

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN MECÁNICA,
TÉRMICA Y ESTRUCTURAL DE
NANOCOMPUESTOS DE ALMIDÓN REFORZADOS
CON NANOPARTÍCULAS DE ALMIDÓN**

Tesis para optar el Título de Ingeniero Mecánico, que presenta el bachiller:

MARTÍNEZ PAJUELO SERGIO LUIGUI

ASESOR: Ing. Omar Troncoso Heros

Lima, Junio del 2015

RESUMEN

Desde hace algunos años hay un interés creciente por la utilización de biopolímeros en aplicaciones para las cuales se utilizaban tradicionalmente polímeros sintéticos. En este contexto el almidón como material termoplástico es una alternativa viable ya que se trata de una materia prima económica, abundante, renovable y biodegradable.

El objetivo principal del presente trabajo es la obtención de películas de almidón de papa blanca reforzados con nanopartículas de almidón de papa amarilla y la posterior caracterización mecánica, térmica y estructural de las mismas que pueda contribuir en el conocimiento tecnológico de la aplicación de estos materiales en áreas tales como el embalaje de alimentos.

Para alcanzar el objetivo principal en primer lugar se revisó el estado de la literatura y se estudiaron los fundamentos teóricos que describen los procesos básicos para la obtención de nanocompuestos y nanopartículas de almidón. La metodología empleada para la obtención de las películas se fundamentó en la capacidad de gelatinización del almidón que sumado a la adición de plastificantes origina la formación de una pasta de la que se obtendrán las películas. Asimismo se obtuvieron nanopartículas de papa amarilla mediante la hidrólisis ácida de este biopolímero, que fueron vaciadas en suspensión en las pastas de almidón de papa blanca para obtener finalmente las películas de almidón reforzados, lográndose 3 categorías en peso de refuerzo: 3 %, 5 % y 7 %. Estas películas fueron sometidos a ensayos de tracción, a ensayos de espectroscopía de infrarrojo y a ensayos de análisis térmico como la calorimetría diferencial de barrido y el análisis termogravimétrico.

Los resultados obtenidos muestran en general un mejoramiento en las propiedades mecánicas y térmicas de las películas encontrándose un aumento máximo de 97 % en la resistencia a la tracción y un aumento de cerca de 9 veces el valor original del módulo elástico. En cuanto a las propiedades térmicas se encontraron aumentos máximos de 22,68 °C y 7,07 °C en las temperaturas de fusión polimérica y degradación respectivamente. De manera similar el ensayo de espectroscopía de infrarrojo mostró un cambio en la vibración de grupos funcionales en las películas reforzados vinculado con la adición de las nanopartículas. Finalmente también se estudió el comportamiento mecánico de las películas comparando sus propiedades mecánicas experimentales con las teóricas establecidas por modelos para materiales nanocompuestos.

TEMA DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO MECÁNICO

TÍTULO : **DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN MECÁNICA, TÉRMICA Y ESTRUCTURAL DE NANOCOMPUESTOS DE ALMIDÓN REFORZADOS CON NANOPARTÍCULAS DE ALMIDÓN.**

ÁREA : Materiales.

PROPUESTO POR : Ing. Omar Troncoso Heros.

ASESOR : Ing. Omar Troncoso Heros.

TESISTA : Sergio Luigui Martínez Pajuelo

CÓDIGO : 20090275

FECHA : 23/03/2015

DESCRIPCIÓN Y OBJETIVOS:

Los materiales bionanocompuestos son un tipo especial de materiales en los cuales una o ambas fases tienen un origen biológico. A su vez, este tipo de materiales se caracteriza por sus particulares propiedades mecánicas y térmicas y por su biodegradabilidad lo que los convierte en alternativas de uso a los tradicionales materiales plásticos derivados del petróleo. En el presente trabajo se desarrollarán materiales nanocompuestos biodegradables a partir del almidón de papa blanca siendo los principales objetivos la obtención de una matriz termoplástica elaborada a partir de almidón de papa blanca, además de la obtención de nanopartículas que se elaborarán mediante hidrólisis ácida a partir de almidón de papa amarilla. Posteriormente se estudiarán las propiedades de este material mediante la realización de ensayos mecánicos de tracción, ensayos térmicos como la calorimetría diferencial de barrido y el análisis termogravimétrico y el ensayo de espectroscopía de infrarrojo por el método de la transformada de Fourier.

El alcance de esta tesis cubre la obtención y caracterización de films de almidón nanocompuesto y el análisis de propiedades mecánicas como el módulo elástico y la resistencia a la tracción y propiedades térmicas como la temperatura de fusión y temperatura de degradación térmica.

TEMA DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO MECÁNICO

DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN TÉRMICA, MECÁNICA Y ESTRUCTURAL DE NANOCOMPUESTOS DE ALMIDÓN REFORZADOS CON NANOPARTÍCULAS DE ALMIDÓN

Introducción

1. Materiales nanocompuestos biodegradables en base a almidón
2. Condiciones experimentales
3. Análisis y discusión de resultados

Conclusiones

Recomendaciones

Bibliografía

Anexos

Ing. Omar Troncoso Heros
Asesor

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| CAPÍTULO 1 | 3 |
| Materiales nanocompuestos biodegradables en base a almidón..... | 3 |
| 1.1 Materiales nanocompuestos y comportamiento mecánico..... | 3 |
| 1.1.1 Materiales nanocompuestos | 3 |
| 1.1.2 Comportamiento mecánico..... | 4 |
| a. Modelos de Voigt y Reuss..... | 4 |
| b. Modelo de Halpin – Tsai | 6 |
| c. Modelo de Hashin y Shtrikman | 7 |
| 1.2 El almidón en la producción de nanocompuestos biodegradables..... | 8 |
| 1.2.1 El almidón, estructura y composición | 8 |
| 1.2.2 Gelatinización del almidón | 10 |
| 1.2.3 Propiedades biodegradables del almidón | 12 |
| 1.3 Técnicas de procesamiento de almidón termoplástico y nanopartículas de almidón | |
| 1.3.1 Almidones termoplásticos | 13 |
| a. Extrusión de películas | 13 |
| b. Vaciado o casting | 14 |
| 1.3.2 Nanopartículas de almidón | 14 |
| 1.4 Técnicas de caracterización | 15 |
| 1.4.1 Ensayo de Tracción | 15 |
| 1.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido | 15 |
| 1.4.3 Análisis Termogravimétrico | 17 |
| 1.4.4 Espectroscopía de Infrarrojo | 18 |
| 1.4.5 Dispersión de Luz Dinámica | 19 |

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 2 | 22 |
| Condiciones experimentales..... | 22 |
| 2.1 Preparación de muestras | 22 |
| 2.1.1 Preparación de nanopartículas de almidón..... | 22 |
| a. Materiales | 22 |
| b. Equipos | 23 |
| c. Metodología de preparación | 25 |
| 2.1.2 Preparación de matriz termoplástica de almidón | 27 |
| a. Materiales | 27 |
| b. Equipos | 28 |
| c. Metodología de preparación | 29 |
| 2.1.3 Preparación de films de almidón reforzado | 32 |
| 2.1.4 Reporte de films elaborados | 34 |
| 2.2 Caracterización de nanopartículas de almidón | 36 |
| 2.3 Caracterización de films de almidón reforzado | 37 |
| 2.3.1 Ensayo de Tracción | 37 |
| 2.3.2 Ensayo de Espectroscopía de Infrarrojo | 41 |
| 2.3.3 Ensayo de Calorimetría Diferencial de Barrido | 43 |
| 2.3.4 Ensayo de Análisis Termogravimétrico | 45 |
| CAPÍTULO 3 | 47 |
| Análisis y discusión de resultados | 47 |
| 3.1 Caracterización de nanopartículas..... | 47 |
| 3.1.1 Resultados de ensayo de Dispersión de Luz Dinámica | 47 |
| 3.1.2 Análisis de resultados | 49 |
| 3.2 Caracterización mecánica..... | 51 |
| 3.2.1 Resultados de ensayo de tracción | 51 |
| a. Diagramas de esfuerzo vs deformación unitaria..... | 51 |

| | |
|---|-----------|
| b. Propiedades mecánicas..... | 53 |
| c. Variación del esfuerzo de tracción con el porcentaje de refuerzo..... | 57 |
| 3.2.2 Análisis de resultados de ensayo de tracción | 58 |
| a. Análisis de propiedades mecánicas e interacciones matriz – refuerzo | |
| b. Verificación de modelos mecánicos de nanocompuestos..... | 60 |
| 3.3 Caracterización estructural..... | 69 |
| 3.3.1 Resultados de espectroscopía de infrarrojo | 69 |
| a. Espectros de Infrarrojo | 69 |
| b. Bandas de absorción | 70 |
| 3.3.2 Análisis de espectros de infrarrojo | 71 |
| 3.4 Caracterización térmica | 75 |
| 3.4.1 Resultados de ensayo de calorimetría diferencial de barrido | 75 |
| a. Diagramas de flujo de calor específico vs temperatura | 75 |
| b. Propiedades térmicas | 78 |
| 3.4.2 Análisis de resultados de ensayo de calorimetría diferencial de barrido | 81 |
| 3.4.3 Resultados de ensayo de análisis termogravimétrico | 83 |
| a. Diagramas de porcentaje de masa vs temperatura | 83 |
| b. Diagramas de variación de masa vs temperatura | 86 |
| c. Temperatura de degradación | 89 |
| 3.4.4 Análisis de resultados de ensayo de análisis termogravimétrico | 90 |
| CONCLUSIONES | 95 |
| RECOMENDACIONES | 97 |
| BIBLIOGRAFÍA | 98 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1.1 Porcentajes de amilosa y amilopectina para almidones de distintas fuentes vegetales | 10 |
| Tabla 1.2 Rango de diámetros y diámetros promedio de distintos gránulos de almidón | 10 |
| Tabla 1.3 Distintas temperaturas de gelatinización para distintas | 11 |
| Tabla 2.1 Condiciones de sonicación de nanopartículas de almidón..... | 26 |
| Tabla 2.2 Volúmenes requeridos de suspensión de nanopartículas de almidón para cada requerimiento de refuerzo | 33 |
| Tabla 2.3 Condiciones ensayadas para la elaboración de los films de almidón..... | 34 |
| Tabla 2.4 Cantidades de masa de almidón, glicerol y nanopartículas para cada muestra | 35 |
| Tabla 2.5 Porcentajes en peso, espesor medio y observaciones para películas de almidón de cada categoría de refuerzo | 35 |
| Tabla 2.6 Especificaciones técnicas de máquina de ensayos de tracción..... | 37 |
| Tabla 2.7 Condiciones de realización de los ensayos de tracción..... | 38 |
| Tabla 2.8 Dimensiones y área de sección transversal de las probetas empleadas..... | 40 |
| Tabla 2.9 Especificaciones técnicas para espectrómetro de infrarrojo..... | 42 |
| Tabla 2.10 Condiciones para ensayo de espectroscopía de infrarrojo | 42 |
| Tabla 2.11 Condiciones para ensayo de calorimetría diferencial de barrido | 44 |
| Tabla 2.12 Condiciones para ensayo de análisis termogravimétrico | 45 |
| Tabla 3.1 Distribución multimodal de diámetros de nanopartículas de almidón..... | 48 |
| Tabla 3.2 Parámetros de medición de nanopartículas de almidón | 48 |
| Tabla 3.3 Diámetros promedio en cada distribución | 49 |
| Tabla 3.4 Rango de diámetros promedio de nanopartículas según su origen botánico | 49 |
| Tabla 3.5 Propiedades mecánicas para probetas de 0 % de refuerzo | 54 |
| Tabla 3.6 Propiedades mecánicas para probetas de 3 % de refuerzo | 54 |

| | |
|--|----|
| Tabla 3.7 Propiedades mecánicas para probetas de 5 % de refuerzo | 55 |
| Tabla 3.8 Propiedades mecánicas para probetas de 7 % de refuerzo | 55 |
| Tabla 3.9 Análisis de varianza para resistencia a la tracción | 56 |
| Tabla 3.10 Análisis de varianza para módulo elástico | 56 |
| Tabla 3.11 Análisis de varianza para deformación unitaria | 56 |
| Tabla 3.12 Análisis de varianza para tenacidad | 56 |
| Tabla 3.13 Propiedades mecánicas de muestras representativas | 57 |
| Tabla 3.14 Porcentajes relativos de variación de propiedades mecánicas | 58 |
| Tabla 3.15 Fracciones volumétricas para el refuerzo y la matriz de las muestras | 61 |
| Tabla 3.16 Límites superiores e inferiores para el módulo elástico | 62 |
| Tabla 3.17 Módulos elásticos experimentales y teóricos según Halpin – Tasi..... | 63 |
| Tabla 3.18 Módulos de compresibilidad y rigidez para la matriz y las nanopartículas de almidón | 64 |
| Tabla 3.19 Límites superior e inferior para el módulo elástico según Hashin y Shtrikman | 65 |
| Tabla 3.20 Límites para el módulo elástico de las muestras para cada categoría de refuerzo según el modelo teórico aplicado | 66 |
| Tabla 3.21 Bandas de absorción para espectros de infrarrojo de las muestras | 71 |
| Tabla 3.22 Fenómenos de vibración de grupos asociados a grupos funcionales de los espectros de las muestras de films de almidón y almidón puro | 73 |
| Tabla 3.23 Picos de temperatura y entalpía de fusión para muestras de almidón puro y films de almidón reforzado | 79 |
| Tabla 3.24 Zonas de temperatura definidas para las muestras ensayadas según sus respectivos termogramas | 80 |
| Tabla 3.25 Calores específicos definidos para las muestras ensayadas según sus respectivos termogramas | 80 |
| Tabla 3.26 Temperaturas de degradación térmica y variación de masa por grado centígrado correspondiente para cada muestra ensayada | 89 |
| Tabla 3.27 Variaciones máximas de masa por grado centígrado de acuerdo a cada pico de temperatura para las distintas muestras ensayadas | 90 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 Categorías de refuerzos nanométricos..... | 2 |
| Figura 1.2 Materiales compuestos reforzados con fibras longitudinales y transversales a la dirección del esfuerzo aplicado | 5 |
| Figura 1.3 Esquema de material compuesto reforzado con partículas esféricas..... | 5 |
| Figura 1.4 Cadena lineal de amilosa..... | 8 |
| Figura 1.5 Cadena ramificada de amilopectina | 8 |
| Figura 1.6 Estructura del almidón | 9 |
| Figura 1.7 Representación esquemática de los cambios granulares con relación a la viscosidad medida en un viscoamiloógrafo | 10 |
| Figura 1.8 Diferentes enzimas involucradas en la degradación del almidón..... | 12 |
| Figura 1.9 Esquema de una extrusora de películas | 13 |
| Figura 1.10 Máquina para ensayo de tracción de plásticos | 15 |
| Figura 1.11 (a) Calorímetro diferencial de barrido (b) Referencia y pan de aluminio (c) Esquema de funcionamiento de la calorimetría diferencial de barrido..... | 16 |
| Figura 1.12 Termogramas diferencial y convencional..... | 18 |
| Figura 1.13 Espectro de Infrarrojo..... | 19 |
| Figura 1.14 Diferencias entre diagramas de intensidad vs tiempo para distintos tamaños de partícula | 20 |
| Figura 2.1 Almidón de papa amarilla | 22 |
| Figura 2.2 Ácido Sulfúrico | 23 |
| Figura 2.3 Agitador magnético Fisatom | 23 |
| Figura 2.4 Balanza analítica Metler Toledo..... | 24 |
| Figura 2.5 Centrífuga de alta velocidad Benchtop..... | 24 |
| Figura 2.6 Homogeneizador ultrasónico..... | 25 |
| Figura 2.7 (a) Pesado de masa de almidón (b) cuchara y papel aluminio empleados . | 25 |
| Figura 2.8 (a) Calentamiento de la suspensión de nanopartículas (b) Tubos de centrífuga..... | 26 |
| Figura 2.9 Sonicación de nanopartículas de almidón..... | 26 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.10 Almidón de papa blanca | 27 |
| Figura 2.11 (a) HCl y glicerol empleados (b) Hidróxido de sodio empleado..... | 28 |
| Figura 2.12 Incubadora de laboratorio empleada | 28 |
| Figura 2.13 Hidrólisis de la solución de almidón..... | 29 |
| Figura 2.14 (a) Calentamiento de la solución (b) Agitación mecánica de la solución (c) Gelatinización y plastificación de la solución (d) Enfriamiento de la solución..... | 30 |
| Figura 2.15 (a) Vaciado de la solución en cápsulas Petri (b) Solución de almidón dispersa en cápsulas Petri (c) Almacenamiento de solución de almidón en incubadora..... | 31 |
| Figura 2.16 (a) Absorción de suspensión de nanopartículas de almidón (b) Vaciado y dispersión de solución de nanopartículas de almidón..... | 33 |
| Figura 2.17 Película de almidón de prueba con bordes quebradizos..... | 35 |
| Figura 2.18 Muestras de películas de almidón para distintas categorías de refuerzo.. | 36 |
| Figura 2.19 (a) Equipo para DLS (b) Escaneo de muestra de suspensión de nanopartículas de almidón | 37 |
| Figura 2.20 Máquina para ensayo de tracción Mark – 10 | 38 |
| Figura 2.21 Probetas para ensayo de tracción de películas de almidón..... | 39 |
| Figura 2.22 Condiciones de probetas durante ensayo de tracción..... | 41 |
| Figura 2.23 (a) Mortero para el triturado de las muestras (b) Pastilla compactada y lista para ensayarse | 42 |
| Figura 2.24 Montaje de la pastilla para la ejecución de la espectroscopía de infrarrojo por el método de la transformada de Fourier | 43 |
| Figura 2.25 (a) Prensa manual (b) Pan de aluminio | 44 |
| Figura 2.26 (a) Calorímetro diferencial de barrido (b) Disposición de pan de aluminio con respecto a la referencia | 44 |
| Figura 2.27 Balanza termogravimétrica conteniendo restos de muestra carbonizada..... | 45 |
| Figura 3.1 Distribuciones de diámetros vs intensidades de luz dispersada | 47 |
| Figura 3.2 Imagen TEM para nanopartículas de almidón de papa amarilla | 50 |
| Figura 3.3 Diagrama de esfuerzo vs deformación para muestras de 0 % de refuerzo..... | 51 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.4 Diagrama de esfuerzo vs deformación para muestras de 3 % de refuerzo..... | 52 |
| Figura 3.5 Diagrama de esfuerzo vs deformación unitaria para muestras de 5 % de refuerzo | 52 |
| Figura 3.6 Diagrama de esfuerzo vs deformación unitaria para muestras de 7 % de refuerzo | 53 |
| Figura 3.7 Gráfica comparativa para diagramas de esfuerzo vs deformación unitaria | 57 |
| Figura 3.8 Comparación gráfica de valores experimentales de módulo elástico con modelo de regla de mixturas para cada categoría de refuerzo | 67 |
| Figura 3.9 Comparación gráfica de valores experimentales de módulo elástico con modelo de Halpin – Tsai para cada categoría de refuerzo | 68 |
| Figura 3.10 Comparación gráfica de valores experimentales de módulo elástico con modelo de Hashin y Shtrikman | 68 |
| Figura 3.11 Espectro de Infrarrojo para muestras con distintos porcentajes de refuerzo | 69 |
| Figura 3.12 Espectro de Infrarrojo para muestra de almidón de papa blanca..... | 70 |
| Figura 3.13 Interacción entre las moléculas de amilosa y amilopectina | 74 |
| Figura 3.14 Diagrama de flujo de calor específico vs temperatura para muestra de almidón puro | 75 |
| Figura 3.15 Diagrama de flujo de calor específico vs temperatura para muestra de 0 % de refuerzo | 76 |
| Figura 3.16 Diagrama de flujo de calor específico vs temperatura para muestra de 3 % de refuerzo | 76 |
| Figura 3.17 Diagrama de flujo de calor específico vs temperatura para muestra de 5 % de refuerzo | 77 |
| Figura 3.18 Diagrama de flujo de calor específico vs temperatura para muestra de 7 % de refuerzo | 77 |
| Figura 3.19 Determinación de la línea base para el cálculo de la entalpía de fusión polimérica según ASTM D 3418 | 78 |
| Figura 3.20 Diagrama de porcentaje de masa vs temperatura para muestra de almidón de papa blanca | 84 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.21 Diagrama de porcentaje de masa vs temperatura para muestra de 0% de refuerzo | 84 |
| Figura 3.22 Diagrama de porcentaje de masa vs temperatura para muestra de 3 % de refuerzo | 85 |
| Figura 3.23 Diagrama de porcentaje de masa vs temperatura para muestra de 5 % de refuerzo | 85 |
| Figura 3.24 Diagrama de porcentaje de masa vs temperatura para muestra de 7 % de refuerzo | 86 |
| Figura 3.25 Diagrama de variación de masa por grado centígrado para muestra de almidón de papa blanca | 87 |
| Figura 3.26 Diagrama de variación de masa por grado centígrado para muestra de 0 % de refuerzo | 87 |
| Figura 3.27 Diagrama de variación de masa por grado centígrado para muestra de 3 % de refuerzo | 88 |
| Figura 3.28 Diagrama de variación de masa por grado centígrado para muestra de 5 % de refuerzo | 88 |
| Figura 3.29 Diagrama de variación de masa por grado centígrado para muestra de 7 % de refuerzo | 89 |

LISTA DE SÍMBOLOS

- E_c : Módulo elástico del material compuesto (MPa).
- E_m : Módulo elástico de la matriz (MPa).
- E_p : Módulo elástico de las nanopartículas de refuerzo (MPa).
- V_m : Fracción volumétrica de la matriz.
- V_p : Fracción volumétrica de las nanopartículas de refuerzo.
- K : Módulo elástico de compresibilidad (MPa).
- G : Módulo elástico de rigidez (MPa).
- H : Entalpía específica (J/g o mJ/g).
- Q : Calor por unidad de masa (J/g o mJ/g).
- C_p : Calor específico a presión constante (J/g –K o kJ/kg – K).
- T : Temperatura (K).
- t : Tiempo (s).
- d : diámetro hidrodinámico de partículas (nm)
- q : Parámetro óptico
- D : Coeficiente de difusión (m^2 /s)
- K_b : Constante de Boltzmann (J/K)
- η : Parámetro de refuerzo geométrico.
- ζ : Factor dependiente de la geometría del refuerzo.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años el desarrollo de nuevos materiales plásticos biodegradables a partir de recursos renovables; capaces de sustituir a los tradicionales materiales plásticos derivados del petróleo ha sido un importante foco de investigación para la industria del plástico a nivel mundial. Sin embargo existen una serie de factores que limitan la masificación del uso de este nuevo tipo de plásticos biodegradables. Entre los principales factores se encuentra la presencia de propiedades mecánicas relativamente pobres para estos materiales en comparación con los usuales plásticos derivados del petróleo, especialmente respecto a su resistencia mecánica y módulo elástico. Adicionalmente se encuentra el alto costo de producción de este nuevo tipo de materiales biodegradables que restringe su uso en muchas aplicaciones. Una opción atractiva dentro de esta problemática está representada por materiales nanocompuestos basados en materiales de origen biológico con propiedades biodegradables, llamados bionanocompuestos. Estos incluyen bionanocompuestos basados en polisacáridos como la celulosa y el almidón como material base y reforzados con componentes inorgánicos tales como silicatos. El almidón, a su vez, es un biopolímero abundante en la naturaleza, presente en diversos cultivos, con propiedades biodegradables y producido a partir de fuentes renovables. Sin embargo, el empleo del almidón como material de refuerzo en forma de nanocristales de almidón para la producción de nanocompuestos íntegramente basados en almidón así como la caracterización de estos nanocompuestos ha sido una opción poco investigada hasta el momento. Siendo este uno de los aspectos más importantes que el presente trabajo aborda.

Dentro de esta problemática se enmarcan los objetivos de la presente tesis la cual pretende contribuir en el conocimiento acerca del desarrollo y caracterización de este nuevo tipo de materiales que permita evaluar posibles aplicaciones industriales tales como el embalaje de alimentos. Se presentan a continuación los objetivos generales y específicos

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y caracterizar mecánica, térmica y estructuralmente nanocompuestos biodegradables con matriz polimérica basada en almidón reforzado con nanopartículas elaboradas a partir de almidón.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Desarrollar una matriz polimérica termoplástica elaborada en base a almidón
2. Caracterizar nanopartículas de almidón como material de refuerzo.
3. Desarrollar muestras de 4 tipos de material nanocompuesto con distintos porcentajes en peso de refuerzo: 0%, 3 %, 5 % y 7 %.
4. Caracterizar mecánicamente las muestras de material nanocompuesto. mediante ensayos de tracción y la obtención de sus propiedades mecánicas.
5. Contrastar los resultados experimentales de la caracterización mecánica con los modelos teóricos para la predicción del módulo elástico.

6. Caracterizar térmicamente las muestras de material nanocompuesto mediante los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).
7. Caracterizar estructuralmente las muestras de material nanocompuesto mediante ensayos de espectroscopía de infrarrojo por el método de la transformada de Fourier (FTIR).

En el primer capítulo de la tesis se presentan los antecedentes del trabajo, partiendo de reportes de los primeros materiales nanocompuestos elaborados, también se incluyen en este primer capítulo los fundamentos teóricos para la comprensión del desarrollo y caracterización de los materiales nanocompuestos de almidón. Tratándose temas acerca de la estructura química del almidón, propiedades de gelatinización y biodegradables entre otras.

En el segundo capítulo de la tesis se presentan las condiciones y hechos experimentales que condujeron hacia la elaboración de nanopartículas de almidón y películas de almidón reforzado, reportándose las condiciones adecuadas halladas mediante ensayo y error para la obtención óptima de las películas. También se detallan en este capítulo las consideraciones experimentales y el reporte de los ensayos de caracterización: ensayos de tracción, ensayos de análisis térmico y ensayos de espectroscopía de infrarrojo. Se incluyen también las condiciones para el ensayo de dispersión de luz dinámica, efectuado para determinar el diámetro promedio de las nanopartículas de almidón.

Finalmente, en el tercer y último capítulo de la tesis se muestran los resultados de todos los ensayos efectuados, estableciéndose una caracterización definitiva mediante el cálculo de propiedades en algunos casos y la verificación de algunas teorías de comportamiento mecánico para nanocompuestos. Posteriormente se discuten estos resultados con el fin de indagar en la naturaleza de los materiales nanocompuestos estableciéndose las causas y relaciones físicas y químicas que explican los resultados de los ensayos de caracterización.

Capítulo 1:

Materiales nanocompuestos biodegradables en base a almidón

1.1 Materiales nanocompuestos y comportamiento mecánico

1.1.1 Materiales nanocompuestos

Los materiales nanocompuestos se definen como una combinación de dos o más fases donde al menos una de las fases tiene dimensiones nanométricas. Estos materiales presentan comportamientos diferentes a los materiales compuestos convencionales con estructuras del orden de hasta micrómetros, debido a que la unidad estructural presenta un tamaño tan pequeño que la relación superficie/volumen es muy elevada y las propiedades y características dependen del grado de mezcla entre las dos fases.

En los materiales compuestos poliméricos convencionales, los componentes son inmiscibles dando como resultado un sistema material en donde se pueden diferenciar las distintas fases; en estos materiales las partículas de refuerzo actúan como puntos de tensión que permiten el mejoramiento de las propiedades mecánicas. En los materiales nanocompuestos, en donde las partículas de refuerzo son de tamaño nanométrico, las interacciones entre matriz y partícula se dan a escala atómica o molecular; resultando no solo distintas propiedades mecánicas sino también ópticas y eléctricas [1].

El componente nanométrico que constituye a los nanocompuestos poliméricos en base a su forma, puede ser clasificado de la siguiente manera:

- 1) Nanoplacas o Nanoláminas: presentan una dimensión nanométrica, la cual corresponde al espesor de cada placa de aproximadamente 1nm.
- 2) Nanotubos: presentan dimensiones nanométricas, las cuales corresponden al diámetro del nanotubo (diámetro y alto).
- 3) Nanopartículas simétricas: presentan las tres dimensiones nanométricas, por lo tanto forman esferas bien definidas.

Una representación gráfica de las distintas geometrías para los refuerzos nanométricos se presenta en la figura 1.1.

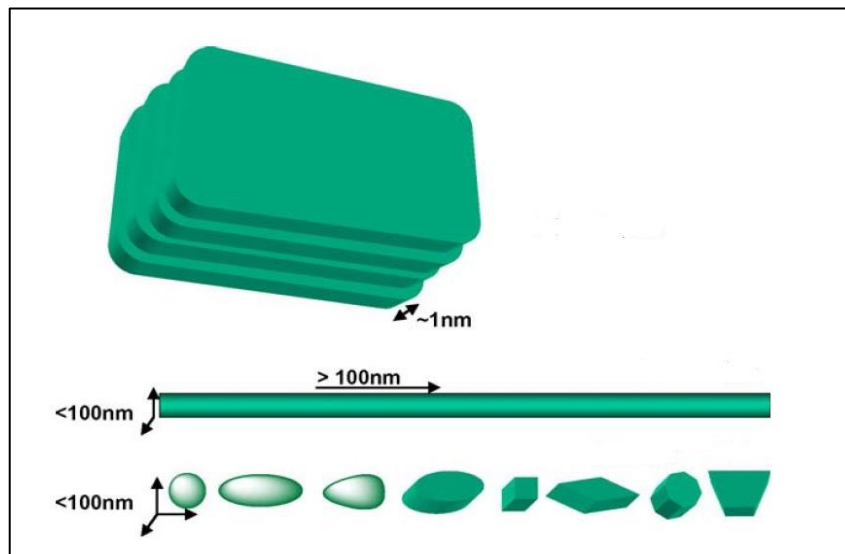


Figura 1.1 Categorías de refuerzos nanométricos [2]

1.1.2 Comportamiento Mecánico

Para la predicción de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos existen diversos modelos teóricos, elaborados a partir de la micro – mecánica de los materiales, a pesar de que la aplicación de estos modelos a escala nanométrica ha sido sujeta a debate [3]; algunos trabajos reportan una correlación significativa [4].

Se presentan a continuación algunos modelos del comportamiento mecánico para nanocompuestos.

a. Modelos de Voigt y Reuss

El modelo de Voigt, también conocido como “regla de mixturas” se basa en la condición de isodeformación de los materiales compuestos ante la aplicación de un esfuerzo [5,3]. A pesar de que este modelo fue obtenido originalmente para el caso específico de un material compuesto reforzado con fibras alineadas, en donde el esfuerzo es aplicado en la dirección de las fibras, el modelo se puede extender al caso general de cualquier material compuesto bifásico sin importar la forma de las partículas de refuerzo para encontrar el límite superior del módulo elástico [5]

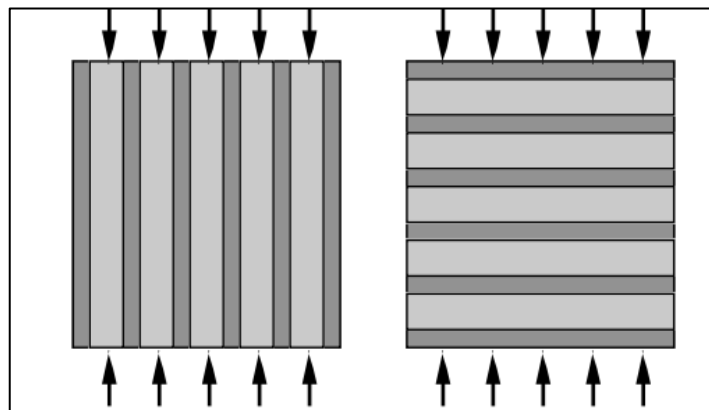


Fig1.2 Materiales compuestos reforzados con fibras longitudinales y transversales a la dirección del esfuerzo aplicado [3]

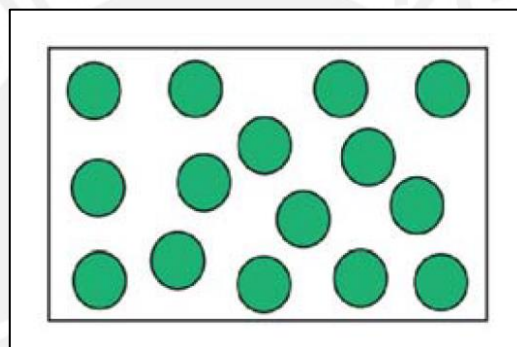


Fig 1.3 Esquema de material compuesto reforzado con partículas esféricas [3]

Reuss [6], basándose en el modelo de Voigt, derivó un modelo para el módulo elástico en la dirección transversal a las fibras de refuerzo del material compuesto. Al igual que en el modelo de Voigt, este modelo puede ser extendido al caso más general de un material compuesto bifásico con partículas de refuerzo de cualquier geometría. En este caso, el modelo predice el límite inferior para el módulo elástico del compuesto. En las figuras 1.2 y 1.3 se esquematizan materiales compuestos reforzados con fibras y con partículas esféricas respectivamente.

Las ecuaciones representativas de los modelos de Voigt y Reuss extendidos que expresan los límites superior e inferior del módulo elástico del material compuesto anisotrópico son las siguientes:

$$E_{c \text{ superior}} = E_m \times V_m + E_p \times V_p \quad (1.1)$$

$$E_{c \text{ inferior}} = \frac{E_m \times E_p}{V_m \times E_p + V_p \times E_m} \quad (1.2)$$

Donde:

$E_c superior$: Módulo elástico superior (MPa)

$E_c inferior$: Módulo elástico inferior (MPa)

E_m : Módulo de elasticidad de la matriz (MPa)

E_p : Módulo de elasticidad de las partículas de refuerzo (MPa)

V_m : Fracción de volumen de la matriz

V_p : Fracción de volumen de las partículas de refuerzo

b) Modelo de Halpin - Tsai

Este modelo es semi – empírico y se basa en la teoría de la elasticidad, este modelo depende fuertemente de la geometría del material de refuerzo, de manera general se puede formular en las siguientes ecuaciones [7]:

$$\frac{P_c}{P_m} = \frac{1 + \zeta \times \eta \times V_p}{1 - \eta \times V_p} \quad (1.3)$$

$$\eta = \frac{\left(\frac{P_p}{P_m}\right) - 1}{\left(\frac{P_p}{P_m}\right) + \zeta} \quad (1.4)$$

Donde:

P_c : Módulo elástico del material compuesto

P_m : Módulo elástico de la matriz

P_p : Módulo elástico del refuerzo

η : Parámetro de refuerzo

ζ : Factor dependiente de la geometría del refuerzo

V_p : Fracción de volumen de las partículas de refuerzo

Se debe tener en cuenta que los módulos elásticos referidos en las ecuaciones anteriores pueden ser considerados en su forma más general, es decir, pueden tomar los valores de módulo elástico longitudinal, módulo de cizallamiento transversal y módulo de compresibilidad, en cuyo caso los valores del factor ζ varían considerablemente. El valor de ζ presentado es el correspondiente al caso de interés particular para esta tesis, es decir, el de los materiales compuestos reforzados con partículas.

c) Modelo de Hashin y Shtrikman

Hashin y Shtrikman [8,9] desarrollaron un modelo para predecir los límites superior e inferior del módulo elástico efectivo de materiales cuasi – isotrópicos y cuasi – homogéneos de materiales multifásicos con geometría de refuerzo arbitraria. La derivación de este modelo se basó en la aplicación de principios variacionales de la teoría de la elasticidad lineal, anteriormente formulados por los autores. El caso particular de materiales compuestos con dos fases es presentado. Las ecuaciones para los límites del módulo elástico efectivo en este modelo son:

$$K \text{ inferior} = K_m + \frac{V_p}{\frac{1}{K_m - K_p} + \frac{3V_m}{3K_m + 4G_m}} \quad (1.5)$$

$$K \text{ superior} = K_p + \frac{V_m}{\frac{1}{K_m - K_p} + \frac{3V_p}{3K_p + 4G_p}} \quad (1.6)$$

$$G \text{ inferior} = G_m + \frac{V_p}{\frac{1}{G_p - G_m} + \frac{6(K_m + 2G_m)V_m}{5G_m(3K_m + 4G_m)}} \quad (1.7)$$

$$G \text{ superior} = G_p + \frac{V_m}{\frac{1}{G_m - G_p} + \frac{6(K_p + 2G_p)V_p}{5G_p(3K_p + 4G_p)}} \quad (1.8)$$

Los módulos elásticos descritos en las ecuaciones anteriores son los siguientes:

K : Módulo elástico de compresibilidad

G : Módulo elástico de rigidez

Los subíndices p y m en las ecuaciones anteriores indican que el módulo elástico en cuestión está referido al refuerzo o a la matriz respectivamente. Asimismo las fracciones de volumen de la matriz y del refuerzo en el compuesto se denotan como V_m y V_p respectivamente.

La obtención del módulo elástico efectivo longitudinal del compuesto $E_{\text{compuesto}}$ se puede lograr considerando la siguiente relación válida para materiales cuasi-isotrópicos y cuasi-homogéneos.

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (1.9)$$

De esta manera se pueden hallar los límites superior e inferior para el módulo elástico efectivo longitudinal del compuesto.

1.2 El almidón en la producción de nanocompuestos biodegradables

1.2.1 El almidón, estructura y composición

El almidón es un polímero de origen natural, constituido por grandes cantidades de monómeros de glucosa. Se encuentra en los amiloplastos de las células vegetales, especialmente en semillas, raíces y tallos incluidos los tubérculos. El almidón es esencialmente un homopolisacárido producto de la condensación de moléculas de glucosa conectadas mediante enlaces glucosídicos.

Los 2 principales componentes del almidón son la amilosa y la amilopectina. La amilosa es un polímero lineal conformado por cadenas de glucosa unidas por enlaces α -D-(1 \rightarrow 4), mientras que la amilopectina es un polímero altamente ramificado con enlaces α -D-(1 \rightarrow 4) y enlaces α -D-(1 \rightarrow 6) en los puntos de ramificación. Las moléculas lineales de amilosa tienen pesos moleculares en un rango entre 200 000 y 700 000 g/mol, mientras que las moléculas de amilopectina tienen pesos moleculares en el orden de los 100 - 200 millones de g/mol [13]. Las estructuras químicas de los componentes de almidón se ilustran en las figuras 1.4 y 1.5 respectivamente.

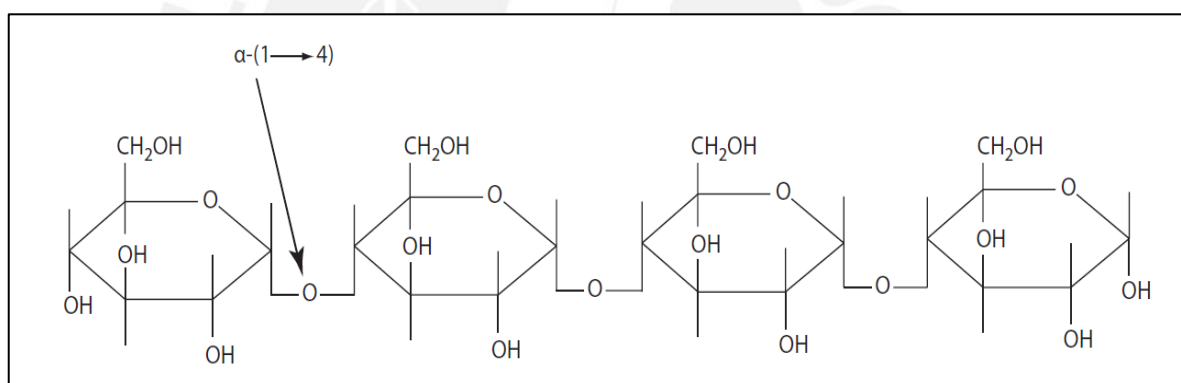


Figura 1.4 Cadena lineal de amilosa [10]

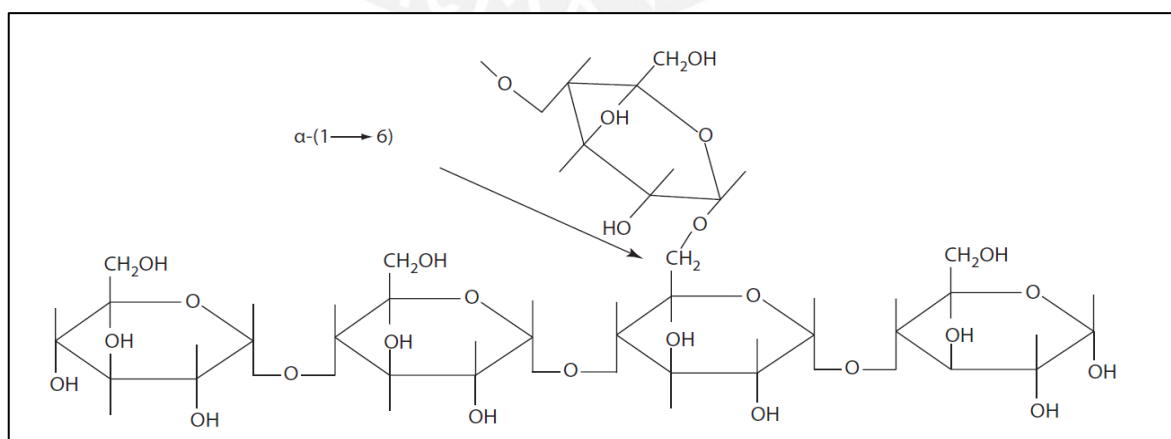


Figura 1.5 Cadena ramificada de amilopectina [10]

Los contenidos de amilosa y amilopectina del almidón varían de acuerdo a la fuente natural del mismo tal como se indica en la tabla 1.1

Por otro lado los gránulos de almidón se sintetizan en los amiloplastos de las plantas, están formados por capas concéntricas o excéntricas de distinto espesor y tienen tamaños y formas variables, de los estudios de difracción de rayos X se observó que tienen carácter semicristalino. El 70 % aproximadamente de la masa de un grano de almidón se considera amorfo y el 30 % aproximadamente cristalino. En las últimas décadas un modelo predominante para la estructura del almidón parece haber surgido, se presenta de forma esquemática este modelo en la figura 1.6.

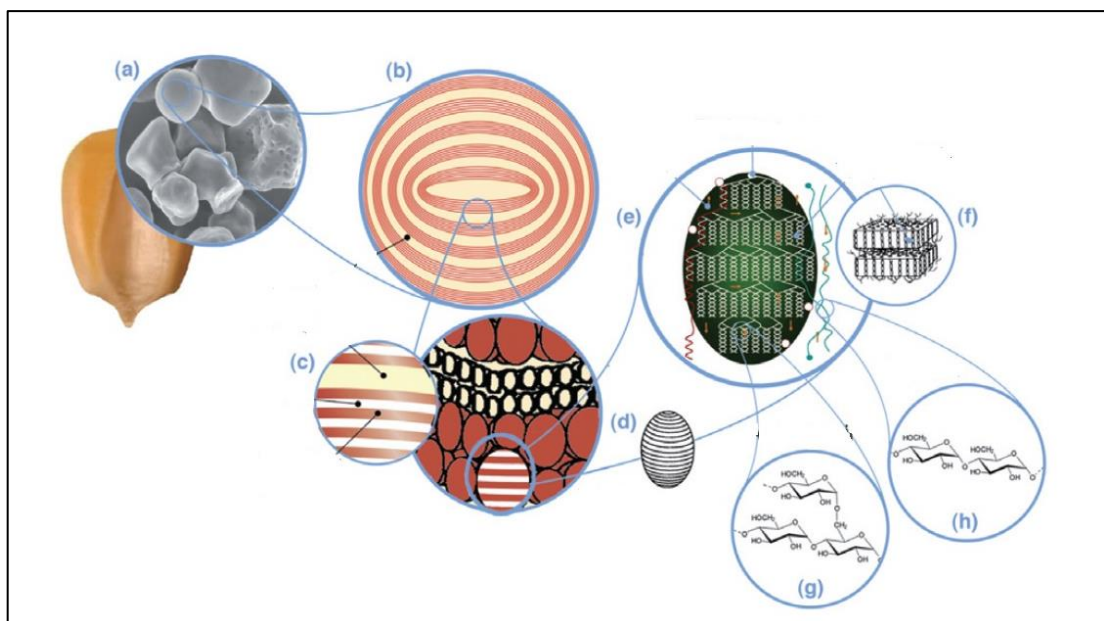


Figura 1.6 Estructura del almidón [10]

El gránulo (a, 2-100 μm) está compuesto de anillos alternantes amorfos y semicristalinos (b, 120-140 nm). Estos anillos a su vez contienen pequeñas celdillas (d, 10-100 nm), compuestas a su vez por laminillas (c, 9 nm) alternantes de estructura amorfa y semicristalina las que contienen amilopectina (g) y cadenas de amilosa (0.1 – 1 nm) (h).

Todos los gránulos muestran una hendidura denominada **hilum** que constituye el centro de nucleación a partir del cual se desarrolla el gránulo. La mayor parte de los gránulos de almidón muestran láminas más o menos nítidas, es decir anillos de crecimiento alrededor del hilum.

El diámetro de los gránulos es muy distinto según la fuente natural tal como se muestra en la tabla 1.2

Tabla 1.1 Porcentajes de Amilosa y Amilopectina para almidones de distintas fuentes vegetales [11]

| Fuente natural | Contenido de Amilosa (%) | Contenido de Amilopectina (%) |
|----------------------|--------------------------|-------------------------------|
| Maíz | 25 | 74 |
| Mandioca | 17 | 82 |
| Papa | 20 | 79 |
| Trigo | 24 | 75 |
| Arroz | 18 | 81 |
| Maíz de alta amilosa | 55 - 90 | 45-10 |

Tabla 1.2 Rango de diámetros y diámetro promedio de distintos gránulos de almidón [11]

| Fuente vegetal | Intervalo (μm) | Media (μm) |
|----------------|-----------------------------|-------------------------|
| Arroz | 2 - 10 | 5 |
| Maíz | 5 - 25 | 15 |
| Sorgo | 6 -24 | 15 |
| Mijo | 4 - 12 | 6 |
| Trigo | 2 - 38 | 30 |

1.2.2 Gelatinización del Almidón

Los gránulos de almidón intacto no son solubles en agua fría, pero pueden embeber pequeñas cantidades de agua de forma reversible, ocasionando un pequeño hinchamiento. Este incremento del tamaño del gránulo varía entre 9,1 % para el almidón normal y 22,7 % para el maíz céreo.

Cuando los gránulos de almidón se calientan en presencia de agua, sufren un proceso llamado gelatinización; la gelatinización es la disrupción del orden molecular dentro del gránulo, como evidencias de esta pérdida de orden se tiene: hinchamiento irreversible del gránulo, pérdida de birrefringencia y pérdida de la cristalinidad.

La temperatura inicial, y el rango de gelatinización, dependen del método de medición, de la relación almidón/agua, tipo de gránulo y heterogeneidades dentro de la población

de gránulos, en la tabla 1.3 se muestra diferentes temperaturas promedio de gelatinización para distintas fuentes naturales de almidón

Tabla 1.3 Temperaturas de gelatinización para distintas fuentes de almidón [16]

| Almidón | Temperatura de gelatinización(°C) |
|----------|-----------------------------------|
| Arroz | 61-78 |
| Maíz | 62 - 72 |
| Papa | 58 - 65 |
| Mandioca | 52 - 65 |
| Sorgo | 68 -75 |
| Trigo | 52 -63 |

Si se continúa con el calentamiento de los gránulos de almidón en exceso de agua, resulta un gránulo hinchado con adicional extracción de amilosa. Si además se aplica en esta etapa un esfuerzo de corte, los gránulos se rompen y se forma una pasta, la pasta de almidón es una masa viscosa consistente de una fase continua (en forma de dispersión molecular) de amilosa y amilopectina solubilizada y una fase discontinua de gránulos remanentes. La completa dispersión molecular se obtiene bajo condiciones de altas temperaturas, altos esfuerzos de corte y exceso de agua.

Para determinar cuantitativamente el comportamiento de las pastas de almidón existen viscosímetros como el visco – amilógrafo de Brabender. Este método es uno de los más comunes para evaluar las propiedades de las pastas de almidón, la viscosidad es medida en unidades de Brabender (UB) o torque (g – cm) y es registrada como una función de la temperatura y el tiempo durante un ciclo de calentamiento y enfriamiento a una velocidad de rotación especificada. La pasta de almidón es sujeta a tratamientos mecánicos y térmicos con el objetivo de revelar la estabilidad de la pasta durante el calentamiento y la consistencia o tendencia a la retrogradación durante el enfriamiento; la temperatura a la cual se observa un incremento considerable de la viscosidad y la viscosidad pico son también registradas. Una representación gráfica de los cambios que se producen en los gránulos de almidón conforme varía la temperatura y transcurre el tiempo en la gelatinización se muestra en la figura 1.7

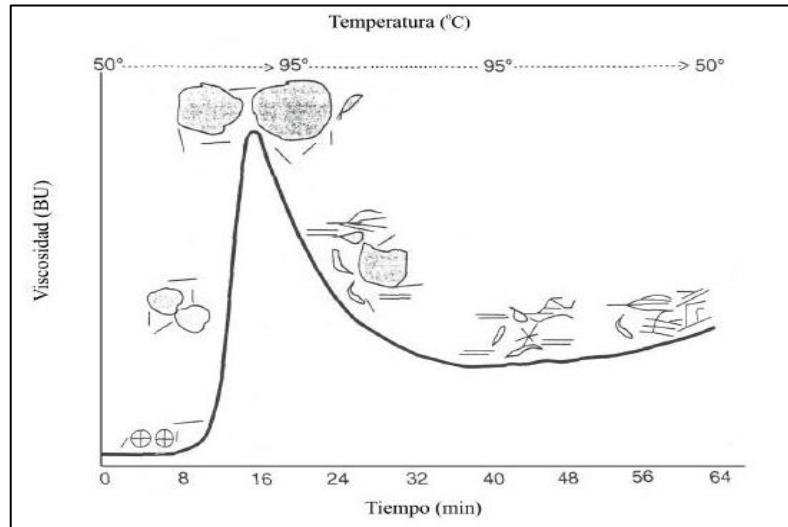


Figura 1.7 Representación esquemática de los cambios granulares con relación a la viscosidad medida en un viscoamilógrafo [17]

1.2.3 Propiedades biodegradables del almidón

La biodegradabilidad es la degradación causada por la actividad biológica, especialmente por enzimas que provocan cambios en la estructura química de la materia. Los microorganismos que producen dichas enzimas pueden ser hongos, bacterias, levaduras y algas. La degradación del almidón involucra la asociación temporal de los gránulos con muchas enzimas.

El primer paso de este proceso debe ser catalizado por una enzima que sea capaz de actuar en la superficie semicristalina del gránulo. Existen básicamente cuatro grupos de enzimas convertidoras de almidón: endoamilasas, exoamilasas, enzimas desramificantes y transferasas. Las que se muestran en la figura 1.8

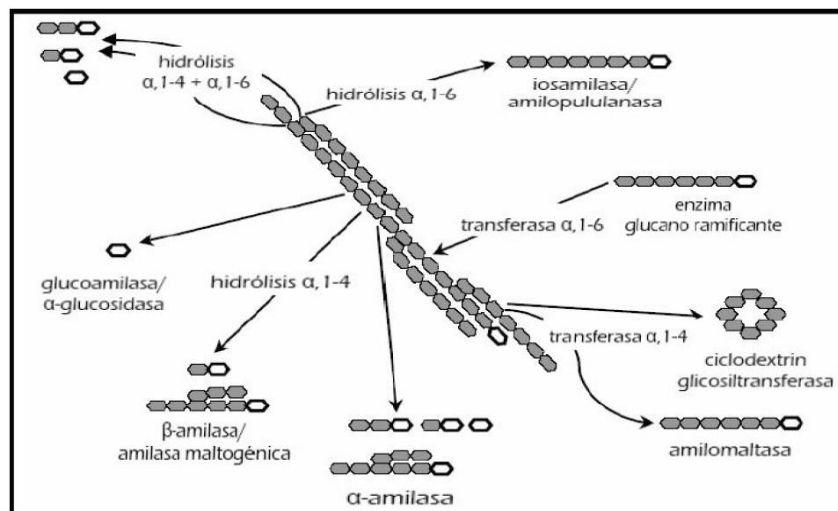


Figura 1.8 Diferentes enzimas involucradas en la degradación del almidón [18]

1.3 Técnicas de procesamiento de almidones termoplásticos y nanopartículas de almidón

1.3.1 Almidones termoplásticos

En forma granular el almidón ha sido empleado como refuerzo en polímeros; pero puede ser también plastificado y procesado usando las técnicas clásicas del procesamiento de plásticos. Estas técnicas incluyen la extrusión, el termoformado, el moldeo por inyección, el moldeo por compresión el vaciado o *casting* para la obtención de películas, el moldeo por extrusión y soplado, etc.

El principal problema del almidón es su naturaleza hidrofílica que limita su uso en ambientes de alta humedad, en comparación a los polímeros tradicionales el procesamiento del almidón es complejo y de difícil control. Sin embargo muchos de los problemas que podrían suscitarse en el procesamiento del almidón se pueden evitar mediante algunas técnicas, entre las cuales se incluyen: el uso de plastificantes adecuados, uso de lubricantes, el empleo de almidón modificado en el cual los grupos hidroxilo han sido reemplazados con grupos ester y éter o la mezcla del almidón con un polímero hidrofóbico como el ácido poliláctico (PLA) o celulosa en presencia de un compatibilizador adecuado.

a) Extrusión de películas

La extrusión de doble tornillo es un método simple y establecido para la producción de polímeros basados en almidón. Una representación gráfica de una extrusora de películas típicas se muestra en la figura 1.9. Para producir exitosamente películas por este método el almidón nativo es mezclado con otros aditivos con el fin de mejorar su procesabilidad y mejorar sus características finales, los plastificantes mayormente usados son agua y/o glicerol. Sin embargo, muchos otros aditivos han sido evaluados. La úrea ha probado mejorar la gelatinización de almidones de bajos niveles de humedad, los productos obtenidos de la mezcla de almidón y alcohol de polivinilo (PVOH) también exhiben excelentes propiedades mecánicas.

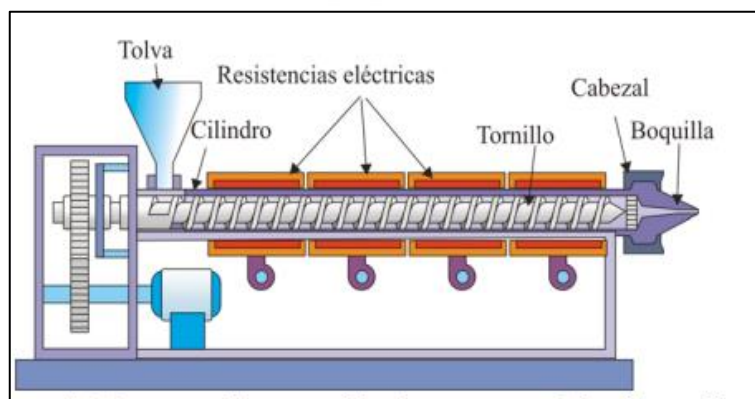


Figura 1.9 Esquema de una extrusora de películas [19]

b) Vaciado o *casting*

La técnica de vaciado o *casting* para la elaboración de películas basadas en almidón ha sido ampliamente reportada y típicamente incluye: preparación de la solución, gelatinización, vaciado y secado. Para el vaciado, típicamente el almidón y los plastificantes son mezclados y transferidos a un viscosímetro (como el visco - amilógrafo de Brabender) donde la solución es calentada y mezclada, las temperaturas más altas de calentamiento son necesarias cuando se usa el glicerol como plastificante.

Durante el proceso de plastificación, los plastificantes forman cadenas de hidrógeno con el almidón, rompiendo las fuertes interacciones entre los grupos hidroxilo del almidón. El glicerol, un representante de los polioles es ampliamente usado en la plastificación del almidón ya que posee ventajas de bajo costo, no toxicidad y alto punto de fusión.

Las soluciones gelatinizadas y plastificadas son entonces colocadas en platos acrílicos y se procede a la colocación de la solución en un horno en donde se evapora el agua durante un tiempo aproximado de 1 día. Los espesores comunes que se obtienen por esta técnica varían normalmente en el rango de 0.02 – 0.10 mm, los mismos que son controlados por la medición de la cantidad de solución de almidón en el plato.

1.3.2 Nanopartículas de almidón

Las nanopartículas de almidón pueden ser divididas esquemáticamente en 2 tipos diferentes: aquellas que están vinculadas con las propiedades semicristalinas del almidón, como los nanocristales de almidón y aquellas vinculadas con la propiedad de gelatinización del almidón, las primeras son preparadas principalmente por hidrólisis mientras que las segundas son preparadas por tratamiento químico de solubilización o precipitación o tratamiento mecánico.

La hidrólisis ácida ha sido usada durante mucho tiempo para la modificación del almidón y sus propiedades. Nageli [14] reportó la obtención de un componente de alto peso molecular luego de la hidrólisis del almidón de papa a temperatura ambiente, durante 30 días en una suspensión de 15% de porcentaje en peso de ácido sulfúrico. Lintner [15] también produjo una suspensión de alto peso molecular mediante un proceso de hidrólisis en HCl de una suspensión de almidón a una temperatura de 40 °C.

En adelante, las publicaciones más recientes reportan el uso de una de las 2 condiciones ácidas anteriormente descritas. A nivel microscópico, la hidrólisis ácida se descompone en 3 pasos: (1) erosión de la superficie, (2) colapso de las paredes de los gránulos debido a la difusión radial del ácido y (3) fragmentación de los anillos de crecimiento. Angellier [20] considera que el ácido difunde desde la superficie del gránulo hacia el centro del mismo a través de los poros, iniciándose la hidrólisis en el hilum del gránulo.

1.4 Técnicas de caracterización

Se explicarán a continuación algunos fundamentos teóricos referidos a los principios en los cuales se basan las técnicas de caracterización a utilizar.

1.4.1 Ensayo de tracción

Los ensayos de tracción son una medida de la respuesta de un material ante una fuerza que tiende a estirarlo. De estos ensayos se suele obtener información sobre la resistencia a la tracción, elongación y módulo elástico.

Los aparatos para realizar los ensayos de tracción constan de un brazo fijo y uno móvil, ambos dotados con unas mordazas donde se sujetan las probetas. Los brazos se separan a una velocidad constante mientras se determina la carga y la extensión. Las probetas que se emplean en los ensayos de tracción normalmente se preparan mediante inyección o compresión, o también se pueden obtener recortándolas de zonas planas de piezas ya transformadas. En la figura 1.10 se muestra una máquina típica para ensayos de tracción de plásticos.



Figura 1.10 Máquina para ensayos de tracción de plásticos [12]

La velocidad a la que se realiza el ensayo es de gran importancia y varía dependiendo del tipo de material a ensayar, para materiales poliméricos y plásticos la velocidad del ensayo es menor que para materiales metálicos.

1.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés), es una técnica de análisis térmico que permite el estudio de aquellos procesos en los cuales se presenta variación de entalpía, tales como la ebullición, la cristalización y otras transiciones de fase. De manera general el DSC puede trabajar en un rango de temperaturas desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta 600 °C aproximadamente. Es por esta razón que esta técnica se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas dentro del intervalo de temperaturas anteriormente descrito, tales como los materiales poliméricos. En el campo de los polímeros pueden determinarse

transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea T_g , temperatura de fusión T_m , temperatura de cristalización y temperatura de degradación térmica. La instrumentación para la realización de esta técnica consiste básicamente en un calorímetro el cual posee un portamuestras en donde se debe colocar la muestra de material a analizar encapsulada en pastillas, comúnmente fabricadas de aluminio, denominadas pans y un portamuestras de referencia en donde comúnmente se coloca un pan de aluminio vacío como referencia térmica.

El calentamiento de las muestras se obtiene mediante dos resistencias ubicadas debajo de los respectivos portamuestras. El principio básico de operación del calorímetro es la diferencia de potencia térmica consumida por las resistencias para mantener iguales las temperaturas de la muestra y de la referencia, de esta manera cuando la muestra experimente un proceso endotérmico como una fusión, se requerirá un mayor flujo de calor para mantener la muestra a la misma temperatura que la referencia. Finalmente, determinando la diferencia de flujo de calor proporcionado a cada resistencia el calorímetro diferencial de barrido es capaz de calcular el flujo de calor absorbido o liberado por la muestra en cada una de sus transiciones térmicas. La figura 1.11 ilustra el funcionamiento de esta técnica.

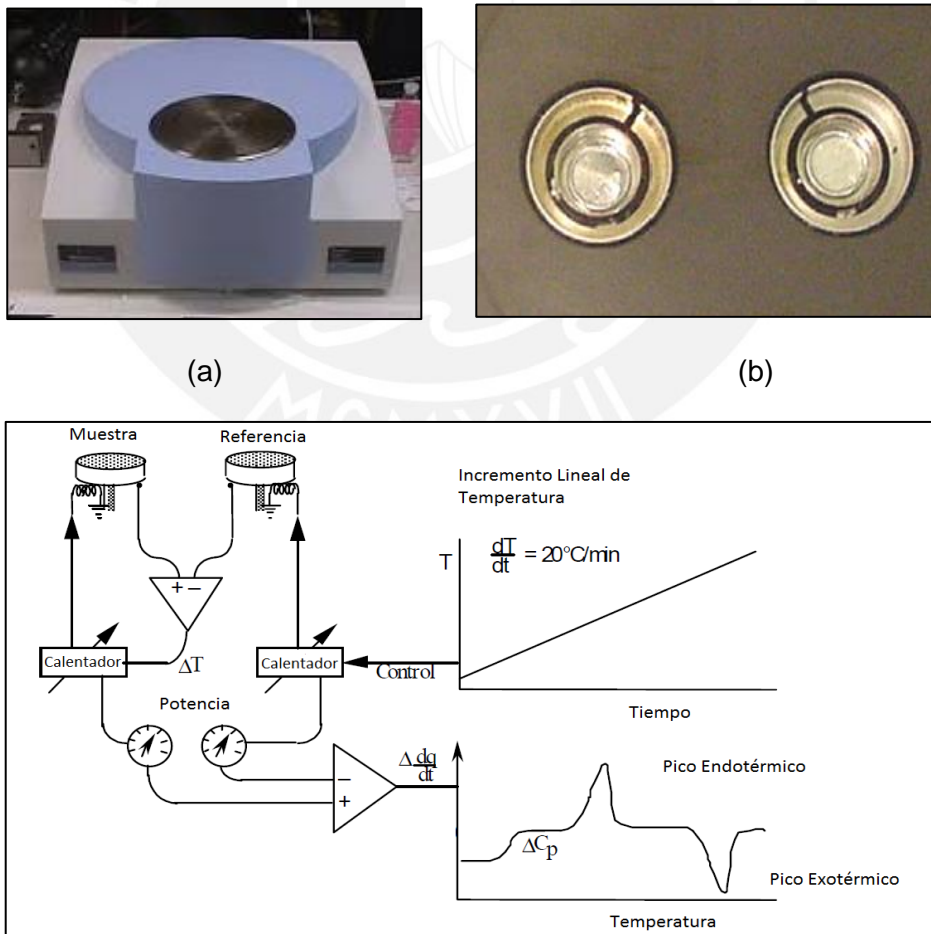


Figura 1.11 (a) Calorímetro Diferencial de Barrido [12] **(b)** Referencia y pan de aluminio [12] **(c)** Esquema de funcionamiento de la calorimetría diferencial de barrido [12]

Obtenidos los diagramas de flujo de calor vs temperatura, el cálculo de la entalpía para una transición térmica viene dado según las siguientes ecuaciones.

El flujo de calor liberado o absorbido es equivalente al cambio de entalpía, ya que el ensayo es realizado a presión constante

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_p = \frac{dH}{dt} \quad (1.10)$$

Integrando luego, respecto al tiempo, se tiene

$$\int \left(\frac{dQ}{dt}\right)_p dt = \Delta H \quad (1.11)$$

Teniendo en consideración un aumento lineal de temperatura y tomando un diferencial de tiempo, se tiene:

$$T = K \times t$$

$$dt = \left(\frac{1}{K}\right) \times dT$$

Reemplazando en la ecuación (1.11) se tiene:

$$\left(\frac{1}{K}\right) \times \int \left(\frac{dQ}{dt}\right)_p dT = \Delta H \quad (1.12)$$

Esta última ecuación indica que el cambio de entalpía en una transición térmica es directamente proporcional al área bajo la curva en la gráfica de flujo de calor vs temperatura, siendo la constante de proporcionalidad, el valor inverso del ratio de calentamiento programado para el ensayo.

1.4.3 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis térmico que permite registrar de forma continua la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada comparándola contra la temperatura del ensayo, la cual normalmente varía de forma lineal con el tiempo. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función de la temperatura o del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Asimismo, existen otros análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo si el experimento es con aumento gradual de temperatura o a temperatura constante.

El análisis termogravimétrico es empleado principalmente en el análisis de las reacciones de descomposición y de oxidación y por procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción. Uno de los principales campos de aplicación de esta técnica se encuentra en el análisis térmico y estudio de polímeros

ya que en muchos casos los modelos de descomposición son característicos para cada tipo de material polimérico.

La instrumentación requerida para la realización de este ensayo normalmente comprende una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para asegurar una atmósfera seca o inerte y un microprocesador para la adquisición y visualización de datos

El intervalo de temperaturas de la mayoría de los hornos empleados para el análisis termogravimétrico va desde la temperatura de ambiente hasta 1500 °C , pudiendo variarse a menudo las velocidades de calentamiento o enfriamiento del horno hasta valores tan elevados como 200°C/min. En la figura 1.12 se ilustra un termograma típico obtenido por TGA y la respectiva gráfica de su derivada.

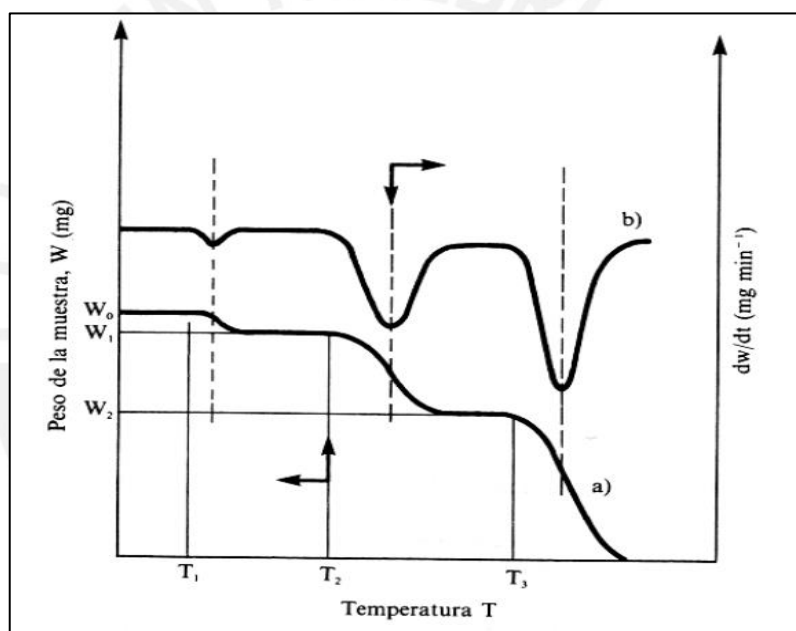


Figura 1.12 Termogramas diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo) tomado de [12]

Entre las aplicaciones más importantes del análisis termogravimétrico se pueden mencionar la determinación de las condiciones térmicas necesarias para obtener la forma pura adecuada para la determinación gravimétrica de una especie, así como la detección de picos de variación para poder realizar un análisis comparativo de las transiciones térmicas del material, complementando esta información con la proporcionada por otras técnicas como la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

1.4.4 Espectroscopía de Infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica de análisis químico que trata con la parte infrarrojo del espectro electromagnético, siendo la variante más usada y difundida la espectroscopía de absorción.

Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra. Cuando la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo de enlaces) coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes del rayo, se produce absorción [21]. La espectroscopía infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cuantitativo: detección de moléculas y grupos funcionales en los materiales de prueba.

El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de onda o frecuencia ante los valores de porcentajes de transmitancia. La absorción de radiación infrarroja por un compuesto a una longitud de onda dada, origina un descenso en el % de transmitancia, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico o banda de absorción. En la figura 1.13 se muestra la imagen de una espectroscopía de infrarrojo realizada a un material orgánico.

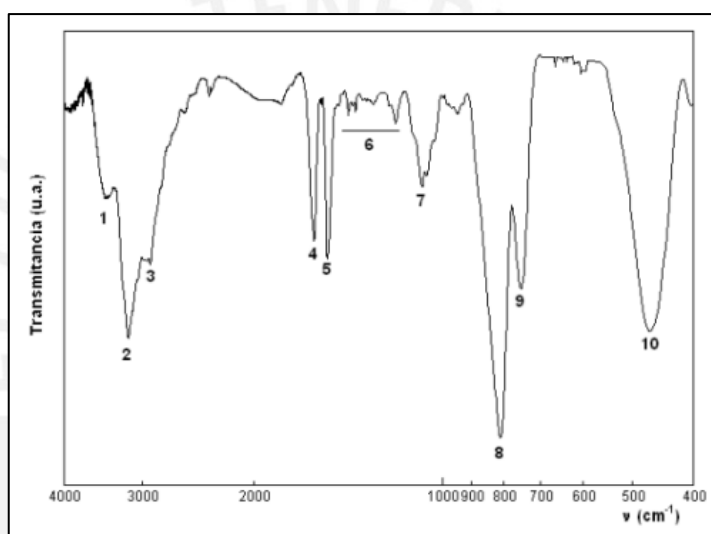


Figura 1.13 Espectro de infrarrojo obtenido por espectroscopía de infrarrojo [21]

1.4.5 Dispersión de Luz Dinámica

La Dispersión de Luz Dinámica (DLS por sus siglas en inglés) es una técnica empleada comúnmente para la medición del tamaño de partículas, las cuales se encuentran típicamente en el rango submicrométrico. Esta técnica se fundamenta en la difusión de las partículas suspendidas en un medio líquido originada por la emisión de un haz de luz incidente. La velocidad con la cual las partículas se difunden por el medio líquido es medida registrando el ratio de variación de la intensidad de luz dispersada con respecto al valor promedio de la misma. De manera general, las partículas pequeñas causan que la intensidad fluctúe de manera más rápida que las partículas grandes. Esto se observa en la figura 1.14

El principio que utiliza la Dispersión de Luz Dinámica para determinar los diámetros de las partículas de distintas formas en suspensión líquida es el concepto diámetro hidrodinámico de una partícula; que es definido como el diámetro de una partícula completamente esférica que difunde con la misma velocidad que la partícula referida y que posee el mismo coeficiente de difusión traslacional [22].

Para hallar el diámetro hidrodinámico, primero se procesa la fluctuación de intensidad de luz dispersa a través de la función de correlación, según la siguiente ecuación [22]

$$C(t) = A \times e^{-2\Gamma t} + B \quad (1.13)$$

En donde el valor de A representa una constante óptica dependiente del diseño del instrumento, a su vez el valor de Γ está dado por:

$$\Gamma = D \times q^2 \quad (1.14)$$

El valor de q depende del ángulo de dispersión θ , la longitud de onda del haz de luz incidente λ_0 y del índice de refracción n del medio líquido. La ecuación que relaciona estas cantidades es:

$$q = \frac{4\pi \times n}{\lambda_0} \times \sin \frac{\theta}{2} \quad (1.15)$$

El diámetro hidrodinámico de la partícula está vinculado con el coeficiente de difusión D , mediante la siguiente ecuación

$$D = \frac{Kb \times T}{3\pi \times \eta \times d} \quad (1.16)$$

Donde:

Kb : Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-6} \frac{\text{ergios}}{\text{grado}}$)

T : Temperatura en K

η : Viscosidad del líquido (*centipoise*)

d : Diámetro hidrodinámico de la partícula (μm o nm)

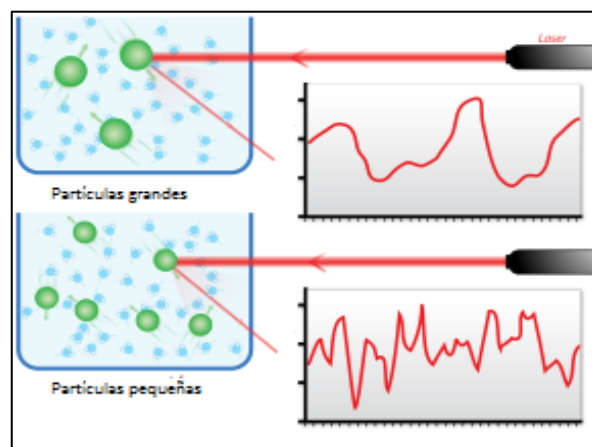


Figura 1.14 Diferencias entre diagramas de intensidad vs tiempo para distintas partículas [22]

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bhattacharya, S. Kamal, M.Gupta, R. *Polymeric nanocomposites: theory and practice*. Munich .2008
- [2] Hurang, H. Landon, O. Ayo, A. Characterizing and Modeling Mechanical Proprieties of Nanocomposites – Review and Evaluation. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2010.
- [3] Fisher F.T, Brinson L.C. Nanomechanics of nanoreinforced polymers en Rieth M, Schommers W, editors. *Handbook of theoretical and computational nanoscience*. AmericanScientific Publishers,2006. pp 253–360.
- [4] Odegard G.M, Clancy T.C, Gates T.S. Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites. *Polymer* .2005, 46, pp 553–62
- [5] Voigt, W. Uber die beziehung zwischen den beiden elasticitatsconstanten isotroper korper. *Ann Phys*, 38, 1889. pp 573–87.
- [6] Reuss A. Berechnung der fliebgrenze von mischkristalen auf grund der plastizitatsbedingung fur einkristalle. *ZAMM* .,9,1929.49–58.
- [7] Halpin ,J.C, Kardos,J.L.The Halpin-Tsai equations: a review. *Polym Eng Sci* ,1976.
- [8] Hashin ,Z.,Shtrikman,S. A variational approach to the theory of the elastic behavior of multiphase materials. *J.Mech Phys Solids* , 11, 1963.pp 127-40.
- [9] Hashin ,Z.Analysis of composite materials-a survey. *J. Appl. Mech*, 50, 1983. pp 481-505.
- [10] Imam, S. et al. Starch: Chemistry, Microestructure, Processing, and Enzymatic Degradation. En: *Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites*. 2010. 5-10.
- [11] Swinkels, J.J.M. Sources of starch, its chemistry and physics. En: *Starch Conversion Technology*. Van Beynum, G.M.A. and Roels, J.A. (Eds.) Marcel Dekker. Inc.,15, New York , 1985.
- [12] Skoog , D.A.,Leray ,J.J.*Análisis Instrumental*. McGraw- Hill, Madrid, 2002.
- [13] Gallant, D.J., Bouchet, B. and Baldwin, P.M. Microscopy of starch: Evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers*, 32, 1997. pp 177–191.
- [14] Nägeli, W. Beiträge zur näheren Kenntnifs der Stärkegruppe. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 173, 1874. pp 218–227.
- [15] Lintner, C.J. Studien über Diastase. *Journal fur Praktische Chemie*, 34,1886. pp 378 -394.
- [16] Tester, R.F., Karkalas, J. Swelling and Gelatinization of Starches. *Carbohydrates* . Vol.73 No 2., 1996. pp 271 – 277.
- [17] Mondragón Chaparro, Margarita. *Estudio comparativo de cambios estructurales y funcionales en almidones de maíz nixtamalizado* .Instituto Politécnico Nacional, México, 2004. pp 28 – 32.
- [18] Merchán J.P.; Ballesteros, D. et al. Estudio de la biodegradación aerobia de almidón termoplástico. *Suplemento de la revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009*, volumen 1, pp 39 – 44.
- [19] Anguita Delgado Ramón. *Extrusión de Plásticos. Parte 1ra Teoría y Equipos*. Blume Ediciones, Madrid, 1977.
- [20] Angellier, H. *Material Sciences*, University Joseph Fourier, Grenoble, France. p 2005.
- [21] Pasto, D., Johnson, C. *Determinación de estructuras orgánicas*, Ed. Reverté, Madrid, 2008.p 173.
- [22] Brookhaven Instruments Corporation. *Instructions Manual for Multi Angle Particle Size Option*,1995.

Capítulo 2:

Condiciones Experimentales

2.1 Preparación de muestras

Se detallarán a continuación el procedimiento y las consideraciones que se tomaron para la elaboración de las películas de almidón nanocompuesto reforzado con nanopartículas de almidón. En este trabajo se prepararon muestras con 3 porcentajes en peso diferentes de refuerzo de nanopartículas de almidón: **3%, 5 % y 7 %**, además de muestras sin refuerzo.

2.1.1 Preparación de nanopartículas de almidón

Para la obtención de las nanopartículas de almidón se siguió el método optimizado de preparación de nanopartículas a partir de la hidrólisis ácida del almidón reportado por Angellier et al.[1]

a) Materiales

Los materiales empleados para la elaboración de las nanopartículas son los siguientes:

a) Almidón de papa amarilla de laboratorio

Se empleó como materia prima el almidón de laboratorio provisto por el laboratorio de Biopolímeros de la Pontificia Universidad Católica del Perú, el origen botánico del almidón empleado fue la papa amarilla. Este insumo se muestra en la figura 2.1.



Figura 2.1 Almidón de papa amarilla

b) Ácido Sulfúrico

Se empleó ácido sulfúrico con concentración molar de 3,16 M, provisto por el laboratorio de Biopolímeros de la Pontificia Universidad Católica del Perú. El ácido sulfúrico empleado se muestra enfrascado en la figura 2.2.



Figura 2.2 Ácido Sulfúrico

c) Agua Destilada

Se empleó agua destilada comercial para la preparación de las suspensiones y para el lavado de instrumentos

b) Equipos

Los siguientes equipos fueron utilizados en la elaboración de las nanopartículas de almidón:

a) Agitador Magnético

El agitador magnético es un equipo consistente en una serie de electromagnetos dispuestos de forma circular que impulsados por un motor eléctrico, crean un campo magnético rotatorio, a su vez, este equipo posee una placa que incorpora una serie de resistencias encargadas de disipar calor, que luego es transferido hacia la solución que se desea calentar. Se muestra el agitador magnético empleado en la figura 2.3.



Figura 2.3 Agitador magnético Fisatom

b) Analizador de humedad / Balanza electrónica analítica

El analizador de humedad es un equipo que sirve para determinar el contenido de humedad de una sustancia específica mediante el principio termogravimétrico.

Sin embargo, para el presente trabajo únicamente se empleará la función de medición de masa que tiene incorporada el analizador de humedad mediante su balanza electrónica analítica. La figura 2.4 muestra el equipo en su modalidad de balanza.



Figura 2.4 Balanza analítica Metler Toledo

c) Centrífuga de alta velocidad

La centrífuga de alta velocidad es un equipo de laboratorio usado para separar pequeños componentes de suspensiones, su funcionamiento se basa en la rotación a alta velocidad que origina fuerzas centrífugas. La centrífuga de laboratorio empleada se muestra en la figura 2.5.



Figura 2.5 Centrífuga de alta velocidad Benchtop

e) Homogeneizador Ultrasónico

El homogeneizador ultrasónico es un equipo de laboratorio usado para emulsionar diferentes soluciones y líquidos, para el presente trabajo se empleará el Homogeneizador Ultrasónico para homogeneizar nanopartículas de almidón en suspensión, como se explicará posteriormente. En la figura 2.6 se muestra el homogeneizador ultrasónico empleado junto con algunos de sus implementos.



Figura 2.6 Homogeneizador Ultrasónico

c) Metodología de preparación

La preparación de las nanopartículas de almidón de papa blanca siguió la siguiente metodología:

a) Pesado de almidón y preparación de solución de almidón con ácido sulfúrico

En la primera etapa de la preparación se pesaron 11,75 g de almidón utilizando una cuchara y la balanza electrónica analítica. Posteriormente se introdujo el almidón en un matraz Erlenmeyer con 80 ml de H_2SO_4 . En la figura 2.7 se ilustran el equipo y los implementos utilizados en esta etapa.



(a)



(b)

Figura 2.7 (a) Pesado de masa de almidón (b) Cuchara y papel aluminio empleados

b) Calentamiento de la suspensión y centrifugación

La suspensión fue sometida a calentamiento mediante la colocación del matraz en el plato del agitador magnético, previamente se cubrió el cuello del matraz con papel aluminio para evitar cualquier contaminación proveniente del exterior. La temperatura del agitador magnético fue colocada en 40° y la velocidad de rotación en 200 revoluciones por minuto. En estas condiciones la suspensión permaneció durante 5 días en los cuales se controlaba la temperatura mediante un termómetro.

Luego de transcurridos los 5 días se detiene el calentamiento. Luego de que la temperatura haya disminuido hasta aproximadamente la temperatura de ambiente, la suspensión es vertida en los 4 tubos de la centrífuga de manera que tengan la misma cantidad de volumen (20 aproximadamente), estos tubos se colocan de forma simétrica radial en el interior de la centrífuga con el objetivo de equilibrar el peso en el rotor de la misma. Se ajusta luego la velocidad de rotación a 10 000 revoluciones por minuto y se hacen 4 centrifugaciones sucesivas con una duración de 10 minutos por centrifugación. La suspensión es lavada luego de cada centrifugación con agua destilada con el objetivo de obtener un pH neutro.



Figura 2.8 (a) Calentamiento de suspensión de nanopartículas (b) Tubos de centrífuga

El contenido de precipitado en los tubos es vertido y mezclado con 100 ml de agua destilada en un frasco de plástico esterilizado. Posteriormente el precipitado conteniendo las nanopartículas de almidón fue sometido a sonicación empleando para ello el Homogeneizador Ultrasónico, con el objetivo de dispersar las nanopartículas en la solución. Este proceso se ejecutó 3 veces con las condiciones de operación de la tabla 2.1. Asimismo la figura 2.9 ilustra este proceso.

Tabla 2.1 Condiciones para la sonicación de nanopartículas de almidón

| Prueba | Amplitud | Tiempo |
|--------|----------|------------|
| 1era | 50 % | 1 minuto |
| 2da | 50 % | 1 minuto |
| 3ra | 50 % | 10 minutos |



Figura 2.9 Sonicación de nanopartículas de almidón

Durante la aplicación del ultrasonido a las nanopartículas se pudo observar un aumento de temperatura en la solución. Finalmente se añadieron 15 gotas de cloroformo a la solución de nanopartículas y esta fue almacenada en la refrigeradora del laboratorio a una temperatura aproximada de 9 °C.

2.1.2 Preparación de matriz termoplástica de almidón

Para la preparación de la matriz termoplástica de almidón se siguió el método de gelatinización y plastificación del almidón empleado por Dufresne et al. [2], cuyos fundamentos teóricos fueron descritos en el capítulo 1, particularmente se empleó la metodología y las condiciones físicas y químicas reportadas por Torres et al. [3]

a) Materiales

Los materiales empleados en la preparación de la matriz termoplástica fueron los siguientes

a) Agua destilada

Se empleó agua destilada comercial para la preparación de las soluciones de almidón, así como para el lavado de instrumentos.

b) Almidón de papa blanca de laboratorio

Se empleó como materia prima, almidón de laboratorio provisto por el Laboratorio de Biopolímeros de la Pontificia Universidad Católica del Perú, el origen botánico del almidón fue la papa blanca. El almidón empleado se muestra en la figura 2.10.



Figura 2.10 Almidón de papa blanca

c) Ácido Clorhídrico

Se empleó ácido clorhídrico con concentración normal de 0,1 N, provisto por el Laboratorio de Biopolímeros de la Pontificia Universidad Católica del Perú, este insumo debió ser preparado previamente ya que la concentración molar del ácido disponible en el laboratorio era inicialmente de 10 N.

d) Glicerol

Se empleó glicerol comercial como plastificante para la preparación de la matriz termoplástica, el grado de pureza de este insumo fue de 95 %.

e) Hidróxido de Sodio

Se empleó hidróxido de sodio con concentración normal de 0,1 N, provisto por el Laboratorio de Biopolímeros de la Pontificia Universidad Católica del Perú, al igual que para el ácido clorhídrico, el hidróxido de sodio debió ser preparado diluyendo pastillas de hidróxido de sodio en agua destilada. En la figura 2.11 se muestran el ácido clorhídrico y el hidróxido de sodio empleado.



Figura 2.11 (a) Ácido clorhídrico y glicerol empleados (b) Hidróxido de sodio empleado

b) Equipos

Los equipos que se utilizaron para la preparación de la matriz termoplástica de almidón fueron los siguientes: agitador magnético e incubadora. El agitador magnético empleado se describió anteriormente por lo que solo se describe en esta sección a la incubadora empleada.

a) Incubadora

Se empleó una incubadora de laboratorio de convección forzada, marca Isotherm con un rango de calentamiento desde 32 °C hasta 100 °C y con sistema de calentamiento por convección forzada. La figura 2.12 muestra la incubadora empleada.



Figura 2.12 Incubadora de laboratorio empleada

c) Metodología de preparación

Se siguió la siguiente metodología

a) Pesado del almidón y preparación de solución de almidón

Se pesaron 1,25 g de almidón de papa blanca con ayuda de la balanza electrónica analítica, posteriormente esta masa de almidón fue colocada en un vaso de precipitados y disuelta en 25 ml de agua destilada, este volumen fue medido utilizando una probeta graduada. La solución obtenida al 5 % de porcentaje en peso fue parcialmente hidrolizada, utilizando para ello aproximadamente 1 ml de ácido clorhídrico (este volumen fue medido utilizando una pipeta) hasta lograr un pH aproximado de 2, el grado de pH fue controlado utilizando papel pH.

Se añadió luego glicerol en una proporción aproximada de 3:5 o de 60 % con respecto a la masa de almidón seco según recomendación. De manera que fueron añadidos 0,750 g de glicerol, esta cantidad fue medida conociendo la densidad del glicerol de $1,26 \text{ g/cm}^3$ y obteniendo el volumen correspondiente de aproximadamente 0,6 ml que fueron medidos con ayuda de una pipeta. La figura 2.13 muestra la adición de ácido.



Figura 2.13 Hidrólisis de la solución de almidón

b) Gelatinización y plastificación de la solución de almidón

El vaso de precipitados conteniendo la solución de almidón fue colocado en la superficie del plato del agitador magnético, se establecieron condiciones de temperatura de calentamiento y velocidad de agitación de $95 \text{ }^\circ\text{C}$ y 600 revoluciones por minuto. Como se puede apreciar, la temperatura de calentamiento seleccionada es mayor a la temperatura de gelatinización para la papa blanca ($68 \text{ }^\circ\text{C}$), el motivo para seleccionar esta temperatura se fundamenta en la obtención de la viscosidad máxima, que se presenta a una temperatura ligeramente mayor a la de gelatinización. De esta forma, con el incremento gradual de la temperatura causado por la potencia térmica suministrada por la resistencia eléctrica, se garantiza que toda la solución de almidón y

por tanto todos los gránulos presentes alcancen el estado de máxima viscosidad. Asimismo, es de similar importancia el estado de agitación constante al que deben estar sometidos los gránulos de almidón en la solución para poder gelatinizar de forma completa, el esfuerzo cortante que se aplica mediante la agitación de la pastilla magnética propicia la formación de la pasta viscosa característica que será la base de las películas de almidón. La función del glicerol como plastificante es la de modificar la estructura molecular en la cadena de glucosas de la que se compone el almidón, especialmente en la amilosa de estructura amorfa, que se desprende del gránulo de almidón luego de su completa gelatinización y ruptura; aumentando la movilidad de las cadenas poliméricas y aumentando la elasticidad del posterior material termoplástico. La función del ácido clorhídrico es la de facilitar el rompimiento de los enlaces de hidrógeno durante la gelatinización del almidón. Finalmente, luego de transcurridos 20 minutos aproximadamente, se obtuvo una pasta viscosa y de apariencia semi-transparenta. Se aplicó aproximadamente 0,8 ml de hidróxido de sodio (este volumen fue medido utilizando una pipeta) con el objetivo de parar la hidrólisis en la solución, el pH fue controlado mediante papel pH hasta obtener un grado de 10.

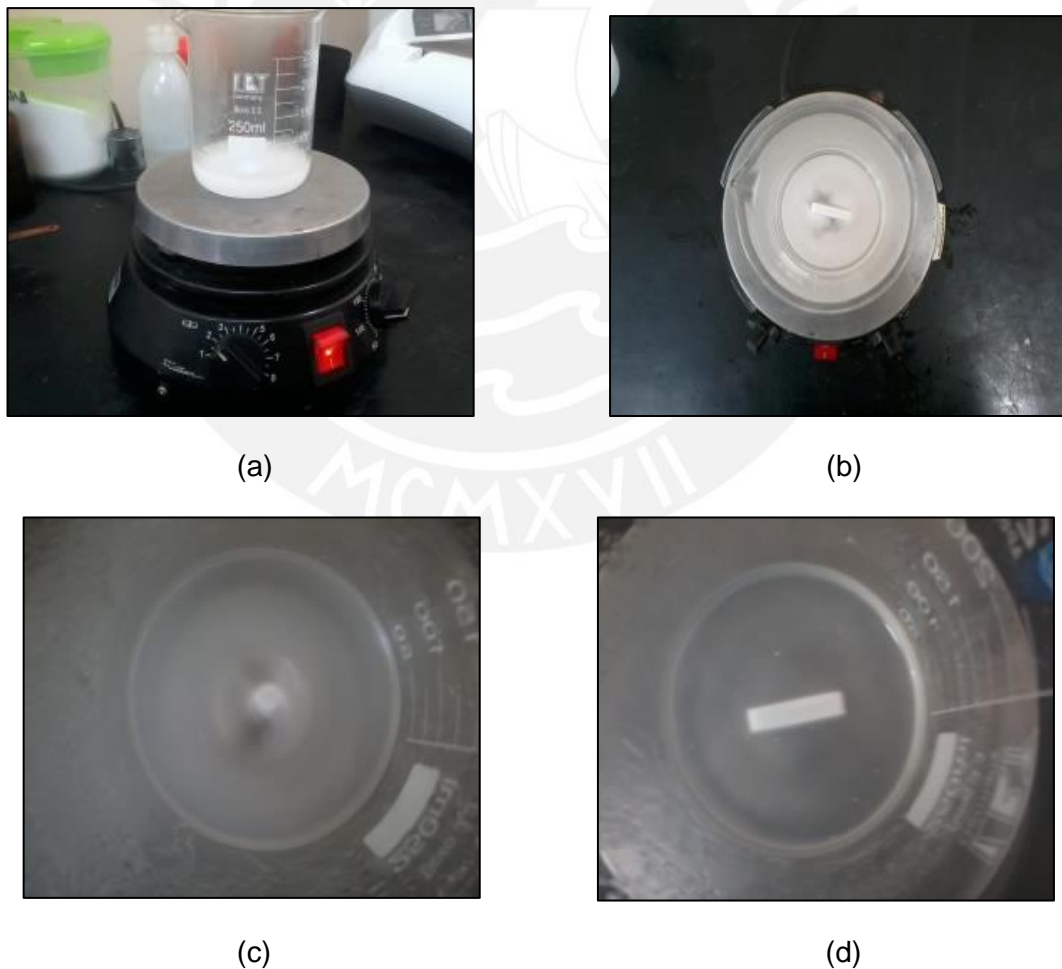


Figura 2.14 (a) Calentamiento de la solución de almidón (b) Agitación mecánica de la solución de almidón (c) Gelatinización y plastificación de la solución de almidón (d) Enfriamiento de la solución de almidón

c) Vaporización del agua y acondicionamiento de las películas

La pasta viscosa fue vertida en cápsulas Petri y seguidamente colocada en la incubadora con una temperatura pre establecida de 40 °C. El tiempo de colocación fue de 16 horas, luego de las cuales se extrajeron las cápsulas y se obtuvieron películas de material termoplástico con un espesor aproximado de 200 μm . Finalmente las películas obtenidas fueron guardadas en bolsas herméticas y colocadas dentro de un desecador con el objetivo de mantener un grado de humedad constante y evitar su contaminación y posible degradación. Este proceso se ilustra en la figura 2.15.

Se resalta que dentro de la metodología de elaboración de la matriz termoplástica de almidón se realiza el proceso de vaciado de nanopartículas en suspensión para el caso de las películas reforzadas, tal como se detallará posteriormente.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.15 (a) Vaciado de solución de almidón en cápsulas Petri (b) Solución de almidón dispersa en cápsula Petri (c) Almacenamiento de solución de almidón en incubadora

2.1.3 Preparación de películas de almidón reforzado

Se detallará la metodología utilizada para efectuar el vaciado de la suspensión de nanopartículas dentro de la solución de almidón gelatinizado y plastificado. Como se indicó anteriormente el vaciado se llevó a cabo al finalizar la etapa de gelatinización y plastificación del almidón, con la pasta de almidón a temperatura de ambiente.

a) Medición de volumen de suspensión de nanopartículas requerido y vaciado.

En esta parte se midió el volumen de nanopartículas necesario para obtener un porcentaje en masa pre establecido con respecto a la masa total de almidón, glicerol y nanopartículas que conforman la película resultante. Para el cálculo del volumen requerido se consideró un rendimiento másico de 1,8 % con respecto al volumen de la suspensión, este valor se obtuvo como resultado del análisis termogravimétrico efectuado a una muestra de suspensión de nanopartículas.

Se detallan a continuación los cálculos efectuados para determinar el volumen necesario de nanopartículas de almidón, se toma como ejemplo el caso de refuerzo con 3 % de porcentaje en masa y se presentan los resultados para el resto de porcentajes utilizados.

Para películas con 3 % de nanopartículas de almidón en peso, se tiene:

$$m_{\text{almidón}} = 1,25 \text{ g}$$

$$m_{\text{glicerol}} = 0,750 \text{ g}$$

$$m_{\text{nanopartículas}} = \frac{3}{100} \times (\text{masa total})$$

Luego:

$$m_{\text{nanopartículas}} = \frac{3}{100} \times (1,25 \text{ g} + 0,750 \text{ g} + m_{\text{nanopartículas}})$$

$$m_{\text{nanopartículas}} = 0,06185 \text{ g}$$

Finalmente, considerando el rendimiento de 1,8 %:

$$m_{\text{nanopartículas}} = \frac{1,8}{100} \times (\text{Volumen requerido})$$

$$\text{Volumen requerido} = 3,436 \text{ ml}$$

Por tanto el volumen requerido es de 3,436 ml o de 3436 μl , de manera análoga se calcularon los volúmenes necesarios para los distintos porcentajes, la información se resume en la tabla 2.6.

Tabla 2.2 Volúmenes requeridos de suspensión de nanopartículas de almidón para cada requerimiento de refuerzo

| Porcentaje en peso | Volumen requerido |
|--------------------|-------------------|
| 3% | 3,346 ml |
| 5% | 5,848 ml |
| 7% | 8,361 ml |

Estos volúmenes fueron medidos utilizando una micropipeta. Se vertió luego el contenido de la micropipeta de forma gradual mediante gotas en el vaso de precipitados que contiene la pasta de almidón, alrededor de la pastilla magnética; para asegurar de esta forma una dispersión homogénea de las nanopartículas en toda la pasta de almidón cuando se active la agitación.

b) Dispersión de nanopartículas, vaporización del agua y acondicionamiento de las películas

La suspensión de nanopartículas fue dispersada en la solución de almidón mediante el uso del agitador magnético, el tiempo de agitación fue de 3 minutos a temperatura de ambiente. De manera similar que para el caso de las películas sin refuerzo, se usaron 0,8 ml de hidróxido de sodio a la pasta de almidón para obtener un pH de grado 10.



Figura 2.16 (a) Absorción de suspensión de nanopartículas de almidón mediante micropipeta
(b) Vaciado y dispersión solución de nanopartículas de almidón en solución de almidón

Finalmente la pasta de almidón fue vertida en cápsulas Petri y colocada dentro de la incubadora a 40 °C. Luego de 16 horas aproximadamente se obtuvieron películas de nanocompuestos de almidón reforzados con nanopartículas de almidón.

Las muestras fueron guardadas en bolsas plásticas impermeables y luego almacenadas en un desecador.

2.1.4 Reporte de películas elaboradas y determinación de condiciones óptimas

Para el presente trabajo, empleando la metodología anteriormente descrita se elaboraron 20 películas de almidón para su caracterización mediante ensayos. Esta cantidad no incluye aquellas películas que se elaboraron en los primeros intentos de aplicación de la metodología ya que sus características físicas finales no correspondían a una completa formación de una matriz de almidón completamente gelatinizada y plastificada, presentándose en algunos casos conteniendo almidón no gelatinizado, el cual se aglomeraba en los bordes de las cápsulas Petri formando una capa quebradiza. Adicionalmente, se presentaron películas con roturas en sus bordes ocasionadas por la contracción térmica generada por el exceso de tiempo de permanencia de las películas en la incubadora. Uno de estas se muestra en la figura 2.17.

Estos errores en la elaboración de las películas se corrigieron modificando los valores de velocidad de agitación en el agitador magnético y tiempo de permanencia en la incubadora de 480 revoluciones por minuto y 24 horas a 600 revoluciones por minuto y 16 horas, valores que se establecieron como estándares y se incorporaron en la metodología para la elaboración de las películas restantes, los cuales presentaron características de elasticidad y transparencia adecuadas para la posterior caracterización mediante ensayos. La figura 2.18 ilustra muestras de películas definitivas.

Tabla 2.3 Condiciones ensayadas para la elaboración de las películas de almidón

| Masa de almidón (g) | Masa de glicerol (g) | Masa de agua (g) | Velocidad (RPM) | Temperatura (°C) | Tiempo de secado en horas | Descripción |
|---------------------|----------------------|------------------|-----------------|------------------|---------------------------|---|
| 1,50 | 0,40 | 30 | 480 | 75 | 24 | Película poco elástica, poca resistencia |
| 1,60 | 0,60 | 25 | 600 | 80 | 20 | Película poco transparente, formación de capa quebradiza de almidón |
| 1,25 | 0,750 | 25 | 600 | 95 | 16 | Película transparente, elástica. |

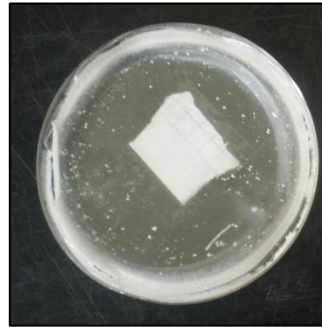


Figura 2.17 Película de almidón de prueba con bordes quebradizos

Tabla 2.4 Cantidades de masa de almidón, glicerol y nanopartículas para cada muestra

| % en peso de Nanopartículas | Almidón (g) | Glicerol (g) | Nanopartículas (g) |
|-----------------------------|-------------|--------------|--------------------|
| 0 | 1,25 | 0,750 | 0 |
| 3 | 1,25 | 0,750 | 0,0618 |
| 5 | 1,25 | 0,750 | 0,1052 |
| 7 | 1,25 | 0,750 | 0,1505 |

También se presenta en la tabla 2.9 una descripción cualitativa de las películas para cada categoría de refuerzo y un reporte del espesor medio de las películas, que fue medido utilizando un micrómetro.

Tabla 2.5 Porcentajes en peso, espesor medio y observaciones para películas de almidón de cada categoría de refuerzo

| % en peso de Nanopartículas | Espesor medio (μm) | Descripción y/o observaciones |
|-----------------------------|---------------------------------|--|
| 0 | 140 | Transparencia , elasticidad ligera humedad |
| 3 | 155 | Transparencia , elasticidad , pequeñas roturas en los bordes |
| 5 | 160 | Transparencia , elasticidad , formación de burbujas de aire |
| 7 | 170 | Transparencia , elasticidad , formación de burbujas de aire |

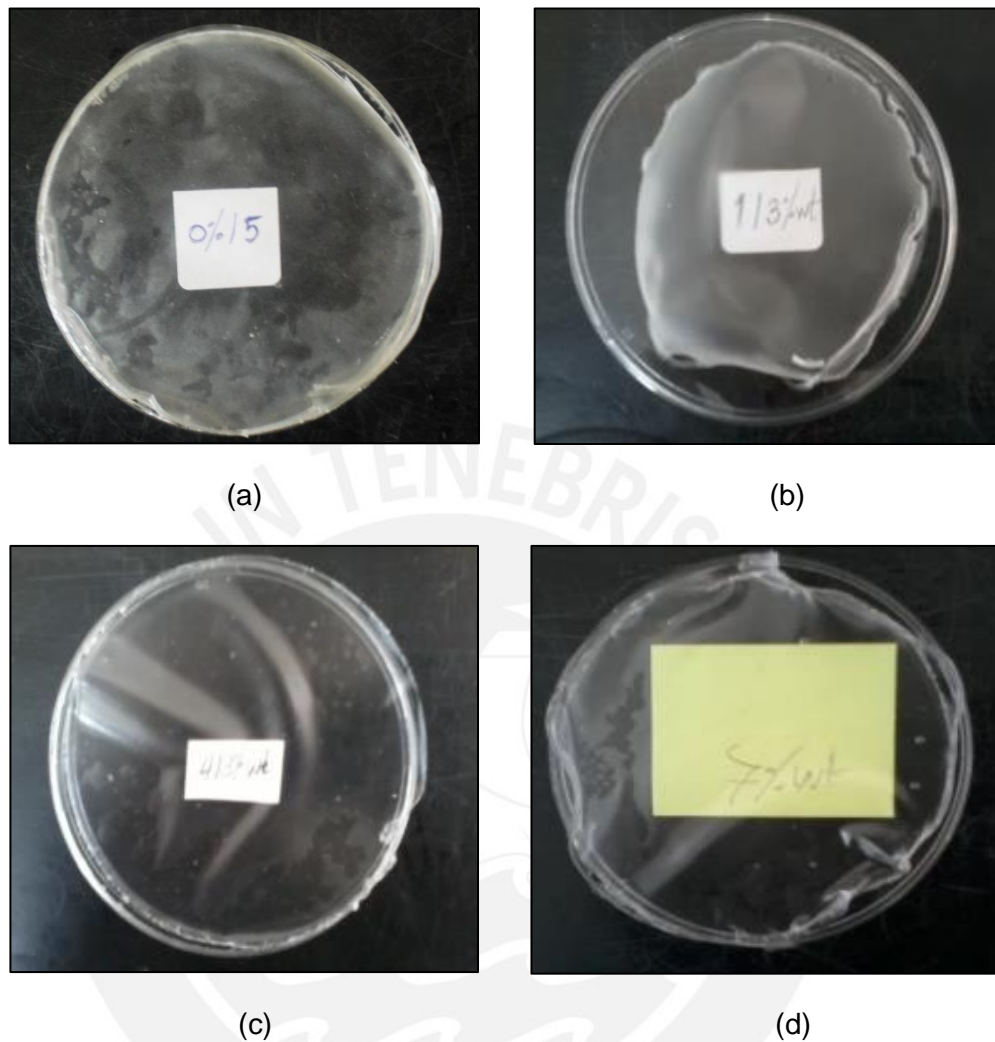


Figura 2.18 Muestras de películas de almidón para las distintas categorías (a) 0 % , (b) 3%, (c) 5% y (d) 7%

2.2 Caracterización de nanopartículas de almidón

Para caracterizar las nanopartículas de almidón de papa amarilla se empleó la técnica de dispersión dinámica de luz, para ello se tomó un muestra de 5 ml de la suspensión de nanopartículas y se procedió a filtrar la misma con ayuda de una jeringa y un filtro de líquidos con límite de 2 micras o 2000 nanómetros; esto fue realizado con el objetivo de separar posibles impurezas o congregaciones de partículas en la suspensión. El equipo y el montaje utilizado se muestran en la figura 2.19.

La suspensión filtrada fue vertida mediante gotas en una cubeta. A su vez, la cubeta fue colocada en un portamuestras en donde fue expuesta a un haz de rayo láser incidente, de manera que la dispersión de la luz en las partículas de la muestra pudo ser medida y computada. Finalmente, a través de métodos numéricos de correlación estadística efectuados automáticamente por la computadora se pudo obtener una distribución discreta de tamaños de partículas.



Figura 2.19 (a) Equipo para dispersión de luz dinámica (b) Escaneo de muestra de suspensión de nanopartículas

2.3 Caracterización de películas de almidón reforzado

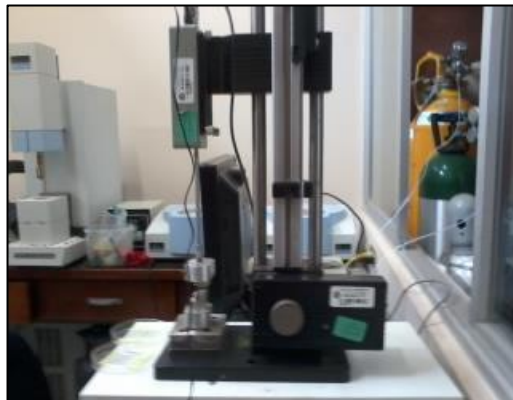
2.3.1 Ensayo de tracción

Metodología empleada

Para la realización del ensayo de tracción se utilizaron los lineamientos y especificaciones de la norma ASTM D882 referente a los ensayos de tracción para láminas de plástico delgadas con un espesor menor a 1mm o 1000 μm . El equipo empleado para efectuar el ensayo fue la máquina para ensayos de tracción ESM Mark -10, cuyas especificaciones técnicas se detallan en la tabla 2.6.

Tabla 2.6 Especificaciones técnicas de máquina para ensayos de tracción

| Nombre del equipo | Banco de pruebas motorizado para ensayos de tracción ESM |
|----------------------|--|
| Fuerza máxima | 1000 N |
| Recorrido máximo | 330 mm |
| Rango de velocidades | 10 mm/min – 80 mm/min |



(a)



(b)

Figura 2.20 Máquina para ensayos de tracción Mark – 10. (a) vista lateral (b) vista frontal

Siguiendo la norma ASTM D882, se recortaron y acondicionaron 5 probetas de forma rectangular a partir de las películas en forma circular, cuyas dimensiones fueron de 5 mm x 25 mm aproximadamente, el espesor de las películas fue medido utilizando micrómetro en 3 puntos diferentes de su longitud y calculando luego el promedio como valor definitivo. La distancia inicial entre mordazas para el ensayo fue de 15 mm.

La velocidad seleccionada para el avance de las mordazas fue la velocidad mínima de 10 mm/min, esta selección se fundamentó en la consideración de que el esfuerzo de tracción para películas de almidón no excedería de 15 MPa según revisión bibliográfica. Dada esta aproximación inicial y conociendo el área de la sección transversal de las películas, se calculó que la fuerza máxima no debería exceder de 13,5 N lo cual representa un rango bajo de fuerzas para el rango total del sensor de fuerzas del banco de pruebas. Finalmente conociendo que fuerza estática de las mordazas aumenta con la velocidad de desplazamiento de las mismas, se optó por tomar la velocidad mínima de avance para mejorar lectura de fuerzas por parte del sensor digital y obtener el mayor número de puntos posibles en las gráficas de fuerza vs tiempo que se obtuvieron. Las condiciones anteriormente mencionadas así como otras de temperatura y presión del ambiente se resumen en la tabla 2.7.

Tabla 2.7 Condiciones de realización de los ensayos de tracción

| | |
|----------------------------------|--------------|
| Número de probetas por ensayo | 5 |
| Distancia entre mordazas | 15 mm |
| Dimensiones de las probetas | 5 mm x 25 mm |
| Velocidad de avance | 10 mm/min |
| Temperatura ambiental del ensayo | 21 °C |
| Presión ambiental del ensayo | 101 325 Pa |

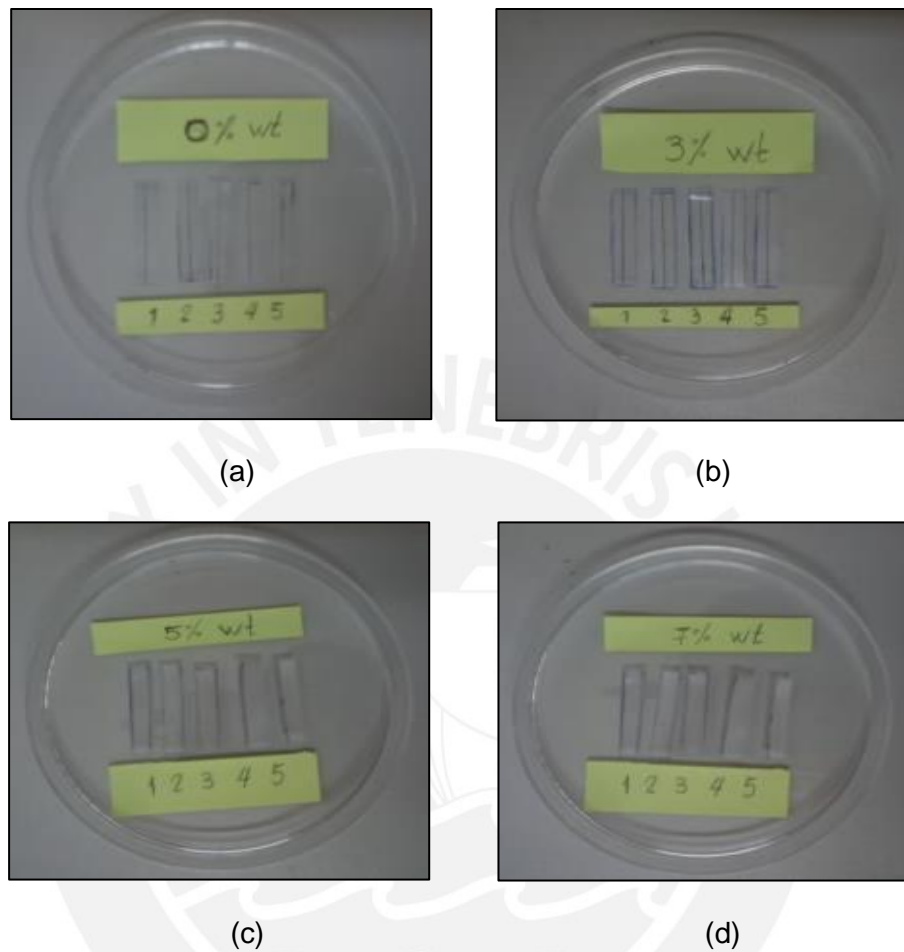


Figura 2.21 Probetas para ensayo de tracción para películas (a) 0 % de refuerzo (b) 3% de refuerzo (c) 5 % de refuerzo (d) 7 % de refuerzo

La precisión en la medición de las dimensiones de las probetas utilizadas fue de 0,25 mm para el largo y el ancho y de 2,5 μm para el espesor, con estos datos se calcularon las secciones transversales de las películas, estos valores se reportan en la tabla 2.8 para cada probeta ensayada. La figura 2.20 muestra la máquina para ensayos de tracción empleada mientras que en la figura 2.21 se muestran las distintas probetas recortadas para la ejecución del ensayo de tracción para cada categoría de refuerzo.

Tabla 2.8 Dimensiones y área de la sección transversal de las probetas empleadas

| Probetas | Largo (mm) | Ancho (mm) | Espesor (mm) | Área (mm ²) |
|----------|------------|------------|--------------|-------------------------|
| 1/0% | 24,5 | 5,5 | 182,5 | 134,8 |
| 2/0% | 24,25 | 4,75 | 180 | 115,19 |
| 3/0% | 24,25 | 5,25 | 170 | 127,31 |
| 4/0% | 24,25 | 4,5 | 172,5 | 109,1 |
| 5/0% | 24,75 | 5,5 | 170 | 136,1 |
| 1/3% | 25,25 | 5,75 | 170 | 145,19 |
| 2/3% | 25 | 5,5 | 194,5 | 137,5 |
| 3/3% | 25,5 | 5,5 | 126,75 | 140,3 |
| 4/3% | 24,75 | 5,25 | 210 | 129,94 |
| 5/3% | 25 | 5,25 | 178,25 | 131 |
| 1/ 5% | 24,75 | 5,75 | 186,75 | 142,31 |
| 2/5% | 25 | 5,75 | 220,25 | 143 |
| 3/5% | 23,75 | 5,5 | 225,25 | 130,6 |
| 4/5% | 24,75 | 5,75 | 215,25 | 142,31 |
| 5/5% | 24,25 | 5 | 210,75 | 121 |
| 1/7% | 26,25 | 4,5 | 231,25 | 118,1 |
| 2/7% | 25,75 | 5,75 | 240,5 | 148,06 |
| 3/7% | 25,5 | 5 | 245,75 | 128 |
| 4/7% | 26,25 | 5,5 | 220 | 144,4 |
| 5/7% | 26,75 | 4,75 | 225 | 127,06 |

Luego de ser recortadas y acondicionadas, las probetas fueron posicionadas para efectuar el ensayo de tracción, esto se llevó a cabo sujetando los extremos de las mismas entre las mordazas de sujeción del banco de pruebas, la longitud de sujeción fue de 5 mm.

La realización del ensayo de tracción dio inicio cuando la probeta fue posicionada de tal forma que su eje longitudinal estuviera alineado con el centro de las mordazas de sujeción, la velocidad de avance fue ajustada manualmente y se tuvo control completo de la misma durante la realización del ensayo. Cuando las probetas alcanzaron la condición de rotura se paró la toma de datos mediante el software instalado en la computadora, estos datos numéricos se exportaron a hojas de cálculo a partir de las cuales se pudo obtener gráficas de fuerza aplicada en función del tiempo transcurrido. Conociendo la velocidad de avance de las mordazas y el área de la sección transversal, previamente calculada para cada una de las probetas se pudieron obtener las gráficas típicas para el ensayo de tracción de esfuerzo en función de la deformación. Los resultados y el análisis de los mismos se efectúan en el capítulo 3.

En la figura 2.22 se ilustran condiciones típicas de rotura durante los ensayos.

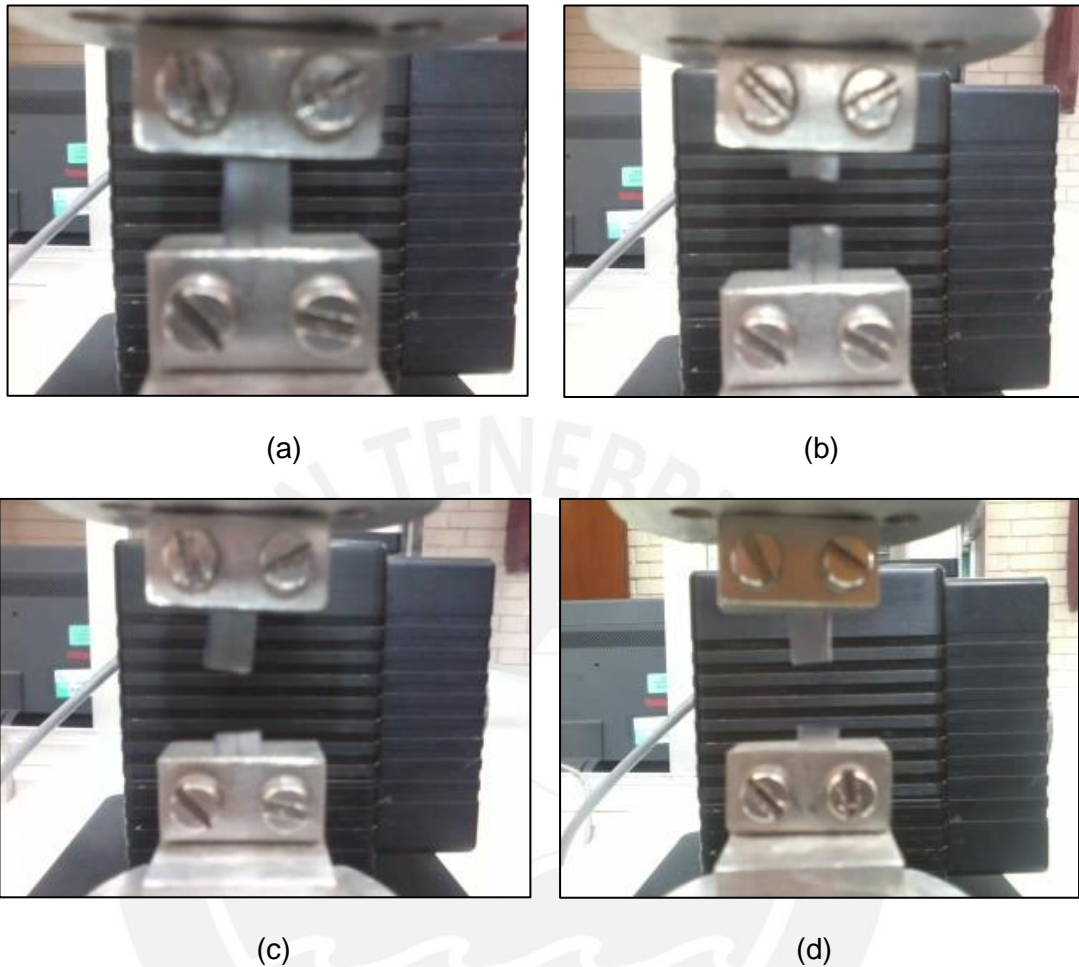


Figura 2.22 Condiciones de probetas durante ensayo de tracción. (a) posición inicial, (b) rotura superior (c) rotura en el medio (d) rotura inferior

2.3.2 Ensayo de Espectroscopía de Infrarrojo por el método de la Transformada de Fourier

Metodología empleada

Para la ejecución de la espectroscopía de Infrarrojo a las películas de almidón reforzado se prepararon pastillas constituidas por 60 mg de bromuro de potasio y 3 mg de películas de almidón. Para el caso de las películas de almidón se pesaron directamente 3 mg de películas en forma de pequeños cuadrados recortados en la balanza electrónica analítica. Posteriormente el bromuro de potasio y los retazos de películas fueron molidos hasta obtener un polvo fino y uniforme, empleando para ello un mortero. El equipo empleado para la realización del ensayo fue el espectrómetro de infrarrojo FTIR – 7600 cuyas especificaciones técnicas se muestran en la tabla 2.9. En la figura 2.23 se muestra el mortero empleado en la trituration y un ejemplo de pastilla compactada.

Tabla 2.9 Especificaciones técnicas para espectrómetro de infrarrojo

| | |
|-------------------------|---------------------------------------|
| Rango de número de onda | 375 – 7800 cm^{-1} |
| Resolución Mínima | 1 cm^{-1} |
| Fuente de Luz | Emisor infrarrojo de estado estable |
| Sistema Electrónico | Convertidor de 24 bits A-D de 500 MHz |
| Potencia | 100 – 240 VAC , 50/60 Hz |
| Dimensiones | 450 mm x 350 mm x 210 mm |
| Peso | 14 kg |

Para la conformación circular de las pastillas se empleó un troquel, luego el troquel fue colocado en una prensa hidráulica con la cual se aplicó la presión necesaria para la formación de las pastillas durante 5 minutos. Luego de transcurridos los 5 minutos se suprimió la presión ejercida por la prensa hidráulica y se desmontó la pastilla.

**Figura 2.23** (a) Mortero para el triturado de las muestras (b) Pastilla compactada y lista para ensayarse

La pastilla resultante de apariencia transparente y bajo espesor fue montada en un soporte el cual a su vez fue introducido en el Espectrómetro de Infrarrojo para su caracterización. Para la ejecución del ensayo se prepara previamente el haz de luz colimada en la región de infrarrojo antes de someter las pastillas a la espectroscopía. Las condiciones del ensayo se indican en la tabla 2.14.

Tabla 2.10 Condiciones para ensayo de espectroscopía de infrarrojo

| | |
|-------------------------------|---------------|
| Número de muestras por ensayo | 1 |
| Número de ensayos | 5 |
| Resolución del espectro | 4 cm^{-1} |
| Número de escaneos por ensayo | 40 |
| Espectro | Transmitancia |

Tal como se indica en la tabla anterior solamente se prepararon 5 pastillas correspondientes a los 4 tipos de películas de almidón con distintos grados de refuerzo y una pastilla adicional correspondiente a una muestra de almidón puro que fue elaborada con la misma metodología descrita para las películas de almidón y con la misma cantidad de masa.

Ajustadas las condiciones de resolución, número de escaneos y transmitancia en la interfaz del software FTIR – 7600, se ejecutaron las órdenes para dar inicio a los ensayos, los cuales tuvieron una duración promedio aproximada de 1 minuto y 30 segundos por cada muestra. La figura 2.24 presenta una vista superior del montaje del ensayo.

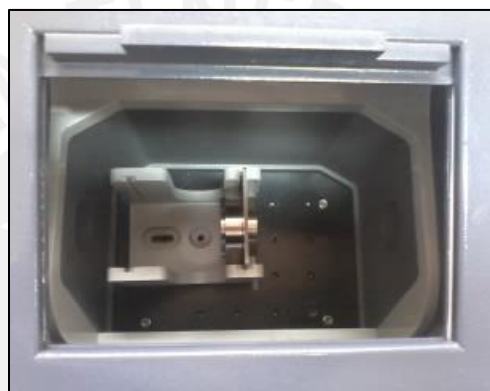


Figura 2.24 Montaje de la pastilla para la ejecución de la espectroscopía de infrarrojo

2.3.3 Ensayo de Calorimetría Diferencial de Barrido

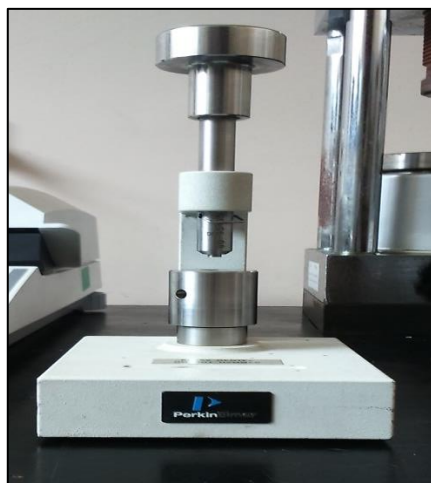
Metodología empleada

Para la realización del ensayo de calorimetría diferencial de barrido, se prepararon muestras de películas de almidón reforzadas que fueron recortadas y colocadas en el interior de cápsulas de aluminio, también denominadas pans. Para determinar el peso de las películas en cada tipo de refuerzo se pesaron por separado las cápsulas de aluminio con contenido de películas y luego las cápsulas de aluminio vacías, la diferencia obtenida entre estos valores permitió establecer el peso final considerado para cada categoría de película de almidón reforzado. Finalmente se obtuvieron los pans mediante el prensado de las cápsulas abiertas de aluminio, empleando para ello una prensa manual marca Perkin Elmer. La figura 2.25 muestra la prensa utilizado y un obtenido.

Los pans fueron introducidos en el interior del calorímetro diferencial de barrido, teniéndose como referencia térmica una cápsula de aluminio vacía ubicada a la derecha de los pans, conteniendo las muestras de películas, tal como se muestra en la siguiente figura. Las masas empleadas así como las condiciones del ensayo se muestran en la tabla 2.15. La figura 2.26 muestra el equipo empleado

Tabla 2.11 Condiciones para ensayo de calorimetría diferencial de barrido

| | Masa (mg) | Temperatura Inicial (°C) | Temperatura Final (°C) | Duración (minutos) |
|---------|-----------|--------------------------|------------------------|--------------------|
| Almidón | 5,081 | 21,386 | 397,639 | 73,528 |
| 0% | 5,153 | 21,241 | 397,875 | 73,575 |
| 3% | 4,897 | 21,567 | 398,523 | 73,705 |
| 5% | 5,362 | 21,418 | 398,472 | 73,694 |
| 7% | 5,125 | 21,639 | 398,217 | 73,643 |



(a)



(b)

Figura 2.25 (a) Prensa manual (b) Pan de aluminio

(a)



(b)

Figura 2.26 (a) Calorímetro diferencial de barrido (b) Disposición del pan de aluminio con respecto a la referencia

A continuación se dictaminaron instrucciones de ejecución para el ensayo mediante el software Pyris, las cuales comprendieron la estabilización de las muestras a

temperatura constante durante 5 minutos a una temperatura de 30 °C y luego un calentamiento lineal con un gradiente térmico de 5 °C/minuto.

2.3.4 Ensayo de Análisis Termogravimétrico

Metodología empleada

Para la realización del ensayo de análisis termogravimétrico se emplearon aproximadamente 10 mg de muestras de película de almidón de cada categoría de refuerzo las cuales fueron recortadas y colocadas en la balanza electrónica del analizador termogravimétrico la cual fue tarada previamente; estableciéndose de esta manera el peso inicial de referencia.

Posteriormente se programaron las órdenes del ensayo mediante el software Pyris, las cuales consistieron en un calentamiento isotérmico a 30 °C y seguidamente un calentamiento hasta 600 °C con una incremento lineal de temperatura de 5 °C/min. Estas condiciones se mantuvieron para todas las muestras, adicionalmente se efectuó un ensayo a una muestra de 10 mg (aproximados) de almidón puro de papa blanca, con el objetivo de servir de referencia para el posterior análisis de resultados. Terminada la ejecución de los ensayos se procedió a enfriar las muestras mediante un condensador especialmente acondicionado para el analizador termogravimétrico. Las cantidades exactas de masa inicial medidas por la balanza termogravimétrica así como otras condiciones de los ensayos se muestran en la tabla 2.12

Tabla 2.12 Condiciones para ensayo de análisis termogravimétrico

| | Masa (mg) | Temperatura Inicial (°C) | Temperatura Final (°C) | Duración (minutos) |
|---------|-----------|--------------------------|------------------------|--------------------|
| Almidón | 10,325 | 21,412 | 598,412 | 113,682 |
| 0% | 10,476 | 21,716 | 595,326 | 113,065 |
| 3% | 9,832 | 21,935 | 596,497 | 113,299 |
| 5% | 10,298 | 22,014 | 596,621 | 113,324 |
| 7% | 9,751 | 21,903 | 596,731 | 113,346 |



Figura 2.27 Balanza termogravimétrica conteniendo restos de muestra carbonizada

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Angellier,H.,Choisnard,L., Molina – Boisseau,S. ,Ozil,P. , Dufresne,A.Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology , *Biomacromolecules* , 5 , 2004. pp 1545 – 1551.

[2] Dufresne, A. Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals. *Molecules*, 15, 2010. pp 4111- 4128.

[3] Torres, F.G., Troncoso , O.P., Grande , C.G., Díaz , D.A. Biocompatibility of starch – based films from starch of Andean crops for biomedical applications . *Materials Science and Engineering C*, 31, 2011. pp 1737 – 1740.



Capítulo 3:

Análisis y discusión de resultados

3.1 Análisis Morfológico de nanopartículas

3.1.1 Resultados de ensayo de Dispersión de Luz Dinámica

Se presentan a continuación los resultados obtenidos para el ensayo de dispersión de luz dinámica para nanopartículas de papa amarilla. Estos resultados se muestran tanto en forma gráfica como en forma numérica.

a) Diagrama de Intensidad vs Diámetro

El gráfico presentado en la figura 3.1 se extrajo directamente del software Brookhaven 90 Plus. Corresponde a un histograma en el cual indican en el eje de abscisas los diámetros efectivos de nanopartículas y en el eje de ordenadas las intensidades de luz dispersada, relativas en porcentaje respecto a la intensidad máxima. Los diámetros efectivos presentados se encuentran en el rango de 63,1 nm a 2819,0 nm.

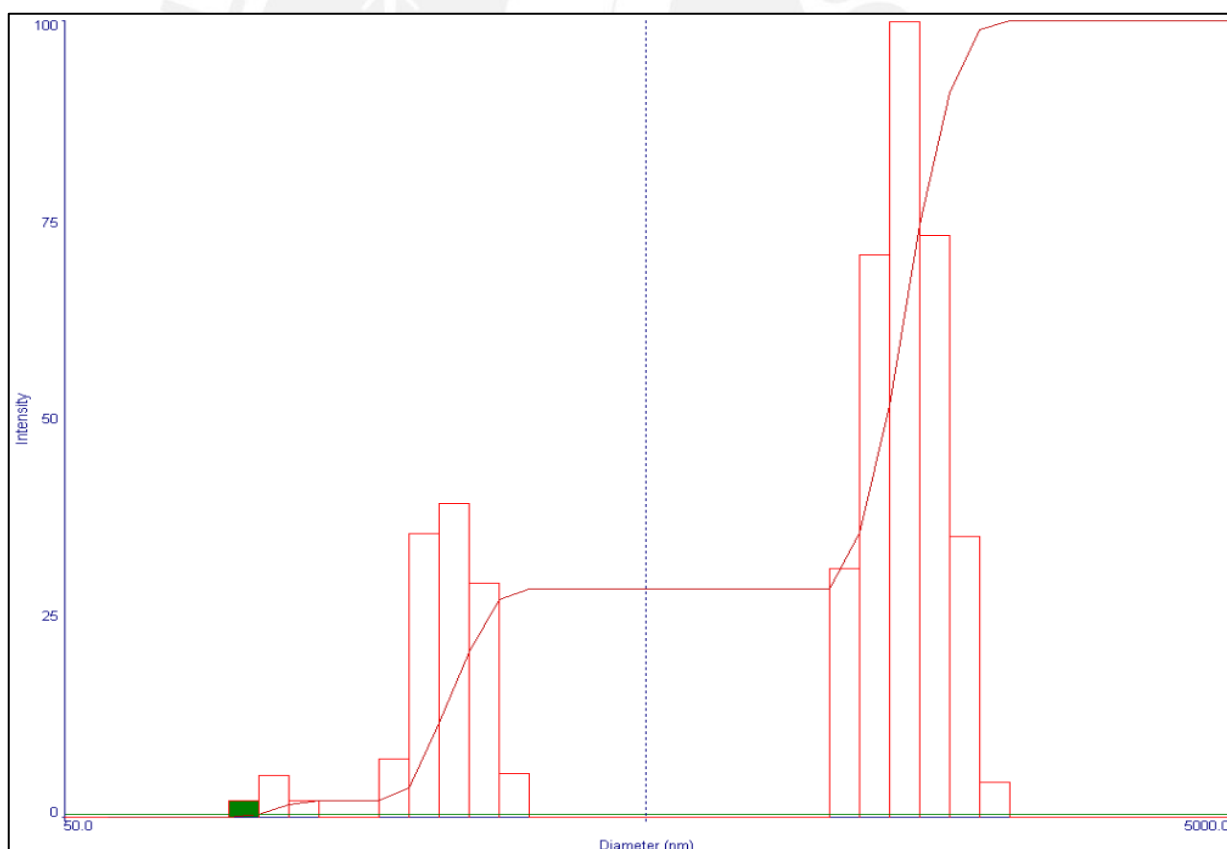


Figura 3.1 Distribuciones de diámetros vs intensidad de luz dispersada

b) Distribución multimodal de tamaños

De manera similar se presentan en la tabla 3.1 los datos numéricos que fundamentan el diagrama intensidad vs diámetro efectivo. Como se puede apreciar, la distribución de los diámetros es multimodal. Adicionalmente, se presentan también parámetros de interés que fueron registrados por el software durante la corrida del ensayo en la tabla 3.2

Tabla 3.1 Distribución multimodal de diámetros de nanopartículas de almidón

| Distribución multimodal de diámetros | | | | | | | | |
|--------------------------------------|------|------|-------|------|------|--------|-------|------|
| D(nm) | G(d) | C(d) | D(nm) | G(d) | C(d) | D(nm) | G(nm) | C(d) |
| 63,1 | 0 | 0 | 232,9 | 39 | 21 | 859,9 | 0 | 29 |
| 71,1 | 0 | 0 | 262,3 | 29 | 27 | 968,3 | 0 | 29 |
| 80,0 | 0 | 0 | 295,4 | 5 | 29 | 1090,4 | 31 | 36 |
| 90,1 | 0 | 0 | 332,6 | 0 | 29 | 1227,8 | 71 | 52 |
| 101,5 | 2 | 0 | 374,5 | 0 | 29 | 1382,6 | 100 | 74 |
| 114,2 | 5 | 2 | 421,7 | 0 | 29 | 1556,9 | 73 | 91 |
| 128,6 | 2 | 2 | 474,9 | 0 | 29 | 1753,2 | 35 | 99 |
| 144,9 | 0 | 2 | 534,8 | 0 | 29 | 1974,3 | 4 | 100 |
| 163,1 | 0 | 2 | 602,2 | 0 | 29 | 2223,2 | 0 | 100 |
| 183,7 | 7 | 4 | 678,1 | 0 | 29 | 2503,4 | 0 | 100 |
| 206,9 | 36 | 12 | 763,6 | 0 | 29 | 2819,0 | 0 | 100 |

En donde:

D: Diámetro efectivo de nanopartículas.

G (d): Porcentaje de contribución relativa de frecuencia del rango de tamaño. El grupo con la mayor frecuencia posee el valor de 100.

C (d): Contribución porcentual de frecuencia acumulada.

Tabla 3.2 Parámetros de medición de nanopartículas

| | |
|--------------------------|------------|
| Temperatura | 20 °C |
| Longitud de onda | 658 nm |
| Duración de corrida | 30 s |
| Número de corridas | 3 |
| Ratio de conteo promedio | 270,7 kcps |

Para efectuar un mejor análisis los diámetros promedios fueron calculados de forma separada de acuerdo a cada una de las distribuciones de tamaño que se pudieron diferenciar en la distribución multimodal. Esta información se muestra en la tabla 3.3

Tabla 3.3 Diámetros promedio en cada distribución

| | |
|--|----------|
| Diámetro promedio de la 1era distribución (nm) | 114,577 |
| Diámetro promedio de la 2da Distribución (nm) | 231,9 |
| Diámetro promedio de la 3era distribución (nm) | 1408,118 |

3.1.2 Análisis de resultados de ensayo de dispersión de luz dinámica

A partir de los valores numéricos de diámetros promedio para cada distribución en el ensayo de dispersión de luz dinámica se puede deducir que el diámetro máximo posible para los nanocristales de almidón de papa amarilla es de 128,6 nanómetros. Esta afirmación se basa en que las distribuciones restantes registran valores que sobrepasan los 150 nanómetros, lo cual representa valores excesivamente altos según los máximos diámetros reportados para nanocristales de almidón bajo condiciones de preparación similares, los cuales son de 150 nanómetros para nanocristales de almidón de papa (Chen et al. [1]). No se descarta, sin embargo, la presencia de congregaciones de nanocristales en la suspensión cuya intensidad de dispersión pudiera haber sido registrada en conjunto y por tanto estar representadas en la segunda distribución de diámetros promedio.

Asimismo, la presencia de diversas impurezas pudo haber interferido durante la ejecución del ensayo, sin embargo el valor promedio de 114,577 nanómetros establecido para la primera distribución puede considerarse como una primera estimación representativa del diámetro promedio de las nanopartículas de almidón de papa amarilla. Este valor se encuentra dentro de los rangos reportados para diámetros promedio de nanocristales de papa así como de nanocristales de distinto origen botánico, los cuales se muestran en la tabla 3.4

Tabla 3.4 Rango de diámetros promedio de nanopartículas según su origen botánico

| Origen Botánico | Rango de diámetros promedio | Referencia |
|-----------------|-----------------------------|-------------------|
| Papa | 70 - 150 | Chen et al.[1] |
| Arveja | 60 – 150 | Cao et al. [2] |
| Maíz Waxy | 70 - 120 | Namazi et al. [3] |

Se ha reportado además que los parámetros de mayor influencia en la morfología y tamaño de los nanocristales de almidón son el contenido de amilosa y el tipo de estructura cristalina de los almidones nativos (Ding et al. [4]).

Complementariamente a este ensayo se compararon los resultados de este ensayo con imágenes correspondientes a pruebas de microscopía electrónica de transición (TEM) previamente realizadas a las nanopartículas en suspensión. Una imagen resultante de este ensayo se muestra en la figura 3.2

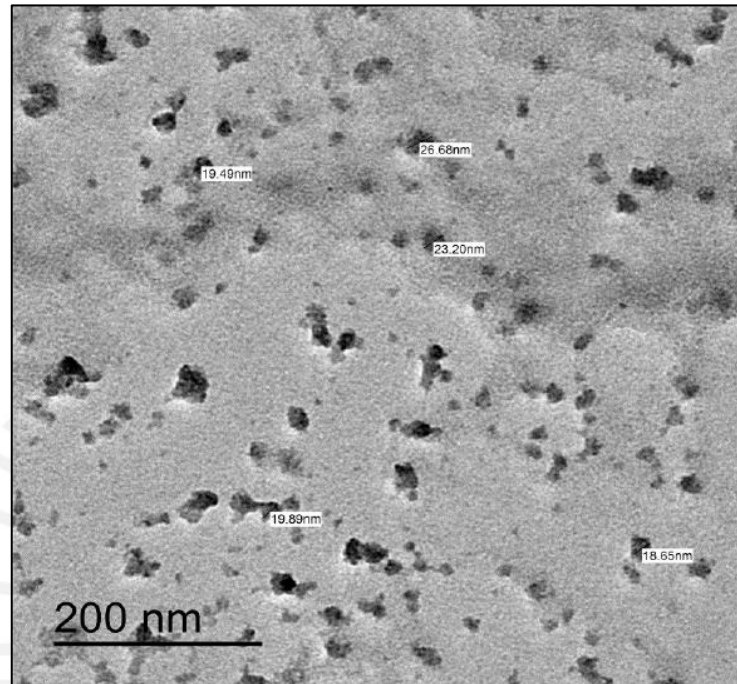


Figura 3.2 Imagen TEM para nanopartículas de almidón de papa amarilla

Las imágenes del ensayo muestran la presencia efectiva de nanopartículas en la suspensión de almidón. Las nanopartículas se presentan como cristales de forma aproximadamente poligonal. Teniendo presente la escala mostrada en la figura se tiene una distribución de nanopartículas cuyos diámetros poligonales se encuentran comprendidos en un intervalo con límites inferior y superior de 18,65 nm y 26,68 nm respectivamente. Debe observarse sin embargo que esta muestra no es significativa para todo el conjunto de nanopartículas en suspensión. Imágenes similares de nanopartículas de papa de distintas fuentes se muestran en [5]

Esta información contrasta en gran medida con el diámetro efectivo promedio obtenido para la primera distribución de tamaños mediante el ensayo de dispersión de luz dinámica de 114,577 nm. Las razones para esta discrepancia son básicamente la diferencia en los conceptos de diámetro efectivo el cual es el diámetro equivalente de una partícula completamente esférica que posee la misma velocidad de difusión que las nanopartículas reales mientras que los diámetros poligonales medidos en el ensayo de TEM representan la magnitud verdadera de la dimensión de las nanopartículas. Sin embargo a pesar de la diferencia conceptual también existe una diferencia real atribuida a la presencia de impurezas y otros componentes en la suspensión como ya se mencionó anteriormente. Debe resaltarse que los ensayos de dispersión de luz dinámica se realizaron con meses de posterioridad a los de TEM.

3.2 Análisis de propiedades mecánicas

3.2.1 Resultados de ensayo de tracción

a) Diagramas de esfuerzo vs deformación

Se presentan de forma gráfica los resultados de los ensayos de tracción que fueron aplicados a las probetas de películas de almidón. En cada caso se muestran las curvas de esfuerzo vs deformación obtenidas para 5 probetas correspondientes a cada porcentaje de refuerzos, estas curvas fueron obtenidas a partir de exportar los valores numéricos de fuerza registrados y calcular el esfuerzo normal en cada instante conociendo el área de la sección transversal de las probetas. De manera similar se pudo calcular la deformación unitaria para cada instante, calculando previamente la variación de longitud de la probeta mediante el producto de la velocidad de avance de 10 mm/min o 0,167 mm/s y el tiempo registrado para cada instante. Los diagramas esfuerzo vs deformación se muestran en las figuras 3.2 a 3.5.

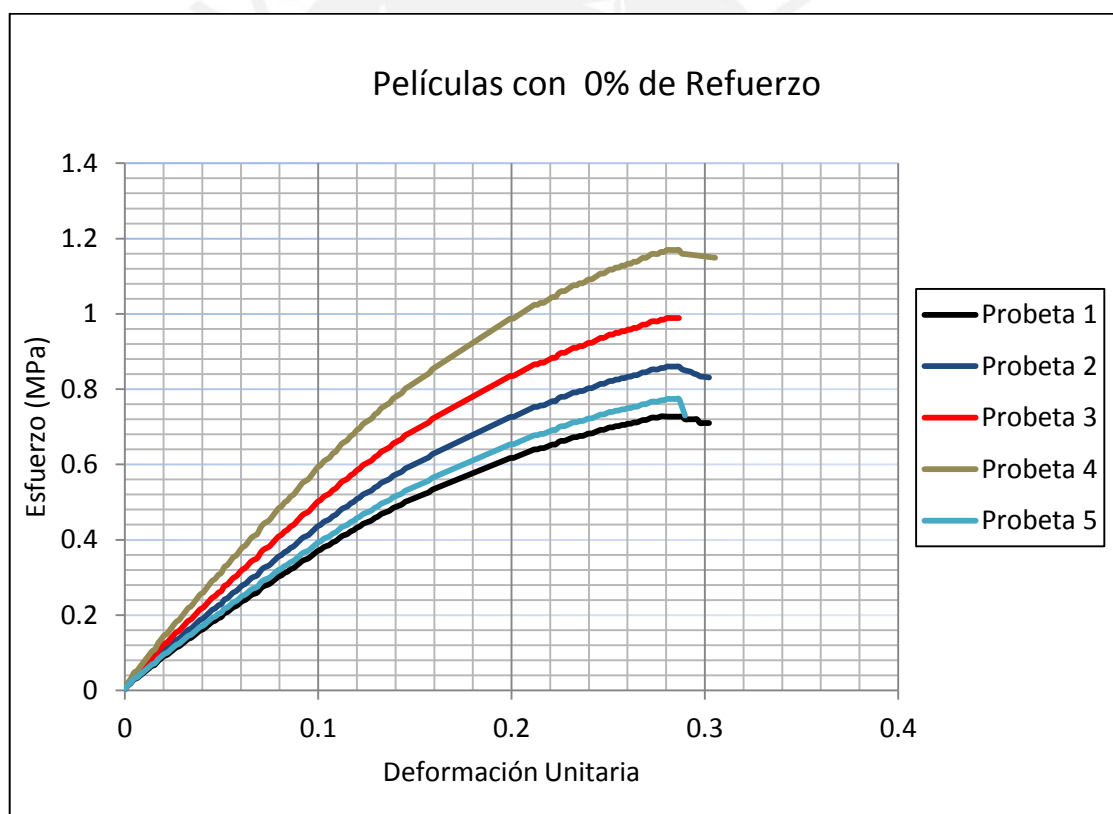


Figura 3.3 Diagrama de esfuerzo vs deformación para muestras de 0% de refuerzo

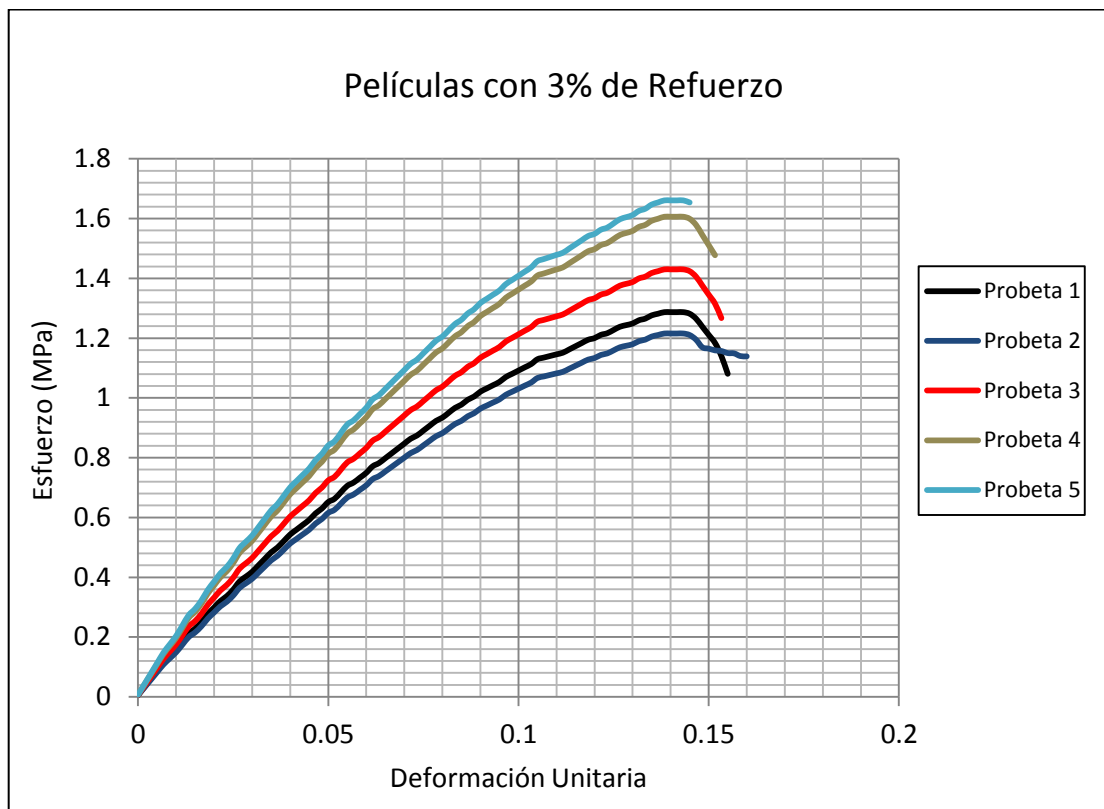


Figura 3.4 Diagrama de esfuerzo vs deformación para muestras de 3 % de refuerzo

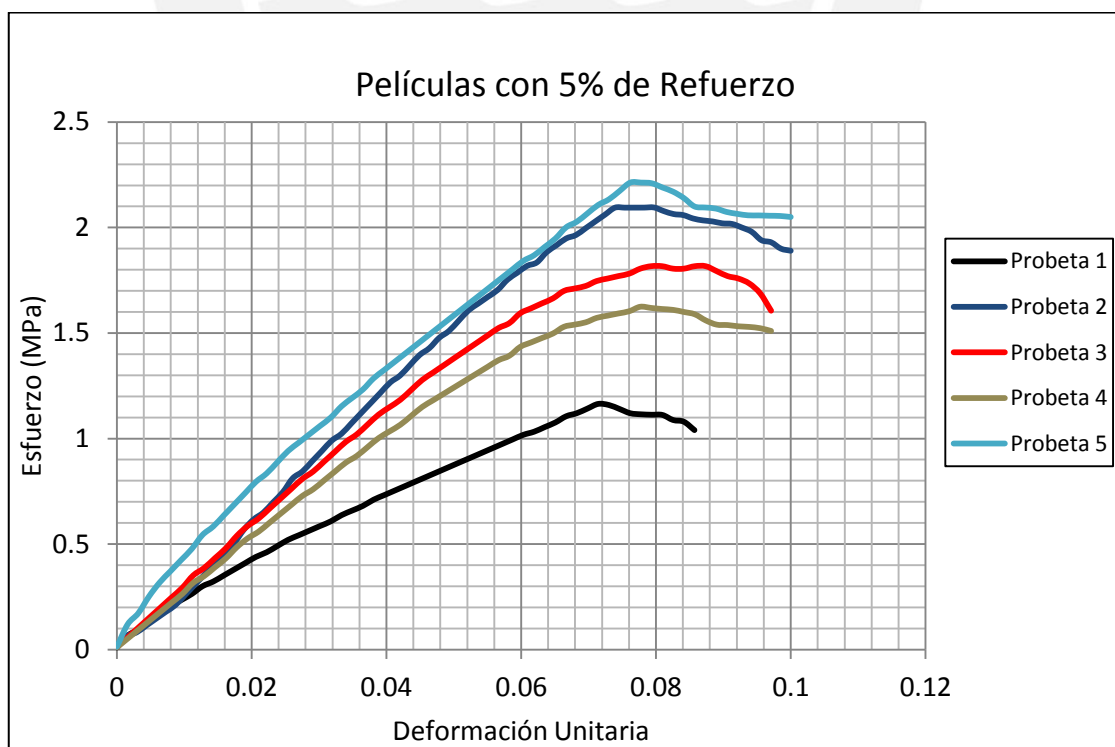


Figura 3.5 Diagrama de esfuerzo vs deformación para muestras de 5 % de refuerzo

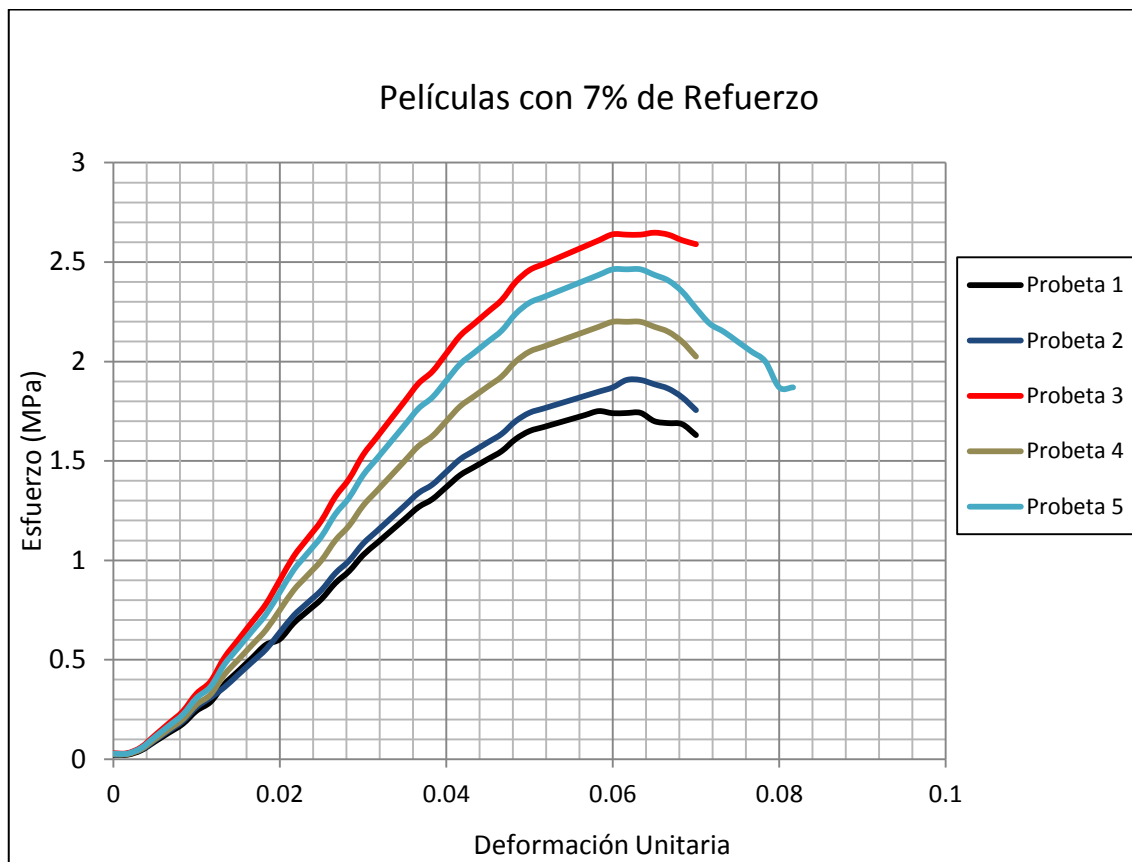


Figura 3.6 Diagrama de esfuerzo vs deformación para muestras de 7 % de refuerzo

b) Propiedades Mecánicas

A partir de los diagramas de esfuerzo vs deformación anteriormente mostrados se pudieron conocer las propiedades mecánicas de las películas de almidón reforzado, las propiedades mecánicas que se presentan son: la resistencia a la tracción, el módulo elástico, el porcentaje de elongación y la tenacidad.

La metodología empleada para la determinación de la resistencia a la tracción se basó en determinar el valor máximo del conjunto de esfuerzos instantáneos calculados con los datos numéricos de fuerza. Para el establecimiento del módulo elástico se empleó la regresión lineal numérica mediante el programa Microsoft Excel 2010, de esta forma se tomó como valor del módulo elástico la pendiente de la recta de regresión con un valor de coeficiente de determinación R^2 aproximado de 0,95, asimismo no se consideraron para las probetas de 5 % y 7 % de refuerzo y para las probetas 1, 2 y 3 de 3% de refuerzo los datos numéricos correspondientes a los primeros instantes de la ejecución del ensayo de tracción ya que en los mismos no se observaron coeficientes de determinación para la correlación lineal altos, esta omisión se realizó siguiendo la recomendación de la norma ASTM D638, que considera estos datos iniciales originados por el alineamiento de la muestra durante la ejecución del ensayo y no como datos representativos de la muestra.

Para la determinación del porcentaje de elongación se consideraron las deformaciones unitarias correspondientes al valor de fuerza de rotura, la cual fue establecida como el valor numérico antes de la caída abrupta en la pendiente de la recta de ajuste para los datos numéricos. La tenacidad fue determinada mediante la integración numérica de la función de esfuerzo dependiente de la deformación unitaria, el límite inferior de integración considerado fue la deformación unitaria correspondiente al inicio de la región elástica definida anteriormente para la determinación del módulo elástico, asimismo el límite superior de integración establecido fue la deformación unitaria correspondiente al esfuerzo de rotura en los diagramas de esfuerzo vs deformación anteriormente presentados. Para la integración numérica se utilizó el método de los trapecios. Los resultados obtenidos tabulados y promediados se muestran en las tablas 3.5 a 3.8 para cada categoría de refuerzo.

Tabla 3.5 Propiedades mecánicas para probetas de 0 % de refuerzo

| 0 % de Refuerzo | Resistencia a la Tracción (MPa) | Módulo Elástico (MPa) | Deformación Unitaria | Tenacidad (MJ/m ³) |
|-----------------|---------------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------------|
| Probeta 1 | 0,727 | 3,52 | 0,302 | 0,141 |
| Probeta 2 | 0,860 | 4,021 | 0,302 | 0,164 |
| Probeta 3 | 0,988 | 4,697 | 0,288 | 0,145 |
| Probeta 4 | 1,169 | 5,813 | 0,305 | 0,229 |
| Probeta 5 | 0,774 | 3,69 | 0,296 | 0,144 |
| Promedio | 0,904 | 4,348 | 0,299 | 0,165 |

Tabla 3.6 Propiedades mecánicas para probetas con 3 % de refuerzo

| 3 % de Refuerzo | Resistencia a la Tracción (MPa) | Módulo Elástico (MPa) | Deformación Unitaria | Tenacidad (MJ/m ³) |
|-----------------|---------------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------------|
| Probeta 1 | 1,281 | 13,965 | 0,155 | 0,128 |
| Probeta 2 | 1,216 | 12,49 | 0,160 | 0,127 |
| Probeta 3 | 1,430 | 14,945 | 0,153 | 0,142 |
| Probeta 4 | 1,606 | 14,969 | 0,152 | 0,155 |
| Probeta 5 | 1,661 | 16,506 | 0,145 | 0,149 |
| Promedio | 1,439 | 14,575 | 0,153 | 0,140 |

Tabla 3.7 Propiedades mecánicas para probetas de 5 % de refuerzo

| 5 % de Refuerzo | Resistencia a la Tracción (MPa) | Módulo Elástico (MPa) | Deformación Unitaria | Tenacidad (MJ/m ³) |
|-----------------|---------------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------------|
| Probeta 1 | 1,164 | 18,850 | 0,086 | 0,062 |
| Probeta 2 | 2,095 | 25,259 | 0,1 | 0,134 |
| Probeta 3 | 1,817 | 27,989 | 0,097 | 0,118 |
| Probeta 4 | 1,624 | 31,714 | 0,097 | 0,103 |
| Probeta 5 | 2,210 | 32,242 | 0,1 | 0,144 |
| Promedio | 1,782 | 27,210 | 0,096 | 0,112 |

Tabla 3.8 Propiedades mecánicas para probetas de 7 % de refuerzo

| 7 % de Refuerzo | Resistencia a la Tracción (MPa) | Módulo Elástico (MPa) | Deformación Unitaria | Tenacidad (MJ/m ³) |
|-----------------|---------------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------------|
| Probeta 1 | 1,751 | 36,349 | 0,07 | 0,075 |
| Probeta 2 | 1,907 | 36,665 | 0,07 | 0,079 |
| Probeta 3 | 2,639 | 51,191 | 0,07 | 0,111 |
| Probeta 4 | 2,199 | 47,759 | 0,027 | 0,096 |
| Probeta 5 | 2,463 | 49,890 | 0,082 | 0,128 |
| Promedio | 2,192 | 44,371 | 0,072 | 0,098 |

Para verificar la significancia estadística de estos resultados, los datos numéricos fueron sometidos a un análisis de varianza de un factor utilizando la herramienta de análisis de datos incorporado en Microsoft Excel 2010.

Los resultados se muestran en las tablas 3.9, 3.10, 3.11 y 3.12 para las distintas propiedades mecánicas calculadas, para un nivel de significancia de 95 %

Tabla 3.9 Análisis de varianza para resultados de esfuerzo de tracción

| Grupos | Esfuerzo de Tracción | | |
|--------|----------------------|-----------------------|--------------------|
| | Suma | Promedio | Varianza |
| 0% | 4,518 | 0,904 | 0,0319 |
| 3% | 7,194 | 1,439 | 0,0379 |
| 5% | 9,370 | 1,874 | 0,0725 |
| 7% | 10,959 | 2,192 | 0,1372 |
| F | | Probabilidad | Valor Crítico de F |
| 22,323 | | $5,81 \times 10^{-6}$ | 3,239 |

Tabla 3.10 Análisis de varianza para resultados de módulo elástico

| Grupos | Módulo Elástico | | |
|--------|-----------------|------------------------|--------------------|
| | Suma | Promedio | Varianza |
| 0% | 21,741 | 4,348 | 0,873 |
| 3% | 72,875 | 14,575 | 2,185 |
| 5% | 136,054 | 27,211 | 29,977 |
| 7% | 221,854 | 44,371 | 53,046 |
| F | | Probabilidad | Valor Crítico de F |
| 69,140 | | $2,235 \times 10^{-9}$ | 3,239 |

Tabla 3.11 Análisis de varianza para resultados de deformación unitaria

| Grupos | Deformación Unitaria | | |
|----------|----------------------|------------------------|-----------------------|
| | Suma | Promedio | Varianza |
| 0% | 1,493 | 0,299 | $4,58 \times 10^{-5}$ |
| 3% | 0,765 | 0,153 | $2,95 \times 10^{-5}$ |
| 5% | 0,48 | 0,096 | $3,35 \times 10^{-5}$ |
| 7% | 0,362 | 0,072 | $2,88 \times 10^{-5}$ |
| F | | Probabilidad | Valor Crítico de F |
| 1498,484 | | $8,34 \times 10^{-20}$ | 3,239 |

Tabla 3.12 Análisis de varianza para resultados de tenacidad

| Grupos | Tenacidad | | |
|--------|-----------|--------------|--------------------|
| | Suma | Promedio | Varianza |
| 0% | 0,823 | 0,165 | 0,0014 |
| 3% | 0,701 | 0,140 | 0,00016 |
| 5% | 0,561 | 0,112 | 0,0010 |
| 7% | 0,489 | 0,098 | 0,00049 |
| F | | Probabilidad | Valor Crítico de F |
| 5,777 | | 0,007 | 3,239 |

Los resultados del análisis de varianza para cada propiedad mecánica expuesta demuestran que los resultados son significativos con un nivel de confianza de 95 % y por tanto se rechaza la hipótesis nula que afirma que las medias de las poblaciones para cada grupo son las mismas.

c) Variación del esfuerzo de tracción con el porcentaje de refuerzo

Para apreciar claramente la variación en el comportamiento mecánico de las probetas, se consideraron para cada grado de reforzamiento de las películas de almidón, aquellas probetas cuyos valores de módulo elástico, resistencia a la tracción, deformación unitaria y tenacidad presentaban la menor desviación con respecto a la media considerada para cada categoría. Se presentaron de esta manera en un solo diagrama las gráficas de esfuerzo vs deformación más representativas para cada categoría de refuerzo. Este diagrama se muestra en la figura 3.6. Los datos de numéricos de propiedades mecánicas de muestras representativas se indican en la tabla 3.13

Tabla 3.13 Propiedades mecánicas de muestras representativas

| Categoría | Resistencia a la Tracción(MPa) | Módulo Elástico(MPa) | Deformación Unitaria | Tenacidad (MJ/m ³) |
|-----------|--------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|
| 0% | 0,98 | 4,69 | 0,302 | 0,164 |
| 3% | 1,43 | 14,95 | 0,153 | 0,142 |
| 5% | 1,82 | 27,98 | 0,097 | 0,118 |
| 7% | 2,20 | 47,76 | 0,07 | 0,096 |

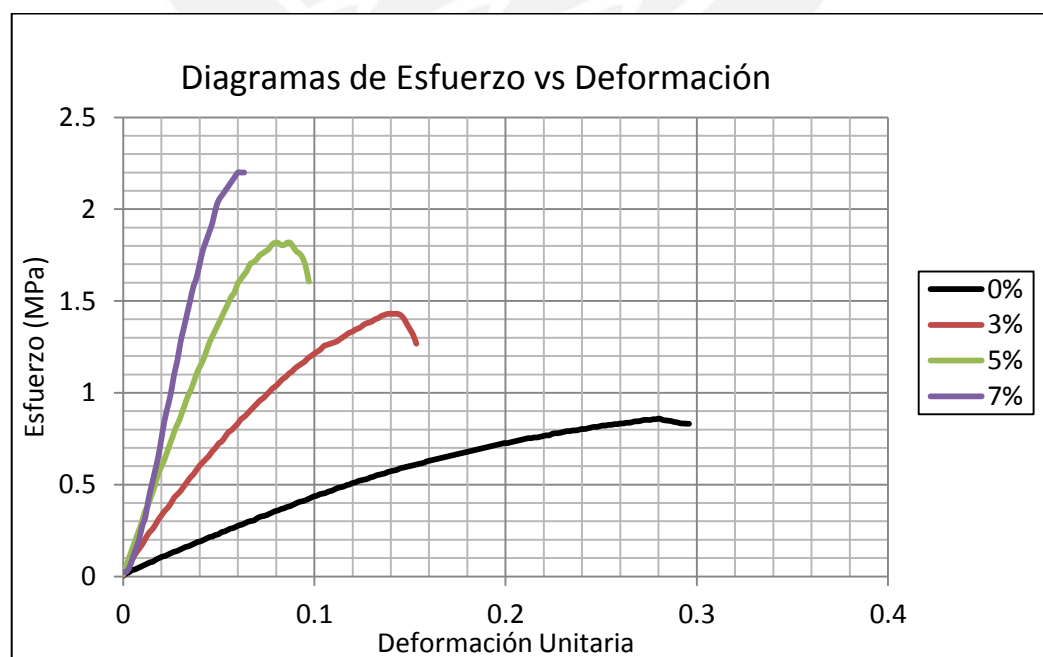


Figura 3.7 Gráfica comparativa para diagramas de esfuerzo vs deformación

3.2.2 Análisis de resultados de ensayo de tracción

a) Análisis de propiedades mecánicas e interacciones matriz-refuerzo

A partir de los resultados del ensayo de tracción se puede deducir que para las películas reforzadas con distintos porcentajes en peso de nanopartículas de almidón se aprecia una mejora efectiva en las propiedades mecánicas de los mismos, encontrándose un aumento significativo en la resistencia a la tracción y el módulo de Young de las películas así como una disminución del elongamiento de rotura y la tenacidad. Estos hechos sugieren la realización una integración efectiva de las nanopartículas de almidón de papa amarilla con la matriz termoplástica de almidón de papa blanca a una escala nanométrica y que a su vez se logra un efecto de rigidización de las películas, aumentando su resistencia y disminuyendo su ductilidad o capacidad de deformación plástica.

Los porcentajes de aumento o disminución con respecto a la película de 0% de porcentaje en peso de nanopartículas de almidón se muestran en la tabla 3.14.

Tabla 3.14 Porcentajes relativos de variación de propiedades mecánicas

| Porcentaje de aumento/disminución | Resistencia a la Tracción | Módulo Elástico | Deformación Unitaria | Tenacidad |
|-----------------------------------|---------------------------|-----------------|----------------------|-----------|
| 3% | 59,18 | 235,21 | -48,83 | -15,15 |
| 5% | 97,12 | 525,8 | -67,89 | -32,12 |
| 7% | 142,48 | 920,49 | -75,92 | -40,61 |

De la tabla anterior se puede deducir que el incremento de las propiedades mecánicas es estrictamente creciente para la resistencia a la tracción y el módulo elástico y estrictamente decreciente para la deformación unitaria y para la tenacidad siendo la naturaleza de la dependencia funcional entre el porcentaje de refuerzo de nanopartículas y las propiedades mecánicas resultantes aún desconocida; la misma que se pondrá bajo hipótesis mediante algunas teorías mecánicas para materiales nanocompuestos.

Estos resultados para las propiedades mecánicas se encuentran en concordancia con los resultados obtenidos en trabajos similares en la literatura bajo condiciones similares de experimentación. Piyada et al [6] reportaron un aumento en la resistencia a la tracción para almidones termoplásticos elaborados a partir de almidón de arroz reforzados con nanocristales extraídos de almidón de arroz, en este trabajo se registró un incremento máximo de 167 % para un porcentaje en peso de refuerzo de 20 %. Por otro lado, Angellier et al. [7] reportaron que el efecto de reforzamiento de propiedades mecánicas para muestras de almidón termoplástico elaborado a partir de almidón de maíz waxy y reforzado con nanocristales de almidón de maíz waxy dependía fundamentalmente de la cantidad de glicerol en la matriz, cantidad de nanocristales de refuerzo y tipo cristalino de los nanocristales.

Asimismo, se puede observar que el mayor incremento relativo de las propiedades de resistencia a la tracción y módulo elástico con respecto a la película base de 0% de refuerzo es aquel que se da a 3% de porcentaje de refuerzo lo cual se encuentra en concordancia con hechos reportados en la literatura que declaran que el incremento de propiedades mecánicas para nanocompuestos reforzados con partículas puede lograrse de forma efectiva únicamente con un porcentaje relativamente bajo de concentración en peso de refuerzos. (Kristo y Biliaderis [8], Chen et al. [1])

De manera general, para materiales nanocompuestos las interacciones matriz-refuerzo desempeñan un rol predominante en las propiedades mecánicas resultantes (Wetzel et al [9])Las partículas de refuerzo distribuidas con una adecuada unión interfacial entre refuerzo y matriz permiten la transferencia efectiva del esfuerzo a través de un mecanismo de corte o cizallamiento, desde la matriz a las partículas, esto puede transportar la carga eficientemente y reforzar la resistencia del material nanocompuesto. Generalmente el tamaño de las partículas de refuerzo influye de manera crítica en la obtención de una dispersión homogénea dentro de la matriz , siendo las partículas de menor tamaño quienes logran obtener una mejor dispersión e interacciones más fuertes con la matriz ; particularmente en nanocompuestos reforzados con nanocristales de almidón se ha reportado que los nanocristales de menores dimensiones correspondientes a almidones químicamente tratados en laboratorio dispersan de forma más homogénea que los nanocristales de almidón de origen natural. Este aumento en el grado de dispersión y el mejoramiento de las propiedades mecánicas parece estar vinculado con un aumento del área superficial y energía superficial durante la integración de las nanopartículas de almidón a la matriz.

La disminución de la deformación unitaria con el refuerzo de carácter rígido es un fenómeno conocido y relacionado a las diferencias de rigidez entre matriz y refuerzo, ya que por la naturaleza rígida de las partículas de refuerzo gran parte de la deformación del sistema compuesto proviene de la matriz. Consecuentemente se corrobora que la deformación unitaria experimentada únicamente por la matriz termoplástica (películas con 0% de refuerzo) es mucho mayor que las deformaciones unitarias medidas y registradas para las restantes muestras de películas de almidón nanocompuesto.

La Tenacidad de las películas, calculada hasta la condición de rotura de las probetas presenta una disminución gradual desde un valor máximo inicial de 165 kJ/m^3 para la película de almidón sin refuerzo hasta un valor mínimo de 98 kJ/m^3 para la película de almidón con mayor porcentaje de en peso de refuerzo. Este comportamiento se explica por la disminución en el movimiento molecular de las cadenas poliméricas de amilosa al interactuar con las cadenas poliméricas de la amilopectina con característica polar, estableciéndose puentes de hidrógeno entre la matriz y el refuerzo. Debe mencionarse que este mecanismo básico de rigidización de las películas de almidón compite con el efecto originado por la adición de plastificante (glicerol, en el presente trabajo) que básicamente aumenta el valor del volumen libre en la matriz, disminuyendo las atracciones moleculares entre cadenas poliméricas

adyacentes y aumentando consecuentemente la capacidad de deformación plástica de las películas (Myllarinem et al. [10])

Por otro lado, el efecto de reforzamiento de las propiedades mecánicas de los nanocristales de almidón es comúnmente atribuido a la formación de una red de percolación de nanocristales enlazada mediante puentes de hidrógeno. La formación de esta red se da a partir de la presencia de una cantidad crítica de nanocristales incluidos en la matriz expresada como porcentaje en peso la cual es conocida como umbral de percolación y que comúnmente varía de acuerdo al origen orgánico del almidón empleado.

b) Verificación de modelos mecánicos de materiales compuestos

Se emplearon diferentes modelos mecánicos establecidos para materiales compuestos para contrastar y comparar los valores idealizados de propiedades mecánicas predichas por los modelos con los resultados empíricos. De esta manera se pudo verificar el grado de correlación entre modelos inicialmente establecidos y deducidos a partir de consideraciones físicas y energéticas a nivel micrométrico y resultados empíricos para materiales compuestos reforzados a nivel nanométrico.

a) Regla de mixturas

El primer modelo mecánico empleado fue la regla de mixturas para predecir los límites inferior y superior del módulo elástico longitudinal de las películas de almidón ensayadas. Dentro de los parámetros que involucra este modelo se encuentran los módulos elásticos longitudinales para cada una de las fases relacionadas; al ser el valor de módulo de Young del almidón termoplástico un valor dependiente fundamentalmente del contenido de plastificante y del origen biológico del almidón se consideró este valor como pre establecido para el modelo y se tomó el valor de módulo de Young determinado para las películas de almidón sin refuerzos de nanopartículas. Esta simplificación se justifica en la similitud de condiciones de preparación de la matriz termoplástica de almidón para todas las películas. El parámetro correspondiente al módulo de Young de la fase de refuerzo, es decir las nanopartículas de almidón de papa amarilla, fue obtenido de forma referencial (Kalicevsky et al. [11]) considerando el módulo elástico de las nanopartículas similar al de la amilopectina. Este valor (1 GPa) se indica en la referencia, debe observarse sin embargo que existe la probabilidad de que el valor real de módulo elástico para las nanopartículas sea menor debido a la posible pérdida de cristalinidad de la amilopectina en su ruptura a partir de la hidrólisis ácida, durante la elaboración de las nanopartículas.

Las ecuaciones del modelo de la regla de mixturas empleadas son las mismas presentadas en el capítulo 1, se resumen a continuación y se explica la obtención de las constantes del modelo

$$E_c \text{ superior} = E_m \times V_m + E_p \times V_p \quad (1.1)$$

$$E_{c \text{ inferior}} = \frac{E_m \times E_p}{V_m \times E_p + V_p \times E_m} \quad (1.2)$$

Para calcular las fracciones de volumen se emplearon las densidades referenciales de la amilosa y amilopectina del almidón de papa así como del glicerol:

$$\rho_{\text{amilosa}} = 1,34 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{amilopectina}} = 1,55 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{glicerol}} = 1,26 \text{ g/cm}^3$$

Luego, para un valor de concentración de 3% en peso:

$$V_p = \frac{V_{\text{nanopartículas}}}{V_{\text{total}}}$$

$$V_p = \frac{\frac{M_{\text{nanopartículas}}}{\rho_{\text{nanopartículas}}}}{\frac{M_{\text{almidón}}}{\rho_{\text{almidón}}} + \frac{M_{\text{nanopartículas}}}{\rho_{\text{nanopartículas}}} + \frac{M_{\text{glicerol}}}{\rho_{\text{glicerol}}}}$$

$$V_p = \frac{0,039 \text{ cm}^3}{0,83 \text{ cm}^3 + 0,039 \text{ cm}^3 + 0,595 \text{ cm}^3} = 0,027$$

Por tanto, el valor correspondiente de la fracción de volumen de la matriz es:

$$V_m = 1 - V_p$$

$$V_m = 0,973$$

De igual forma se procedió para todos los casos restantes de 5% y 7%, los valores se resumen en la tabla 3.15.

Tabla 3.15 Fracciones volumétricas para el refuerzo y la matriz de las muestras

| Categoría | Fracción de refuerzo | Fracción de matriz |
|-----------|----------------------|--------------------|
| 3% | 0,027 | 0,973 |
| 5% | 0,045 | 0,955 |
| 7% | 0,065 | 0,935 |

Como se mencionó anteriormente, se consideró el valor de módulo elástico de la matriz termoplástica de almidón como el valor del módulo elástico de la película con 0% de refuerzo, por tanto:

$$E_m = 4,348 \text{ MPa} \quad (3.1)$$

Considerando el valor referencial para E_p , se tiene:

$$E_p = 1000 \text{ MPa} \quad (3.2)$$

De esta manera se completan los valores constantes del modelo, se calcularon luego los límites superiores e inferiores del módulo elástico para las películas de 5% y 7% de porcentaje de refuerzo. Esta información se resume en la tabla 3.16, considerando también los valores reales hallados mediante los ensayos de tracción.

Tabla 3.16 Límites superiores e inferiores para el módulo elástico

| Categoría de Refuerzo | Límite inferior del módulo elástico (MPa) | Límite superior del módulo elástico (MPa) | Módulo elástico experimental (MPa) |
|-----------------------|---|---|------------------------------------|
| 3% | 4,468 | 31,231 | 14,575 |
| 5% | 4,552 | 49,152 | 27,210 |
| 7% | 4,648 | 69,065 | 44,371 |

Como se observa, para todos los casos los límites teóricos calculados empleando la regla de mixturas comprenden los valores del módulo elástico obtenidos mediante experimentación. Además se tiene que el valor del límite superior es numéricamente más cercano al valor real del módulo elástico.

b) Modelo de Halpin – Tsai

Se aplicó también el modelo de Halpin – Tsai para predecir el módulo elástico de las películas de almidón reforzado. A diferencia de la regla de mixturas, este modelo solo permite estimar puntualmente el valor de las constantes elásticas deseadas. Al igual que para el caso de la regla de mixturas se presentan aquí las ecuaciones del modelo con una ligera variación en la notación.

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \zeta \times \eta \times V_p}{1 - \eta \times V_p} \quad (3.3)$$

$$\eta = \frac{\left(\frac{E_p}{E_m}\right) - 1}{\left(\frac{E_p}{E_m}\right) + \zeta} \quad (3.4)$$

Tal como se indicó en el capítulo 1, las ecuaciones correspondientes a este modelo permiten calcular la relación entre constantes elásticas del material compuesto resultante y la matriz, sin embargo se particularizó para el caso del módulo elástico longitudinal.

El parámetro ζ , según Halpin – Tsai es un factor adimensional dependiente fundamentalmente de la geometría del refuerzo y la orientación del mismo en la matriz de manera que varía con la condición de la carga y con la constante elástica a

determinar. Sin embargo, se desconoce si las nanopartículas de papa amarilla se orientan de forma restringida o de forma completamente aleatoria; en cuyo caso la determinación del parámetro ζ únicamente podría efectuarse mediante métodos experimentales y/o numéricos.

Por tanto, la simplificación que se tomó para la determinación del parámetro ζ fue la siguiente: se asumió que las nanopartículas se encuentran de forma orientada en la matriz, y a su vez que las aristas de las nanopartículas en la dirección longitudinal y transversal (considerando nanocristales de almidón, con forma de bloques o con aristas rectas) son las mismas. Se tiene entonces, según Zahr Viñuela [12], para nanopartículas orientadas y para el cálculo del módulo elástico longitudinal (E_x):

$$\zeta = 2 \left(\frac{l_x}{l_y} \right) \quad (3.5)$$

En donde l_x y l_y son las aristas de los nanocristales, de esta forma tenemos:

$$\zeta = 2 \quad (3.6)$$

Finalmente, reemplazando valores de módulos elásticos y parámetros ζ en la ecuación (3.5) para obtener el parámetro η y a su vez reemplazando este valor en la ecuación (3.4) se obtuvieron ecuaciones con E_c , módulo elástico del compuesto, como única variable independiente; resolviendo las mismas se pudieron hallar los valores del módulo elástico del compuesto para cada categoría de refuerzo. Además es importante resaltar que para el cálculo del parámetro η se tomó el valor del módulo elástico de las nanopartículas de almidón igual al módulo elástico considerado en la regla de mixturas, es decir 1000 MPa. Esta información se muestra en la tabla 3.17

Tabla 3.17 Módulos elásticos experimentales y teóricos según el modelo de Halpin - Tsai

| Categoría de Refuerzo | Módulo elástico teórico (MPa) | Módulo elástico experimental (MPa) |
|-----------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 0% | 4,348 | 4,348 |
| 3% | 4,703 | 14,575 |
| 5% | 4,952 | 27,210 |
| 7% | 5,238 | 44,371 |

Como se puede apreciar, los módulos elásticos teóricos predichos por el modelo de Halpin – Tsai son mucho menores que los módulos elásticos experimentales, por lo que se podría deducir que este modelo no predice adecuadamente las propiedades elásticas de los materiales compuestos en el caso de que los refuerzos tengan dimensiones nanométricas.

c) Modelo de Hashin y Shtrikman

El último modelo empleado para predecir el módulo elástico de las películas de almidón nanocompuesto fue el modelo de Hashin y Shtrikman. Al igual que la regla de

mixturas este modelo otorga límites superiores e inferiores para los valores del módulo elástico longitudinal del material compuesto. Para ello se idealizaron las películas de almidón reforzado como materiales homogéneos e isotropos. La aplicación de este modelo requirió el cálculo de los módulos de compresibilidad y rigidez de las películas de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$Km = \frac{Em}{3(1 - 2\nu)} \quad (3.7)$$

$$Gm = \frac{Em}{2(1 + \nu)} \quad (3.8)$$

$$Kp = \frac{Ep}{3(1 - 2\nu)} \quad (3.9)$$

$$Gp = \frac{Ep}{2(1 + \nu)} \quad (3.10)$$

Al igual que para los modelos anteriores, se emplearon los siguientes valores de módulo elástico de la matriz termoplástica y de las nanopartículas de almidón.

$$Em = 4,348 \text{ MPa} \quad (3.1)$$

$$Ep = 1000 \text{ MPa} \quad (3.2)$$

Además es importante señalar que el valor tomado de coeficiente de Poisson para las nanopartículas de almidón es referencial (Greaves et al. [13]) y no pudo ser medido.

$$\nu \text{ nanopartículas} = 0,20 \quad (3.11)$$

Sin embargo para la matriz termoplástica sí fue posible medir el coeficiente de Poisson de manera experimental luego de los ensayos de tracción a la película de 0% de porcentaje de refuerzo, este valor de 0,450. Conociendo todos los parámetros se calcularon las constantes anteriormente presentadas.

Tabla 3.18 Módulos de compresibilidad y rigidez para la matriz y las nanopartículas de refuerzo

| Módulo elástico (MPa) | Matriz | Nanopartículas |
|-------------------------|--------|----------------|
| Compresibilidad (K) | 14,493 | 555,560 |
| Rigidez (G) | 1,499 | 416,667 |

Finalmente se pudieron calcular los límites superiores e inferiores de los módulos elásticos longitudinales de las películas de almidón reforzado empleando las ecuaciones características del modelo de Hashin y Shtkrikman.

$$K_{inferior} = Km + \frac{Vp}{\frac{1}{Km - Kp} + \frac{3Vm}{3Km + 4Gm}} \quad (1.5)$$

$$K_{superior} = Kp + \frac{Vm}{\frac{1}{Km - Kp} + \frac{3Vp}{3Kp + 4Gp}} \quad (1.6)$$

$$G_{inferior} = Gm + \frac{Vp}{\frac{1}{Gp - Gm} + \frac{6(Km + 2Gm)Vm}{5Gm(3Km + 4Gm)}} \quad (1.7)$$

$$G_{superior} = Gp + \frac{Vm}{\frac{1}{Gm - Gp} + \frac{6(Kp + 2Gp)Vp}{5Gp(3Kp + 4Gp)}} \quad (1.8)$$

Como ya se mencionó, para obtener los límites de módulo elástico se asumió la simplificación de considerar al material homogéneo e isótropo, por lo cual es válida la siguiente ecuación.

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (1.9)$$

Los resultados se muestran en la tabla 3.19

Tabla 3.19 Límites superior e inferior para el módulo elástico según el modelo de Hashin y Shtrikman

| Categoría de Refuerzo | Límite inferior del módulo elástico (MPa) | Límite superior del módulo elástico (MPa) | Valor empírico del módulo elástico (MPa) |
|-----------------------|---|---|--|
| 0% | 4,348 | 4,348 | 4,348 |
| 3% | 4,624 | 17,412 | 14,575 |
| 5% | 4,817 | 34,481 | 27,210 |
| 7% | 5,014 | 53,348 | 44,371 |

Como se puede observar, los límites resultantes que proporciona el modelo para el módulo elástico longitudinal comprenden los valores reales de módulo elástico obtenidos experimentalmente. Además debe resaltarse que los límites elásticos de este modelo guardan cierta proximidad numérica con los límites elásticos del modelo de la regla de mixturas. Una posible explicación para ello es que al ser las fracciones volumétricas del refuerzo (en este caso nanopartículas) muy pequeñas; y al ser la

diferencia entre propiedades elásticas de la fase matriz y de la fase de refuerzo considerable, las ecuaciones se aproximan a un comportamiento lineal dependiente de la fracción de volumen de refuerzo, comportamiento similar al modelo de la regla de mixturas.

Tabla 3.20 Límites para el módulo elástico de las muestras, para cada categoría de refuerzo según el modelo teórico aplicado

| Categoría de Refuerzo | Valor Experiment al del Módulo Elástico (MPa) | Regla de Mixturas | | Modelo de Halpin-Tsai (Valores en MPa) | Modelo de Hashin Shtrikman | |
|-----------------------|---|-----------------------|-----------------------|--|----------------------------|-----------------------|
| | | Límite inferior (MPa) | Límite inferior (MPa) | | Límite inferior (MPa) | Límite superior (MPa) |
| 0% | 4,348 | 4,348 | 4,348 | 4,348 | 4,348 | 4,348 |
| 3% | 14,575 | 4,468 | 24,682 | 4,703 | 4,624 | 17,412 |
| 5% | 21,210 | 4,552 | 38,238 | 4,952 | 4,808 | 34,481 |
| 7% | 44,371 | 4,648 | 53,300 | 5,238 | 5,014 | 53,348 |

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos para cada uno de los modelos se puede deducir que se presenta una concordancia parcial entre los modelos teóricos para la predicción del módulo elástico y los valores experimentales del mismo en cada categoría de refuerzo, encontrándose los valores reales dentro de los límites teóricos para el caso de los modelos de regla de mixturas y Hashin Shtrikman respectivamente y encontrándose una discordancia de valores para el caso del modelo de Halpin Tsai. Las razones que podrían explicar la discrepancia en el último modelo mencionado son las siguientes: en primer lugar la influencia del factor geométrico ζ juega un rol muy importante en la ecuación representativa del modelo y como se detalló anteriormente se asumieron un conjunto de condiciones que aumentaron la incertidumbre en el valor final de ζ , en el trabajo original de Halpin – Tsai los autores proporcionan valores de este parámetro para distintas geometrías de refuerzo y distintos módulos elásticos a calcular, sin embargo la geometría de los nanocristales de almidón en forma de plaquetas es de difícil caracterización y resulta complicado establecer un valor definitivo del factor geométrico de forma analítica. Al respecto en el trabajo de Battacharya y Bhowmick [14] se introduce una función de área de interfase para cuantificar la interacción entre matriz y refuerzo en nanocompuestos de matriz polimérica con refuerzos de geometría elíptica, según los autores esta función permite corregir la desviación de valores teóricos de módulo elástico para modelos clásicos para nanocompuestos entre los que se encuentra el de Halpin Tsai. Finalmente debe observarse que la desviación de los módulos experimentales respecto a los teóricos calculados en el presente trabajo aumenta conforme la fracción de volumen de refuerzo se incrementa. Este hecho refuerza la idea anteriormente descrita acerca de

la ausencia de representatividad de las interacciones matriz – refuerzo en el parámetro geométrico empleado.

A su vez el análisis de las gráficas comparativas para los modelos de regla de mixturas y de Hashin y Shtrikman muestra que existe una mayor correlación de los valores numéricos experimentales con el límite superior de estos modelos. Para el modelo de Halpin – Tsai la categoría de refuerzo con mayor desviación con respecto al valor teórico correspondió a las muestras de película de 7 % de refuerzo.

Las gráficas comparativas anteriormente mencionadas se presentan en las figuras 3.7, 3.8 y 3.9 para cada modelo empleado.

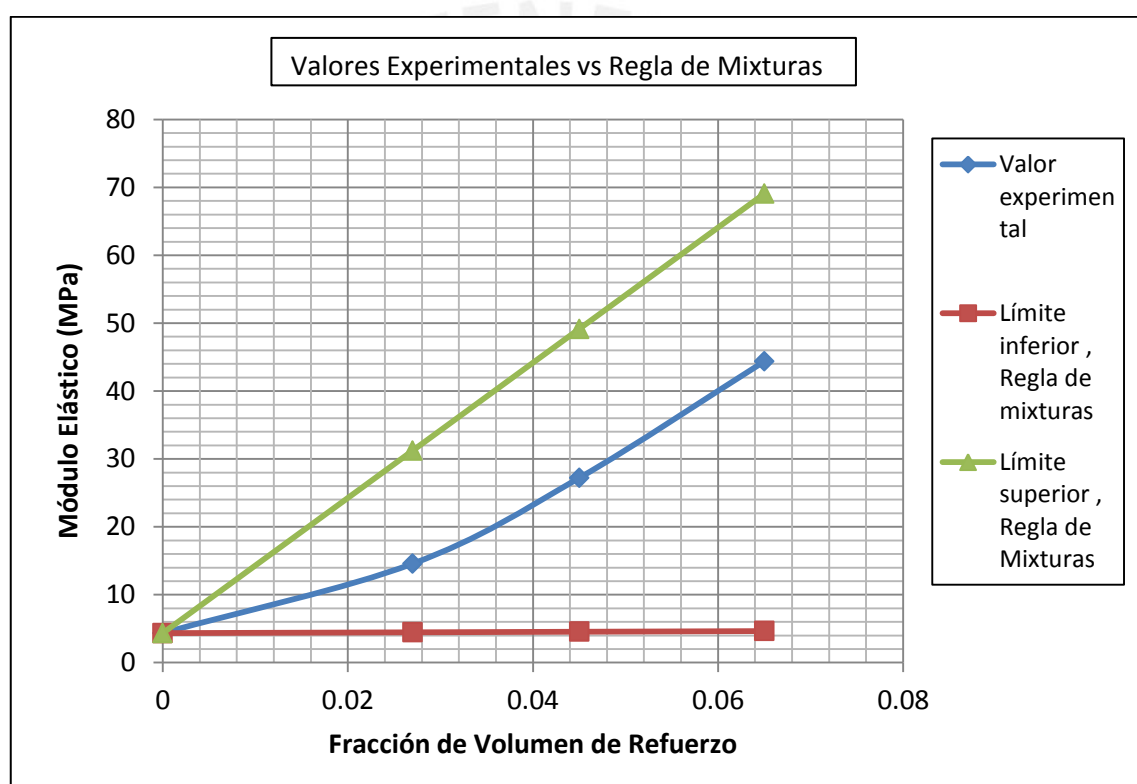


Figura 3.8 Comparación gráfica de valores experimentales de módulo elástico con modelo de regla de mixturas, para cada categoría de refuerzo

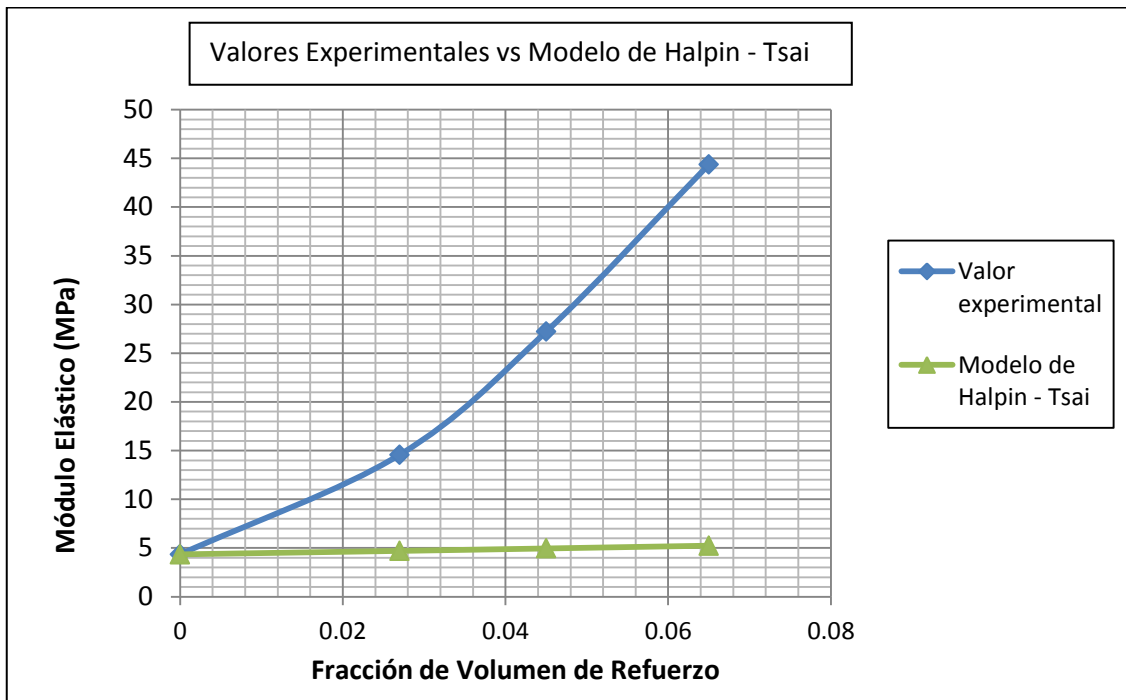


Figura 3.9 Comparación gráfica de valores experimentales de módulo elástico con modelo de Halpin Tsai, para cada categoría de refuerzo

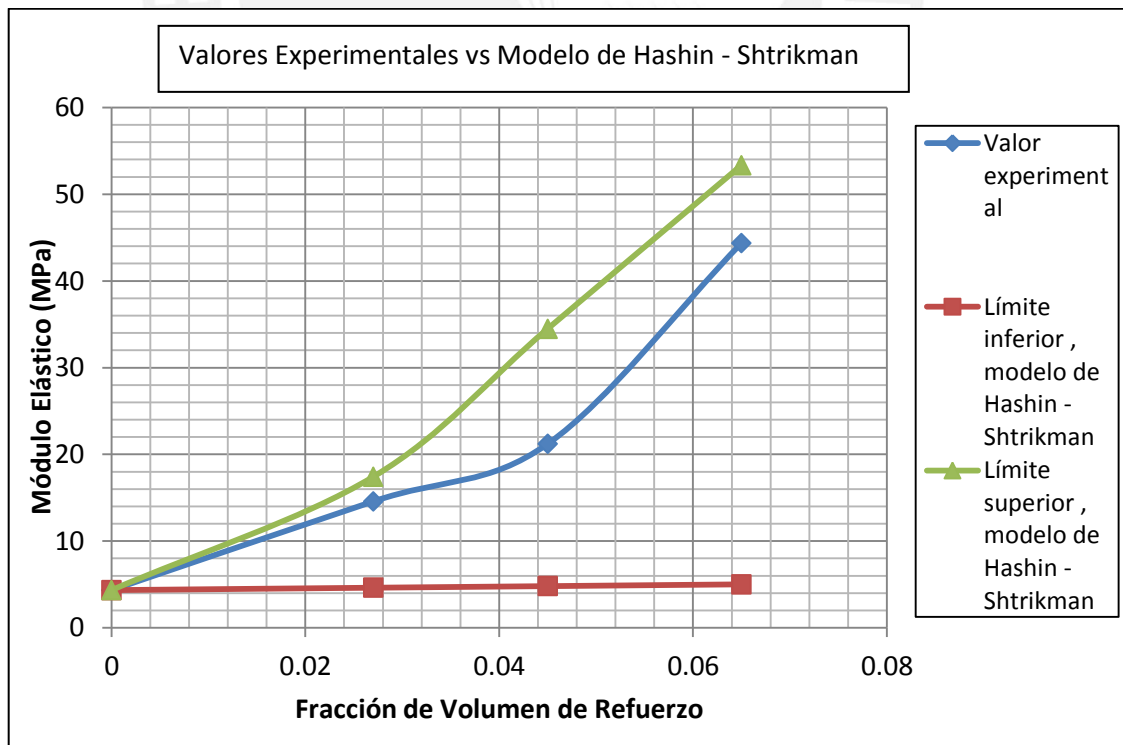


Figura 3.10 Comparación gráfica de valores experimentales de módulo elástico con modelo de Hashin y Shtrikman

3.3 Análisis de propiedades estructurales

3.3.1 Resultados de ensayo de Espectroscopía de Infrarrojo por el método de la Transformada de Fourier

Se presentan en esta sección los resultados del ensayo de Espectroscopía de Infrarrojo por el método de la Transformada de Fourier efectuado a las muestras de películas de almidón reforzadas. Se dan a conocer fundamentalmente los diagramas de porcentaje de transmitancia vs número de onda (cm^{-1}). También se muestran los picos o bandas de absorción del espectro de infrarrojo en cada caso, con el fin de efectuar un análisis posterior que permita la identificación de los grupos funcionales orgánicos de las muestras.

a) Espectros de Infrarrojo

Los Espectros de Infrarrojo para cada tipo de película de almidón reforzado se muestran a continuación, en donde se indican en el eje de ordenadas los distintos porcentajes de transmitancia para cada número de onda respectivamente.

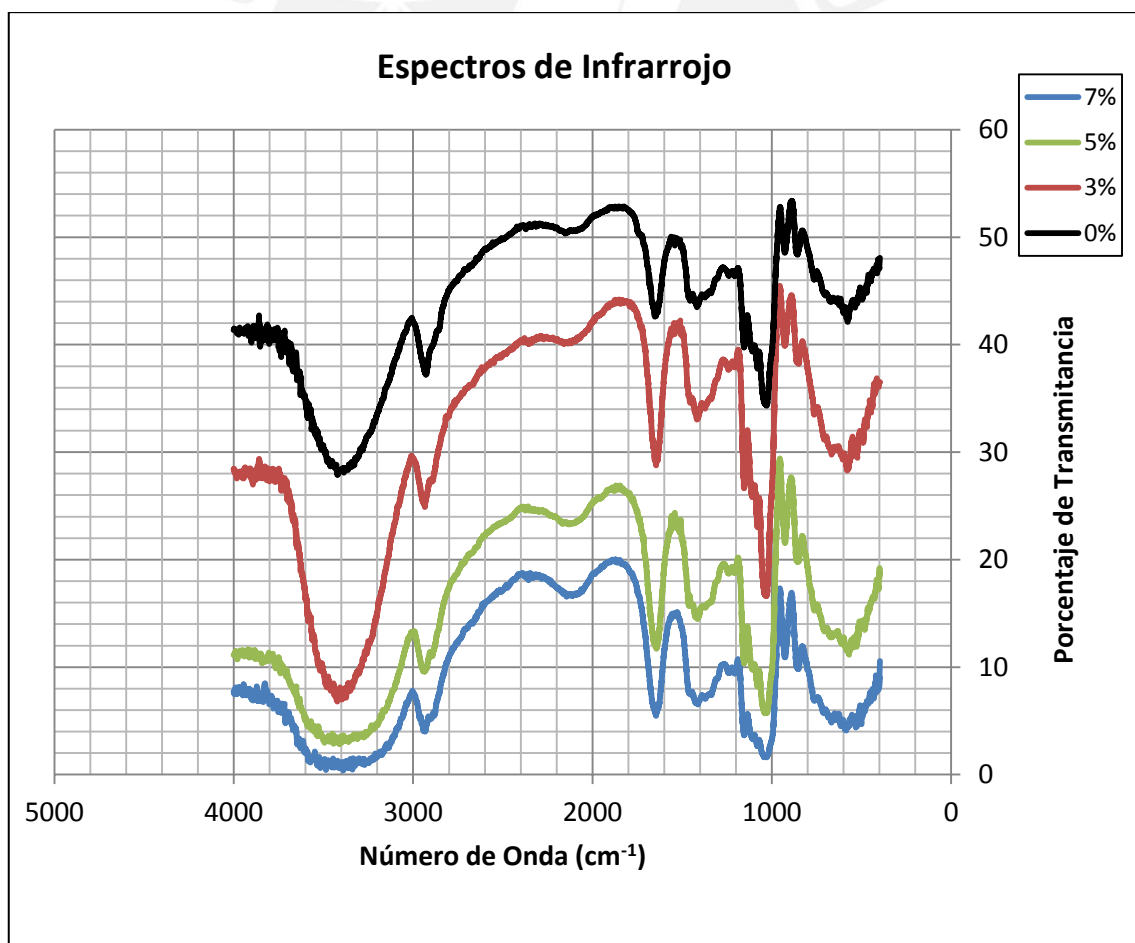


Figura 3.11 Espectro de Infrarrojo para muestras con distintos porcentajes de refuerzo

La figura 3.10 muestra los espectros de infrarrojo para las muestras de película de almidón de cada categoría de refuerzo. Adicionalmente en la figura 3.11 se muestra el espectro de infrarrojo que se obtuvo de una prueba realizada a una muestra de almidón de laboratorio de papa blanca en estado puro. Esto se hizo con el objetivo de tener una referencia para la comparación y el análisis de las propiedades estructurales de las películas de almidón reforzado.

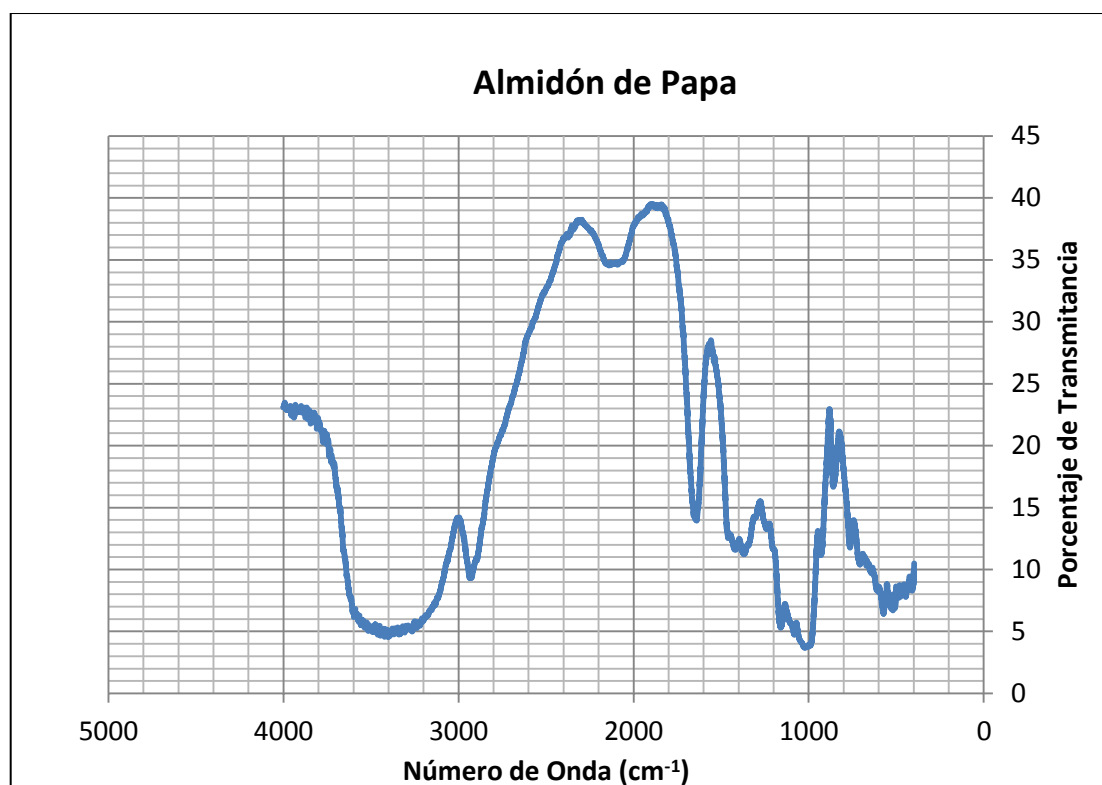


Figura 3.12 Espectro de Infrarrojo para muestra de almidón de papa blanca

b) Bandas de Absorción

Los picos o bandas de absorción para los espectros de infrarrojo tanto de las películas de almidón reforzado como de la muestra de almidón puro de papa blanca se indican en la tabla 3.21 en unidades de cm^{-1} junto con el porcentaje de transmitancia de las películas.

Tabla 3.21 Bandas de absorción para espectros de infrarrojo de muestras

| Película de 0% de Refuerzo | Película de 3% de Refuerzo | Película de 5% de Refuerzo | Película de 7 % de Refuerzo | Almidón |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------|
| 571 / 42,4 | 567 / 29,5 | 557 / 11,8 | 563 / 4,6 | 732 / 13,2 |
| 883 / 53,2 | 887 / 44,2 | 890 / 26,8 | 890 / 16,7 | 875 / 22,2 |
| 953 / 52,7 | 982 / 45,5 | 954 / 29,2 | 984 / 17,1 | 917 / 12,7 |
| 1022 / 34,9 | 1025 / 16,8 | 1023 / 6,2 | 1018 / 2,3 | 1079 / 4,8 |
| 1403 / 44 | 1373 / 33,6 | 1392 / 14,9 | 1396 / 7,2 | 1353 / 11,9 |
| 1631 / 42,9 | 1635 / 29,2 | 1631 / 12,5 | 1627 / 6,5 | 1550 / 27,8 |
| 2919 / 37,8 | 2931 / 25,4 | 2915 / 10,3 | 2927 / 4,47 | 2919 / 9,8 |
| 3386 / 28,2 | 3394 / 7,3 | 3413 / 3,2 | 3448 / 0,76 | 3382 / 4,8 |

3.3.2 Análisis de Espectros de Infrarrojo

A partir de los resultados obtenidos del ensayo de espectroscopía de infrarrojo para las películas de almidón reforzado se pueden delimitar dos zonas a partir de los números de onda para un mejor análisis: una primera zona comprendida entre 4000 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} y una segunda comprendida entre 2000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} . En la primera zona el espectro de infrarrojo muestra una banda amplia de absorción entre 3386 cm^{-1} y 3448 cm^{-1} en la cual se presentan picos de absorción para los 4 tipos de película de almidón reforzado, estos picos están relacionados con el estiramiento y vibración de grupos hidroxilo en el almidón termoplástico (Kizil et al.[15]). La amplitud de la banda indica la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares, este hecho podría explicar la amplitud creciente de la banda de absorción para los espectros de las diferentes películas de almidón ya que la presencia de nanopartículas de almidón influye en la estructura química de las películas; al ser la amilopectina del almidón el componente principal de las nanopartículas creando puentes de hidrógeno con las cadenas de glucosa de la amilosa. Asimismo los picos de absorción presentes entre 2915 cm^{-1} y 2931 cm^{-1} están referidos a los estiramientos de enlaces de los grupos C – H presentes en las unidades de glucosa del almidón, según Kizil et al. [15]

En la región del espectro comprendida entre números de onda desde 2000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} los principales picos de absorción presentes corresponden a la presencia de moléculas de agua confinada en las películas de almidón con valores entre 1627 cm^{-1} y 1631 cm^{-1} según Marques et al [16]. Además se presentan picos con valores de número de onda entre 1373 cm^{-1} y 1403 cm^{-1} los cuales se encuentran fuertemente asociados a la flexión de enlaces C – H. Finalmente se reconocen también en el espectro de infrarrojo bandas de absorción para cada película de almidón ensayado cuyos picos observados presentan valores de número de onda que van de 883 cm^{-1} (para la película de 0% de refuerzo) hasta 1025 cm^{-1} (para la película de 3% de refuerzo). Estas bandas de absorción son características en los polisacáridos y están asociadas con el estiramiento de enlaces del grupo metileno CH_2 enlaces C – C y la

flexión de enlaces C – O – H según Ruiz Avilés [17]. Todos estos enlaces están presentes tanto en la estructura química del almidón como en la del glicerol.

Finalmente, el último pico de absorción apreciable que se presenta en la segunda región del espectro es el que se da a un número de onda comprendido entre 557 cm^{-1} (para la película de 5% de refuerzo) y 571 cm^{-1} (para la película de 0% de refuerzo). Estos picos de absorción están relacionados con los modos de vibración de los anillos de piranosa de la glucosa del almidón de acuerdo a Marques et al [16].

Para el caso del almidón puro, a partir del espectro de infrarrojo se puede determinar la presencia de picos que evidencian el estiramiento de enlaces C – C y la vibración de deformación de grupos metileno CH_2 , presentes en los anillos de glucosa del almidón; estos picos se presentan a números de onda de 732 cm^{-1} y 875 cm^{-1} . Adicionalmente para el almidón se tiene un pico de absorción a un número de onda de 917 cm^{-1} que está asociado a los modos de vibración de los enlaces glucosídicos $\alpha - D - (1 \rightarrow 4)$ que unen los anillos de glucosa en la amilosa. De manera similar que para los espectros de películas de almidón reforzadas, el espectro de almidón puro presenta picos de absorción a 1079 cm^{-1} y a 1353 cm^{-1} que están vinculados, como se mencionó anteriormente con la flexión de enlaces C – O – H además de la posible torsión del grupo funcional metileno CH_2 para el caso del pico de vibración que se da a 1353 cm^{-1} . También se tiene un pico de absorción a 2919 cm^{-1} que, de manera análoga a los espectros de películas de almidón, está vinculado al estiramiento de enlaces de grupos C – H.

Finalmente, el espectro de infrarrojo del almidón puro, al igual que los espectros de los películas de almidón reforzado; tiene una banda de absorción con múltiples picos entre 3200 cm^{-1} y 3600 cm^{-1} que muestran la presencia de estiramientos de enlaces de los grupos hidroxilo O – H. Para la banda de absorción del almidón puro, de manera particular, el pico máximo se presenta a 3382 cm^{-1} . Los diversos fenómenos de vibración que involucran a grupos funcionales orgánicos se resumen en la siguiente tabla 3.22

Tabla 3.22 Fenómenos de vibración de grupos asociados a grupos funcionales de los espectros de las muestras de películas de almidón y almidón puro

| Fenómeno | 0% | 3% | 5% | 7% | Almidón Puro |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| Vibración de anillos de piranosa | 571 | 567 | 557 | 563 | 732 |
| Vibración de enlaces glucosídicos α - D - (1 \rightarrow 4) | 953 | 982 | 954 | 984 | 917 |
| Estiramiento de enlaces de grupos CH ₂ | 883 | 887 | 890 | 890 | 875 |
| Flexión de enlaces en grupos C - H | 1403 | 1373 | 1392 | 1396 | No presenta |
| Flexión de enlaces de grupos C - O - H | 1022 | 1025 | 1023 | 1018 | 1079 |
| Absorción de agua confinada | 1631 | 1635 | 1631 | 1627 | 1550 |
| Estiramiento de enlaces de grupos C - H | 2919 | 2931 | 2915 | 2927 | 2919 |
| Estiramiento de enlaces de grupos O - H | 3386 | 3394 | 3413 | 3448 | 3382 |
| Torsión de enlaces de grupo CH ₂ | No presenta | No presenta | No presenta | No presenta | 1353 |

Tal como se observa en la tabla resumen el almidón puro presenta muchas similitudes con respecto a las películas de almidón reforzado en cuanto a sus espectros de infrarrojo y sus respectivos picos y bandas de absorción lo cual permite conjeturar que la interacción entre el almidón y el glicerol no es de tipo químico, sino más bien físico, es decir atracciones moleculares de diferentes tipos. En cuanto a la interacción de los nanocristales de almidón, se puede inferir que el mayor efecto de su adición en las

características de los distintos grupos funcionales es la formación de enlaces intermoleculares entre la amilosa y la amilopectina mediante el mecanismo de puentes de hidrógeno. Posiblemente siendo esta interacción la explicación en las diferencias de valores de número de onda para la flexión de enlaces C – H, las vibraciones de enlaces glucosídicos y anillos de piranosa y fundamentalmente en el estiramiento de enlaces de grupos OH. Esta interacción se ilustra en la figura 3.12.

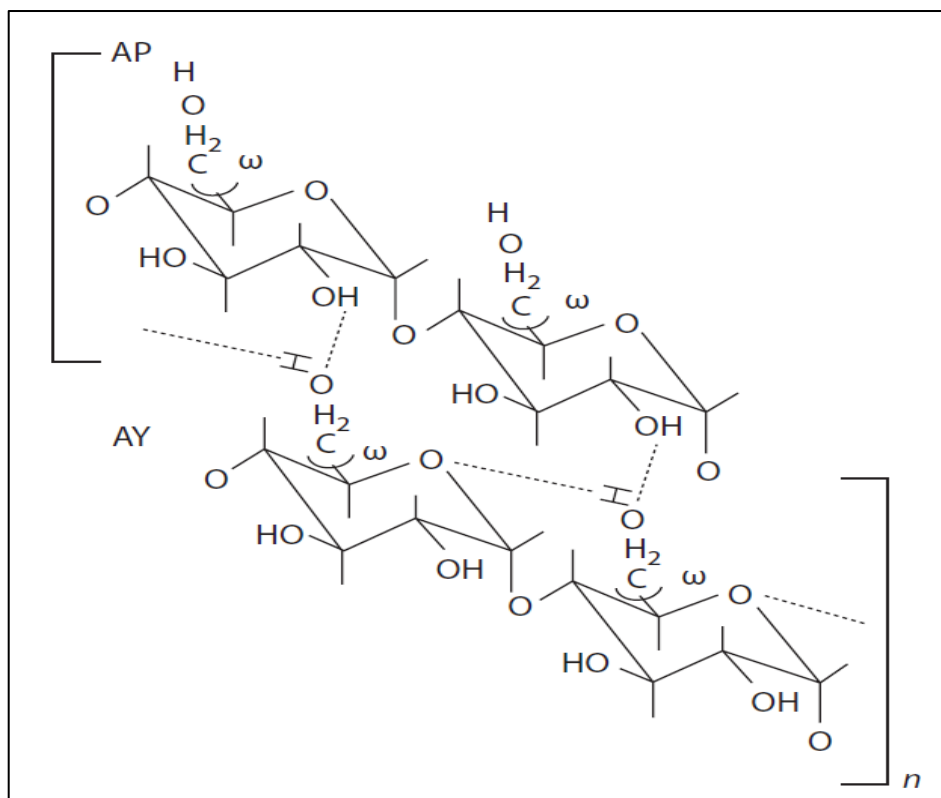


Figura 3.13 Interacción entre moléculas de amilosa (AY) y amilopectina (AP). Se puede apreciar la formación de enlaces puente de hidrógeno entre grupos hidroxilo de los anillos de glucosa de ambas moléculas [18]

3.4 Análisis de propiedades térmicas

3.4.1 Resultados de ensayo de Calorimetría diferencial de Barrido

Se muestran los resultados de los ensayo de calorimetría diferencial de barrido, efectuados a las películas de almidón, se exponen (en las figuras 3.13 a 3.17) los diagramas de flujo de calor específico vs temperatura así como las propiedades térmicas que se extraen a partir de los mismos, es decir la temperatura de evaporación del agua confinada en las películas, la temperatura de fusión polimérica, el calor específico y la variación de entalpía de fusión polimérica. Los termogramas se indican mostrando el flujo de calor medido en comparación con la referencia del calorímetro diferencial de barrido. Se debe resaltar que en los termogramas los flujos de calor endotérmicos presentan picos ascendentes, mientras que los flujos de calor exotérmicos muestran picos descendentes.

a) Diagramas de Flujo de Calor Específico vs Temperatura

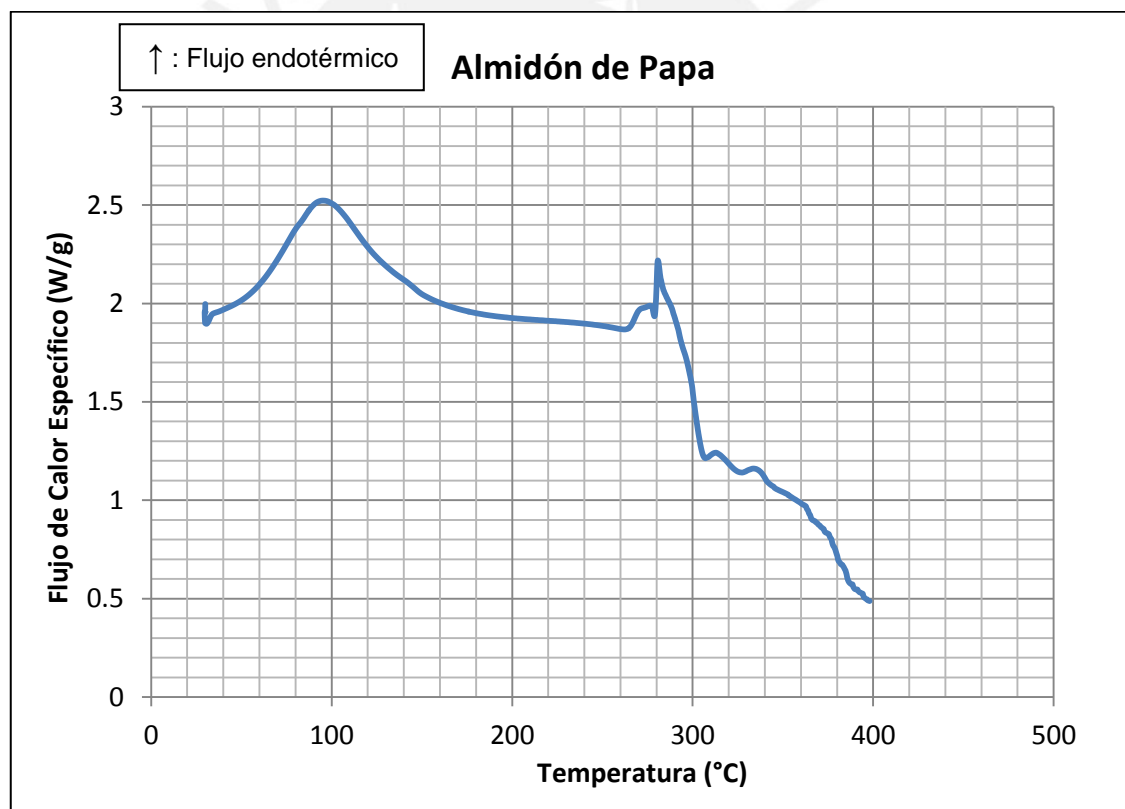


Figura 3.14 Diagrama de flujo de calor específico vs temperatura para muestra de almidón puro

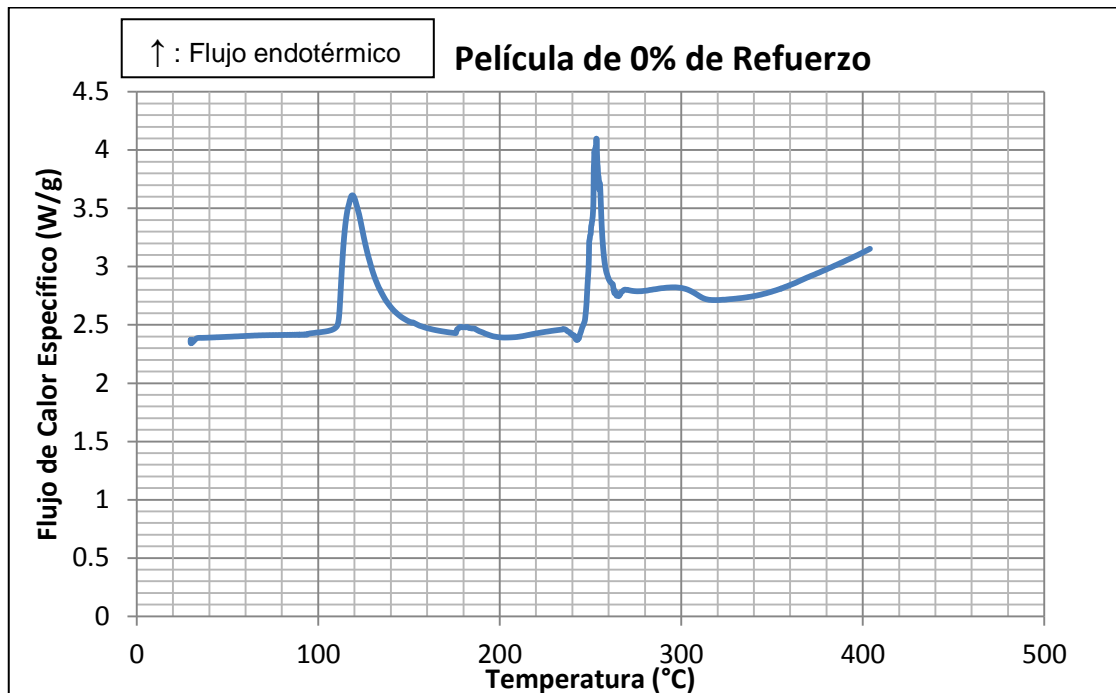


Figura 3.15 Diagrama de flujo de calor específico vs temperatura para muestra de 0% de refuerzo

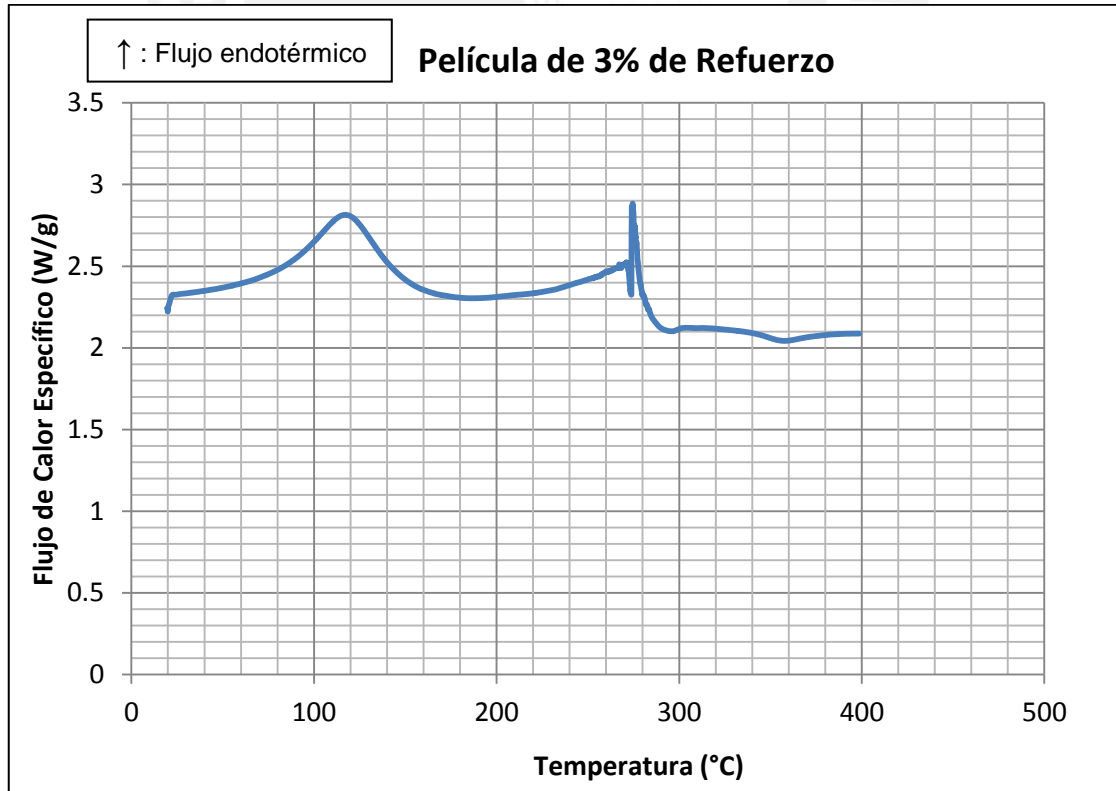


Figura 3.16 Diagrama de flujo de calor específico vs temperatura para muestra de 3 % de refuerzo

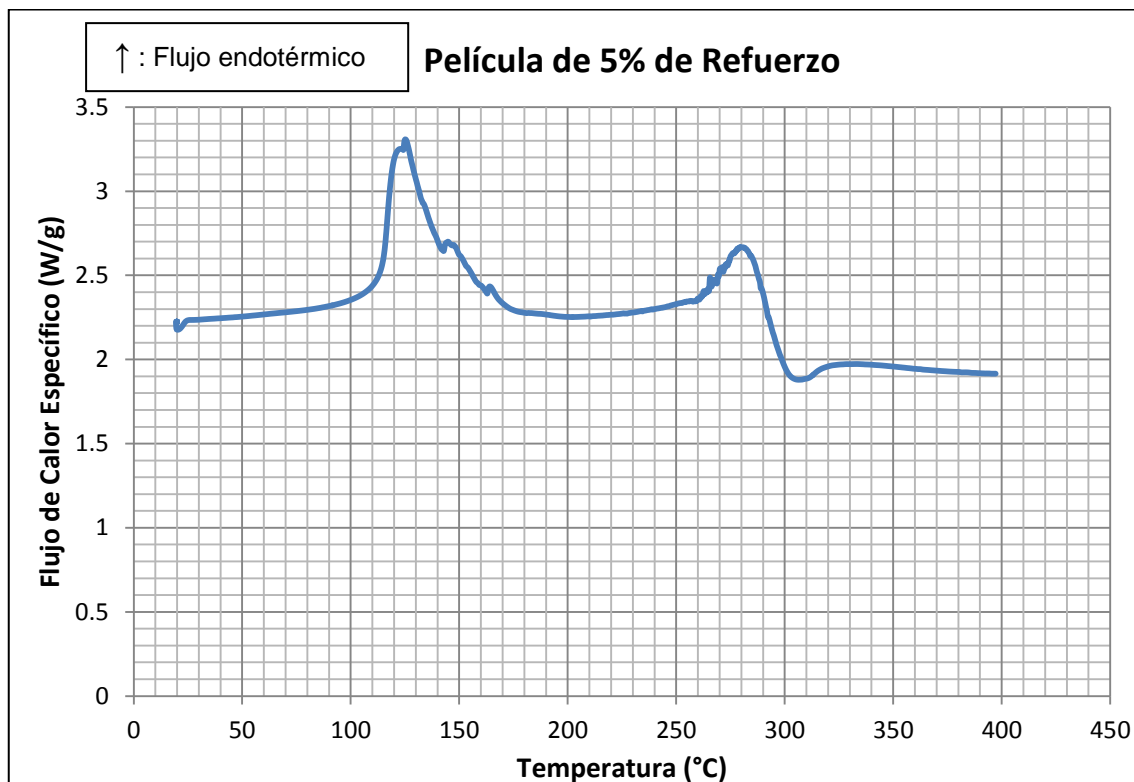


Figura 3.17 Diagrama de flujo de calor específico vs temperatura para muestra de 5 % de refuerzo

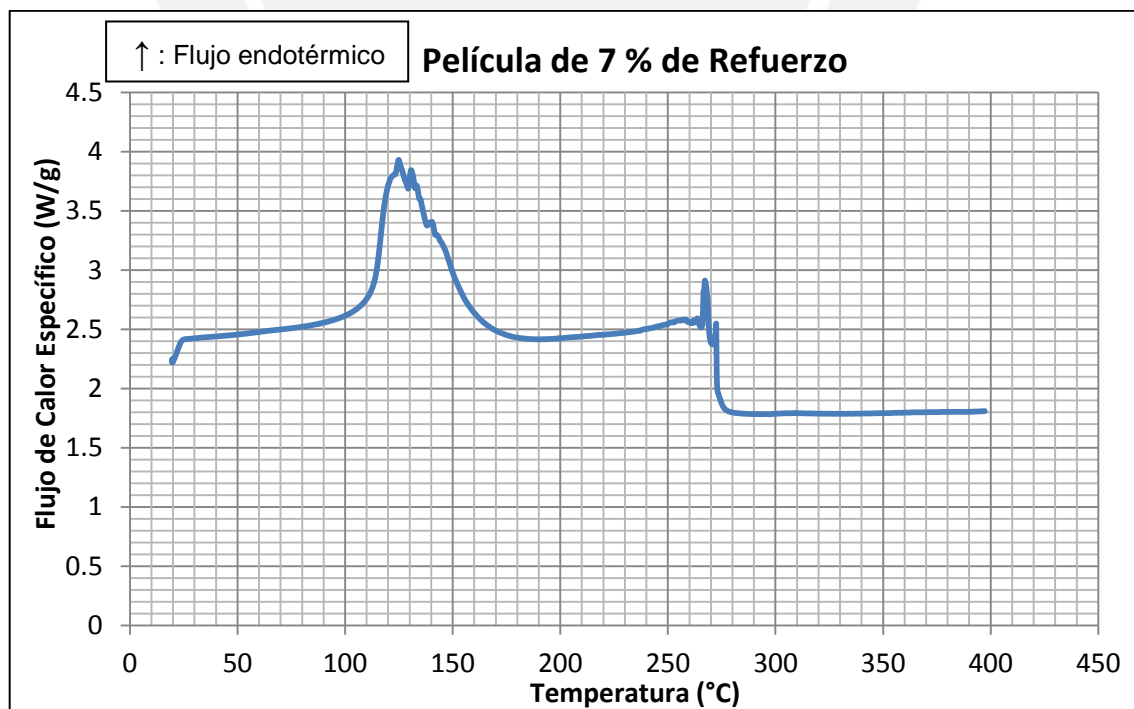


Figura 3.18 Diagrama de flujo de calor específico vs temperatura para muestra de 7 % de refuerzo

b) Propiedades térmicas

Temperaturas de transición y entalpía de fusión

A partir de los diagramas de flujo de calor específico liberado vs temperatura se pudo determinar temperaturas de transición de primer orden como la temperatura de fusión del agua confinada y la temperatura de fusión polimérica de las películas de almidón, esta determinación fue hecha siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D3418.

Para la determinación de la entalpía de fusión se siguió la siguiente metodología recomendada por la norma ASTM D3418. En primer lugar se trazaron las líneas bases correspondientes a cada pico de fusión polimérica en los termogramas, para el trazado de estas líneas se unieron los puntos en los cuales se presentaba la mayor desviación de los valores de flujo de calor específico con respecto a la línea recta base. Tal como se muestra en la figura 3.18

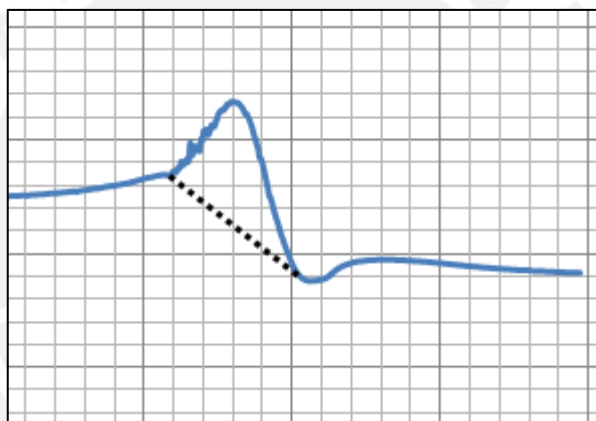


Figura 3.19 Determinación de línea base para el cálculo de la entalpía de fusión polimérica según ASTM D 3418

Una vez determinadas todas las líneas base en los termogramas se procedió a integrar de manera numérica, mediante el método del trapecio para obtener el área encerrada por el pico de fusión polimérica. El valor resultante fue multiplicado por el ratio de calentamiento con el fin de obtener la entalpía de fusión polimérica.

$$\Delta H_m = \left(\int_{T_1}^{T_2} Q(T) dT \right) \times \frac{dt}{dT} \quad (3.12)$$

La razón de la multiplicación del valor resultante de la integración por el ratio de calentamiento es únicamente el cambio de unidades para la obtención del calor total específico en J/g, en este caso este ratio se pudo separar del integrando ya que es constante.

Para la obtención de las temperaturas de vaporización del agua y de fusión polimérica, el procedimiento empleado fue encontrar los valores de temperatura que maximizaban la función de flujo de calor específico localmente, los resultados de todas estas propiedades se resumen y muestran en la tabla 3.23

Tabla 3.23 Picos de temperatura y entalpía de fusión para muestras de almidón puro y películas de almidón reforzado

| | Almidón Puro | 0% | 3% | 5% | 7% |
|-------------------|--------------|--------|--------|--------|--------|
| Primer pico (°C) | 92,68 | 125,44 | 113,72 | 124,47 | 124,04 |
| Segundo pico (°C) | 280,48 | 253,23 | 272,04 | 275,91 | 269,05 |
| ΔH (J/g) | 75,423 | 59,61 | 63,87 | 65,92 | 64,15 |

Calor específico a presión constante

Para la determinación del calor específico de las muestras a partir de los diagramas de flujo de calor específico vs temperatura se empleó la siguiente definición :

$$C_p = \frac{\Delta q}{\Delta T} \quad (3.13)$$

En donde q representa el calor específico total absorbido por la muestra (en J/kg) para lograr un incremento de una unidad de temperatura (en K o °C). Conociendo el valor instantáneo del flujo de calor específico en función de la temperatura de las muestras, la definición anterior adopta la siguiente forma.

$$C_p = \frac{dq}{dt} \times \frac{dt}{dT} \quad (3.14)$$

Como se observa, se empleó la regla de la cadena para poder incluir el flujo de calor específico tal como aparece en los diagramas obtenidos por la calorimetría diferencial de barrido, sin embargo también se debe incluir una constante de calibración adimensional para emplear esta definición con los datos del ensayo, esto debido a que los valores de flujo de calor específico registrados por el calorímetro no tienen referencia absoluta real. La constante de calibración empleada fue calculada tomando como referencia el calor específico del almidón de papa blanca a 30 °C igual a 1,617 J/g – K, este valor fue obtenido a su vez ponderando los calores específicos del almidón puro y del agua a temperatura ambiental considerando un porcentaje de humedad para el almidón de 16 %, valor establecido de las pruebas de análisis termogravimétrico del almidón que se expondrán posteriormente.

$$C_p (\text{almidón}) = aC_p + f(100\% - a) \quad (3.15)$$

En donde a representan el porcentaje en masa de almidón seco y f , la capacidad calorífica del agua igual a 4,184 J/g – K. La referencia corresponde a Sokolovsky [19]

Finalmente, tomando el ratio de calentamiento igual a 7,5 s/K (8 K /min) se tiene:

$$K = \frac{1,617 \frac{J}{g - K}}{\left(1,9 \frac{W}{g}\right) \times \left(7,5 \frac{s}{K}\right)} \quad (3.16)$$

$$K = 0,113 \quad (3.17)$$

Conocido el valor de la constante de calibración adimensional, fue posible calcular el valor del calor específico a presión constante para cada termograma. Además, se mostrarán los valores promedio de las 3 zonas de temperatura que se puede diferenciar claramente en los diagramas (rangos de temperaturas entre valores máximos locales de flujo de calor específico), ya que el comportamiento de los termogramas y los valores de flujo de calor específico en estas zonas es aproximadamente constante. Adicionalmente se calcularon los calores específicos para las temperaturas de fusión polimérica con el fin de comparar las mismas con los calores específicos posteriores a la fusión. Toda esta información se indica en las tablas 3.24 y 3.25

Tabla 3.24 Zonas de temperatura definidas para las muestras ensayadas según sus respectivos termogramas

| Rango de temperaturas (°C) | Almidón | 0 % | 3% | 5% | 7% |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Zona 1 | 30 - 60 | 30 - 110 | 30 - 90 | 30 - 110 | 30 - 110 |
| Zona 2 | 140 - 260 | 150 - 240 | 150 - 250 | 160 - 260 | 160 - 260 |
| Zona 3 | 300 - 400 | 270 - 400 | 280 - 400 | 300 - 400 | 280 - 400 |

Tabla 3.25 Calores específicos definidos para las muestras ensayadas según sus respectivos termogramas

| Calor Específico (J/g - K) | Almidón | 0% | 3% | 5% | 7% |
|----------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Zona 1 | 1,695 | 2,034 | 2,037 | 1,906 | 2,118 |
| Zona 2 | 1,634 | 2,059 | 1,992 | 1,904 | 2,076 |
| Zona 3 | 0,814 | 2,398 | 1,779 | 1,652 | 1,517 |
| Segundo pico | 1,865 | 3,474 | 2,426 | 2,262 | 2,466 |

3.4.2 Análisis de Resultados del ensayo de Calorimetría Diferencial de Barrido

A partir de los diagramas de flujo de calor específico vs temperatura se pueden diferenciar hasta tres zonas de comportamiento térmico para las muestras de películas de almidón reforzado y de almidón puro.

La primera de ellas, comprendida desde 30 °C hasta el primer valor máximo local de flujo de calor específico (o primer pico de flujo de calor específico) es una zona estable de calentamiento en donde las cadenas poliméricas de amilosa tanto de la matriz termoplástica como de las nanopartículas de almidón (en menor medida) comienzan a adquirir mayor movilidad. A medida que la temperatura incrementa, la región amorfa de la matriz comienza a incrementar. Se tiene una alta probabilidad de que el primer máximo local de flujo de calor específico corresponda con la temperatura de vaporización del agua confinada en las películas de almidón (o con la temperatura de vaporización del agua de los gránulos de almidón en la muestra de almidón puro de papa blanca respectivamente), ya que las temperaturas registradas para los picos térmicos en los distintos casos se encuentran en un rango de temperaturas de saturación ligeramente mayores a la temperatura de saturación del agua a presión atmosférica (101,325 kPa). Esta situación a su vez podría explicarse debido a que el agua en las películas de almidón no se encuentra en la superficie de los mismos sino que se encuentra confinada o absorbida por las películas de almidón. Por lo cual la temperatura promedio medida por el sensor (y que figura en los termogramas) es mayor a la posible temperatura real de vaporización del agua por el mayor tiempo requerido para lograr una transferencia de calor efectiva hacia el agua de los películas. Esta situación no ocurre con la muestra de almidón de papa blanca ya que su capacidad de absorción de agua es menor que la de las películas de almidón termoplástico; por lo que podría esperarse una temperatura pico menor, como efectivamente se registra. Finalmente, también se reportan valores similares de temperaturas de vaporización para ensayos realizados bajo condiciones similares en la literatura, tanto para el almidón puro como para las películas de almidón (Nadras et al. [20], Mano et al. [21]).

La segunda zona de comportamiento térmico está comprende el rango de temperaturas entre el primer y el segundo valor máximo local de flujo de calor específico. En esta zona se incrementa en mayor medida la movilidad de las cadenas poliméricas de las películas de almidón y la amilopectina y se da inicio a la reacción química de pirolisis del almidón, cuya temperatura de inicio se encuentra entre 180 °C y 200 °C (Gómez et al., [22]). A medida que la reacción progresa y los enlaces entre anillos de glucosa se rompen se produce la movilidad de las estructuras con mayor grado de cristalinidad dentro de las películas, es decir, los refuerzos de nanopartículas. De igual forma se produce en esta región la volatilización del glicerol a una temperatura aproximada de 195 °C. Finalmente, el pico térmico que pone fin a esta zona se puede atribuir a la máxima movilidad tanto de cadenas de amilosa con menor peso molecular en la matriz termoplástica como de amilopectina. Se debe considerar la existencia de pérdida de masa debido a la ausencia del glicerol y a la emisión de productos de la reacción de pirolisis tales como CO, CO₂ y H₂O. Para el caso del

almidón puro se producen los mismos fenómenos anteriormente descritos con la excepción de la volatilización del glicerol, es importante resaltar que la temperatura para el segundo pico térmico en el termograma del almidón es mayor que todas las temperaturas correspondientes para las distintas películas.

Las temperaturas correspondientes al segundo pico o valor máximo de flujo de calor específico están asociadas al fenómeno de fusión polimérica. Debe acotarse que para polímeros con mayor cantidad de fase amorfa, tales como las películas de almidón reforzado, no se puede definir con claridad una temperatura de fusión polimérica a diferencia de los polímeros semicristalinos. Por este motivo las temperaturas de fusión determinadas son únicamente referenciales y coadyuvan en la comparación de propiedades térmicas entre películas reforzados. Se observa un aumento en estas temperaturas a medida que se incrementa la cantidad de refuerzo de nanocristales, siendo el mayor incremento relativo el que se produce para la película de 3 % de refuerzo. Este fenómeno se explica por las características polares de las cadenas de amilopectina que establecen puentes de hidrógeno con la amilosa resultando un sistema polimérico con menor movimiento molecular. Otro factor que contribuye a la explicación del fenómeno es el alto peso molecular de los nanocristales de amilopectina en comparación con el de la amilosa, lo que confiere mayor peso molecular al material nanocompuesto e incrementa su temperatura de fusión en el sentido expuesto anteriormente. Como referencias en la literatura del incremento del punto de fusión para nanocompuestos reforzados con fases semicristalinas se tiene: Piyada et al [6], trabajo anteriormente mencionado cuyas condiciones experimentales son las más similares al presente trabajo, Angles y Dufresne [23] y Mathew y Dufresne [24]. En las dos últimas referencias se reportaron menores porcentajes de incremento de temperatura de fusión, siendo el refuerzo en ambos casos cristales de quitina.

Finalmente la tercera zona de comportamiento térmico corresponde a las temperaturas comprendidas a partir del segundo pico de temperatura hasta la temperatura de fin de los ensayos (temperatura de 400 °C). En esta zona se completa el proceso de degradación térmica de los componentes poliméricos del almidón y se inicia la degradación de los remanentes de la reacción química de pirólisis. Se observa una disminución del flujo de calor específico para las películas de almidón reforzado en comparación con la película de almidón sin refuerzo, una conjetura para tal comportamiento podría plantearse teniendo en cuenta que la fase cristalina de las películas (constituida básicamente por nanocristales de almidón) ocasiona la disminución del flujo de calor específico.

El cambio de entalpía para la transición térmica correspondiente al segundo pico de temperatura es máximo para la muestra de almidón puro (75,423 J/g) y va en aumento conforme incrementa el porcentaje de refuerzo de las películas con valores menores (desde 59,61 J/g a 0% de refuerzo hasta 65,92 J/g para 5% de refuerzo). Es posible que esta tendencia sea provocada por las nanopartículas semicristalinas en la matriz termoplástica amorfa para estas categorías de refuerzo, sin embargo se requieren ensayos más especializados para determinar y describir la dispersión efectiva de las nanopartículas en la matriz de almidón.

En cuanto a los calores específicos calculados para las diferentes muestras y la referencia de almidón puro de papa blanca el análisis que se puede efectuar es el siguiente. En primer lugar se observaron que en promedio, los calores específicos calculados para las películas de almidón en cada una de las zonas de temperatura definidas son mayores que los calores específicos del almidón puro en las zonas análogas, a pesar de que los rangos de temperatura de las zonas no son idénticos entre sí, guardan una similitud numérica que permite efectuar un análisis. De esta manera, se tiene que la variación de calor específico máxima es de 0,703 J/g – K y la mínima de 0,211 J/g – K, esta variación podría explicarse por las características de fase en las muestras; mientras que en el almidón puro predomina la fase semicristalina en las películas de almidón la fase principal es amorfa. Los polímeros semicristalinos contienen mayor orden y menos grados de movimiento molecular, resultando el menor movimiento molecular en un menor valor de calor específico [25]. Se reportan resultados similares en la literatura (Roman y Winter [26] estudiaron los efectos del reforzamiento en nanocompuestos de acetato de celulosa reforzados con nanocristales de celulosa bacteriana, mediante calorimetría diferencial de barrido encontrando una disminución en el calor específico del compuesto).

Seguidamente, se pudo observar la presencia de una tendencia de disminución del calor específico en las películas en las zonas definidas conforme se incrementaba el porcentaje de nanopartículas de las películas. Esta tendencia no se cumple para la película de 7 % de contenido en peso de nanopartículas que presenta los valores más altos de calor específico en las zonas 1 y 2 (2,118 J/g – K y 2,076 J/g – K) a excepción del valor correspondiente a la zona 3 (1,517 J/g – K).

Finalmente se observó que el valor del calor específico en la temperatura de la transición térmica correspondiente a la fusión polimérica para las películas de almidón va en decremento conforme se incrementa el porcentaje en peso de nanopartículas. Nuevamente, la excepción a esta tendencia es la película de 7 % de porcentaje en peso. Sin embargo la diferencia de valores con respecto a las películas de restantes porcentajes de refuerzo no es tan alta comparada con la diferencia que presenta el calor específico de la película de almidón de 0% de porcentaje de nanopartículas con respecto a las películas reforzadas, y a su vez con el almidón puro (diferencias de 1,048 J/g – K y 1,609 J/g – K respectivamente). Este resultado refuerza la idea de una disminución del calor específico conforme se incrementa la fase semicristalina en los películas de almidón.

3.4.3 Resultados de ensayo de Análisis Termogravimétrico

Se muestran los resultados del análisis termogravimétrico efectuado a las muestras de películas de almidón.

a) Diagramas de Porcentaje de masa vs Temperatura

Estos diagramas se presentan en las figuras 3.20 a 3.24

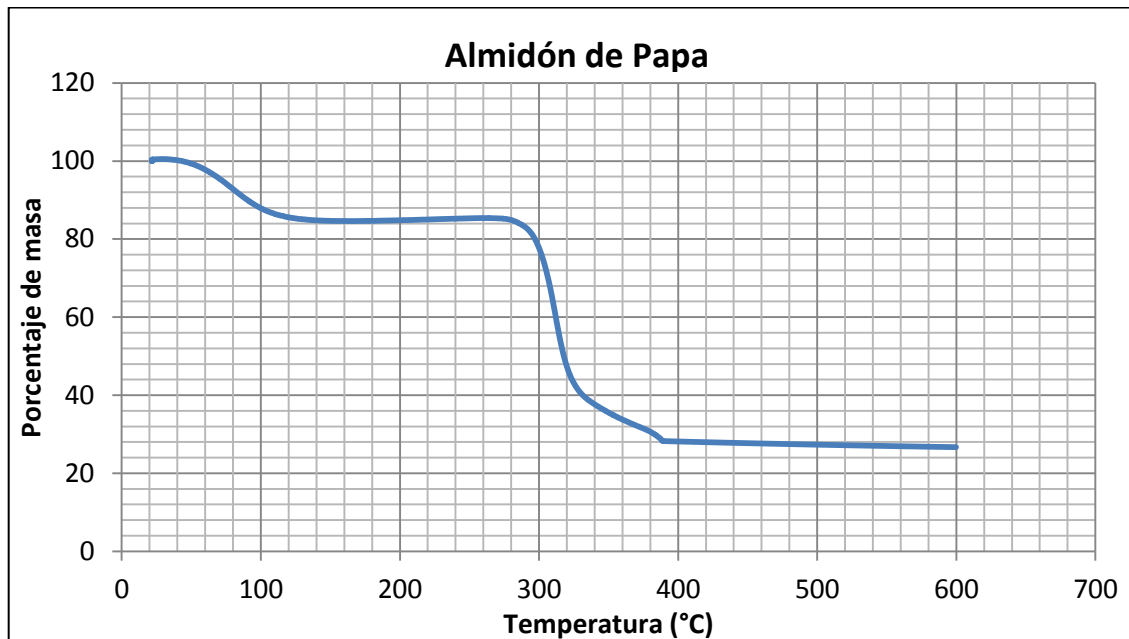


Figura 3.20 Diagrama de porcentaje de masa vs temperatura para muestra de almidón de papa blanca

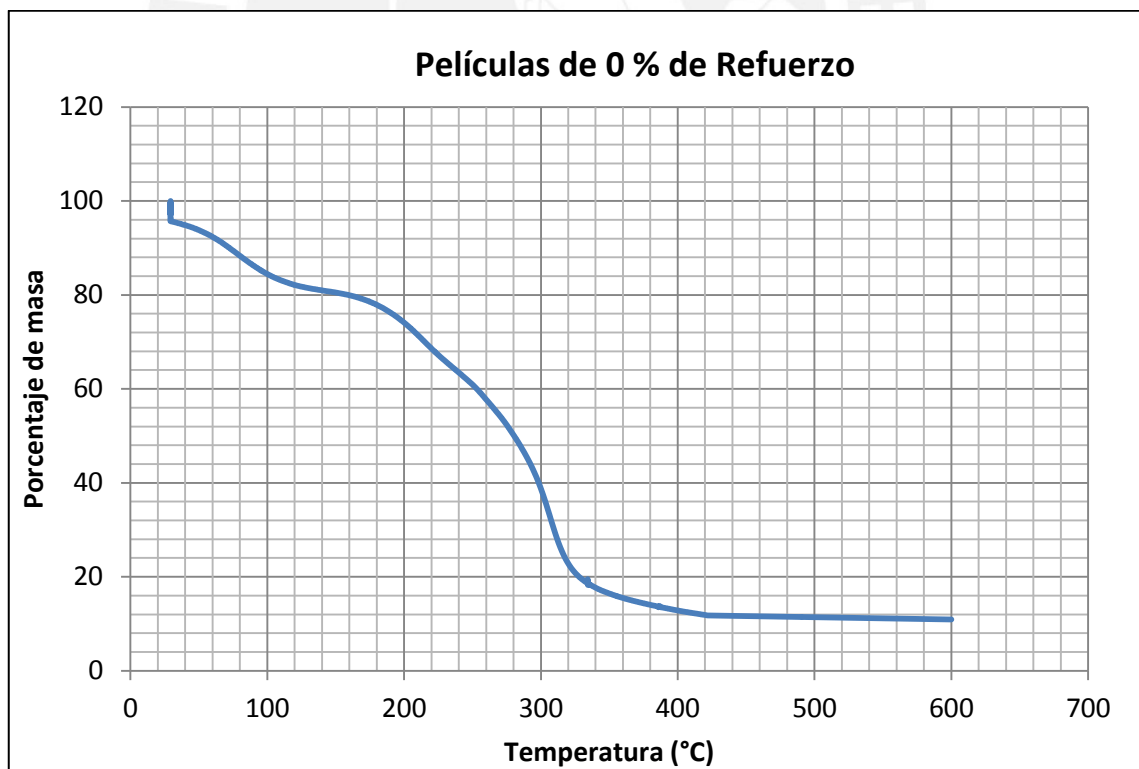


Figura 3.21 Diagrama de porcentaje de masa vs temperatura para muestra de 0 % de refuerzo

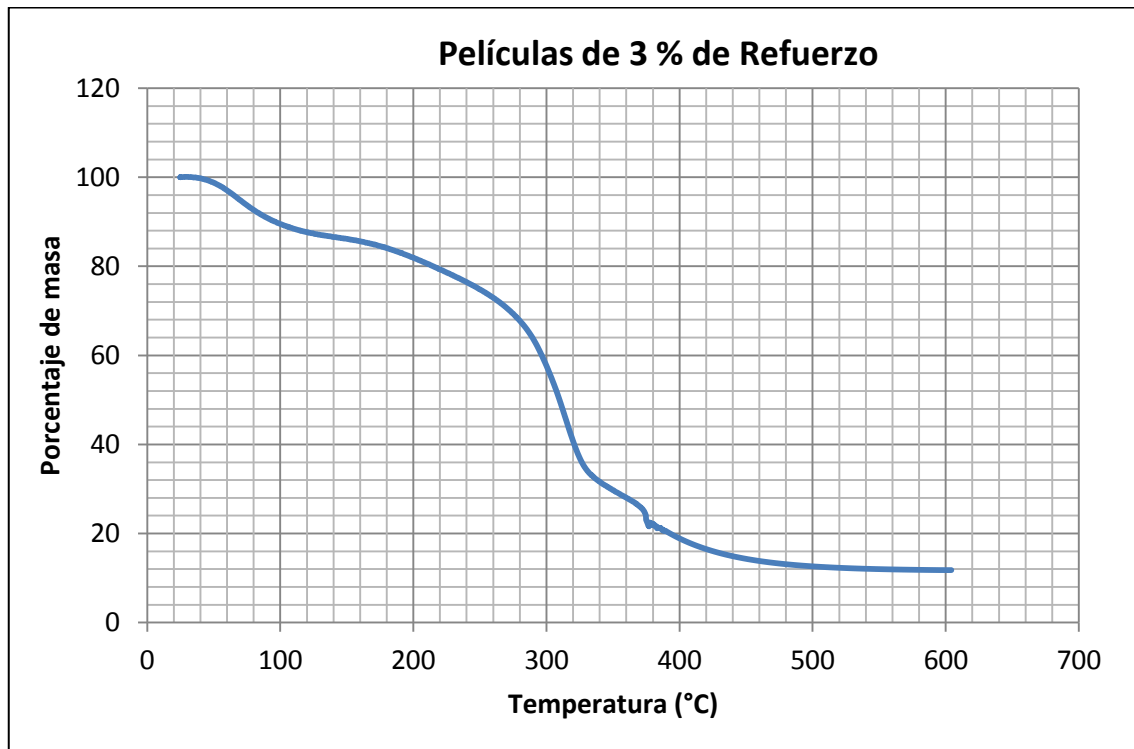


Figura 3.22 Diagrama de porcentaje de masa vs temperatura para muestra de 3 % de refuerzo

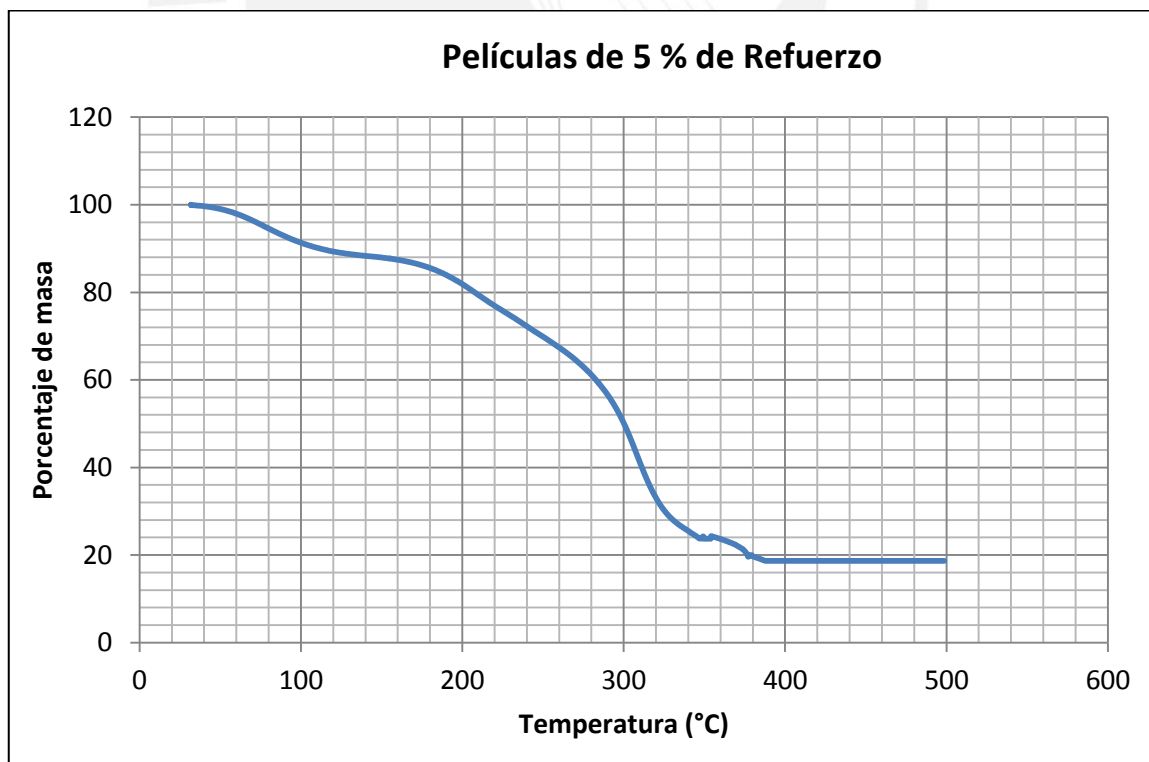


Figura 3.23 Diagrama de porcentaje de masa vs temperatura para muestra de 5 % de refuerzo

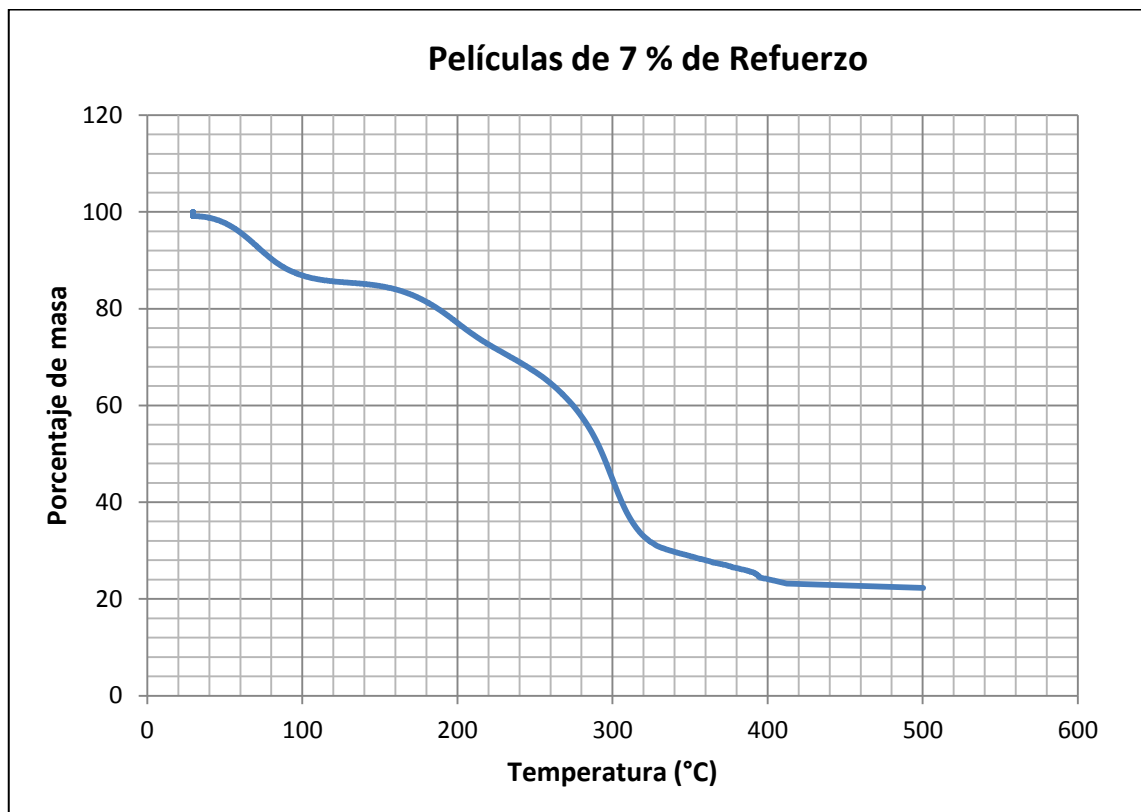


Figura 3.24 Diagrama de porcentaje de masa vs temperatura para muestra de 7 % de refuerzo

b) Diagramas de variación de masa vs temperatura

A partir de las gráficas de porcentaje de masa de la muestra vs temperatura de la muestra fue posible obtener las gráficas de variación de masa instantánea de la muestra vs temperatura de la muestra, mediante simple derivación numérica de los datos obtenidos en los termogramas del ensayo de calorimetría diferencial de barrido. Se observa que para la obtención de estos gráficos se empleó el método estadístico de las medias móviles con el objetivo de obtener una correlación continua de datos y eliminar aquellos datos demasiado alejados de la media que no fueran representativos del ensayo. Estos diagramas se presentan en las figuras 3.25 a 3.29

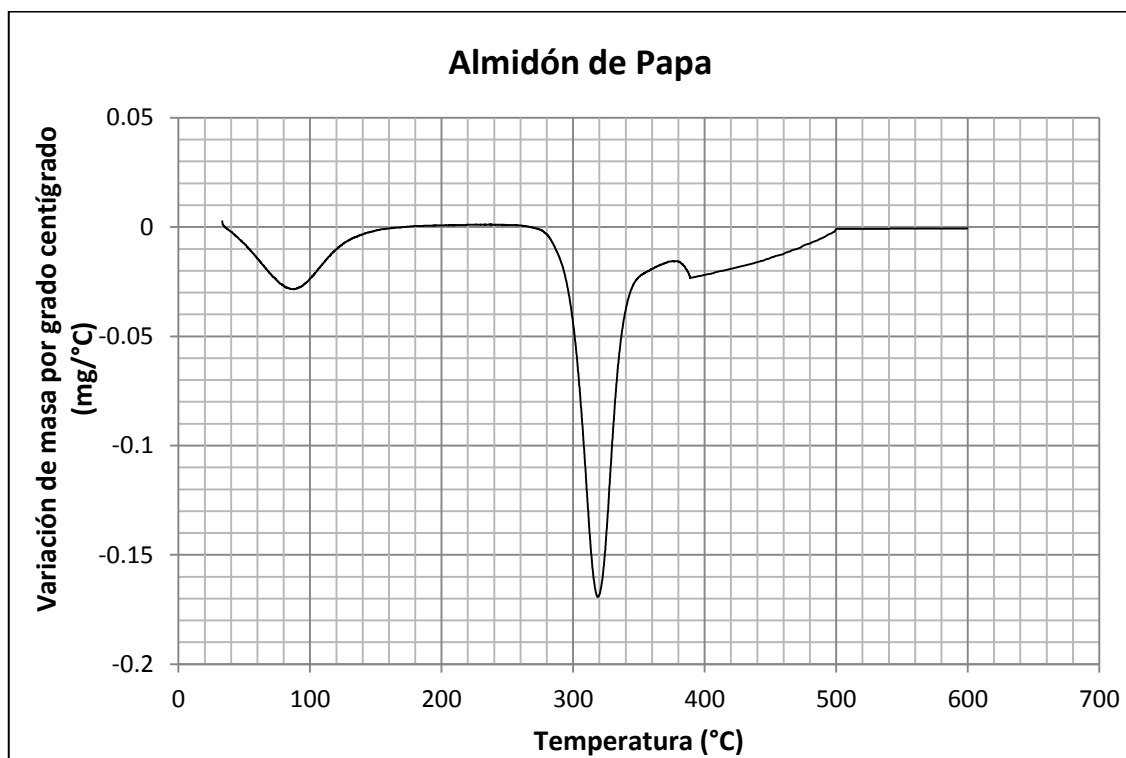


Figura 3.25 Diagrama de variación de masa por grado centígrado vs temperatura para muestra de almidón puro

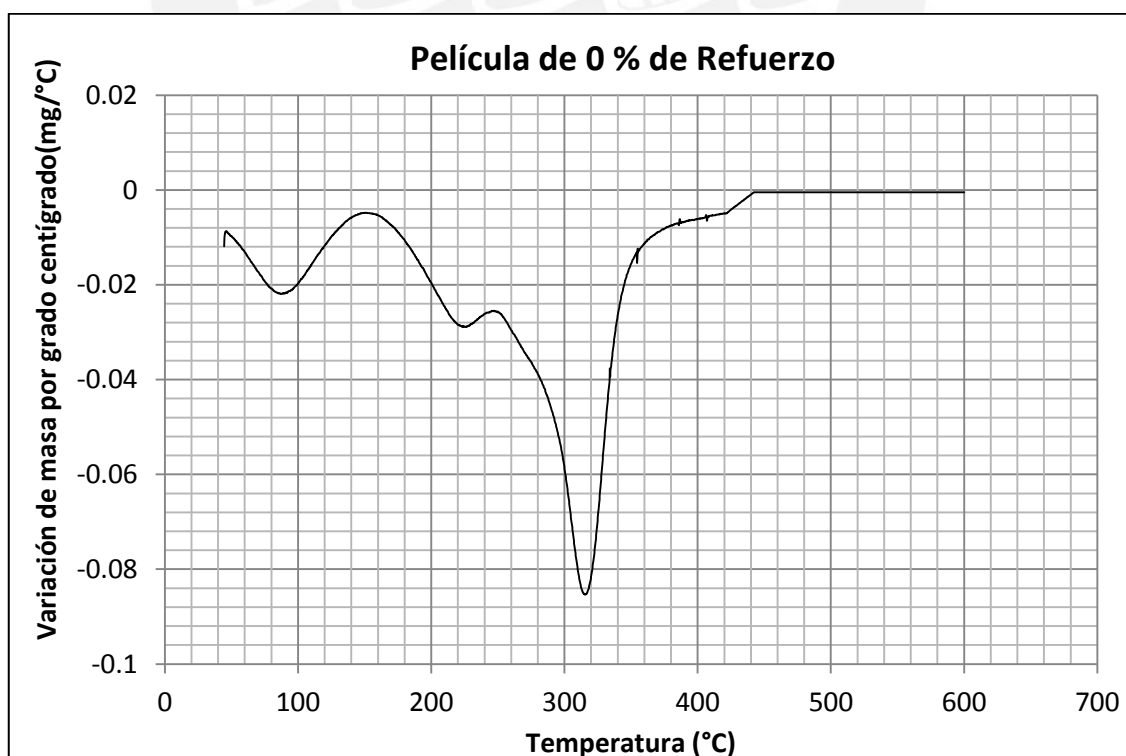


Figura 3.26 Diagrama de variación de masa por grado centígrado vs temperatura para muestra de 0 % de refuerzo

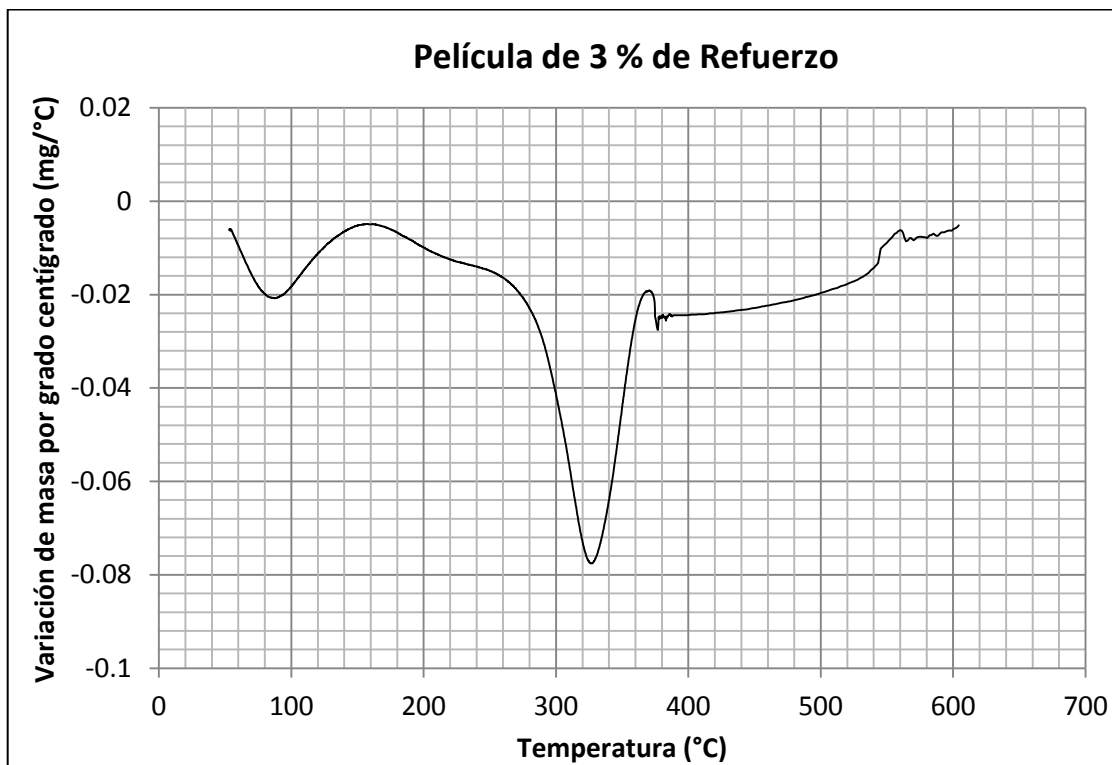


Figura 3.27 Diagrama de variación de masa por grado centígrado vs temperatura para muestra de 3 % de refuerzo

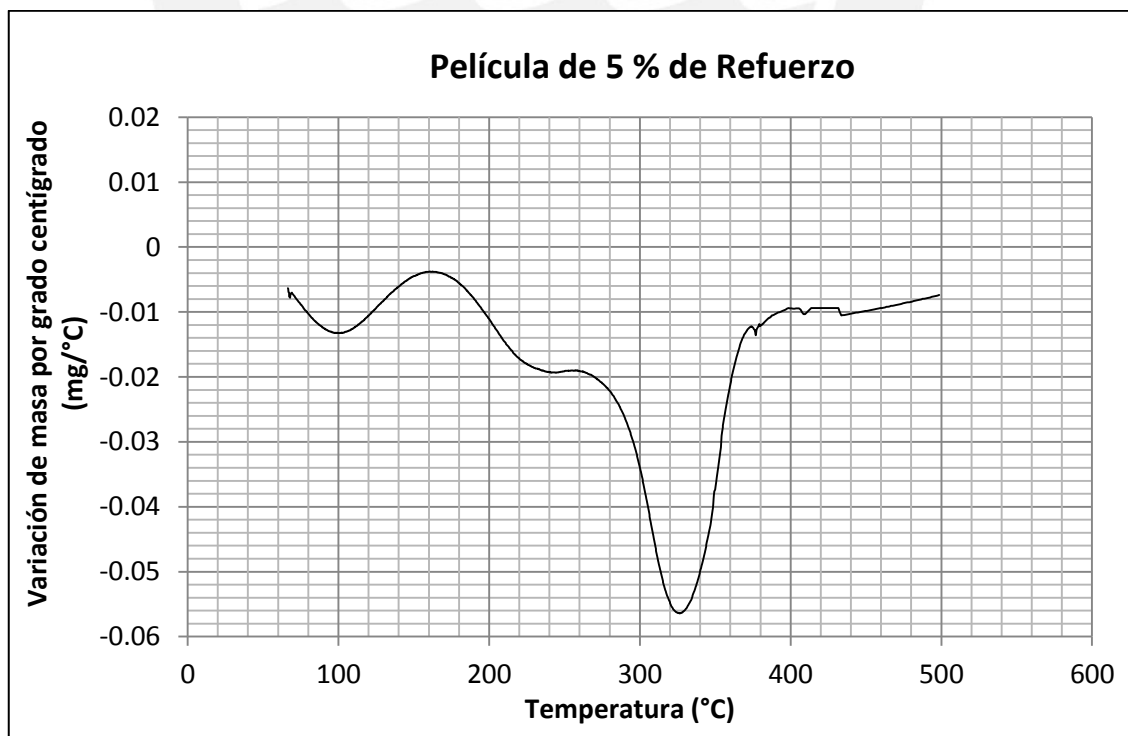


Figura 3.28 Diagrama de variación de masa por grado centígrado vs temperatura para muestra de 5 % de refuerzo

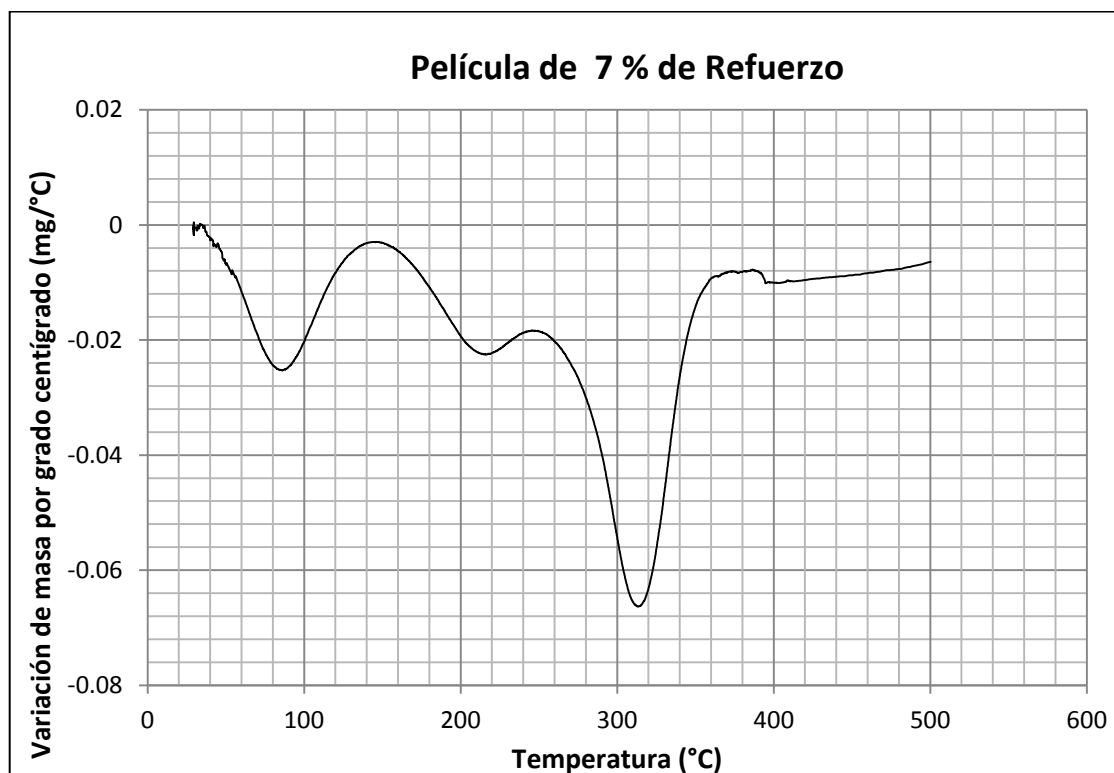


Figura 3.29 Diagrama de variación de masa por grado centígrado vs temperatura para muestra de 7 % de refuerzo

c) Temperaturas de máxima degradación térmica

A partir de las gráficas de variación instantánea de la masa de la muestra vs la temperatura de la misma, fue posible determinar las temperaturas que maximizaban localmente o globalmente la variación de masa por grado centígrado en todo el intervalo de temperaturas ensayado. Estas temperaturas se presentan tabuladas en la tabla 3.26 en grado centígrados. Adicionalmente también se presentan los valores máximos instantáneos de variación de masa por grado centígrado correspondientes a estas temperaturas en la tabla 3.27 en unidades de mg/°C

Tabla 3.26 Temperaturas de degradación térmica y variación de masa por grado centígrado correspondiente para cada muestra ensayada

| Temperaturas(°C) | Almidón | 0 % | 3 % | 5 % | 7 % |
|-----------------------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|
| Primer pico | 84,51 | 85,21 | 89,23 | 100,13 | 87,51 |
| Segundo pico | No presenta | 221,28 | 220,72 | 239,48 | 215,36 |
| Tercer pico (Degradación Térmica) | 319,13 | 318,18 | 322,31 | 325,25 | 317,25 |

Tabla 3.27 Variaciones máximas de masa por grado centígrado de acuerdo a cada pico de temperatura para las distintas muestras ensayadas

| Variaciones máxicas (mg/°C) | Almidón | 0 % | 3 % | 5 % | 7 % |
|-----------------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|
| Primer pico | 0,29 | 0,022 | 0,021 | 0,013 | 0,018 |
| Segundo pico | No presenta | 0,029 | 0,014 | 0,019 | 0,025 |
| Tercer pico (Degradación Térmica) | 0,17 | 0,086 | 0,078 | 0,056 | 0,043 |

3.4.4 Análisis de resultados

El análisis de resultados del diagrama de porcentaje de masa vs temperatura del almidón señala la presencia de un pico de degradación másica para la muestra que empieza aproximadamente a 60 °C y continúa, pasando por un pico en 84,51 °C en donde la variación de masa es máxima localmente (0,29 mg/°C). Esta pérdida inicial de masa se explica por la evaporación del agua de los gránulos de almidón y se pudo calcular el porcentaje de pérdida para esta muestra, siendo el mismo de 16 % de la masa inicial de la muestra. En el rango de temperaturas desde 280 °C hasta 320 °C se evidencia la máxima pérdida de masa del almidón, por tanto se pudo identificar este rango de temperaturas como el de la degradación térmica del almidón por la reacción química de pirólisis, siendo su temperatura de degradación de 319,13 °C.

El análisis para las películas de almidón reforzado revela una pérdida inicial de agua para las 4 muestras cuyo valor porcentual oscila entre un valor mínimo de 12 % para la película de almidón de 5 % de refuerzo en peso de nanopartículas hasta un valor máximo de 18 % para la película de almidón sin refuerzo de nanopartículas. Este resultado podría sugerir una relación entre el porcentaje de carga de nanopartículas en la matriz y la capacidad de absorción de agua del nanocompuesto. Al respecto, los resultados de Piyada et al. [6] para muestras de películas de almidón de arroz reforzadas con nanocristales de arroz muestran que la permeabilidad de vapor agua de las muestras disminuyó hasta un máximo de 58,3 % con un porcentaje de refuerzo en peso de nanocristales de 20 %. Resultados similares fueron registrados por Lis García et al. [27] para nanocompuestos de almidón de mandioca reforzados con nanocristales de almidón waxy. Finalmente, Matayabas y Turner [28] han planteado que las moléculas de agua deben seguir un camino tortuoso para difundir a través de las películas debido a la formación de una red molecular con los refuerzos, con pocos espacios o rutas para la difusión del agua. Sin embargo, al no ser uno de los objetivos de este trabajo la caracterización de las propiedades de barrera de las películas de almidón, se considerará solo como una posibilidad la disminución de la capacidad de absorción de agua de las películas con el aumento del porcentaje en peso de nanopartículas de refuerzo.

Como se puede observar en las distintas gráficas las mayores variaciones (decrementos) de masa por grado centígrado para las distintas muestras de película de almidón así como para la muestra de almidón de papa blanca se produjeron en temperaturas mayores a los 300 °C. Estas temperaturas corresponden a las temperaturas de degradación térmica de las películas de almidón y de la muestra de almidón de papa blanca.

Para el caso del almidón de papa blanca fue posible distinguir un primer pico de variación a una temperatura de 85 °C, vinculado con el fenómeno de vaporización del agua y gelatinización parcial de los gránulos de almidón, sin embargo se evidencia que el valor de esta temperatura no coincide numéricamente con el valor de temperatura del pico inicial de flujo de calor para la misma muestra en el ensayo de calorimetría diferencial de barrido que fue de 92,68 °C. Una situación similar se presenta para las restantes muestras de películas de almidón, una posible explicación para esta diferencia se basa fundamentalmente en los distintos mecanismos de transferencia de calor y transferencia de masa de las muestras. Mientras en el ensayo de calorimetría diferencial de barrido el flujo de calor máximo se alcanza cuando toda la masa de agua se vaporiza, en el análisis termogravimétrico la mayor tasa de variación de masa se da antes de la vaporización completa del contenido de agua ya que la adsorción del agua de las muestras con el gas nitrógeno es gradual y se tiene una distribución de temperaturas para la muestra, siendo la temperatura registrada por el sensor un promedio de esta distribución. Asimismo, el método estadístico de medias móviles que fue utilizado para obtener las gráficas de variación de masa por grado centígrado a partir de los datos de la derivación numérica del ensayo de análisis termogravimétrico introduce una fuente de error en la temperatura correspondiente al primer pico de variación de masa por grado centígrado.

El segundo pico de variación de masa para el almidón de papa blanca fue registrado a 321°C, este valor de temperatura expresa la temperatura a la cual el almidón se degrada térmicamente; es decir, presenta ruptura de enlaces en su estructura orgánica. La reacción química predominante durante la degradación térmica del almidón, así como de las películas, es la pirolisis. Esta reacción se produce en ausencia de oxígeno, condición que se logró al usar gas nitrógeno en el ensayo. Como se observa, la temperatura correspondiente al pico de variación másica para la muestra de almidón está claramente definida en virtud de su mayor contenido de amilopectina, lo cual le otorga una mayor fase semicristalina [29].

El análisis de los diagramas de variación de masa por grado centígrado vs temperatura para las restantes películas de almidón revela una secuencia de picos térmicos de variación de masa similares a los presentados para el caso del almidón puro de papa blanca, con la inclusión de un máximo local de degradación másica por grado centígrado en un rango de temperaturas que van desde 210 °C (para la película de 5 % de refuerzo) hasta 230 °C (para la película de 3 % de refuerzo). Estas temperaturas se interpretaron como las temperaturas de inicio de degradación térmica, así como de completa volatilización del plastificante ambos fenómenos vinculados con la fusión polimérica para las películas de almidón, sin embargo no se consideraron

los valores numéricos de temperatura como los definitivos del fenómeno ya que la técnica del análisis termogravimétrico no es la más adecuada para tal fin, siendo la calorimetría diferencial de barrido la técnica que determina con precisión las transiciones de fase y otros fenómenos similares en las películas de almidón, aun cuando pudiera existir una correlación entre la pérdida de masa y la cantidad de flujo de calor absorbido como ocurrió con la vaporización del agua de las películas.

Como se observa, la película con mayor temperatura de degradación fue la película de 5 % de refuerzo. Este comportamiento se explica por la adición de las nanopartículas de almidón que incrementan la fase semicristalina de las películas, sin embargo para la película de 7 % se tiene un valor de temperatura inferior lo cual indica la posible ausencia de una dispersión efectiva de nanocristales de almidón en la matriz termoplástica para esta categoría de refuerzo. La posible razón por la cual la adición de nanocristales incrementa la estabilidad térmica de las películas se fundamenta en que los mismos actúan como barrera al transporte de masa de los productos volátiles generados durante la descomposición. Sin embargo, el aumento de temperatura de degradación máximo obtenido es de 7,07 °C (desde la muestra sin refuerzo hasta la muestra con 7 % de refuerzo) lo cual representa un incremento porcentual de 2,22 %. Este relativo poco incremento en la temperatura de degradación podría explicarse por la característica orgánica de los cristales de almidón, ya que comparados con los materiales inorgánicos tales como las arcillas los nanocristales de almidón tienen menores propiedades de resistencia térmica y por tanto menor estabilidad térmica tal como ha sido reportado por Huang et al. [30]

El porcentaje remanente de masa indicado en las curvas de análisis termogravimétrico tiene un valor mínimo de 12 % (película sin refuerzo) y un valor máximo de 22 % (película de 7 % de refuerzo) y representa la cantidad de productos de la pirolisis aún sin degradar, siendo el mismo mayor a medida que se incrementa el porcentaje de refuerzo de las películas lo que apoya la afirmación de una mayor estabilidad térmica de las películas mediante la adición de los refuerzos semicristalinos.

En cuanto a la variación de masa por grado centígrado se pudo corroborar que fue la muestra de almidón puro de papa blanca la que mostró un valor más alto de variación instantáneo de masa, hecho explicable por la mayor cantidad de cristalinidad y peso molecular del almidón puro. Asimismo el aumento de la cantidad de variación másica instantánea en la temperatura de degradación de la película sin refuerzo con la adición creciente de nanopartículas de almidón permite inferir una posible integración de las propiedades semicristalinas de los refuerzos en la matriz termoplástica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Chen, G., Wei, M., Chen, J., Huang, J., et al. Simultaneous reinforcing and toughening: New nanocomposites of waterborne polyurethane filled with low loading level of starch nanocrystals. *Polymer*, 49, 2008, pp 1860–1870.
- [2] Cao, X., Chen, Y., Chang, P.R., and Huneault, M.A. Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch. *Carbohydrate Polymers*, 73, 2008, pp 8–17.
- [3] Namazi, H., Dadkhah, A. Convenient method for preparation of hydrophobically modified starch nanocrystals with using fatty acids. *Carbohydrate Polymers*, 79, 2010, pp 731–737.
- [4] Ding, W., Xu, Y., Liu, J., Li, Y., et al. Preparation and characterization of organic-soluble acetylated starch nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 80, 2010, pp 1078–1084.
- [5] Dufresne, A.; Thomas, S.; Pothan, L.; Lally, A. *Biopolymer Nanocomposites: processing, properties, and applications*, Wiley, 2013, pp 171 – 172.
- [6] Piyada, K., Waranyou, S., Thawien, W. Mechanical, thermal and structural properties of rice starch films reinforced with rice starch nanocrystals. *Internacional food research journal*, 20, 2013, pp 439 – 440.
- [7] Angellier, H. L. N., Molina-Boisseau, S., Dole, P., Dufresne, A., Thermoplastic starch-waxy maize starch nanocrystals nanocomposites. *Biomacromolecules*, 7, 2006, pp 531–539.
- [8] Kristo, E., Biliaderis, G.C. Physical properties of starch nanocrystals-reinforced pullulan films. *Carbohydrate Polymer*. 2007, 68, pp 146-158.
- [9] Wetzell, B., Hauptert, F., Zhang, M.Q. Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance. *Composite Science Technology*, 63, 2003, pp 2055-2067.
- [10] Myllärinen, P., Partanen, R., Seppälä, J., Forsell, P. Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, 50, 2002, pp 355–361.
- [11] Kalichevsky, M.T., Jaroszkiwicz, E.M., Ablett, S., Blanshard, J.M.V., Lillford, P.J. The glass-transition of amylopectin measured by DSC, DMTA and NMR. *Carbohydrate Polymers*. 18, 1992, pp 77–88.
- [12] Zahr Viñuela, Jorge Alonso. *Comportamiento mecánico de materiales compuestos de matriz metálica y refuerzo de nanopartículas. Un enfoque basado en celdas multipartícula*. Tesis doctoral, departamento de mecánica de medios continuos y teoría de estructuras, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés, 2010, pp 127 – 128.
- [13] Greaves, G.N., Greer, A.L., Lakes, R.S., Rouxel, T. Poisson's ratio and modern materials. *Nature Materials*. 10, 2011, pp 823 – 837.
- [14] Bhattacharya, M., Bhowmick, A., K., Polymer – filler interaction in nanocomposites: New interface area function to investigate swelling behavior and Young's modulus. *Polymer*, 49, 2008, pp 4808 – 4818.
- [15] Kizil, R., Irudayaraj, J., Seetharaman, K. Characterization of Irradiated Starches by Using FT – Raman and FTIR Spectroscopy. *Journal of agricultural and food chemistry*. 14, 2002, pp 3912 – 3918.
- [16] Marques, P.T., Lima, A.M.F., Bianco, G., Laurindo, J.B., Borsali, R., Le Meins, J.F., Soldi, V. Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate. *Polymer Degradation and Stability*. 91, 2006, pp 726 – 732.

- [17] Ruiz Avilés, Gladys. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir de almidón de yuca. *Ingeniería y ciencia*. 2006, Volumen 2, número 4. pp 5 – 28.
- [18] Tako, M., Hizukuri, S. *Carbohydr. Polym.* 48, 2002. pp 397–401.
- [19] Sokolovsky, A.L. Spravochnik konditera, Chast I: Cyrye i tekhnologiya konditerskovo promyshlennost, (Confectionery Handbook, Part I: Raw materials and Technology of Confectionery Production, in Russian). Pishchepromizdat, Moscow, 1958. p 160.
- [20] Nadras, O., Nur Azleen, A., Hanafi, I. Thermal properties of polyvinyl alcohol / Corn starch blend film. *Malaysian Polymer Journal*. 6, 2011. pp 147 – 154.
- [21] Mano, J.F., Koniarova, D., Reis, R.L. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 14, 2003. pp 127 – 135.
- [22] Gómez, A., Klose, W., Rincón, S. *Pirólisis de Biomasa*. Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, 2008.
- [23] Angles, M. N., Dufresne, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2. Mechanical behavior. *Macromolecules*. 34, 2001. pp 2921–2931.
- [24] Mathew A, P and Dufresne, A. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecules*, 2002, 3. pp 609–617.
- [25] TA Instruments Inc., *Modulated DSC® Compendium: Basic Theory and Experimental Conditions*, Literature Piece TA – 210, New Castle, 1994. pp 141 – 142.
- [26] Roman, M., Winter, W. Cellulose nanocrystals for thermoplastic reinforcement: Effect of filler surface chemistry on composite properties. *ACS symposium series*. 2006, pp 99 – 113.
- [27] Lis García, N. Ribba, L., Dufresne, A., Aranguren, M., Goyanes, S. Influencia del tipo de almidón empleado como matriz en las propiedades físico – químicas de nanocompuestos biodegradables. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 3, 2009. pp 903 – 909.
- [28] Matayabas J.C., Turner S.R., Nanocomposite Technology for Enhancing the gas barrier of Polyethylene Terephthalate. En: Pinnavaia T.J., Beall G.W. (eds). *Polymer-clay Nanocomposites*. England: John Wiley & Sons Ltd, 2000, 11. pp 207-225.
- [29] Callister, W. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. 2da edición, Limusa Wiley, México, 2009. pp 547 – 548.
- [30] Huang, M.F., Yu, J.G., and Ma, X.F. Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, 45, 2004. pp 7017–7023.

CONCLUSIONES

1. Se logró obtener una matriz termoplástica en base a almidón de papa blanca mediante el método de gelatinización y plastificación del almidón. Encontrándose que la relación ideal entre masas de glicerol, agua y almidón de papa blanca a emplear en la solución para la adecuada obtención de las películas es de 4,63 % de almidón, 2,77 % de glicerol y 92,59% de agua.
2. Se logró una caracterización de las nanopartículas de almidón de papa amarilla obtenidas mediante hidrólisis ácida y presentes en suspensión, encontrándose que el ensayo de dispersión de luz dinámica registró 3 distribuciones de diámetros efectivos en donde la primera distribución con valor promedio de 114,577 nm comprende las nanopartículas de almidón así como otras partículas e impurezas que no pudieron ser filtradas efectivamente previamente al ensayo.
3. Se obtuvieron películas de material nanocompuesto a partir del vaciado y posterior vaporización de agua de nanopartículas de almidón de papa amarilla en suspensión en la matriz termoplástica de almidón de papa blanca. Las películas obtenidas presentaron características de elasticidad y dispersión adecuadas para su caracterización mediante ensayos. Las categorías de refuerzo correspondieron a cuatro tipos distintos de porcentaje en peso: 0 %, 3 %, 5 % y 7 %.
4. Se logró caracterizar mecánicamente las películas de almidón elaboradas mediante ensayos de tracción obteniéndose sus valores de módulo elástico, resistencia a la tracción, deformación unitaria y tenacidad. Se encontró que la adición de nanopartículas de almidón de papa amarilla ocasiona un incremento porcentual máximo de 142,47 % en la resistencia a la tracción y un incremento porcentual máximo de 920,49 % en el módulo elástico, dándose ambos incrementos a un porcentaje de refuerzo en peso de 7 %. También se encontraron decrementos máximos porcentuales de 75,92 % y 40,61 % para la deformación unitaria y la tenacidad respectivamente al mismo porcentaje en peso de refuerzo. En cuanto a la variación relativa de propiedades mecánicas se encontró que el porcentaje de refuerzo de 3 % en peso es el que ocasiona el mayor incremento relativo de módulo elástico y resistencia a la tracción.
5. Se logró contrastar el comportamiento mecánico de las películas de almidón bajo los modelos teóricos de la regla de mixturas, el modelo de Halpin- Tsai y el modelo de Hashin y Shtrikman para materiales compuestos. Encontrándose que los dos primeros modelos proporcionan límites teóricos que comprenden los valores experimentales del módulo elástico obtenido, no así el modelo de Halpin – Tsai cuyos valores pronosticados difieren considerablemente del valor experimental del módulo elástico, concluyéndose que el factor geométrico considerado en la aplicación de este modelo no es representativo del material nanocompuesto obtenido.

6. Se logró una caracterización térmica de las películas de almidón elaboradas mediante la determinación experimental de sus temperaturas de degradación y fusión polimérica. La temperatura de fusión polimérica máxima hallada fue de 275,91 °C y correspondió a la película de 5 % de refuerzo, mientras que la temperatura de degradación térmica máxima hallada fue de 325,25 °C correspondiente a la película de 5 %. De manera similar para las restantes categorías de refuerzo se encontró que la adición de nanopartículas de papa amarilla ocasiona un aumento en estas temperaturas, siendo mayor el aumento en la temperatura de fusión (22,68 °C vs 7,07 °C) para un mismo valor de porcentaje en peso crítico de 5 %. De manera general se puede concluir que la adición de nanopartículas mejora la estabilidad térmica de las películas de almidón. Finalmente se concluye que la característica orgánica de los refuerzos, es decir las nanopartículas de almidón influye de manera específica en el poco aumento de la temperatura de degradación térmica de las películas.

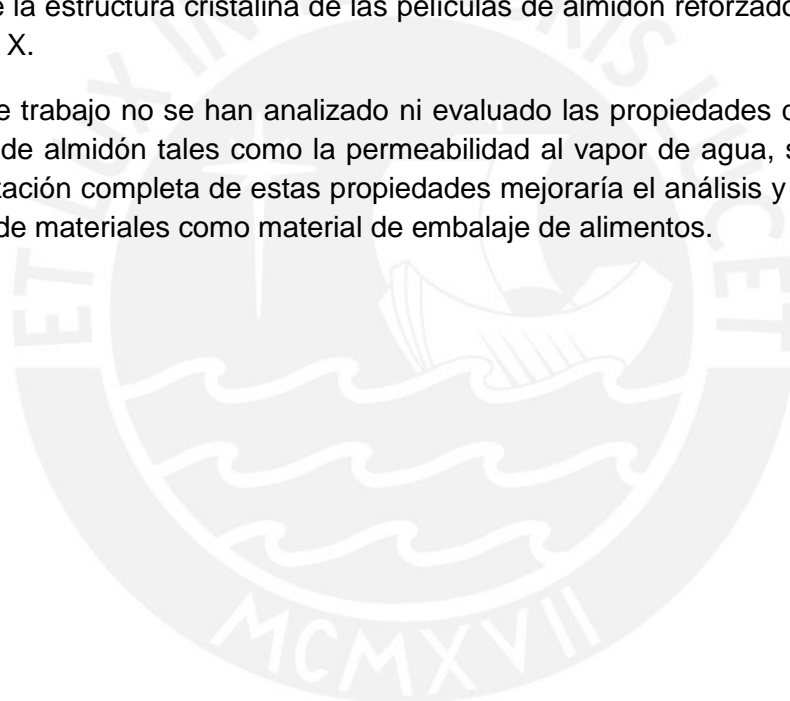
7. Se logró caracterizar la estructura de las películas de almidón mediante la descripción de los fenómenos de vibración vinculados a sus grupos funcionales, encontrándose que la adición de nanopartículas de almidón de papa amarilla ocasiona un incremento en la amplitud de banda de vibración presente en un intervalo de números de onda entre 3200 cm^{-1} y 3600 cm^{-1} , intervalo correspondiente a la vibración de grupos hidroxilo (OH) por lo que se concluye que existe integración mediante enlaces de puentes de hidrógeno entre la amilopectina de las nanopartículas y la amilosa de la matriz. El porcentaje de refuerzo que ocasiona mayor amplitud relativa de la banda es el correspondiente a 3 % en peso.

8. En base a las caracterizaciones mecánicas, estructurales y térmicas desarrolladas en el presente trabajo y considerando los resultados exhibidos en las mismas y los incrementos en los valores numéricos de propiedades para distintos porcentajes en peso de refuerzo se puede concluir que para las películas elaboradas el porcentaje en peso crítico de refuerzo que origina la mejor dispersión e integración de nanopartículas en la matriz corresponde a un valor comprendido entre 3 % y 5 %.

9. Las características mecánicas y térmicas descritas en el presente trabajo para materiales nanocompuestos de almidón reforzados con nanopartículas de almidón permiten evaluar la competencia de este tipo de materiales como sustitutos de materiales plásticos derivados del petróleo, en algunas aplicaciones de uso común como materiales de embalaje de alimentos.

RECOMENDACIONES

1. En este trabajo, previamente a la caracterización de las nanopartículas de almidón de papa amarilla se empleó un filtro de partículas con valor máximo de diámetro de 2000 nanómetros, sin embargo la recomendación referente a la ejecución del filtrado es que se deben emplear filtrados sucesivos para cada muestra de suspensión con el objetivo de asegurar un completo aislamiento de impurezas y/o componentes orgánicos de diámetros efectivos mayores a 2000 nanómetros.
2. Durante el ensayo de calorimetría diferencial de barrido fue posible determinar las entalpías de fusión para cada tipo de película de almidón reforzado, propiedad que como se mencionó en el trabajo está relacionada con el grado de cristalinidad de las muestras. Sin embargo la técnica que proporciona un análisis mucho más profundo acerca de la estructura cristalina de las películas de almidón reforzado es la Difracción de Rayos X.
3. En este trabajo no se han analizado ni evaluado las propiedades de barrera de las películas de almidón tales como la permeabilidad al vapor de agua, sin embargo una caracterización completa de estas propiedades mejoraría el análisis y la evaluación de este tipo de materiales como material de embalaje de alimentos.



BIBLIOGRAFÍA

- Angellier, H., Choisnard, L., Molina – Boisseau, S., Ozil, P., Dufresne, A., Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology, *Biomacromolecules*, 5, 2004. pp 1545 – 1551.
- Angellier, H.; Molina-Boisseau, S.; Dufresne, A., Mechanical properties of waxy maize starch nanocrystal reinforced natural rubber. *Macromolecules*, 38, 2005. pp 9161–9170.
- Angellier, H.; Molina-Boisseau, S.; Dole, P.; Dufresne, A., Thermoplastic starch-waxy maize starch nanocrystals nanocomposites. *Biomacromolecules*, 7, 2006. pp 531–539.
- Angellier, H. *Material Sciences*, Grenoble, France: University Joseph Fourier, 2005.
- Angles, M. N., Dufresne, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2. Mechanical behavior. *Macromolecules*, 34, 2001. pp 2921–2931.
- Anguita Delgado Ramón. *Extrusión de Plásticos, Teoría y Equipos*. Ed. Blume, Madrid, 1977.
- ASTM Standard D 882, 2013. “Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting”.
- ASTM Standard D 3418, 2008. “Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry”.
- Bhattacharya, S. Kamal, M. Gupta, R. *Polymeric nanocomposites: theory and practice*. Munich .2008
- Brookhaven Corporation. *Instructions Manual for Multi Angle Particle Size Option*, 1995.
- Callister, W. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. 2da edición, Limusa Wiley, México, 2009. pp 547 – 548.
- Cao, X., Chen, Y., Chang, P.R., and Huneault, M.A. Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch. *Carbohydrate Polymers*, 73, 2008. pp 8–17.
- Chen, G., Wei, M., Chen, J., Huang, J., et al. Simultaneous reinforcing and toughening: New nanocomposites of waterborne polyurethane filled with low loading level of starch nanocrystals. *Polymer*, 49, 2008. pp 1860–1870.
- Dufresne, A. Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals. *Molecules*, 15, 2010. pp 4111- 4128.
- Gallant, D.J., Bouchet, B. and Baldwin, P.M. Microscopy of starch: Evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers*, 32, 1997. pp 177–191.
- Gómez, A., Klose, W., Rincón, S. *Pirólisis de Biomasa*. Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, 2008.
- Greaves, G.N., Greer, A.L., Lakes, R.S., Rouxel, T. Poisson’s ratio and modern materials. *Nature Materials*, 10, 2011. pp 823 – 837.
- Halpin J.C, Kardos J.L. The Halpin-Tsai equations: a review. *Polym Eng Sci*, 1976.

- Hashin, Z., Shtrikman, S. A variational approach to the theory of the elastic behavior of multiphase materials. *J. Mech Phys Solids*, 11, 1963. pp 127-140.
- Hashin, Z. Analysis of composite materials-a survey. *J. Appl. Mech.* 50, 1983. pp 481-505.
- Huang, M.F., Yu, J.G., and Ma, X.F. Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, 45, 2004. pp 7017–7023.
- Hurang, H. Landon, O. Ayo, A. Characterizing and Modeling Mechanical Properties of Nanocomposites, Review and Evaluation. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2010.
- Kizil, R., Irudayaraj, J. Seetharaman, K. Characterization of Irradiated Starches by Using FT – Raman and FTIR Spectroscopy. *Journal of agricultural and food chemistry*. 14, 2002. pp 3912-18.
- Kristo, E., Biliaderis, G.C. Physical properties of starch nanocrystals-reinforced pullulan films. *Carbohydrate Polymer*. 68, 2007. pp 146-158.
- Lintner, C.J. Studien über Diastase. *Journal fur Praktische Chemie*, 34, 1886. pp 378–394.
- Lis García, N. Ribba, L., Dufresne, A., Aranguren, M., Goyanes, S. Influencia del tipo de almidón empleado como matriz en las propiedades físico-químicas de nanocompuestos biodegradables. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 3, 2009. pp 903 -909.
- Mano, J.F., Koniarova, D., Reis, R.L. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14, 2003. pp 127 – 135.
- Marques, P.T., Lima, A.M.F., Bianco, G., Laurindo, J.B., Borsali, R., Le Meins, J.F., Soldi, V. Thermal properties and stability of cassava starch films cross – linked with tetraethylene glycol diacrylate. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 2006. pp 726 – 732.
- Matayabas J.C., Turner S.R., Nanocomposite Technology for Enhancing the gas barrier of Polyethylene Terephthalate. En: Pinnavaia T.J., Beall G.W. (eds). *Polymer-clay Nanocomposites*. England: John Wiley & Sons Ltd, 11, 2000. pp 207-225.
- Mathew, A.P and Dufresne, A. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecules*, 3, 2002. pp 609–617.
- Merchán J.P.; Ballesteros, D. et al. Estudio de la biodegradación aerobia de almidón termoplástico. *Suplemento de la revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, volumen 1, 2009. pp 39 – 44.
- Mondragón Chaparro, Margarita. Estudio comparativo de cambios estructurales y funcionales en almidones de maíz nixtamalizado. Instituto Politécnico Nacional, México, 2004. pp 28 – 32.
- Myllärinen, P., Partanen, R., Seppälä, J. Forsell, P. Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, 50, 2002. pp 355–361.
- Nadras, O., Nur Azleen, A., Hanafi, I. Thermal properties of polyvinyl alcohol / Corn starch blend film. *Malaysian Polymer Journal*. 6, 2011. pp 147 – 154.

- Nägeli, W. Beiträge zur näheren Kenntnifs der Stärkegruppe. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* ,173, 1874. pp 218–227.
- Namazi, H., Dadkhah, A. Convenient method for preparation of hydrophobically-modified starch nanocrystals with using fatty acids. *Carbohydrate Polymers*, 79, 2010. pp 731–737.
- Odegard ,G.M., Clancy T,C., Gates T,S. Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites. *Polymer* ,46, 2005. pp 553–62.
- Pasto, D., Johnson. *Determinación de estructuras orgánicas*, Ed. Reverté, Madrid, 2008.p173
- Piyada , K., Waranyou , S. Thawien , W. Mechanical,thermal and structural properties of rice starch films reinforced with rice starchs nanocrystals. *Internacional food research journal* , 20 , 2013. pp 439 – 440.
- Reuss A. Berechnung der fliebgrenze von mischkristalen auf grund der plastizitatsbedingung fur einkristalle. *ZAMM* 9,1929. pp 49–58.
- Roman, M., Winter, W. Cellulose nanocrystals for thermoplastic reinforcement: Effect of filler surface chemistry on composite properties. *ACS symposium series*,2006. pp 99 – 113.
- Ruiz Avilés, Gladys. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a patir de almidón de yuca. *Ingeniería y ciencia*. Volumen 2 , número 4 , 2006. pp 5 – 28.
- Skoog,D.A. Leray,J.J .Análisis Instrumental. McGraw- Hill, Madrid, 2002.
- Sokolovsky, A.L. Spravochnik konditera, Chast I: Cyrye i tekhnologiya konditerskovo promyshlennost, (Confectionery Handbook, Part I: Raw materials and Technology of Confectionery Production, in Russian). Pishchepromizdat, Moscow,1958. p 160.
- Swinkels, J.J.M. Sources of starch, its chemistry and physics. En: *Starch Conversion Technology*. Van Beynum, G.M.A. and Roels, J.A. (Eds.) Marcel Dekker,New York,15,1985.
- TA Instruments Inc., *Modulated DSC® Compendium: Basic Theory and Experimental Conditions*, Literature Piece TA – 210, New Castle, 1994. pp 141 – 142.
- Tester, R.F., Karkalas, J. Swelling and Gelatinization of Starches. *Carbohydrates* . Vol.73 No 2., 1996, pp 271 – 277.
- Torres, F.G., Troncoso, O.P., Grande, C.G., Díaz , D.A. Biocompatibility of starch – based films from starch of Andean crops for biomedical applications . *Materials Science and Engineering C.*, 31, 2011. pp 1737 – 1740.
- Wetzel, B., Hauptert, F., Zhang, M.Q. Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance. *Composite Science Technology*, 63, 2003. pp 2055-2067.
- Voigt, W. Uber die beziehung zwischen den beiden elasticitatsconstanten isotroper korper. *Ann Phys* , 38, 1889. pp 573–87.
- Zahr Viñuela, Jorge. *Comportamiento mecánico de materiales compuestos de matriz metálica y refuerzo de nanopartículas. Un enfoque basado en celdas multipartícula*. Tesis doctoral, departamento de mecánica de medios continuos, Universidad Carlos III, Leganés, 2010. p 127