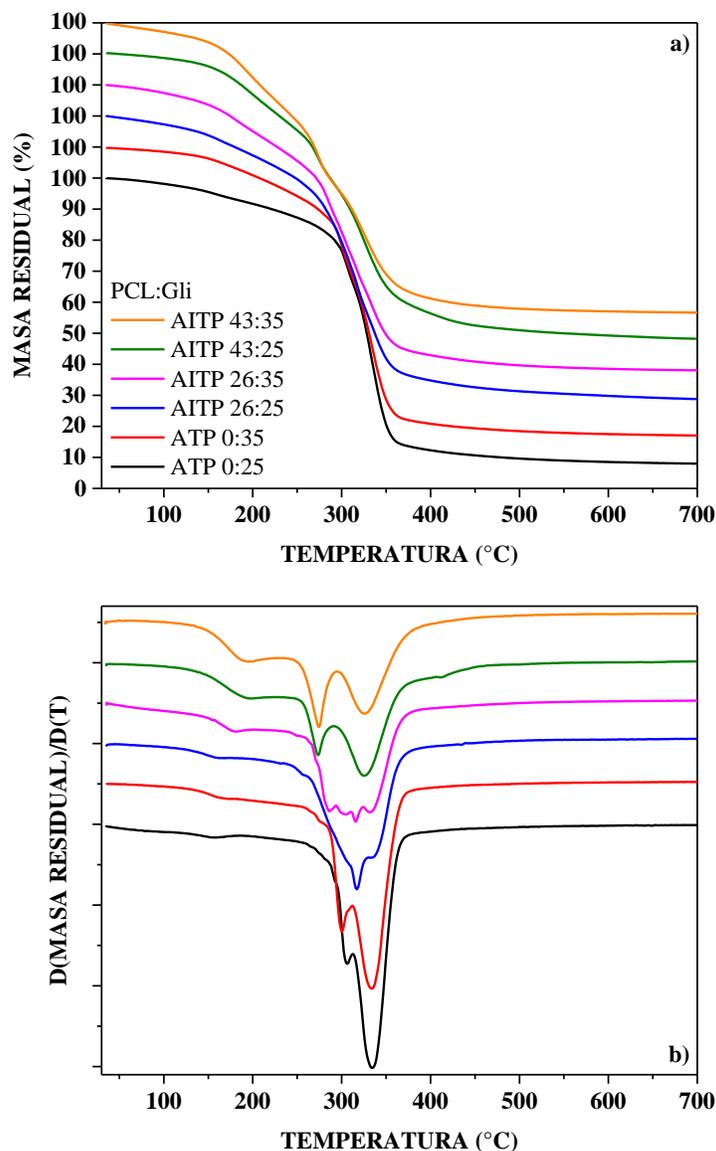


Figura 3.17 Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) del ATP y los AITP con el polímero PCL utilizando el glicerol como plastificante

Las curvas termogravimétricas para el ATP con glicerol (Figuras 3.17a y 3.19a) sugieren la ocurrencia de tres procesos de pérdida de masa, por debajo de 120 °C, entre 120 y 200 °C y por encima de 200 °C. La primera pérdida de masa se atribuye a una pérdida de agua y glicerol y las siguientes son atribuidas a la degradación de los componentes del almidón [27,

112]. El almidón muestra una, pero compleja etapa de degradación de 300 a 350 °C [112] y todos los polímeros conteniendo glicerol también presentaron este proceso pero a una temperatura ligeramente menor. Las temperaturas de descomposición máxima ($TD_{m\acute{a}x}$) se presentaron como dos picos en las curvas de DTGA (Figuras 3.17b y 3.19b) entre 300 y 334 °C. Cuando en el ATP la cantidad de glicerol fue mayor (35%) la degradación máxima para el plastificante se produjo a temperaturas más altas, mientras que la degradación debida al almidón se presentó a bajas temperaturas. Ambos picos en la zona de degradación del almidón en el gráfico de DTGA, pueden ser debido a la diferencia en las velocidades de degradación de la amilosa y la amilopectina [112]. Para el AITP con glicerol y el polímero PCL (Figura 3.17a), también se aprecian tres procesos de pérdida de masa, y se pueden observar estos eventos con mayor claridad en la Figura 3.17b. El intervalo principal de pérdida de masa presenta diversos eventos en una misma zona de degradación debido a la presencia del almidón injertado con el polímero PCL. También en este caso, el aumento del glicerol, se traduce en una $TD_{m\acute{a}x}$ hacia temperaturas más altas para las señales que se refieren al plastificante, excepto para la mayor cantidad de polímero injertado (43%). En la literatura se ha reportado que se han observado dos picos de degradación bien resueltos a 317 y 338 °C en las curvas de DTGA de la PCL [126].

Las curvas de TGA del ATP con sorbitol (Figuras 3.18a y 3.20a) y del AITP con PCL utilizando el mismo plastificante (Figura 3.18a) muestran dos caídas, la primera por debajo de los 230 °C y la segunda entre 230 y 390 °C. La primera pérdida de masa se atribuye a una pérdida de agua y la segunda, la cual se observa como un evento de degradación principal en las curvas de DTGA, es atribuida a la degradación de los componentes del almidón (Figuras 3.18b y 3.20b) y del almidón injertado con el polímero PCL (Figura 3.18b) [27]. En las curvas de DTGA, se puede observar que las temperaturas de descomposición máxima fueron mayores para los ATP (Figuras 3.18b y 3.20b) y para los AITP estas disminuían conforme aumentaba el porcentaje de polímero injertado (PCL) (Figura 3.18b).

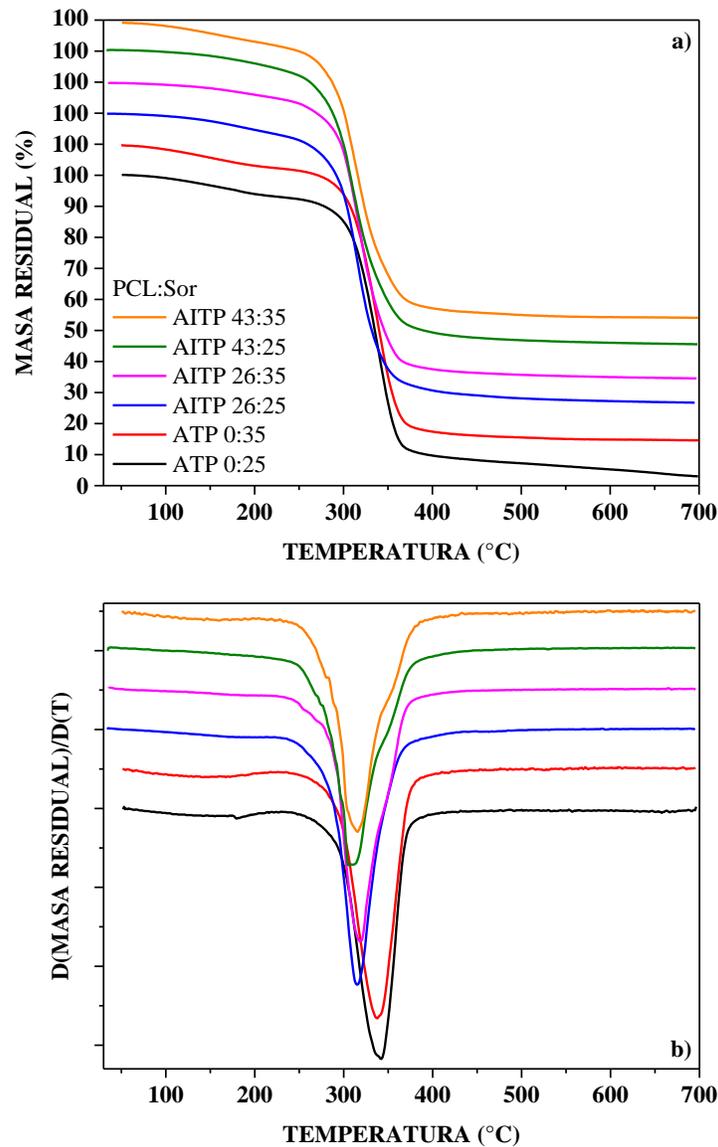


Figura 3.18 Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) del ATP y los AITP con el polímero PCL utilizando el sorbitol como plastificante

Las curvas de TGA para el AITP con PLA utilizando el plastificante glicerol (Figura 3.19a) sugieren la ocurrencia de tres procesos de pérdida de masa, por debajo de 130°C, entre 130 y 200 °C y por encima de 200 °C. Las temperaturas de descomposición máxima ($TD_{m\acute{a}x}$) se presentaron como tres picos en las curvas de DTGA (Figura 3.19b). El polímero injertado se degrada en la misma zona que el almidón. Todos los termoplásticos también presentaron este proceso a una temperatura ligeramente menor conforme aumentaba el contenido de PLA

inertado. Se ha reportado que el almidón muestra una descomposición térmica similar a la del PLA [127].

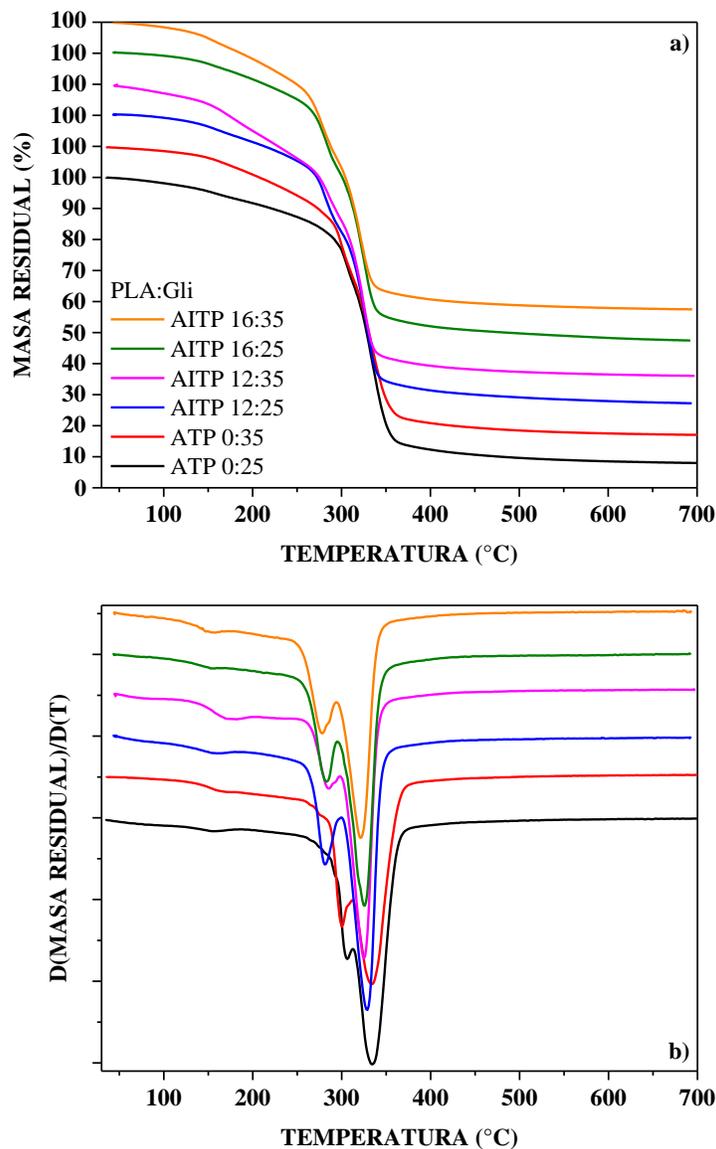


Figura 3.19 Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) del ATP y los AITP con el polímero PLA utilizando el glicerol como plastificante

Las curvas de TGA del AITP con PLA utilizando el plastificante sorbitol (Figura 3.20a) muestran una estabilidad térmica mayor que el material plastificado con glicerol, ya que presentan dos caídas y la $TD_{máx}$ se presenta a mayores temperaturas. Las temperaturas de

descomposición máxima fueron mayores para los ATP con este plastificante, sin embargo, en este caso para los AITP, conforme aumentaba el PLA injertado más alta fue la $TD_{m\acute{a}x}$ (Figura 3.20b).

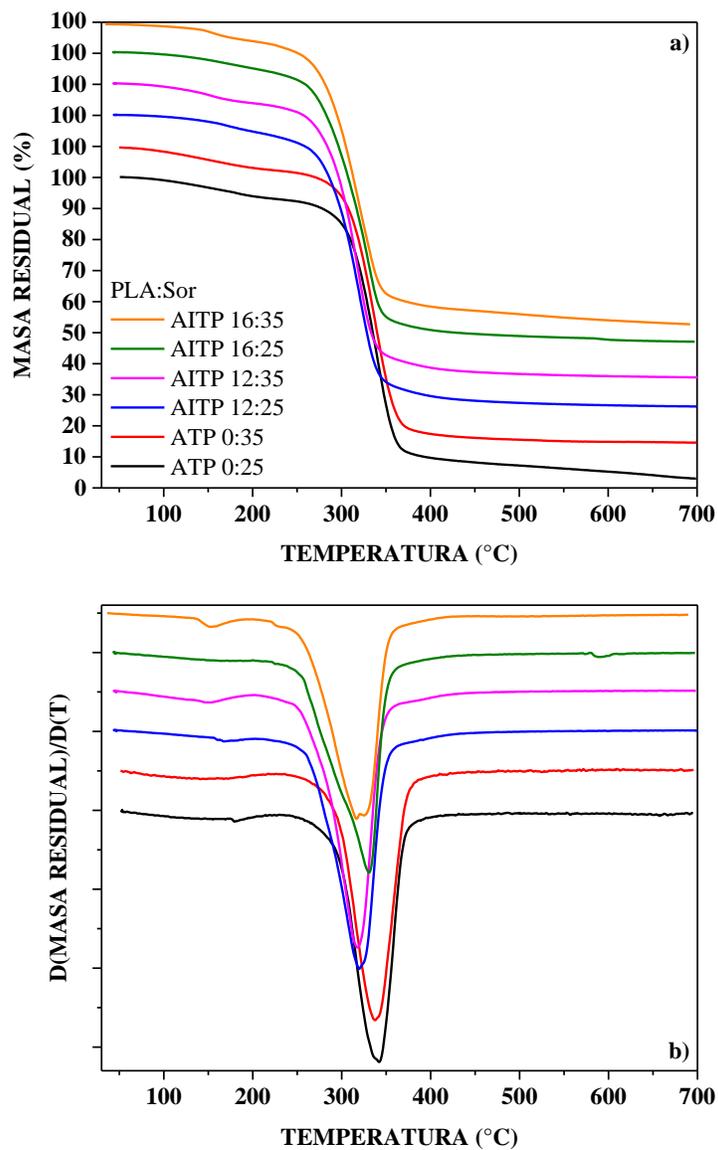


Figura 3.20 Termogramas de TGA (a) y de DTGA (b) del ATP y los AITP con el polímero PLA utilizando el sorbitol como plastificante

Tabla 3.8 Intervalos de descomposición del ATP y de los AITP con PCL y PLA

Polímero: Plastificante	Intervalo de desorción		Intervalo II			Intervalo de descomposición principal			Masa residual (%) 700°C	
	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	TDmáx (°C)	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	TDmáx (°C)		
Glicerol	0:25	30-123	3	123-178	4	157	242-377	75	306/334	8
	0:35	30-134	3	134-188	5	167	247-379	73	300/334	7
	26 PCL:25	30-135	5	135-187	6	159	231-380	67	317/334	9
	26 PCL:35	30-142	6	142-215	12	180	236-379	64	286/305 316/332	8
	43 PCL:25	30-138	3	138-235	18	195	235-378	60	274/325	8
	43 PCL:35	30-137	5	137-222	19	195	235-384	60	275/326	7
	12 PLA:25	30-130	2	130-196	6	160	245-359	73	281/329	7
	12 PLA:35	30-114	4	129-209	12	170	237-355	67	285/325	6
	16 PLA:25	30-122	2	122-178	5	153	237-356	72	283/325	7
	16 PLA:35	30-125	3	125-187	7	154	232-352	70	277/321	7
Sorbitol	0:25	30-238	7				238-389	83	342	3
	0:35	30-214	7				237-387	84	338	5
	26 PCL:25	30-175	4				224-382	81	315	7
	26 PCL:35	30-183	3				222-377	86	318	5
	43 PCL:25	30-211	5				236-388	83	309	5
	43 PCL:35	30-193	6				231-393	84	316	5
	12 PLA:25	30-149	2	149-201	3	168	232-367	81	320	6
	12 PLA:35	30-128	2	128-190	4	151	234-366	81	318	5
	16 PLA:25	30-162	3				222-368	81	331	7
	16 PLA:35	30-128	1	128-192	4	153	221-371	83	317	3

3.2.7 Ángulo de contacto

En la Figura 3.21 se muestran los resultados de las mediciones de ángulo de contacto del agua con el ATP y el AITP injertados con PCL (a) y PLA (b) y para ambos plastificantes. En la Tabla 3.9 se presentan los valores del ángulo de contacto. Para el ATP con glicerol, la gota se absorbió rápidamente debido a la naturaleza hidrófila del material [120] y para el ATP con sorbitol, se obtuvieron ángulos de contacto altos. El ángulo de contacto para el ATP disminuye conforme se aumenta la cantidad de plastificante. Para el AITP, la presencia de la PCL conduce a una mejora significativa de la hidrofobicidad [3, 120] del material, ya que el valor del ángulo de contacto es mayor que el del ATP puro, excepto para las mezclas con 26% de PCL y el 25% de glicerol, y 43% de PCL con el 35% de sorbitol, donde los valores de ángulo de contacto son similares a sus homólogos. En la mayoría de los casos, la presencia de la PCL conduce a una mejora significativa de la hidrofobicidad del material. Se ha reportado, que el valor de ángulo de contacto para el polímero PCL es de 64° [120], las mediciones realizadas en esta investigación a una película procesada a partir de pellets de este polímero demostraron un ángulo de contacto de 80° . El AITP con glicerol y el 43% de PCL presentó los valores de ángulo de contacto más altos ($50-66^\circ$), mientras que para el AITP con sorbitol se presentaron ($92-101^\circ$) para la menor cantidad de polímero injertado (26% PCL). Los valores más altos de ángulo de contacto se obtuvieron cuando se utilizó el sorbitol como plastificante. En la Figura 3.21b se muestran los valores de las mediciones de ángulo de contacto del ATP y del AITP con PLA para ambos plastificantes. El ángulo de contacto para este polímero, el cual se obtuvo de las mediciones realizadas a una película fabricada a partir de pellets fue de 61° . Para el AITP con 35% de glicerol se produjo una diferencia significativa en comparación con el ATP con el mismo porcentaje de glicerol. El AITP con sorbitol presentó los valores más altos de ángulo de contacto. Para estos materiales no se observó un aumento significativo en la hidrofobicidad. Esto podría estar relacionado con el menor porcentaje de adición de cadenas de PLA sobre los gránulos de almidón, permitiendo una mayor interacción de los gránulos sin injertar con el plastificante y que el efecto hidrofóbico que el polímero injertado debería de reflejar se vea traslapado. Este comportamiento también podría relacionarse con un mezclado deficiente, así como, con el fenómeno de la retrogradación, donde el plastificante tiende a migrar hacia la superficie.

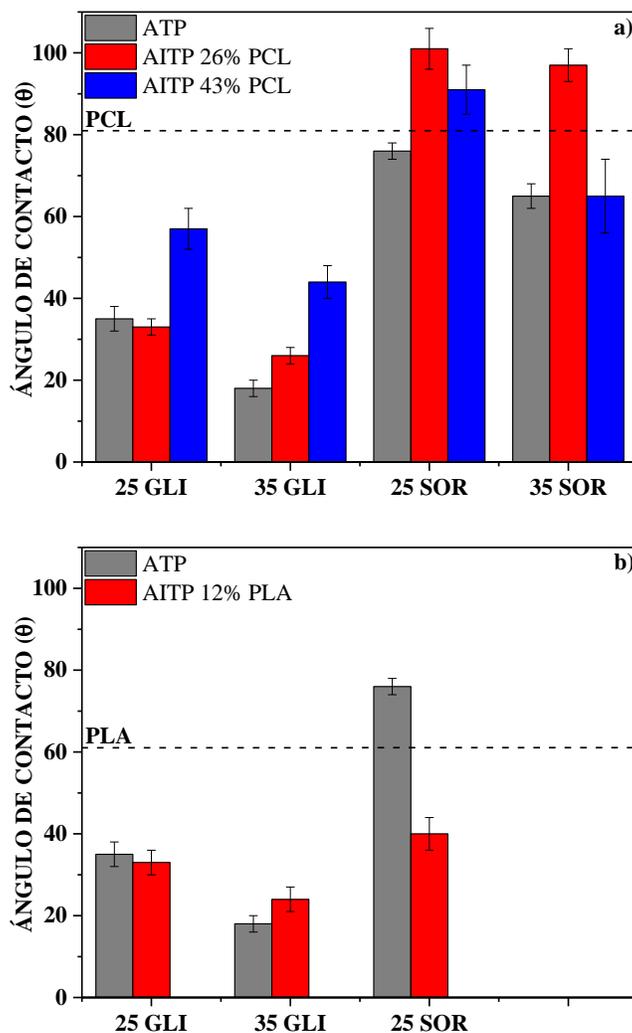


Figura 3.21 Ángulo de contacto del almidón termoplástico (ATP) y de los almidones injertados termoplásticos (AITP) con PCL (a) y PLA (b)

Tabla 3.9 Valores de ángulo de contacto del ATP y de los AITP con PCL y PLA

PCL: Glicerol	20 (°)	PLA: Sorbitol	20 (°)
0:25	35±3	0:25	76±2
0:35	18±2	0:35	65±3
26 PCL:25	33±2	26 PCL:25	101±5
26 PCL:35	26±2	26 PCL:35	97±4
43 PCL:25	57±5	43 PCL:25	91±6
43 PCL:35	44±4	43 PCL:35	65±9
12 PLA:25	33±3	12 PLA:25	40±4
12 PLA:35	24±3		

3.3 Degradación enzimática

3.3.1 Hidrólisis enzimática de los almidones termoplásticos

En la Figura 3.22 se muestra el porcentaje de pérdida de peso del ATP y de los AITP con los polímeros PCL (a) y PLA (b) después de la hidrólisis enzimática. Se puede observar que este porcentaje se encuentra por encima del 90% para todos los termoplásticos. Para el almidón termoplástico sin injertar (Figura 3.22a) se obtuvo una mayor pérdida de peso cuando se utilizó una mayor cantidad de plastificante, dándose pérdidas de peso entre el 92-94%.

El AITP obtenido con el almidón injertado con PCL tuvo un mayor porcentaje de pérdida de peso (95%), en comparación con el ATP, siendo más alto para la mayor cantidad de polímero injertado (43%). Sin embargo, cuando se utilizó el 25% de glicerol el AITP con el mayor porcentaje de pérdida de peso fue el que contuvo la menor cantidad de PCL (26%).

El AITP realizado con el almidón injertado con PLA mostró para la menor cantidad del polímero injertado (12%) un porcentaje de pérdida de peso menor incluso que el ATP. Cuando la cantidad del polímero injertado fue mayor (16%) se presentó el porcentaje de pérdida más alto.

Se ha reportado, que ambas fracciones del almidón (amilosa y amilopectina) son rápidamente hidrolizadas por enzimas en el enlace acetal [72]. La amilasa desencadena la escisión del enlace glucosídico 1-4, mientras que la glucoamilasa ataca los enlaces 1-6 de la amilopectina, lo que resulta en la reducción del tamaño de las cadenas de almidón hasta la obtención de tamaños solubles en la fase acuosa, lo cual se registra como una pérdida de peso en la muestra [73].

3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En la Figura 3.23 se muestran imágenes de las películas de ATP y de los AITP antes de la biodegradación enzimática, así como las micrografías de MEB de la superficie de las muestras después de la biodegradación. Antes de la biodegradación, se puede observar películas con superficies continuas lisas para todos los termoplásticos. Después de la biodegradación, las micrografías muestran una superficie erosionada desde el interior hacia la superficie, este comportamiento podría estar ocasionado por la formación de una capa del polímero injertado en la superficie de los materiales.

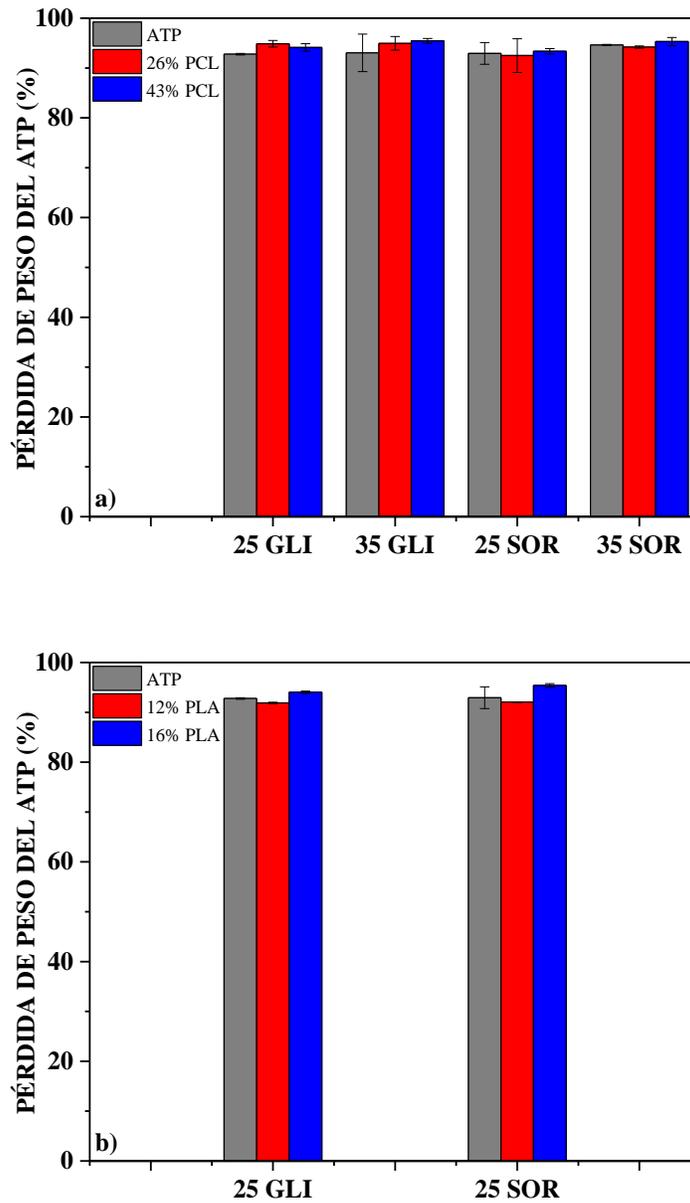


Figura 3.22 Porcentaje de pérdida de peso después de la degradación enzimática del ATP y del AITP con PCL (a) y PLA (b)

Cuando la PCL está presente en la mayor cantidad en el AITP (43%) se observa una superficie más rugosa. Se ha reportado que la accesibilidad y conectividad efectiva de los gránulos de almidón necesarias para una remoción e hidrólisis enzimática efectiva, se alcanza

a contenidos de almidón relativamente altos [72], lo cual puede estar relacionado con el alto porcentaje de pérdida de peso presentado en los almidones termoplásticos.

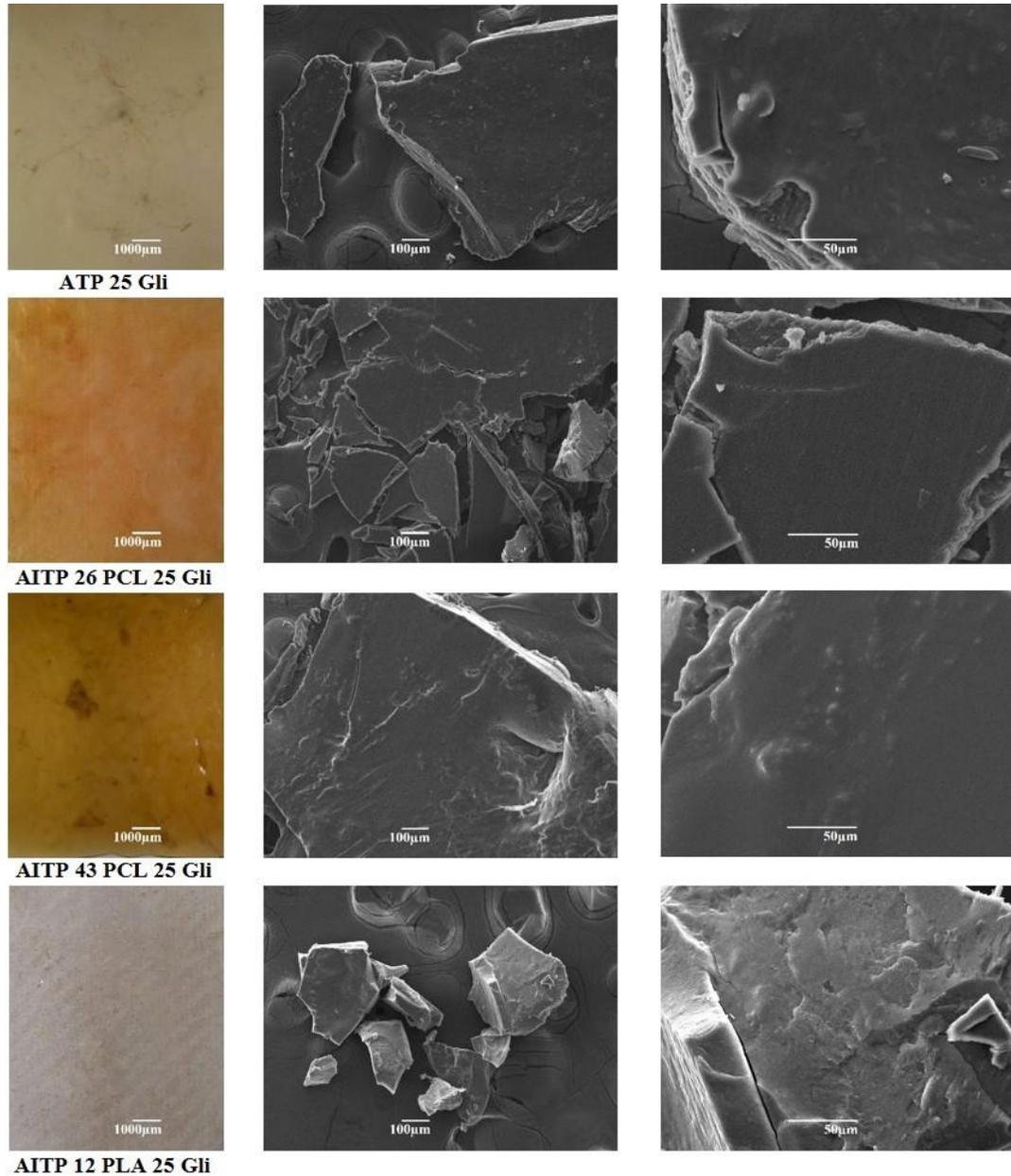


Figura 3.23 Imágenes antes y micrografías después de la biodegradación del ATP y del AITP con el glicerol como plastificante

3.3.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Las Figuras 3.24 y 3.25 muestran los espectros de infrarrojo del almidón y los polímeros (PCL y PLA) antes de la hidrólisis enzimática y del ATP y los AITP después de la degradación. Todos los termoplásticos biodegradados muestran una disminución en la banda ancha correspondiente a los grupos hidróxilos (-OH), esto podría deberse a la solubilización en el medio acuoso de las cadenas de almidón degradadas, así como del plastificante. Además, la banda a 1160 cm^{-1} correspondiente a los enlaces glucosídicos -C-O-C- [128] muestra una disminución en la intensidad del pico. Los espectros del ATP para ambos plastificantes (glicerol y sorbitol) exhiben dos señales bien definidas a 2922 y 2852 cm^{-1} , lo cual corresponde al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo metileno (-CH₂), respectivamente [93].

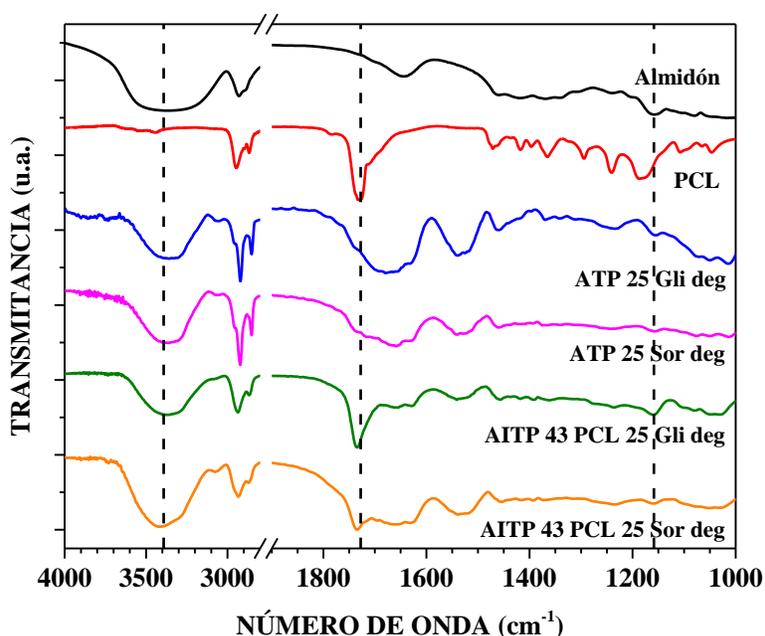


Figura 3.24 Espectros de infrarrojo (IR) del almidón y la PCL antes de la hidrólisis enzimática y los ATP y AITP después de la biodegradación

Los espectros de los AITP presentan a 1736 cm^{-1} y 1738 cm^{-1} un pico correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) presente en la PCL y el PLA, respectivamente, lo cual confirma la presencia del polímero injertado después de la hidrólisis enzimática; además,

se puede observar las señales características del estiramiento del grupo $-\text{CH}_2$ a 2937 y 2868 cm^{-1} para el glicerol y a 2933 y 2876 cm^{-1} para el sorbitol, remanentes de las cadenas degradadas de almidón y del plastificante.

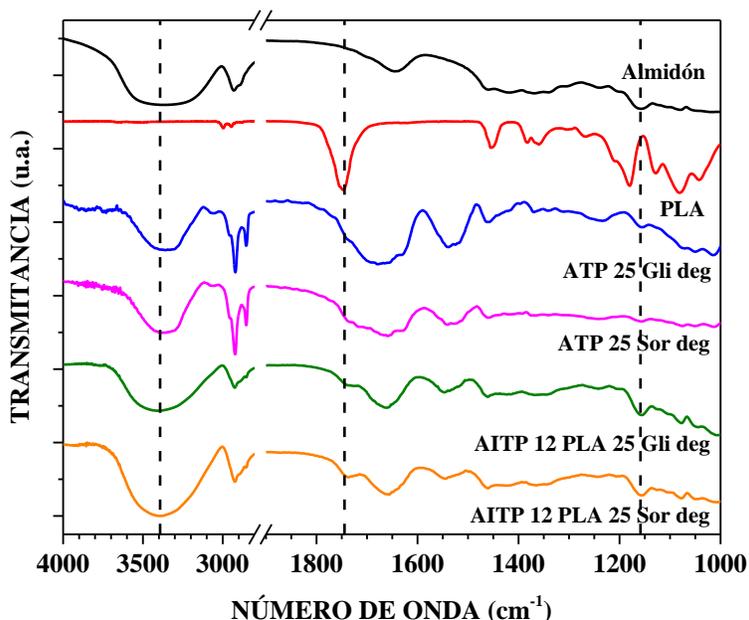


Figura 3.25 Espectros de infrarrojo (IR) del almidón y el PLA antes de la hidrólisis enzimática y los ATP y AITP después de la biodegradación

3.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Las Figuras 3.25-3.27 muestran un comparativo entre la pérdida de masa debido a la degradación térmica del ATP y del AITP antes y después de la hidrólisis enzimática. Se puede observar para los ATP (Figura 3.25) después de la hidrólisis la presencia de tres procesos de pérdida de masa, los cuales se definen mejor en las curvas de DTGA, con un ligero desplazamiento de la temperatura de degradación máxima ($\text{TD}_{\text{máx}}$) principal hacia temperaturas más bajas, este comportamiento podría atribuirse al rompimiento de las cadenas poliméricas del almidón durante la biodegradación dando como resultado cadenas más cortas. Para los AITP obtenidos con el polímero PCL (Figura 3.26) después de la hidrólisis enzimática se observan dos procesos de pérdida de masa y la temperatura de descomposición máxima ($\text{TD}_{\text{máx}}$) principal presenta un corrimiento hacia temperaturas más altas, atribuido a

la presencia de la PCL. En las curvas de DTGA se puede observar que los picos de degradación máxima se ensanchan, esto podría deberse a la presencia de cadenas de polímero injertado de diferente tamaño.

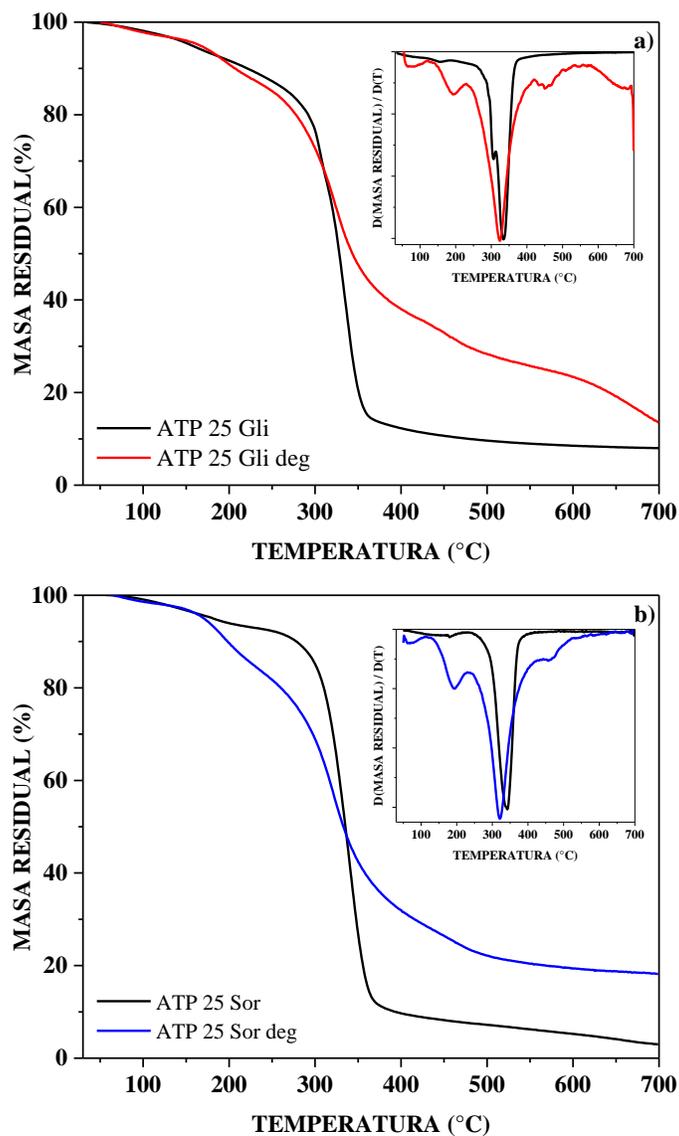


Figura 3.26 Curvas de TGA y DTGA del ATP (glicerol (a) y sorbitol (b)) antes y después de la hidrólisis enzimática

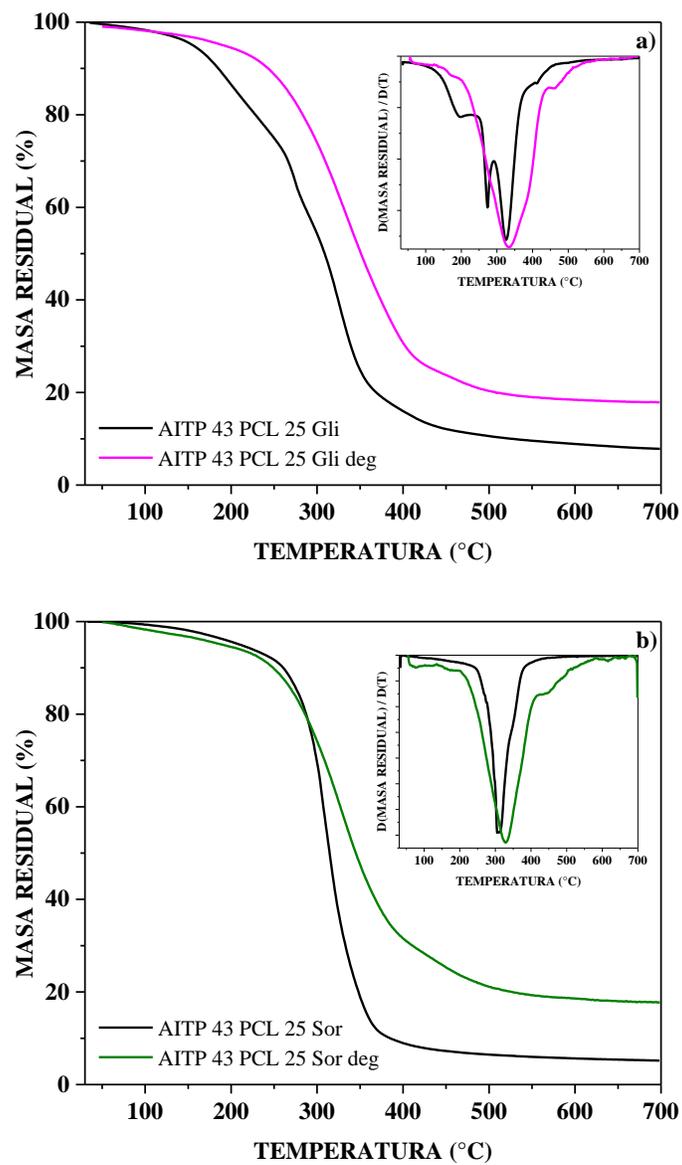


Figura 3.27 Curvas de TGA y DTGA del AITP con 43% de PCL (glicerol (a) y sorbitol (b)) antes y después de la hidrólisis enzimática

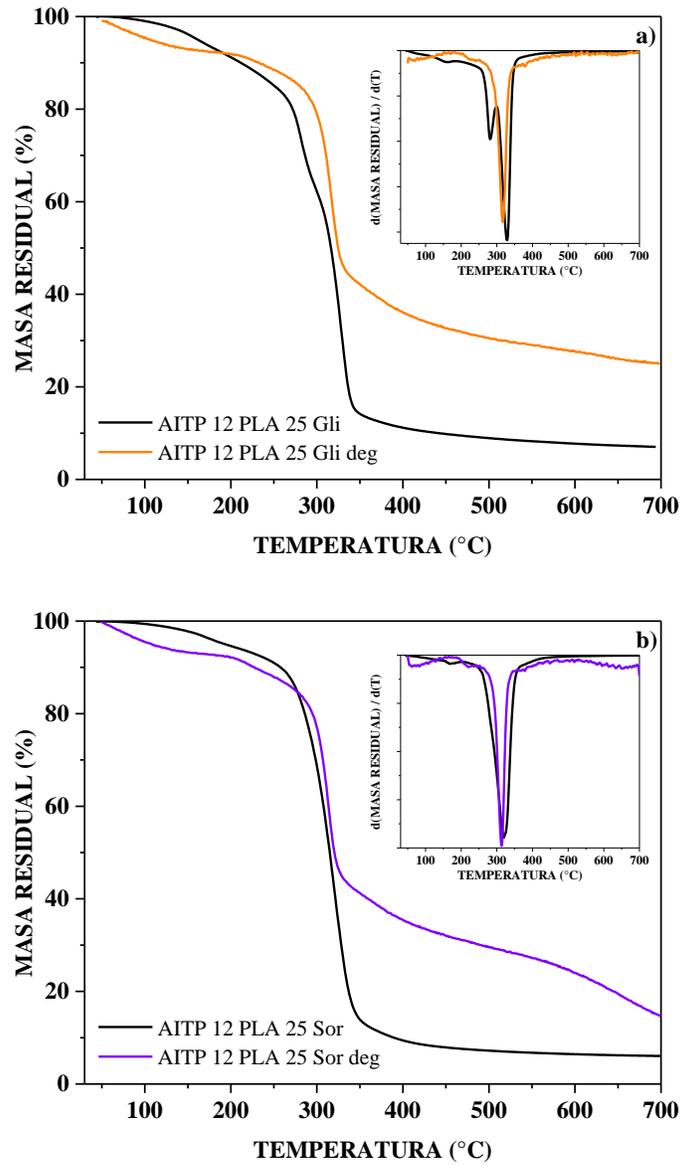


Figura 3.28 Curvas de TGA y DTGA del AITP con 12% de PLA (glicerol (a) y sorbitol (b)) antes y después de la hidrólisis enzimática

Para los AITP obtenidos con el polímero PLA (Figura 3.27) después de la hidrólisis enzimática, también se observan dos procesos de pérdida de masa, sin embargo, para este polímero injertado, la temperatura de descomposición máxima ($TD_{m\acute{a}x}$) principal presenta un corrimiento hacia temperaturas más bajas. También se observó en las curvas de DTGA que los picos de degradación máxima son estrechos, relacionándose con cadenas del polímero PLA de tamaños similares.

Se puede observar la presencia de altos contenidos de masa residual a 700 °C, en las curvas de TGA, para los materiales degradados enzimáticamente. Esto se debe a reacciones que forman residuos carbonosos con anillos aromáticos en su estructura, que incluso podrían estar entrecruzados.

CONCLUSIONES

Se obtuvo almidón injertado con los polímeros PCL y PLA. Se comprobó la existencia del injerto por diferentes técnicas fisicoquímicas. Modificando la concentración del catalizador o de la relación almidón/monómero se obtuvieron diferentes cantidades de polímero injertado. Las cadenas de almidón injertadas producen cambios en la superficie de estas partículas y dan como resultado materiales más hidrofóbicos en comparación con los gránulos de almidón sin injertar.

Se obtuvieron almidones termoplásticos y almidones injertados termoplásticos con dos plastificantes, el glicerol y el sorbitol. Mediante distintas técnicas se confirmó la desestructuración de los gránulos de almidón o almidón injertado. Las propiedades mecánicas del almidón termoplástico pueden ser modificadas por el uso de polímeros injertados. El uso de polímeros menos rígidos (PCL) incrementa la flexibilidad del almidón injertado termoplástico en comparación con sus homólogos del almidón termoplástico y del almidón injertado termoplástico con PLA; esto permite la preparación de una amplia variedad de materiales con diferentes propiedades mecánicas, las propiedades de cada termoplástico dependerán de la relación almidón/polímero (PCL o PLA) y de la relación almidón o almidón injertado/plastificante (glicerol o sorbitol).

La hidrólisis enzimática del almidón en el almidón termoplástico y en el almidón injertado termoplástico demuestra que los termoplásticos fueron casi completamente hidrolizados en un periodo de tiempo corto (6 h), así como, que la depolimerización de las cadenas de amilosa y amilopectina procede desde el interior de los materiales. La presencia del polímero injertado sobre los gránulos de almidón en los termoplásticos promueve que su hidrólisis enzimática sea mayor. Debido al tamaño de las cadenas injertadas sobre los gránulos de almidón, los almidones injertados termoplásticos con el polímero PCL después de la degradación, presentaron temperaturas de degradación máxima más altas, mientras que para los termoplásticos injertados con el PLA fue todo lo contrario.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ibrahim, N.; Ab Wahab, M. K.; & Ismail, H. (2017). Physical and Degradation Properties of Polylactic Acid and Thermoplastic Starch Blends—Effect of Citric Acid Treatment on Starch Structures. *BioResources*, 12, 3076-3087.
2. Nafchi, A. M.; Moradpour, M.; Saeidi, M.; & Alias, A. K. (2013). Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. *Starch/Stärke*, 65, 61-72.
3. Zerroukhi, A.; Jeanmaire, T.; Raveyre, C.; & Ainsler, A. (2012). Synthesis and characterization of hydrophobically modified starch by ring opening polymerization using imidazole as catalyst. *Starch/Stärke*, 64, 613-620.
4. Salimi, K.; Şen, S. C.; Ersan, H. Y.; & Pişkin, E. (2017). Fabrication of starch-g-poly (l-lactic acid) biocomposite films: Effects of the shear-mixing and reactive-extrusion conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 134.
5. Mahieu, A.; Terrié, C.; & Youssef, B. (2015). Thermoplastic starch films and thermoplastic starch/polycaprolactone blends with oxygen-scavenging properties: Influence of water content. *Industrial Crops and Products*, 72, 192-199.
6. Zhang, J.-F.; & Sun, X. (2004). Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride. *Biomacromolecules*, 5, 1446-1451.
7. Sugih, A. K.; Picchioni, F.; Janssen, L. P. B. M.; & Heeres, H. J. (2009). Synthesis of poly-(ϵ)-caprolactone grafted starch co-polymers by ring-opening polymerisation using silylated starch precursors. *Carbohydrate Polymers*, 77, 267-275.
8. Najemi, L.; Jeanmaire, T.; Zerroukhi, A.; & Raihane, M. (2010). Organic catalyst for ring opening polymerization of ϵ -caprolactone in bulk. Route to starch-*graft*-polycaprolactone. *Starch/Stärke*, 62, 147-154.
9. Chen, L.; Qiu, X.; Deng, M.; Hong, Z.; Luo, R.; Chen, X.; *et al.* (2005). The starch grafted poly(L-lactide) and the physical properties of its blending composites. *Polymer*, 46, 5723-5729.
10. Lu, D.; Duan, P.; Guo, R.; Yang, L.; & Zhang, H. (2013). Synthesis and characterization of starch graft biodegradable polyester and polyesteramide by direct polycondensation. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52, 200-205.

11. Mani, R.; Tang, J.; & Bhattacharya, M. (1998). Synthesis and characterization of starch-graft-polycaprolactone as compatibilizer for starch/polycaprolactone blends. *Macromolecular Rapid Communications*, 19, 283-286.
12. Choi, E. J.; Kim, C. H.; & Park, J. K. (1999). Structure–property relationship in PCL/starch blend compatibilized with starch-g-PCL copolymer. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37, 2430-2438.
13. Tang, X. Z.; Kumar, P.; Alavi, S.; & Sandeep, K. P. (2012). Recent advances in biopolymers and biopolymer-based nanocomposites for food packaging materials. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52, 426-442.
14. Horta Zubiaga, A. (1994). *Macromoléculas. Tomo I*. Universidad Nacional de Educación a Distancia. España.
15. Horta Zubiaga, A. (2002). *Macromoléculas. Tomo II*. Universidad Nacional de Educación a Distancia. España.
16. Chandra, R.; & Rustgi, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23, 1273-1335.
17. Bertolini, A. C., (Ed.) (2010). *Starches. Characterization, properties, and applications*. CRC Press. United States of America.
18. Ebnesajjad, S., (Ed.) (2013). *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: Properties, processing and applications*. Elsevier Science BV. Netherlands.
19. Bai, F. W.; Anderson, W. A.; & Moo-Young, M. (2008). Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks. *Biotechnology Advances*, 26, 89-105.
20. Madihah, M. S.; Ariff, A. B.; Sahaid, K. M.; Suraini, A. A.; & Karim, M. I. A. (2001). Direct fermentation of gelatinized sago starch to acetone–butanol–ethanol by *Clostridium acetobutylicum*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 17, 567-576.
21. Huang, L. P.; Jin, B.; Lant, P.; & Zhou, J. (2005). Simultaneous saccharification and fermentation of potato starch wastewater to lactic acid by *Rhizopus oryzae* and *Rhizopus arrhizus*. *Biochemical Engineering Journal*, 23, 265-276.
22. Polman, K. (1994). Review and analysis of renewable feedstocks for the production of commodity chemicals. *Applied biochemistry and biotechnology*, 45, 709-722.

23. Koutinas, A. A.; Wang, R.; & Webb, C. (2004). Evaluation of wheat as generic feedstock for chemical production. *Industrial Crops and Products*, 20, 75-88.
24. John, R. P.; Nampoothiri, K. M.; & Pandey, A. (2007). Fermentative production of lactic acid from biomass: an overview on process developments and future perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 74, 524-534.
25. Nagamori, M.; & Funazukuri, T. (2004). Glucose production by hydrolysis of starch under hydrothermal conditions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 229-233.
26. Kaewtatip, K.; Tanrattanakul, V.; Szécsényi, K. M.; Pavlicevic, J.; & Budinski-Simendic, J. (2010). Thermal properties and morphology of cassava starch grafted with different content of polystyrene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 102, 1035-1041.
27. Canché-Escamilla, G.; Canché-Canché, M.; Duarte-Aranda, S.; Cáceres-Farfán, M.; & Borges-Argáez, R. (2011). Mechanical properties and biodegradation of thermoplastic starches obtained from grafted starches with acrylics. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1501-1508.
28. Castaño, J.; Bouza, R.; Rodríguez-Llamazares, S.; Carrasco, C.; & Vinicius, R. V. B. (2012). Processing and characterization of starch-based materials from pehuen seeds (*Araucaria araucana* (Mol) K. Koch). *Carbohydrate Polymers*, 88, 299-307.
29. Bagley, E. B.; Fanta, G. F.; Burr, R. C.; Doane, W. M.; & Russell, C. R. (1977). Graft copolymers of polysaccharides with thermoplastic polymers. A new type of filled plastic. *Polymer Engineering and Science*, 17, 311-316.
30. Da Róz, A. L.; Carvalho, A. J. F.; Gandini, A.; & Curvelo, A. A. S. (2006). The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, 63, 417-424.
31. Oromiehie, A. R.; Iari, T. T.; & Rabiee, A. (2013). Physical and thermal mechanical properties of corn starch/LDPE composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 1128-1134.
32. Mekonnen, T.; Mussone, P.; Khalil, H.; & Bressler, D. (2013). Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 13379-13398.

33. Labet, M.; & Thielemans, W. (2009). Synthesis of polycaprolactone: A review. *Chemical Society Reviews*, 38, 3484-3504.
34. Woodruff, M. A.; & Hutmacher, D. W. (2010). The return of a forgotten polymer— Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science*, 35, 1217-1256.
35. Miola-Delaite, C.; Hamaide, T.; & Spitz, R. (1999). Anionic coordinated polymerization of ϵ -caprolactone with aluminium, zirconium and some rare earths alkoxides as initiators in the presence of alcohols. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200, 1771-1778.
36. Oledzka, E.; & Narine, S. S. (2011). Organic acids catalyzed polymerization of ϵ -caprolactone: Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 1873-1882.
37. Henderson, L. A.; Svirkin, Y. Y.; Gross, R. A.; Kaplan, D. L.; & Swift, G. (1996). Enzyme-catalyzed polymerizations of ϵ -caprolactone: Effects of initiator on product structure, propagation kinetics, and mechanism. *Macromolecules*, 29, 7759-7766.
38. Bajpai, P. K.; Singh, I.; & Madaan, J. (2012). Development and characterization of PLA-based green composites: A review. *Journal of Thermoplastic Composite Material* 1-30.
39. Rasal, R. M.; Janorkar, A. V.; & Hirt, D. E. (2010). Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, 35, 338-356.
40. Cheng, Y.; Deng, S.; Chen, P.; & Ruan, R. (2009). Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: A review. *Frontiers of Chemistry in China*, 4, 259-264.
41. Bendix, D. (1998). Chemical synthesis of polylactide and its copolymers for medical applications. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 129-135.
42. Auras, R.; Harte, B.; & Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 4, 835-864.
43. Briassoulis, D. (2004). An overview on the mechanical behaviour of biodegradable agricultural films. *Journal of Polymers and the Environment*, 12, 65-81.
44. Ibim, S. E. M.; Ambrosio, A. M. A.; Kwon, M. S.; El-Amin, S. F.; Allcock, H. R.; & Laurencin, C. T. (1997). Novel polyphosphazene/poly(lactide-co-glycolide) blends: miscibility and degradation studies. *Biomaterials*, 18, 1565-1569.
45. Mina, J. H.; Valadez-González, A.; Herrera-Franco, P.; Zuluaga, F.; & Delvasto, S. (2013). Preparación y caracterización físico-química y mecánica de mezclas ternarias de

polilactida (PLLA), policaprolactona (PCL) y almidón termoplástico (TPS). *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 33, 82-91.

46. Lu, D. R.; Xiao, C. M.; & Xu, S. J. (2009). Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polymer Letters*, 3, 366-375.

47. Athawale, V. D.; & Lele, V. (2000). Syntheses and characterisation of graft copolymers of maize starch and methacrylonitrile. *Carbohydrate Polymers*, 41, 407-416.

48. Beliakova, M. K.; Aly, A. A.; & Abdel-Mohdy, F. A. (2004). Grafting of poly(methacrylic acid) on starch and poly(vinyl alcohol). *Starch/Stärke*, 56, 407-412.

49. Ikhuria, E. U.; Folayan, A. S.; & Okieimen, F. E. (2010). Studies in the graft copolymerization of acrylonitrile onto cassava starch by ceric ion induced initiation. *International Journal of Biotechnology and Molecular Biology Research*, 1, 010-014.

50. Gong, Q.; Wang, L.-Q.; & Tu, K. (2006). In situ polymerization of starch with lactic acid in aqueous solution and the microstructure characterization. *Carbohydrate Polymers*, 64, 501-509.

51. Wang, H.; Sun, X.; & Seib, P. (2002). Effects of starch moisture on properties of wheat starch/poly (lactic acid) blend containing methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Polymers and the Environment*, 10, 133-138.

52. Najemi, L.; Jeanmaire, T.; Zerroukhi, A.; & Raihane, M. (2010). Isocyanate-free route to starch-graft-polycaprolactone via carbonyldiimidazole (CDI)-mediated end group conversion. *Starch/Stärke*, 62, 90-101.

53. Pascual, A.; Sardon, H.; Hedrick, J. L.; & Mecerreyes, D., "Organocatálisis: Hacia una nueva generación de catalizadores para la síntesis de polímeros," Proc. Anales de Química, pp. 173-181.

54. Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; & Boettcher, C. (1995). Poly lactones: 31. Sn(II)octoate-initiated polymerization of L-lactide: A mechanistic study. *Polymer*, 36, 1253-1259.

55. Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; & Stricker, A. (2000). Poly lactones 48. SnOct₂-Initiated polymerizations of lactide: A mechanistic study. *Macromolecules*, 33, 702-709.

56. Ma, X. F.; Yu, J. G.; & Wang, N. (2007). Fly ash-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 67, 32-39.

57. Janssen, L.; & Moscicki, L. (2009). *Thermoplastic starch*. John Wiley & Sons.
58. Ke, T.; & Sun, X. (2001). Thermal and mechanical properties of poly (lactic acid) and starch blends with various plasticizers. *Transactions of the American Society*, 44, 945-953.
59. Smits, A. L. M.; Kruiskamp, P. H.; Van Soest, J. J. G.; & Vliegenthart, J. F. G. (2003). The influence of various small plasticisers and malto-oligosaccharides on the retrogradation of (partly) gelatinised starch. *Carbohydrate Polymers*, 51, 417-424.
60. Di Gioia, L.; & Guilbert, S. (1999). Corn protein-based thermoplastic resins: Effect of some polar and amphiphilic plasticizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 1254-1261.
61. Li, H.; & Huneault, M. A. (2011). Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 2439-2448.
62. Gaudin, S.; Lourdin, D.; Le Botlan, D.; Ilari, J. L.; & Colonna, P. (1999). Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films. *Journal of Cereal Science*, 29, 273-284.
63. Ma, X.-F.; Yu, J. G.; & Wan, J. J. (2006). Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 64, 267-273.
64. Ma, X.; & Yu, J. (2004). Formamide as the plasticizer for thermoplastic starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1769-1773.
65. Cui, Y. Y.; Yang, Z. X.; & Hu, S. M., "Preparation and properties of modified starch with dimethyl sulfoxide/soy protein isolates composites," Proc. Advanced Materials Research, Trans Tech Publ, pp. 2158-2162.
66. Kalichevsky, M. T.; Jaroszkiewicz, E. M.; & Blanshard, J. M. V. (1993). A study of the glass transition of amylopectin-sugar mixtures. *Polymer*, 34, 346-358.
67. Pushpadass, H. A.; Marx, D. B.; & Hanna, M. A. (2008). Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films. *Starch-Stärke*, 60, 527-538.
68. Zhang, Y.; & Han, J. H. (2010). Crystallization of high-amylose starch by the addition of plasticizers at low and intermediate concentrations. *Journal of Food Science*, 75, N8-N16.
69. Mani, R.; & Bhattacharya, M. (2001). Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters. *European Polymer Journal*, 37, 515-526.

70. Averous, L.; Fauconnier, N.; Moro, L.; & Fringant, C. (2000). Blends of thermoplastic starch and polyesteramide: Processing and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 1117-1128.
71. Reis, K. C.; Pereira, J.; Smith, A. C.; Carvalho, C. W. P.; Wellner, N.; & Yakimets, I. (2008). Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV)/maize starch blend films. *Journal of Food Engineering*, 89, 361-369.
72. Alberta Araújo, M.; Cunha, A. M.; & Mota, M. (2004). Enzymatic degradation of starch-based thermoplastic compounds used in protheses: identification of the degradation products in solution. *Biomaterials*, 25, 2687-2693.
73. Tena-Salcido, C. S.; Rodríguez-González, F. J.; Méndez-Hernández, M. L.; & Contreras-Esquível, J. C. (2008). Effect of Morphology on the Biodegradation of Thermoplastic Starch in LDPE/TPS Blends. *Polymer Bulletin*, 60, 677-688.
74. Vikman, M.; Hulleman, S. H. D.; Van Der Zee, M.; Myllärinen, P.; & Feil, H. (1999). Morphology and enzymatic degradation of thermoplastic starch-polycaprolactone blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 2594-2604.
75. Gross, R. A.; & Kalra, B. (2002). Biodegradable polymers for the environment. *Science*, 297, 803-807.
76. Chen, D. R.; Bei, J. Z.; & Wang, S. G. (2000). Polycaprolactone microparticles and their biodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, 67, 455-459.
77. Tokiwa, Y.; Calabia, B.; Ugwu, C.; & Aiba, S. (2009). Biodegradability of Plastics. *International journal of molecular sciences*, 10, 3722.
78. Peng, H.; Ling, J.; Liu, J.; Zhu, N.; Ni, X.; & Shen, Z. (2010). Controlled enzymatic degradation of poly (ϵ -caprolactone)-based copolymers in the presence of porcine pancreatic lipase. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 643-650.
79. Madhavan Nampoothiri, K.; Nair, N. R.; & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, 101, 8493-8501.
80. Vera-Pacheco, M.; Vázquez-Torres, H.; & Canché-Escamilla, G. (1993). Preparation and characterization of hydrogels obtained by grafting of acrylonitrile onto cassava starch by ceric ion initiation. *Journal of Applied Polymer Science*, 47, 53-59.

81. Chen, L.; Ni, Y.; Bian, X.; Qiu, X.; Zhuang, X.; Chen, X.; *et al.* (2005). A novel approach to grafting polymerization of ϵ -caprolactone onto starch granules. *Carbohydrate Polymers*, 60, 103-109.
82. Frost, K.; Kaminski, D.; Kirwan, G.; Lascaris, E.; & Shanks, R. (2009). Crystallinity and structure of starch using wide angle X-ray scattering. *Carbohydrate Polymers*, 78, 543-548.
83. Shujun, W.; Hongyan, L.; Wenyuan, G.; Haixia, C.; Jiugao, Y.; & Peigen, X. (2006). Characterization of new starches separated from different Chinese yam (*Dioscorea opposita* Thunb.) cultivars. *Food Chemistry*, 99, 30-37.
84. Nara, S.; & Komiya, T. (1983). Studies on the relationship between water-saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. *Starch-Stärke*, 35, 407-410.
85. ASTM D638-14. (2014). Standard test method for tensile properties of plastics. *ASTM International*. West Conshohocken, PA.
86. ASTM D618-13. (2013). Standard practice for conditioning plastics for testing. *ASTM International*. West Conshohocken, PA.
87. Xu, Q.; Wang, Q.; & Liu, L. (2008). Ring-opening graft polymerization of L-lactide onto starch granules in an ionic liquid. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 2704-2713.
88. Izidoro, D. R.; Demczuk Junior, B.; Haminiuk, C. W. I.; Sierakowski, M. R.; Freitas, R. J. S. d.; & Scheer, A. d. P. (2007). Granules morphology and rheological behavior of green banana (*Musa cavendishii*) and corn (*Zea mays*) starch gels. *Ciência e agrotecnologia*, 31, 1443-1448.
89. Singh, N.; Singh, J.; Kaur, L.; Sodhi, N. S.; & Gill, B. S. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, 81, 219-231.
90. Rutot, D.; Degée, P.; Narayan, R.; & Dubois, P. (2000). Aliphatic polyester-grafted starch composites by in situ ring opening polymerization. *Composite Interfaces*, 7, 215-225.
91. Xin, J.-Y.; Wang, Y.; Liu, T.; Lin, K.; Chang, L.; & Xia, C.-G. (2012). Biosynthesis of corn starch palmitate by lipase novozym 435. *International journal of molecular sciences*, 13, 7226-7236.

92. Moreno-Chulim, M. V.; Barahona-Pérez, F.; & Canché-Escamilla, G. (2003). Biodegradation of starch and acrylic-grafted starch by *Aspergillus niger*. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 2764-2770.
93. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; & Wiberley, S. E. (1990). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Elsevier. United States of America.
94. Katz, J. (1937). On the change in x-ray pattern when starch preparations are dried (as a way of characterizing these substances with x-rays). *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 56, 766-772.
95. Cheetham, N. W.; & Tao, L. (1998). Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. *Carbohydrate Polymers*, 36, 277-284.
96. Singh, V.; Ali, S.; Somashekar, R.; & Mukherjee, P. (2006). Nature of crystallinity in native and acid modified starches. *International Journal of Food Properties*, 9, 845-854.
97. Zobel, H.; Young, S.; & Rocca, L. (1988). Starch gelatinization: An X-ray diffraction study. *Cereal Chem*, 65, 443-446.
98. Hsein-Chih, H. W.; & Sarko, A. (1978). The double-helical molecular structure of crystalline b-amylose. *Carbohydrate Research*, 61, 7-25.
99. Imberty, A.; & Perez, S. (1988). A revisit to the three-dimensional structure of B-type starch. *Biopolymers*, 27, 1205-1221.
100. Imberty, A.; Chanzy, H.; Pérez, S.; Bulèon, A.; & Tran, V. (1988). The double-helical nature of the crystalline part of A-starch. *Journal of Molecular Biology*, 201, 365-378.
101. Xie, X. S.; Liu, Q.; & Cui, S. W. (2006). Studies on the granular structure of resistant starches (type 4) from normal, high amylose and waxy corn starch citrates. *Food Research International*, 39, 332-341.
102. Casarrubias-Castillo, M. G.; Méndez-Montealvo, G.; Rodríguez-Ambriz, S. L.; Sánchez-Rivera, M. M.; & Bello-Pérez, L. A. (2012). Structural and rheological differences between fruit and cereal starches. *Agrociencia*, 46, 455-466.
103. Eliasson, A. C.; & Gudmundsson, M. (1996). *Starch: physicochemical and functional aspects*. Food Science And Technology-Marcel Dekker. New York.

104. Lopez-Rubio, A.; Flanagan, B. M.; Gilbert, E. P.; & Gidley, M. J. (2008). A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: A combined XRD and NMR study. *Biopolymers*, 89, 761-768.
105. Zobel, H. F. (1988). Starch crystal transformations and their industrial importance. *Starch-Stärke*, 40, 1-7.
106. Agarwal, S.; & Speyerer, C. (2010). Degradable blends of semi-crystalline and amorphous branched poly (caprolactone): Effect of microstructure on blend properties. *Polymer*, 51, 1024-1032.
107. Borjigin, M.; Eskridge, C.; Niamat, R.; Strouse, B.; Bialk, P.; & Kmiec, E. B. (2013). Electrospun fiber membranes enable proliferation of genetically modified cells. *Int J Nanomedicine*, 8, 855-864.
108. Mano, J. F.; Wang, Y.; Viana, J. C.; Denchev, Z.; & Oliveira, M. J. (2004). Cold crystallization of PLLA studied by simultaneous SAXS and WAXS. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289, 910-915.
109. De Santis, P.; & Kovacs, A. (1968). Molecular conformation of poly (S-lactic acid). *Biopolymers*, 6, 299-306.
110. Cho, J.; Baratian, S.; Kim, J.; Yeh, F.; Hsiao, B. S.; & Runt, J. (2003). Crystallization and structure formation of poly (l-lactide-co-meso-lactide) random copolymers: a time-resolved wide-and small-angle X-ray scattering study. *Polymer*, 44, 711-717.
111. Matta, A. K.; Rao, R. U.; Suman, K. N. S.; & Rambabu, V. (2014). Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends. *Procedia Materials Science*, 6, 1266-1270.
112. Mano, J. F.; Koniarova, D.; & Reis, R. L. (2003). Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14, 127-135.
113. Shao, J.; Zhao, J.; Zhao, Y.; Yan, Y.; & Qiu, Z. (2013). A facile way to synthesize poly(lactide) grafted starch: Anionic swollen polymerization. *Polymer Bulletin*, 70, 59-70.
114. Salimi, K.; Yilmaz, M.; Rzayev, Z. M. O.; & Piskin, E. (2014). Controlled graft copolymerization of lactic acid onto starch in a supercritical carbon dioxide medium. *Carbohydrate Polymers*, 114, 149-156.

115. Elzubair, A.; Elias, C. N.; Suarez, J. C. M.; Lopes, H. P.; & Vieira, M. V. B. (2006). The physical characterization of a thermoplastic polymer for endodontic obturation. *Journal of dentistry*, 34, 784-789.
116. Sivalingam, G.; & Madras, G. (2003). Thermal degradation of poly (ϵ -caprolactone). *Polymer Degradation and Stability*, 80, 11-16.
117. Laohakunjit, N.; & Noomhorm, A. (2004). Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. *Starch-Stärke*, 56, 348-356.
118. Schmitt, H.; Guidez, A.; Prashantha, K.; Soulestin, J.; Lacrampe, M. F.; & Krawczak, P. (2015). Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 115, 364-372.
119. Bourtoom, T. (2008). Plasticizer effect on the properties of biodegradable blend film from rice starch-chitosan. *Sonklanakarin Journal of Science and Technology*, 30, 149.
120. Averous, L.; Moro, L.; Dole, P.; & Fringant, C. (2000). Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone. *Polymer*, 41, 4157-4167.
121. Taghizadeh, A.; Sarazin, P.; & Favis, B. D. (2013). High molecular weight plasticizers in thermoplastic starch/polyethylene blends. *Journal of Materials Science*, 48, 1799-1811.
122. Forssell, P. M.; Mikkilä, J. M.; Moates, G. K.; & Parker, R. (1997). Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 34, 275-282.
123. Ninago, M. D.; López, O. V.; Lencina, M. M. S.; García, M. A.; Andreucetti, N. A.; Ciolino, A. E.; *et al.* (2015). Enhancement of thermoplastic starch final properties by blending with poly(ϵ -caprolactone). *Carbohydrate Polymers*, 134, 205-212.
124. Van Soest, J. J. G.; & Essers, P. (1997). Influence of amylose-amylopectin ratio on properties of extruded starch plastic sheets. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 34, 1665-1689.
125. Van Soest, J. J. G.; Hulleman, S. H. D.; De Wit, D.; & Vliegthart, J. F. G. (1996). Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, 5, 11-22.
126. Persenaire, O.; Alexandre, M.; Degée, P.; & Dubois, P. (2001). Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly (ϵ -caprolactone). *Biomacromolecules*, 2, 288-294.

127. Kim, S. H.; Chin, I.-J.; Yoon, J.-S.; Kim, S. H.; & Jung, J.-S. (1998). Mechanical properties of biodegradable blends of poly(L-lactic acid) and starch. *Korea Polymer Journal*, 6, 422-427.
128. Azevedo, H. S.; & Reis, R. L. (2005). Understanding the enzymatic degradation of biodegradable polymers and strategies to control their degradation rate. *Biodegradable systems in tissue engineering and regenerative medicine*. Boca Raton, FL: CRC Press, 177201.