



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA . POLÍMEROS

OBTENCIÓN DE UNA RESINA ACUOSA A BASE DE ALMIDÓN DE MAÍZ

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.Q. RAMÓN OCTAVIO SIERRA LUNA

TUTOR
DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA,
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D. F. SEPTIEMBRE 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Modesto Javier Cruz Gómez
Secretario: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos
Vocal: M. en C. María Del Rayo Salinas Vázquez
Primer Suplente: M.I. Manuel Vázquez Islas
Segundo Suplente: Dr. Rafael Herrera Nájera

Lugares donde se realizó la tesis:

- 1) Polímeros y Derivados S.A. de C.V.
 - a. Blvd. Hidalgo # 2004,
Col. San José del Consuelo.
León, Guanajuato.

- 2) Facultad de Química, UNAM.
 - a. Laboratorio 213, Conjunto E.
Ciudad Universitaria.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Rafael Herrera Nájera



FIRMA

Este trabajo, así como toda mi vida, está dedicado a ustedes:

Becky, Emilio, Joseph y Gaby

Los amo Familia.

En memoria de Julia Luna Velázquez.

Doy gracias a Dios por haberme bendecido con una madre como tú,

TE AMO.



*¡ZÁS!....
¡LA NOTA
SENTIMENTAL!*

AGRADECIMIENTOS

Gracias Dios porque me permites estar escribiendo y por el tiempo que me diste para cerrar este ciclo en mi vida, pero te agradezco infinitamente por la vida que me permites disfrutar con mi familia y amigos.

A ti papá José Ramón Sierra Soto, quiero agradecerte porque fuiste el primero en creer que esto podría suceder, cuantas veces has creído en mí más que yo mismo, siempre, sin ti no sé dónde estaría ahora; gracias papá y mamá Julia Luna Velázquez, no sólo me dieron la vida, me dieron una vida, LOS AMO.

Cada paso que damos lo damos juntos; gracias Gabby, por estar a mi lado y si estas adelante es para jalarme y si estas atrás es para empujarme y si me caigo te ríes, claro no te vas a perder esa oportunidad, pero me levantas y me consuelas, cada día trato de representar en tu vida lo que tu representas en la mía, TE AMO con todo mi ser.

Gracias hijos Joseph, Emilio y Becky que todos los días me apoyan con sus sonrisas y sus "Te amo papá"; además quiero agradecerte Joy, mi universitario, todo tu apoyo y confianza para que esto se hiciera realidad, ahora podré voltear el escudo de la Facultad de Química; también quiero agradecerles a ti Emilio y a ti Becky por su disponibilidad para ayudarme a escribir esta tesis; estoy orgulloso de ustedes tres. He realizado muchas pruebas en mi vida, hemos compartido algunas, pero ustedes son el experimento más hermoso en el que he trabajado, lamento las fallas aunque sabemos que de esas también se aprende, LOS AMO.

También les quiero agradecer a ustedes mis hermanos Alma e Ismael, y a mis queridos sobrinos Andy, Mena, Montse, Sebastián y Matías y a mis cuñadas y concuño Lupe, Mily, Ale y Pedro por su entusiasmo.

Un agradecimiento especial a ustedes mis suegros Homobono Magaña y Ma. de Jesús Martínez por su aliento para realizar este trabajo.

Agradezco al Dr. Rafael Herrera, por el tiempo y la confianza que me brindo al ser mi asesor, pero más agradezco su amistad.

Gracias a mis sinodales el Dr. Javier Cruz, el Dr. Enrique Chávez, la M en C María del Rayo Salinas y al M en I Manuel Vázquez porque con sus consejos le dimos forma a esta tesis.

A toda mi familia y amigos les agradezco sus buenos deseos para la culminación de este proyecto.

Un particular agradecimiento a mi querida Universidad Nacional Autónoma de México y al Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería (PMDI) por la oportunidad que me brindaron para concluir mis estudios de posgrado.

Finalmente, pero no por eso menos importante agradezco a ustedes Ingeniero Jesús Aldana, Ingeniero Mario Orozco Obregón e Ingeniero Mario Orozco Arena, así como a la familia de Polímeros y Derivados por brindarme la confianza y las herramientas para realizar este proyecto.

| | |
|---|----|
| ÍNDICE | 5 |
| Lista de abreviaturas | 9 |
| 1. Antecedentes | 10 |
| 1.1. Introducción | 11 |
| 1.2. Almidón | 14 |
| 1.2.1. Estructura química | 15 |
| 1.2.1.1. Reacción de adición . sustitución de carbonilos | 18 |
| 1.2.2. Propiedades del almidón | 19 |
| 1.2.2.1. Gelatinización | 19 |
| 1.2.2.2. Retrogradación | 20 |
| 1.2.2.3. Birrefringencia | 20 |
| 1.2.2.4. Temperatura de transición vítrea (Tg) | 21 |
| 1.2.2.5. Biodegradabilidad | 23 |
| 1.2.2.6. Coloración azul en presencia de yodo | 23 |
| 1.2.3. Tipos de almidón en la industria y sus derivados. | 24 |
| 1.2.3.1. Almidones modificados | 24 |
| 1.2.3.1.1. Almidones pregel | 24 |
| 1.2.3.1.2. Maltodextrinas | 25 |
| 1.2.3.2. Almidones modificados por entrecruzamiento | 26 |
| 1.2.4. Áreas de investigación del almidón termoplástico (TPS) | 26 |

| | | |
|----------|--|----|
| 1.2.4.1. | Fusión y mecanismos de transformación | 27 |
| 1.2.4.2. | Verificación del proceso de plastificación y propiedades | 27 |
| 1.2.4.3. | Modificaciones químicas y bioquímicas | 28 |
| 1.2.4.4. | Envejecimiento y biodegradación | 28 |
| 1.2.4.5. | Mezclas para el desarrollo de nuevos materiales | 29 |
| 1.3. | Polímeros en solución | 29 |
| 1.3.1. | Polimerización por condensación | 29 |
| 1.3.1.1. | Punto de gelación: monómeros polifuncionales | 30 |
| 1.3.2. | Polímeros en solución vs polímeros en emulsión | 31 |
| 1.3.3. | Material compuesto | 32 |
| 1.3.4. | Plastificante | 33 |
| 1.4. | Telas no tejidas | 33 |
| 1.4.1. | Características de las telas no tejidas | 36 |
| 1.4.2. | Impregnación | 37 |
| 1.5. | Justificación | 38 |
| 1.6. | Hipótesis | 39 |
| 1.7. | Objetivo general | 40 |
| 1.7.1. | Objetivos específicos | 40 |
| 2. | Técnicas experimentales | 41 |
| 2.1. | Materias primas | 42 |

| | |
|--|----|
| 2.2. Síntesis | 43 |
| 2.3. Técnicas de caracterización | 44 |
| 2.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 44 |
| 2.3.2. Microscopía óptica | 46 |
| 2.4. Técnicas experimentales básicas | 47 |
| 2.4.1. Peso constante y porcentaje de sólidos | 47 |
| 2.4.2. Formación de una película a partir de una resina acuosa | 47 |
| 2.4.3. Evaluación de la resistencia de la película | 48 |
| 2.5. Experimentación, etapas que la comprenden | 49 |
| 2.5.1. Selección de almidón | 51 |
| 2.5.2. Evaluación del agente reticulante | 52 |
| 2.5.3. Concentración adecuada del agente reticulante | 53 |
| 2.5.4. Evaluación del tiempo de reacción | 54 |
| 2.5.5. Plastificante | 55 |
| 2.5.6. Aumento en el porcentaje de sólidos en el sistema funcional con un almidón hidrolizado | 56 |
| 2.5.7. Caracterización del sistema funcional definido por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 57 |
| 2.5.8. Caracterización de películas por medio de microscopía óptica | 59 |
| 2.5.9. Impregnación de una tela no tejida con el sistema funcional definido | 60 |

| | |
|---|----|
| 2.5.10. Evaluación del sistema funcional definido con respecto a la pigmentación | 61 |
| 2.5.11. Evaluación del sistema funcional definido como parte de un material compuesto con una resina acrílica | 61 |
| 2.5.12. Ramas de investigación posibles | 62 |
| 3. Resultados y análisis de resultados | 64 |
| 3.1. Selección del almidón | 65 |
| 3.2. Evaluación del agente reticulante | 67 |
| 3.3. Concentración adecuada del reticulante | 68 |
| 3.4. Evaluación del tiempo de reacción | 70 |
| 3.5. Plastificante | 71 |
| 3.6. Aumento del porcentaje de sólidos en el sistema funcional definido con un almidón hidrolizado | 72 |
| 3.7. Caracterización del sistema funcional definido por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 75 |
| 3.8. Caracterización de películas por medio de microscopía óptica | 84 |
| 3.9. Impregnación de una tela no tejida con el sistema funcional definido | 87 |
| 3.10. Evaluación del sistema funcional definido respecto a la pigmentación | 88 |
| 3.11. Evaluación de sistema funcional definido como parte de un material compuesto con una resina acrílica | 89 |
| 3.12. Ramas de investigación posibles | 91 |
| 4. Conclusiones | 94 |
| 5. Referencias bibliográficas | 97 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|------------------|---|
| % , pp | Por ciento en peso. |
| ASTM | Sociedad estadounidense para evaluación de materiales (por sus siglas en inglés: American society for testing materials). |
| cps | Centipoise. |
| DC | Dirección contraria, (trama, en la industria textil). |
| DM | Dirección máquina, (pie, en la industria textil). |
| DSC | Calorimetría diferencial de barrido. |
| FT-IR | Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier. |
| g/m ² | Gramos por metro cuadrado. |
| GPC | Cromatografía de permeación en gel. |
| L/D | Longitud entre diámetro, parámetro para dimensionar una extrusora. |
| N | Newton. |
| NMR | Resonancia magnética nuclear. |
| NW | Tela no tejida. |
| PCL | Policaprolactona. |
| PLA | Poli (ácido láctico). |
| SEM | Microscopio electrónico de barrido. |
| Tg | Temperatura de transición vítrea. |
| TPS | Almidón termoplástico. |
| TPU | Poliuretano termoplástico. |
| uma | Unidad de masa atómica. |

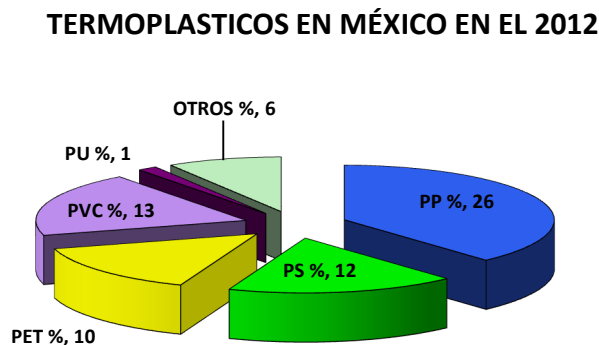
ANTECEDENTES

1. ANTECEDENTES

1.1. INTRODUCCIÓN.

Los avances en los polímeros termoplásticos en la segunda mitad del siglo XX han llevado en este inicio del siglo XXI a la explotación desmedida de estos nuevos y más resistentes polímeros y a sufrir los problemas de acumulación que estos plásticos representan cuando han terminado su vida útil. Se ha avanzado en el reciclamiento de los mismos desde la trituración y reutilización hasta la depolimerización y obtención de polímero nuevamente a partir de los productos de dicho proceso. Sin embargo, la primera solución demerita propiedades físicas en los productos obtenidos debido a sus historiales térmicos y el segundo proceso mencionado, por cualquier método químico conocido, aún está en desarrollo y en su fase de costos elevados lo que lo convierte en un proceso prohibitivo para la industria actual, estos entre otros procesos que se enfocan en la reutilización del producto en desuso.

Otro de los problemas de acumulación de productos poliméricos es la vida útil de los mismos (Gráfica 1), es decir, sólo en México el 62 % de los polímeros termoplásticos tiene una vida útil menor a un año lo que genera dicha acumulación, tanto en rellenos sanitarios como en plantas recicladoras, aquí el reporte global sólo en México de las 2.9 millones de toneladas de polímeros termoplásticos que se utilizaron en el 2012:

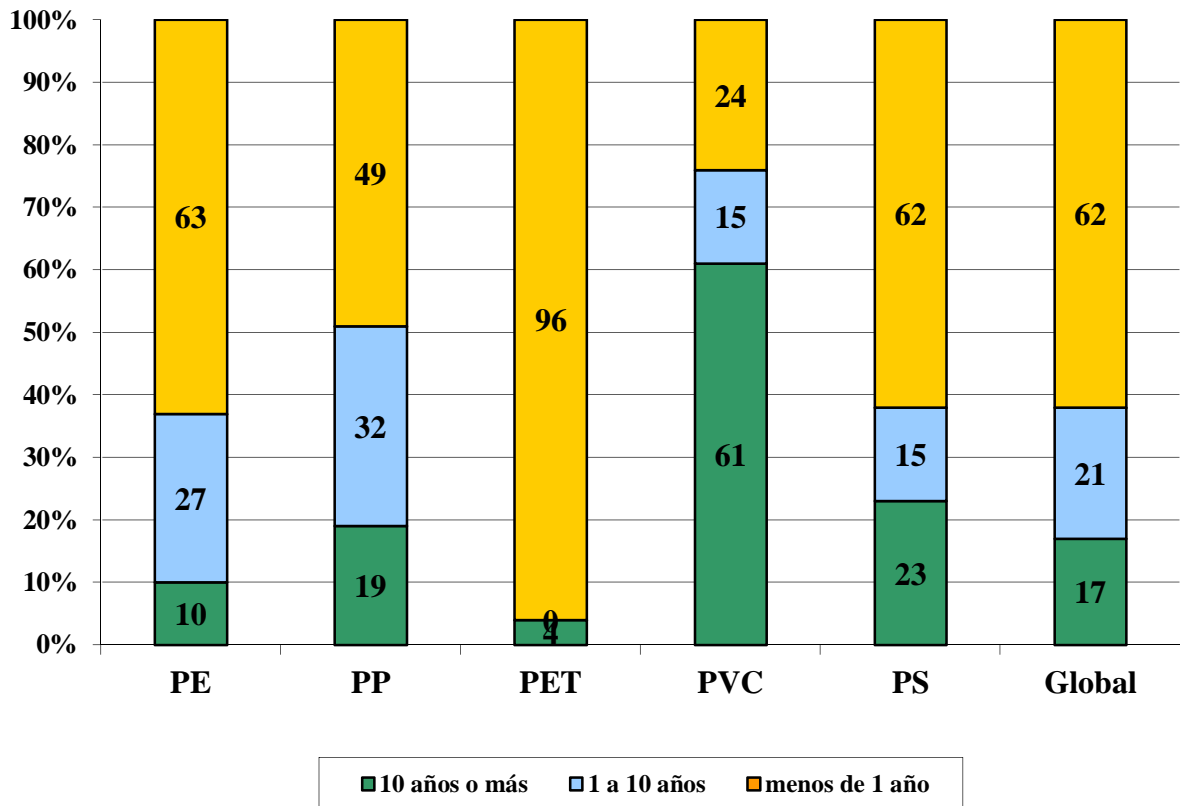


Gráfica 1. Usos de los polímeros termoplásticos en México, (1).

Por otro lado, cada vez toma más fuerza la utilización de fuentes renovables para la obtención de productos poliméricos en búsqueda de eliminar la propiedad recalcitrante (inertes al ataque microbiano) que los caracteriza, donde la principal fuente ha sido el almidón.

Con el almidón se busca que los materiales en desuso en presencia de composta se desintegren en un periodo menor a un año. Por esta característica, el desarrollo y producción de polímeros a partir del almidón se considera importante para reducir la cantidad total de desechos plásticos sintéticos en el mundo (2).

Gráfica 2. VIDA ÚTIL DE LOS TERMOPLÁSTICOS EN MÉXICO*



*Fuente: Ambiente Plástico 2012, (1).

Hoy en día se han estudiado con mucho interés los almidones termoplásticos (TPS por sus siglas en inglés: Thermoplastics starch) y sus diferentes formas de obtención (3), queda claro que el TPS es un material que se obtiene por la disrupción (modificación) estructural que se da dentro del gránulo de almidón cuando éste es procesado con un bajo contenido de agua y la acción de fuerzas térmicas y mecánicas en presencia de plastificantes que no se evaporan fácilmente durante el procesamiento (4). El TPS presenta varios atributos, además de su biodegradabilidad, es un material renovable, flexible y se puede acondicionar muy fácilmente a diferentes procesos de termoplastificación usando equipos estándar utilizados para el procesamiento de polímeros sintéticos, tales como inyección por moldeo, extrusión por soplado y extrusión de película plana (5 y 6).

Durante los últimos 25 años, varios trabajos de investigación se orientaron hacia la modificación del almidón en la producción de un buen material termoplástico (7, 8 y 9). Algunas mezclas de TPS con biopolímeros, más o menos exitosas, basadas en almidón termoplástico, están siendo comercializadas por compañías como Cargill-Down en USA y otras de Alemania, Francia, Japón y Canadá.

Sin embargo, de todas las investigaciones revisadas no se presenta ninguna con alguna propuesta de TPS en forma de polímero en emulsión; esta forma de obtener el polímero le da aplicaciones diferentes y complementa las logradas con polímeros en masa.

Así mismo las resinas acuosas de almidón (polímero en solución), son una forma de obtener TPS de una manera más segura y en condiciones menos extremas. Las aplicaciones varían desde impregnaciones de tela hasta recubrimientos y adhesivos. Siendo las impregnaciones una forma de utilizar los almidones desde hace más de 100 años, lo que permitía que las telas tuvieran mayor estabilidad en las prendas de vestir.

1.2. ALMIDÓN.

El almidón es el segundo carbohidrato más abundante en la naturaleza, después de la celulosa, formado por residuos de D-glucosa, unido mediante enlaces glucosídicos y constituye al producto final de la fijación fotosintética del CO₂ atmosférico. El almidón ha constituido una parte importante en la dieta del hombre desde tiempos prehistóricos; es el carbohidrato más importante desde el punto de vista comercial al utilizarse ampliamente en la industria alimenticia y farmacéutica (10). Se encuentra en formas de gránulos cristalinos insolubles en agua a temperatura ambiente, en semillas o granos, tubérculos, raíces y tallos de las plantas, de las cuales constituye su principal forma de reserva energética que es utilizada durante los períodos de estado latente, germinación y crecimiento de las plantas (11, 12 y 13).

Al formarse el gránulo de almidón, éste se deposita en capas concéntricas, formando así un gránulo compacto; el tamaño, forma y composición de los gránulos dependen de la fuente botánica, de la bioquímica de los cloroplastos o amiloplastos y de la fisiología de la planta, lo que resulta de gran utilidad para su identificación al microscopio (Figura 1). La forma puede ser redonda, elíptica, ovalada, lenticular o poligonal (14). Los gránulos más pequeños corresponden a los almidones del arroz y

Tabla 1. MAÍZ

| Valor Nutricional por 100 g | |
|-------------------------------------|------------------|
| Energía | 360 kJ (86 kcal) |
| <u>Carbohidratos</u> | 19.02 g |
| - <u>Azúcares</u> | 3.22 g |
| - <u>Fibra dietética</u> | 2.7 g |
| <u>Grasa</u> | 1.18 g |
| <u>Proteína</u> | 3.22 g |
| - <u>Triptófano</u> | 0.023 g |
| - <u>Treonina</u> | 0.129 g |
| - <u>Isoleucina</u> | 0.129 g |
| - <u>Leucina</u> | 0.348 g |
| - <u>Lisina</u> | 0.137 g |
| - <u>Metionina</u> | 0.067 g |
| - <u>Cistina</u> | 0.026 g |
| - <u>Fenilalanina</u> | 0.150 g |
| - <u>Tirosina</u> | 0.123 g |
| - <u>Valina</u> | 0.185 g |
| - <u>Arginina</u> | 0.131 g |
| - <u>Histidina</u> | 0.089 g |
| - <u>Alanina</u> | 0.295 g |
| - <u>Ácido Aspártico</u> | 0.244 g |
| - <u>Ácido Glutámico</u> | 0.636 g |
| - <u>Glicina</u> | 0.127 g |
| - <u>Prolina</u> | 0.292 g |
| - <u>Serina</u> | 0.153 g |
| <u>Agua</u> | 75.96 g |
| <u>Vitamina A equiv.</u> | 9 g (1%) |
| - <u>Luteína y zeaxantina</u> | 644 g |
| <u>Tiamina (vit. B₁)</u> | 0.200 mg (17%) |
| <u>Niacina (vit. B₃)</u> | 1.700 mg (11%) |
| <u>Vitamina B₆</u> | 0.093 mg (7%) |
| <u>Folato (vit. B₉)</u> | 46 g (12%) |
| <u>Vitamina C</u> | 6.8 mg (8%) |
| <u>Hierro</u> | 0.52 mg (4%) |
| <u>Magnesio</u> | 37 mg (10%) |
| <u>Potasio</u> | 270 mg (6%) |

Base: Datos de Nutrientes USDA

amaranto, con diámetros entre 1 y 5 μm . Los gránulos de almidón de papa y yuca presentan diámetros entre 15 . 100 μm (15). El diámetro de los gránulos del almidón de maíz varía entre 25 . 50 μm según la variedad de maíz (16, 17 y 18).

El almidón se extrae principalmente de los cereales y el cereal que más contenido de almidón posee es el maíz.

El maíz es el segundo recurso natural del cual se extraen más productos, sólo atrás del petróleo; el maíz amarillo representa la mayor fuente de almidones en el mundo, se cotiza en la bolsa de Chicago y la unidad de medida utilizada para su comercialización es el bushel, que equivale a 56 libras (25.45 kg).

Del maíz se extraen polioles, azúcares, fructuosa, jarabes, dextrinas, entre otros componentes de gran importancia en las industrias de alimentos, papelera y fármacos; esto se debe a los diversos componentes químicos en el grano de maíz (Tabla 1). Así el maíz fue el cereal de mayor producción en el 2011 con 817d 10,509 toneladas.

1.2.1. ESTRUCTURA QUÍMICA

El almidón es un biopolímero formado a su vez por dos polímeros: amilosa y amilopectina en la proporción aproximada de 25:75 respectivamente. La amilosa, generalmente el menor componente, presenta una estructura lineal, constituida por monómeros de glucosa ligados únicamente por enlaces $-1,4$. La amilosa forma muchos complejos insolubles con un gran número de moléculas que generalmente se precipitan. La amilopectina es altamente ramificada, formada por monómeros de glucosa ligados por enlaces $-1,4$ y $-1,6$ (19).

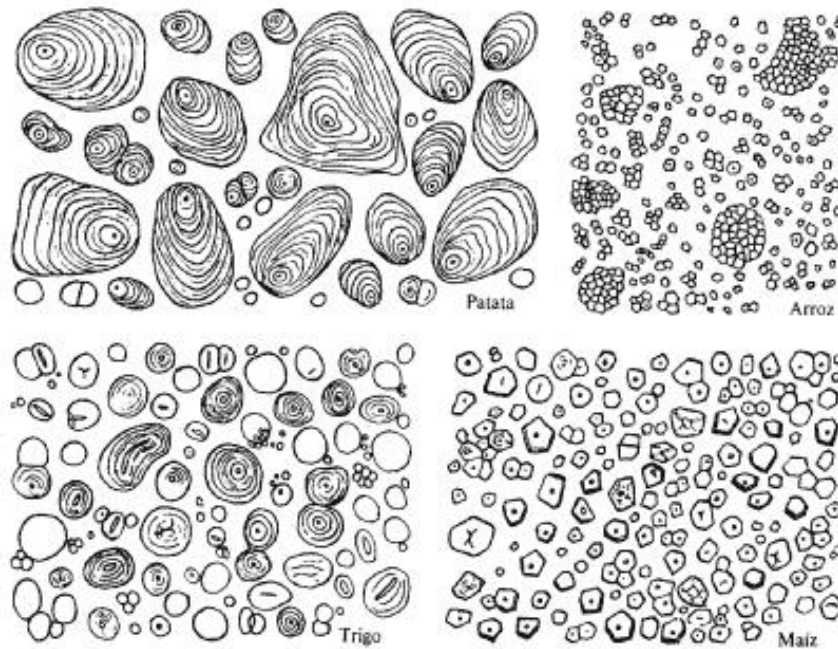


Figura 1. Estructuras típicas de algunos gránulos de almidón de diversas fuentes (20).

La amilosa es el producto de la condensación de D-glucopiranosas por medio de enlaces glucosídicos α -1,4, que establece largas cadenas lineales con 200-2500 unidades y pesos moleculares hasta de un millón; es decir, la amilosa es una α -D-(1,4)-glucana cuya unidad repetitiva es la α -maltosa. Tiene la facilidad de adquirir una conformación tridimensional helicoidal, en la que cada vuelta de hélice consta de seis moléculas de glucosa. El interior de la hélice contiene sólo átomos de hidrógeno y es, por tanto, lipofílico, mientras que los grupos hidroxilo están situados en el exterior de la hélice. La mayoría de los almidones contienen alrededor del 25% de amilosa. Los dos almidones de maíz comúnmente conocidos como ricos en amilosa que existen comercialmente poseen contenidos aparentes de masa alrededor del 52% y del 70-75%.

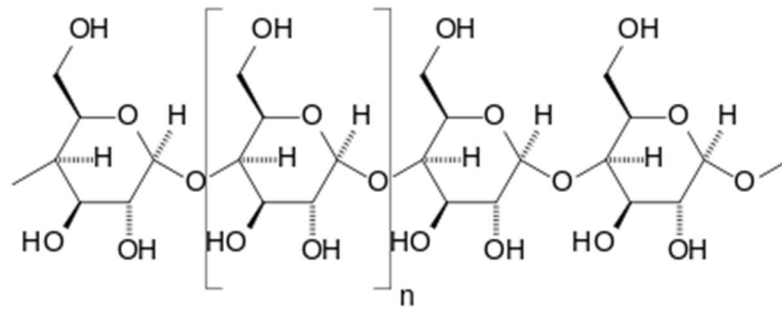


Figura 2. Amilosa: Con $200 < n < 2500$ y una masa molecular de hasta 1 millón de uma.

La amilopectina se diferencia de la amilosa en que contiene ramificaciones que le dan una forma molecular similar a la de un árbol; las ramas están unidas al tronco central (semejante a la amilosa) por enlaces α -D-(1,6), localizadas cada 15-25 unidades lineales de glucosa. Su peso molecular es muy alto ya que algunas fracciones llegan a alcanzar hasta 200 millones. La amilopectina constituye alrededor del 75% de los almidones más comunes. Algunos almidones están constituidos exclusivamente por amilopectina y son conocidos como céreos. La amilopectina de papa es la única que posee en su molécula grupos éster fosfato, unidos más frecuentemente en una posición O-6, mientras que el tercio restante lo hace en posición O-3.

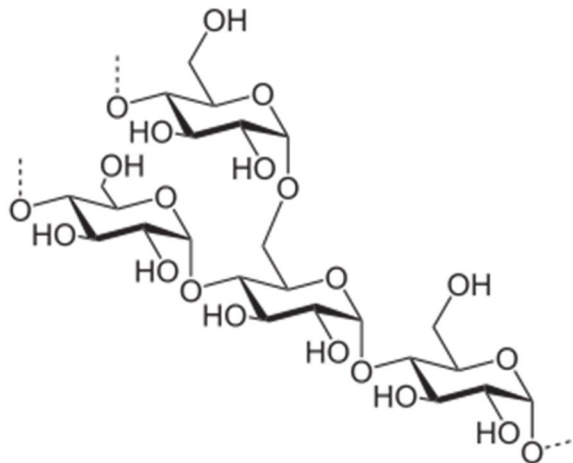


Figura 3. Amilopectina: El peso molecular puede alcanzar hasta 200 millones de uma.

Los almidones nativos son aquellos que no han sufrido ninguna modificación y son extraídos de fuentes naturales, también existen almidones modificados los cuales presentan mayor o menor concentración de uno de los dos polímeros que lo conforman y por último tenemos a los almidones pregelados que son solubles en agua, aun con la mayor proporción de amilosa, el polímero insoluble. Esto se logra conociendo las propiedades de los almidones y modificándolas en beneficio de la diversificación de su aprovechamiento.

1.2.1.1. REACCIÓN DE ADICIÓN E SUSTITUCIÓN DE CARBONILOS.

Una de las reacciones que puede ocurrir con los grupos funcionales del almidón es una reacción de adición . sustitución de carbonilos, descrita por Morrison R. y Boyd R. en su libro *Organic Chemistry*, de 1959 (21), y explicada a continuación.

La reacción de aldehídos con alcoholes incluye una primera **Adición**, y sólo entonces se presenta la **Sustitución** del grupo carbonilo, esta **Adición E Sustitución** es de gran importancia práctica e histórica en la polimerización por etapas. La reacción general, que conduce a la formación del acetal, es:

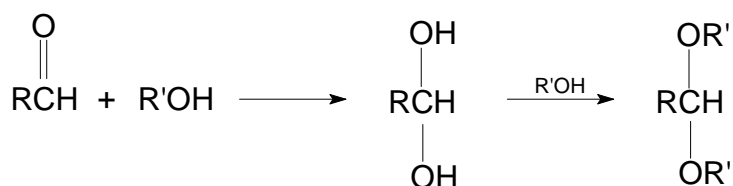


Figura 7. Formación del Acetal. Donde Rqson los grupos glucósidos del almidón.

Además de los poliacetales, los polímeros importantes formados por este mecanismo se forman a partir de formaldehído y fenol, urea o melanina.

1.2.2. PROPIEDADES DEL ALMIDÓN

Los almidones tienen muchas propiedades que determinan la forma en que deben de procesarse, según el uso para el que se les requiera, ya sea como producto final o producto intermediario; de entre las propiedades más importantes se encuentran:

1.2.2.1. GELATINIZACIÓN

La gelatinización del almidón es un proceso que se da en presencia de agua en el cual, se pasa de un estado ordenado (estructura cristalina) a un estado desordenado en el que se absorbe calor; es decir, la gelatinización transforma a los gránulos insolubles del almidón, en una solución de sus moléculas constituyentes (amilosa y amilopectina) en forma individual (Figura 2 y 3 respectivamente).

Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, pero se hidratan e hinchan en agua caliente (88 a 90°C) dando origen a la formación de pastas viscosas. Este hinchamiento de los gránulos de almidón es reversible hasta una cierta temperatura conocida como temperatura de gelatinización, la cual es característica de cada tipo de almidón y corresponde a la temperatura a la cual se alcanza el máximo de viscosidad, se rompen los gránulos solubilizando amilosa y amilopectina; la amilosa se difunde en el agua formando una malla y generando un gel y la amilopectina permanece en el gránulo para posteriormente perder su orden (11, 12 y 14).

Así la viscosidad aumenta con la temperatura hasta la fragmentación de los gránulos, que se desintegran y se disuelven generando un decrecimiento en la viscosidad.

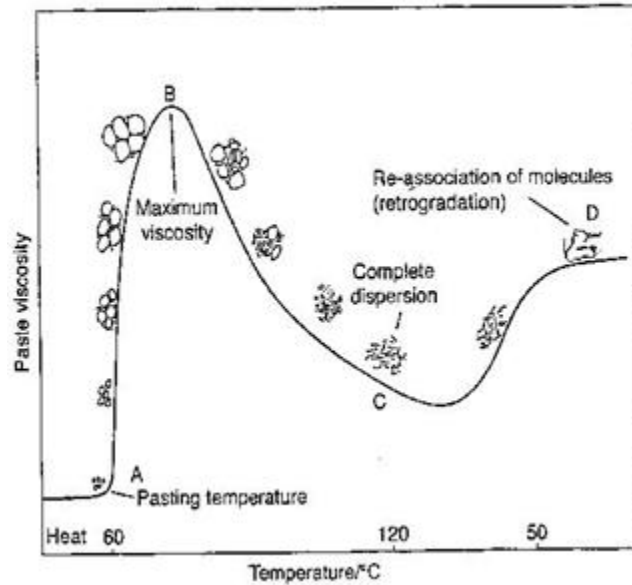


Figura 4. Gelatinización del almidón (20).

1.2.2.2. RETROGRADACIÓN

El enfriamiento del almidón posterior a la gelatinización ha sido denominado retrogradación (14), (Figura 4). Es un proceso que implica insolubilización y precipitación espontánea de las moléculas de amilosa principalmente. Ello debido a que sus cadenas lineales se orientan paralelamente e interaccionan entre sí a través de sus múltiples grupos hidroxilos por medio de puentes de hidrógeno. Por lo que se genera un decrecimiento en la solubilidad en el agua fría y un incremento en la turbidez (22), esto se interpreta como una reorganización en estructuras más cristalinas. La retrogradación puede expulsar agua de la red de polímero, proceso conocido como sinéresis: una pequeña cantidad de agua se puede ver en la parte superior del gel. La retrogradación es directamente relacionada con el endurecimiento del pan.

1.2.2.3. BIRREFRINGENCIA

La birrefringencia indica la capacidad que tienen los gránulos de almidón para refractar la luz en dos direcciones, es decir, tienen dos índices de refracción, por lo que

cuando se irradian con luz polarizada desarrollan la típica **cruc de malta** presentando en su centro un hilio (Figura 5), la cual indica un alto grado de orden molecular dentro del gránulo, sin hacer referencia a ninguna forma cristalina (23).

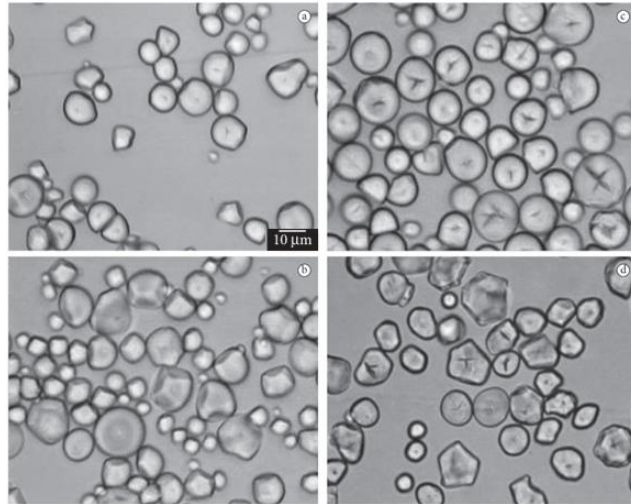


Figura 5. Cruz de malta en gránulos de almidón de maíz.

1.2.2.4. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (T_g).

Durante los últimos veinticinco años, varios trabajos de investigación se orientaron hacia la modificación del almidón en la producción de un buen material termoplástico (7). Sin embargo, el TPS es un material que generalmente presenta poca estabilidad cuando las condiciones de humedad son muy altas (7). Uno de los problemas con el uso de TPS en bioplásticos es su naturaleza quebradiza y frágil, causada relativamente por su baja temperatura de transición vítrea (T_g), es decir, la temperatura necesaria para que el TPS pase del estado vítreo o sólido rigidizado al estado elastomérico y la falta de relajación de la sub-T_g debido al encadenamiento molecular del almidón (24), la T_g del TPS es variable dependiendo el proceso de obtención, pero varía entre 16 y 62°C, lo que significa que a temperatura ambiente este material es rígido y quebradizo.

La fragilidad es un problema de estabilidad estructural que se incrementa con el paso del tiempo debido a la disminución del volumen libre y al proceso descrito en la

sección 1.2.2.2 la retrogradación del almidón (25). Además durante el almacenamiento, los TPS hechos a partir de almidones nativos experimentan cambios estructurales presentándose una mayor fragilidad o rigidez dependiendo del contenido de plastificante (5). Para aumentar la flexibilidad del TPS, se han utilizado una gran variedad de plastificantes como azúcar, polialcoholes, aminoácidos, lípidos, sorbatos y fosfatos (25, 26, 27, 28, 29 y 30).

En los TPS conocidos, el agua y la glicerina son los plastificantes más comúnmente usados, para contrarrestar lo rígido y quebradizo de las películas formadas por estos materiales, como ya se mencionó, y la influencia de estos aditivos en los gránulos de almidón es de gran importancia, dada su acción como lubricante, lo cual facilita la movilidad de las cadenas poliméricas. Además retardan la retrogradación de los productos termoplastificados (5).

En resumen, los TPS presentan fragilidad en presencia de agua, debido a problemas estructurales, y son rígidos quebradizos debido a su Tg.

Las propiedades reológicas, como la viscosidad y el comportamiento elastomérico así como la Tg del compuesto final están determinadas, en parte, por las modificaciones que se le realicen al almidón. Estas condiciones dependen del grado de depolimerización de las cadenas del gránulo del almidón al interior de la matriz termoplástica e influye en las características del TPS (31).

Se analizó el comportamiento reológico durante la extrusión de varios almidones termoplásticos con baja hidratación (32, 33 y 34), así mismo, se determinó: el efecto del agua, plastificantes y el contenido de amilosa en las características viscoelásticas de los materiales. A medida que aumenta la concentración (agua - plastificante), las propiedades viscoelásticas cambian, el esfuerzo disminuye y la elongación aumenta. Además, almidones con alto contenido de amilosa afectan el esfuerzo (aumenta) y la elongación (disminuye) (34 y 35). Además, el uso de lubricantes (aceites vegetales) en la producción

de TPS ayuda a disminuir la degradación térmica del almidón generada por la depolimerización y mejora las condiciones de proceso (36).

1.2.2.5. BIODEGRADABILIDAD

La norma ASTM D 5488-944 (37) define la biodegradación como la capacidad de un material de descomponerse en dióxido de carbono, metano, agua y componentes orgánicos o biomasa, en el cual el mecanismo predominante es la acción enzimática de microorganismos.

En general, un polímero es biodegradable si su degradación resulta de la acción natural de microorganismos como bacterias, hongos y algas.

En la siguiente sección, se mostrarán los estudios más recientes acerca de dicha propiedad que se ha utilizado en biopolímeros y cumple a la perfección con la norma ASTM mencionada.

1.2.2.6. COLORACIÓN AZUL EN PRESENCIA DE YODO.

Como ya se ha descrito en los puntos anteriores, el almidón con sus cadenas de amilosa (figura 2) y amilopectina (figura 3), en cantidades entre 200 y 2500 unidades de glucosa acomodadas de forma helicoidal y una reacción característica de esta hélice de almidón es la formación de un color azul intenso con I_3^- . Se piensa que el ion I_3^- atrapado dentro del arrollamiento helicoidal da la coloración, (38). Así el yodo y el almidón se utilizan mutuamente como indicadores, es decir, una gota de yodo 0.1 N muestra un color amarillo perceptible en 100 . 200 ml de agua, y al detectar almidón cambia a la coloración azul, que sólo se observa con cadenas mayores a 200 unidades de glucosa.

1.2.3. TIPOS DE ALMIDÓN EN LA INDUSTRIA Y SUS DERIVADOS.

En el proceso de manufactura se realizan procesos básicos como: Recepción, lavado, maceración, rallado, extracción, secado, ensacado y despacho. Con estas operaciones unitarias el almidón es separado de los otros constituyentes que contiene la materia prima de donde es extraído, por ejemplo el maíz.

La industria de los almidones emplea procesos de molienda y refinación vía húmeda, de los cuales se obtienen almidones con pureza entre 98 a 99.5%.

1.2.3.1 ALMIDONES MODIFICADOS

El almidón ha acompañado a la humanidad (descrito en capítulos anteriores), desde que aprendió a ser sedentario y sembrar sus propios alimentos, por esta razón, muchos de las operaciones unitarias mencionadas para extraer el almidón son muy sencillas, así como los procesos de modificación de los cuales este trabajo se centrará en dos principales.

1.2.3.1.1. ALMIDONES PREGELADOS.

Como ya se mencionó, el almidón es insoluble en agua hasta cerca de los 55°C, pero gracias a la propiedad de gelatinización, después de esta temperatura se solubilizan y al secarse nuevamente se obtienen almidones pregelados. Esto significa que al agregar agua a estos almidones pueden solubilizar sin necesidad de calentar nuevamente, por lo que se obtiene almidones solubles.

Estos almidones pregel, presentan alta viscosidad al agregar pequeñas cantidades en agua, así este tipo de almidones tienen concentración de sólidos en soluciones, entre 5 y 25 % pp.

1.2.3.1.2. MALTODEXTRINAS.

La modificación más compleja y antigua que se ha realizado a los almidones se refiere al tratamiento de los mismos con ácidos. Los almidones tratados con ácido se preparan industrialmente mezclando una suspensión de almidón con ácido clorhídrico (1-3 %) a 50°C por 12 . 14 horas. Después del tratamiento la suspensión es neutralizada y el almidón recuperado por filtración y secado.

El ácido rompe algunos enlaces glucosídicos y hace a las cadenas de almidón más cortas, que dependiendo el número de estas cadenas recibe diversos nombres, altamente aprovechadas en la industria alimenticia.

Uno de estos productos de la hidrólisis ácida del almidón son las maltodextrinas.

Las maltodextrinas son oligómeros de glucosa normalmente entre 2 y 20 unidades. Son compuestos fácilmente digeribles, ya que son absorbidas como glucosa.

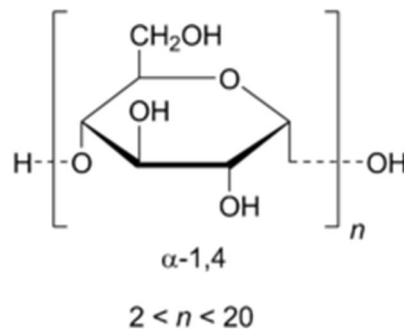


Figura 6. Maltodextrinas

Una de las propiedades más importantes de las maltodextrinas es la alta solubilidad en agua con baja viscosidad, es decir, el porcentaje de sólidos de estas soluciones fácilmente supera el 30 %, sin afectar la viscosidad que presenta valores ligeramente por encima de la viscosidad del agua.

1.2.3.2. ALMIDONES MODIFICADOS POR ENTRECruzAMIENTO.

Dicho de una manera simple, los almidones modificados por entrecruzamiento involucran la formación de un enlace covalente entre dos moléculas de almidón para generar una molécula más grande. La reacción ocurre por la formación de un enlace diéster con el ácido fosfórico (POCl_3) o por la formación de un enlace éter por reacción del almidón con epíclorhidrina.

Altos niveles de entrecruzamiento producen almidones con altas temperaturas de gelatinización. Se pueden preparar almidones con altos niveles de entrecruzamiento para que no gelatinicen cuando son hervidos en agua. Los almidones modificados usados en alimentos generalmente poseen un cierto grado de entrecruzamiento. La cantidad de entrecruzamiento se designa a través de lo que se conoce como grado de sustitución (GS). Un GS de 1 indica una molécula substituida (en promedio). En alimentos, los GS van de desde 0.01 a 0.1.

Los almidones modificados por entrecruzamiento producen suspensiones menos viscosas al ser calentadas (comparadas con el almidón nativo no modificado o incluso, el almidón pregel).

Otra característica interesante de los almidones modificados por entrecruzamiento es que los mismos producen soluciones altamente viscosas en sistemas con pH ácido. Esto tendría una aplicación como agente espesante (aumento de viscosidad) en rellenos para pasteles de frutas por ejemplo, así como aplicaciones en la industria petrolera, en el sector de extracción, entre otras.

1.2.4. ÁREAS DE INVESTIGACIÓN DEL ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO (TPS).

Las investigaciones, en los últimos cuatro lustros (1991 . 2010), se han enfocado hacia una comprensión minuciosa del TPS. La mayoría de estas investigaciones, algunas

de las cuales han sido propuestas con anterioridad por diferentes autores (39, 40 y 41), se pueden agrupar en las siguientes categorías:

1. Fusión y mecanismos de transformación.
2. Verificación del proceso de plastificación y propiedades.
3. Modificaciones químicas y bioquímicas.
4. Envejecimiento y biodegradación.
5. Mezclas para el desarrollo de nuevos materiales.

1.2.4.1. FUSIÓN Y MECANISMOS DE TRANSFORMACIÓN.

Para que un almidón nativo se pueda procesar y formar un material bioplástico es necesario romper y fundir la estructura semicristalina original (5). Las investigaciones más recientes han apuntado a la comprensión de los procesos de fusión del almidón. Así, se ha dado una descripción teórica de los modelos de fusión según el tipo de cristalinidad A (cereales), B (raíces) y C (leguminosas) en los almidones nativos e hidrolizados, usándose la termodinámica estadística de primer orden (flujo teórico) (40 y 41).

La interacción del almidón nativo con plastificantes no acuosos, como glucosa, compuestos nitrogenados, polialcoholes, ácidos grasos, ácido cítrico y entre los más importantes, disminuye la absorción de agua en el mismo, lo cual evita que el material se vuelva frágil. Además, las propiedades mecánicas (esfuerzo y elongación) se pueden mantener relativamente constante entre los 25 . 30 días de almacenamiento (42).

1.2.4.2. VERIFICACIÓN DEL PROCESO DE PLASTIFICACIÓN Y PROPIEDADES

Esta categoría la constituyen estudios que tienen que ver con el seguimiento de la separación de las fases constituidas por los carbohidratos (amilosa/amilopectina) con plastificantes solos o mezclados en los TPS obtenidos por extrusión o moldeo por

compresión (43). Se incluyen estudios sobre cambios en las propiedades mecánicas y térmicas en función de la composición y de diferentes condiciones de almacenamiento (humedad relativa y tiempo de almacenamiento). Durante el almacenamiento, el contenido de plastificante disminuye debido a la migración de este, desde la matriz a la superficie y el medio ambiente, afectando las propiedades mecánicas (el esfuerzo aumenta y la elongación disminuye). Igualmente las propiedades térmicas cambian, aumentan las temperaturas de transición vítrea y fusión (43 y 44).

1.2.4.3. MODIFICACIONES QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS

El estudio de las modificaciones químicas y bioquímicas incluye los estudios que tienen que ver con modificaciones enzimáticas durante el proceso de extrusión (tornillo simple o doble), (45) y también los estudios relacionados con la incorporación de fibras sintéticas, artificiales o naturales como refuerzo por mezcla física (46 y 47). Otras investigaciones muestran que la modificación del almidón a través de la esterificación y la oxidación antes del proceso de termoplastificación permite lograr un alto grado de sustitución de grupos hidrofílicos .OH por grupos hidrofóbicos, lo que reduce la sensibilidad al agua y mejora las propiedades mecánicas y de barrera contra el paso de humedad, en los materiales TPS (48 y 49).

El estudio del esfuerzo de tensión dado en los TPS por la mezcla con fibras de diferentes orígenes, hasta en un 30%, demuestra que se reduce el envejecimiento observado en el material y retarda los procesos de retrogradación dentro de la matriz del termoplástico y mejora las propiedades mecánicas y de barrera (49, 50 y 51).

1.2.4.4. ENVEJECIMIENTO Y BIODEGRADACIÓN

En este apartado se reportan estudios que muestran una teoría base para la observación del envejecimiento presentado en diferentes TPS y el cambio en el peso molecular, utilizando diferentes métodos tales como el de difracción de rayos X (52 y 53),

microscopia de barrido diferencial (SEM) (3), microscopia óptica de alta resolución (MOAR) (16), cromatografía de permeación en gel (GPC) (54), resonancia magnética nuclear (NMR) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) (55). Además se llevaron a cabo estudios de biodegradación usando enzimas que degradan rápidamente el TPS por la α -amilasa. Se concluyó que, la amilosa fue parcialmente resistente al ataque de la α -amilasa dada la presencia de almidón residual en el material degradado y que es necesario continuar las investigaciones con otro tipo de enzimas que posiblemente aceleren el proceso de biodegradación (56). Además se evaluó el tiempo de biodegradación en diferentes mezclas de TPS y biopolímeros como pueden ser PLA [Poli (ácido láctico)] o PCL (Policaprolactona) entre otros, y TPS y plastificantes. Se encontró que en materiales de TPS y plastificantes su biodegradación es más rápida que en TPS y biopolímeros (57).

1.2.4.5. MEZCLAS PARA EL DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES

En el desarrollo de nuevos materiales se incluyen investigaciones que utilizan el TPS en mezclas con otros materiales para aplicaciones médicas y no alimentarias. Mezclas de TPS con poli (ácido láctico) (PLA) o TPS mezclado con policaprolactona (PCL) ayudan a promover la resistencia a la absorción de agua del TPS y mejoran las propiedades mecánicas en los productos expandidos usados como amortiguadores biodegradables que rempazan los productos sintéticos (58 y 59), entre otras.

1.3. POLÍMEROS EN SOLUCIÓN.

1.3.1. POLIMERIZACIÓN POR CONDENSACIÓN

En la polimerización por condensación, según la clasificación de W. H. Carothers en 1929, reaccionan moléculas con funcionalidad mayor a dos, y en este caso se tiene al almidón con una funcionalidad de entre 6 y 6 millones dependiendo del peso molecular, de la estructura dominante y un ligante con una funcionalidad mínima de dos. Este mecanismo

por etapas produce conversiones completas de bajo peso molecular en un inicio de la reacción, así se obtienen altos pesos moleculares mientras avanza la reacción y decrece la concentración de los reactivos.

Un análisis cinético completo de la polimerización por condensación sería extremadamente difícil, por tener un gran número de diferentes pesos moleculares presentes. Flory simplificó el análisis si se asume que la reactividad intrínseca de los monómeros polifuncionales no se ve afectada por el tamaño de la molécula completa. Esta propuesta ha sido validada con razonamientos mecánicos y experimentales.

Así quedan límites, a mayores tiempos de reacción ya no se aporta lo mismo cinéticamente a la reacción, es decir, en el tiempo donde la mayor parte del reactivo limitante se consume, es el límite óptimo de la reacción, analizando este punto por costo . beneficio, se decidirá el tiempo óptimo de reacción con el mayor porcentaje de transformación.

1.3.1.1. PUNTO DE GELACIÓN: MONÓMEROS POLIFUNCIONALES.

De las reacciones de polimerización por condensación se tienen diversos grados de reacción, una de los más extremos es el entrecruzamiento de cadenas que forma polímeros tridimensionales.

Los polímeros tridimensionales son producidos por la polimerización de reactivos con funcionalidad mayor a dos, esto es más de dos grupos funcionales por molécula. Las estructuras de estos polímeros son más complejas y su polimerización es complicada ya que esta reacción es susceptible a la gelación, es decir, la formación de una cadena polimérica infinitamente larga. El inicio súbito de este proceso está marcado por la

separación de dos fases: el *gel*, el cual es insoluble en todos los disolventes imaginables y el *sol*, el cual es la parte soluble y se puede extraer del gel.

1.3.2. POLÍMEROS EN SOLUCIÓN vs POLÍMEROS EN EMULSIÓN.

Por medio de una polimerización por condensación se pueden obtener polímeros en solución y polímeros en emulsión aunque estos últimos son más comunes por medio de una polimerización por adición, o también conocida con polimerización en cadena. Los polímeros en dispersión o emulsión tienen por lo general una apariencia que va de opaca a lechosa, los polímeros en solución tienen un aspecto claro. En un polímero en solución la molécula (macromolécula) es solvatada por el disolvente, en tanto que un polímero en emulsión se agrega en una partícula, confinados por un emulsionante o coloide protector. Debido a este confinamiento los polímeros en la partícula de látex están generalmente fuertemente arrollados e interpenetrados. El peso molecular típico de un polímero en solución es de alrededor de 20,000, si bien se han observado valores mayores. En una polímero en emulsión el peso molecular es por lo común mayor de 100,000 por arrollamiento de polímero individual.

El tamaño de partícula de un polímero en solución es típicamente de unos 10 μ m, comparado con un rango de tamaño de la partícula de 50 - 1000 nm para las dispersiones de polímeros.

El contenido de sólidos de un polímero en solución es relativamente bajo debido en parte al incremento no lineal en viscosidad. Una dispersión tiene por lo general un contenido de sólidos de entre 40-60%.

El comportamiento de la viscosidad de un polímero en solución representa una de las más drásticas diferencias con respecto a un polímero en emulsión.

Si bien una dispersión usualmente muestra un comportamiento pseudoplástico, la viscosidad de un polímero en solución depende en gran medida del peso molecular del polímero.

| Rasgos | Polímero en solución | Polímero en dispersión |
|----------------------|--|--|
| Apariencia | Claro | Opaco |
| Carácter | Macromoléculas enrolladas y estiradas | Partículas discretas consistentes de macromoléculas enrolladas |
| Peso molecular | < 20 000 | > 100 000 |
| Tamaño de partícula | < 0.01 μ m | > 0.1 μ m |
| Viscosidad | Alta, fuertemente dependiente del peso molecular | Baja, independiente del peso molecular |
| Contenido de sólidos | Relativamente bajo | Alto |

Tabla 2. Propiedades: Polímeros en solución vs polímeros en emulsión.

1.3.3. MATERIAL COMPUESTO

Un material compuesto está constituido por dos o más integrantes heterogéneos para obtener propiedades no existentes en los materiales componentes.

Es muy común que en resinas acuosas para impregnación se mezclen dos polímeros en emulsión o incluso en solución, de diferente naturaleza, para aportar propiedades que individualmente ninguno de los componentes aportaría.

1.3.4. PLASTIFICANTE

Algunos polímeros en emulsión y algunos en solución presentan propiedades rígidas y quebradizas debido a su alta temperatura de transición vítrea, lo cual no siempre es aceptable, por lo que se utilizan plastificantes que son aditivos para suavizar los materiales. Esto lo logran lubricando las cadenas sin reaccionar con ellas o solvatarlas. Así el polímero presenta cadenas espaciadas descendiendo de forma significativa su Tg. Algunos plastificantes se evaporan y el polímero tiende a regresar a su estado rígido natural. Esto se debe a un diferencial en la concentración del plastificante entre la superficie del polímero y el centro del mismo.

1.4. TELAS NO TEJIDAS

Una tela no tejida tiene una estructura plana, flexible y porosa constituida de un velo o manta de fibras cortas orientadas direccionalmente o bidireccionalmente y después consolidada (unión de las fibras o filamentos) por procesos mecánicos, químicos con resinas (adosado), térmicos (cohesión) o combinación de éstos.

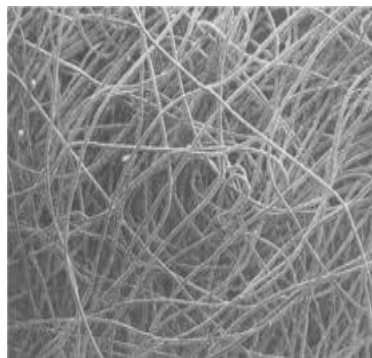


Figura 8. Tela no tejida

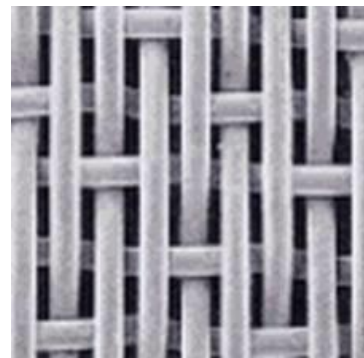


Figura 9. Tela tejida

Las fibras cortas pueden ser naturales (algodón, lana, entre otras), artificiales (rayón, poli (ácido láctico), etc.) o las más utilizadas las fibras sintéticas (poliéster, polipropileno, nylon, etc.), con diámetros entre 125 nm y 100 μ m y longitudes entre 6 y 100 mm.

El velo o manta, estructura aún no consolidada, es formada por una o más capas de velos de fibras obtenidos por tres procesos diferentes:

- Vía seca
- Vía húmeda
- Vía fundida

En el proceso de vía seca se incluyen las telas no tejidas producidas a través de carda. En este proceso las fibras son dispuestas en forma paralela por cilindros recubiertos de ~~los~~ dientes peinadores+ que forman mantas anisotrópicas, pudiendo estas mantas ser cruzadas en capas.

En el proceso de vía húmeda las fibras son suspendidas en un medio acuoso y después son colectadas a través de filtros por una cama, en forma de manta.

En el proceso de vía fundida se incluyen los no tejidos producidos por extrusión, que son los de fijación continua (mejor conocidos por su nombre en inglés: spunbonded) y por vía de soplado (mejor conocidos por su nombre en inglés: meltblown).

En el proceso de fijación continua un polímero termoplástico es fundido a través de un bloque cabezal o dado tipo regadera luego enfriado y estirado y posteriormente depositado sobre un substrato en forma de velo o manta.

En el proceso de soplado un polímero plástico es fundido a través de una extrusora y pasado por un cabezal con orificios muy pequeños. Inmediatamente un flujo de aire caliente solidifica la masa formando fibras muy finas, que son sopladas a altas velocidades sobre una tela colectora formando así la manta.

Luego de la formación del velo o de la manta, por cualquiera de las vías anteriores, es necesario realizar la consolidación (unión de las fibras o filamentos), que en gran parte da la terminación superficial necesaria para el producto final. Existen tres métodos básicos para la consolidación / acabado de los no tejidos que a su vez pueden ser combinados entre sí:

- Mecánico (fricción)
- Térmico (cohesión)
- Químico (adosado)

El proceso de consolidación más conocido es mecánico por agujas, las fibras son entrelazadas a través de penetración alternada de muchas agujas que poseen pequeños ganchos salientes, que permiten este proceso.

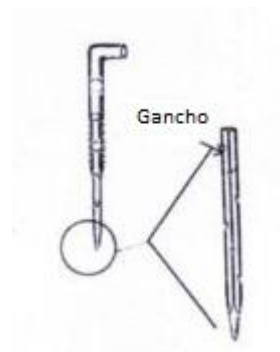


Figura 10. Aguja.

Otro proceso mecánico es el realizado por chorros de agua a altas presiones en lugar de agujas, este proceso consolida mantas más delgadas y cerradas y con mejores propiedades mecánicas en cuanto al rasgado, que el proceso por agujado.

Las uniones entre fibras de la tela no tejida son realizadas por la acción del calor a través de la fusión de las propias fibras.

1.4.1. CARACTERÍSTICAS DE LAS TELAS NO TEJIDAS.

Las características típicas de una tela no tejida son:

- **Masa por unidad de área.** Típicamente utilizado gramos por metro cuadrado, $\left(\frac{g}{m^2}\right)$.
- **Espesor.**
- **Densidad.** A través de la densidad es posible determinar las características de funcionalidad de la tela no tejida.
- **Tipo de fibra.** Dependiendo de la naturaleza de la fibra serán las propiedades físicas, mecánicas, químicas y térmicas, conferidas al material.
- **Acabado superficial de la tela no tejida.** Las características visuales y táctiles pueden ayudar a la aplicación final de la tela no tejida, ya que puede ser utilizada en algunos productos como acabado de vista.
- **Dirección de la tela no tejida.** Según el proceso de formación y consolidación, presentará diferentes propiedades, tanto en dirección de máquina (**DM**) como en el sentido transversal o dirección cruzada (**DC**).

Después de consolidada la tela no tejida, para aportar mejores propiedades mecánicas ante el desgaste por fricción, resistencia al rasgado, entre otras, se le aplica en algunos casos resinas acuosas poliméricas, que dependiendo la naturaleza de estos polímeros aporta diferentes propiedades, con aplicaciones a diferentes mercados como son el de confección, construcción, automotriz, etc. Este último proceso es conocido como impregnación.

1.4.2. IMPREGNACIÓN

La impregnación de una tela no tejida consiste en saturar dicha tela con un baño de resina o polímeros en emulsión o solución y después exprimir, haciendo pasar este material a través de un par de rodillos, después esta misma tela es expuesta a un proceso de secado, obteniendo así el peso deseado en base a una combinación de la cantidad de sólidos de la resina y la humedad dejada en la tela después de exprimir.

Cabe destacar que para un mejor proceso de impregnación, la resina acuosa debe presentar estabilidad en la suspensión o solución, formación de película al secado, compatibilidad con el sustrato a impregnar y una alta cantidad de sólidos, al menos lo mayor posible ya que con menos cantidad de agua el proceso de secado posterior se eficientará de manera considerable al evaporar menos cantidad de agua.

En este proceso final de una tela no tejida es posible adicionar pigmentos inorgánicos para dar color a dichas telas no tejidas y así diversificar sus aplicaciones; estos pigmentos previamente dispersos en soluciones solubles en agua, deben de ser compatibles con los polímeros acuosos utilizados, ya que de no presentar compatibilidad química, los pigmentos tienden a separarse y presentar lunares en los productos finales.

Las características finales de estas telas no tejidas definen su aplicación comercial:

- Industria automotriz: aislación térmica y acústica.
- Construcción: mallas de refuerzo para impermeabilizantes, geotextiles para construcción de carreteras y actualmente aislantes acústicos y térmicos.
- Doméstico: limpieza, confección, filtros de aire.
- Filtración: filtros para sólidos, líquidos y aire.
- Industria del calzado: forros, plantas, entresuelas, refuerzos, cascos y contrafuertes.

1.5. JUSTIFICACIÓN

El estudio del almidón como reemplazo para productos poliméricos está sustentado en el procesamiento reológico del almidón, plastificación y aumento de resistencia a la humedad de dichos TPS, en estos tres puntos se basan las diferentes investigaciones enfocadas en obtener estas ventajas de la materia prima de mayor abundancia en el mundo y sobre todo por su característica renovable.

Como se observa todas las investigaciones se enfocan en lograr las mejoras anteriores en proceso secos y libres de toda humedad, el realizar un polímero en solución y obtener sus beneficios como resina acuosa, se puede aprovechar tanto en la síntesis, que se lleva a cabo de una manera menos severa, ya que las condiciones de procesabilidad son para una solución, como en la funcionalidad del polímero, se puede utilizar de manera individual para conferir diversas propiedades a distintos materiales, como en mezcla para abaratar costos, por su alta compatibilidad con resinas sintéticas.

Otro punto importante es el de reducir los desechos que difícilmente se pueden reciclar como son las telas impregnadas, que difícilmente se pueden volver a procesar ya que como producto integra fibras y polímeros de diferente naturaleza y que no se separan fácilmente, haciendo muy complicado su reprocesamiento. Así una tela impregnada con una resina a base de almidones puede lavarse en medios básicos y reutilizar las fibras, por otro lado si estos productos llegarán a los rellenos sanitarios promueven el ataque bacteriológico de la tela acelerando su degradación, ya que sin resina las fibras se separan más fácilmente permitiendo la degradación de las mismas.

Es el fin de esta investigación mostrar los avances de la investigación para obtener una resina acuosa a partir de almidón, así se concluye con una fórmula adecuada y con buenas características que se está explotando hoy en día a razón de 40 toneladas por mes, agregando posibles ramas de investigación para explotarla y llevarlas a buen término al profundizar en ellas.

Así generando este tipo de resinas y aprovechando recursos renovables, no se depende de los polímeros obtenidos del petróleo, generando productos más nobles con el medio ambiente.

1.6. HIPÓTESIS

- 1) Un almidón, o alguno de sus derivados, con la mayor solubilidad en agua posible favorece una reacción en sistema homogéneo.
- 2) Solubilizando el almidón en agua tendremos la oportunidad de generar enlaces con un ligante apropiado, como la Epiclorhidrina o el Etanodial (Gloxal), que son de los entrecruzantes más utilizados en la industria, para generar enlaces más estables y resistentes una vez libres de humedad.
- 3) Obtenido el Polímero en emulsión y gracias a la compatibilidad de los plastificantes como la glicerina con el agua, podemos formular dicha resina con la cantidad adecuada de este aditivo para darle la flexibilidad requerida y aprovecharla en la impregnación de una tela no tejida la cual requiere resistencia al frote, a la humedad y al rasgado y donde hoy en día las resinas a base de petróleo, en particular las resinas acrílicas - estirénicas no tienen mucha competencia.

1.7. OBJETIVOS GENERAL

Obtener un polímero en solución a partir del almidón derivado del maíz, con un alto contenido en sólidos, capaz de formar película al secado y que dicha película presente la mayor resistencia a la humedad posible.

1.7.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar el almidón con las mejores propiedades de solubilidad en agua para favorecer el porcentaje de sólidos del polímero en solución.
- Con el almidón más soluble se evaluarán diferentes ligantes para incorporar el más adecuado para los grupos funcionales del almidón, y así desarrollar un polímero en emulsión con una mayor resistencia a la humedad que los típicos TPS.
- Una vez obtenido el polímero, evaluar la necesidad de un plastificante que aporte flexibilidad a dicho polímero, similar a la flexibilidad que presentan las películas de las resinas acrílicas.
- La resina acuosa deberá presentar afinidad a telas no tejidas de poliéster y dichas telas impregnadas mostrarán una mayor resistencia a la abrasión en presencia de humedad, para este objetivo se evaluarán las propiedades con respecto a una tela no tejida sin impregnación y una tela no tejida con una impregnación típica utilizando una resina acrílica - estirénica.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1. MATERIAS PRIMAS

Almidón

Se evaluaron los siguientes tipos de almidones y malto-dextrinas:

- 1) Almidón modificado (amilosa 100%), (figura 2).
- 2) Almidón nativo.
- 3) Almidón nativo pregel.
- 4) Almidón modificado (amilosa 70%).
- 5) Almidón (amilopectina 100%), (figura 3).
- 6) Almidón pregel (amilosa 70%).
- 7) Malto . dextrinas (2 a 200 unidades de glucosa), (figura 6).

Como ligante se evaluó:

- 1) Glioxal al 40 % en solución acuosa, etanodial, (figura 11).
- 2) Epiclorhidrina, (figura 12).
- 3) Diisocianato de difenil metileno, (MDI), (figura 13).

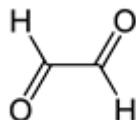


Figura 11. Glioxal.

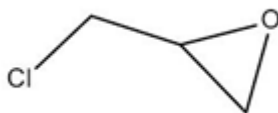


Figura 12. Epiclorhidrina.

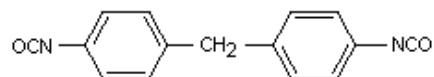


Figura 13. Diisocianato de difenil metileno (MDI).

Como plastificante se evaluó:

- 1) Glicerina, propanotriol, grado industrial.
- 2) Sorbitol, hexano-1,2,3,4,5,6-hexol.

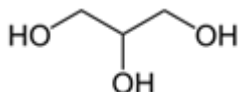


Figura 14. Glicerina como plastificante.

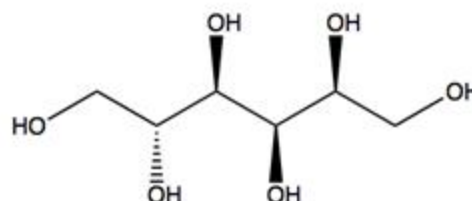


Figura 15. Sorbitol, (hexano-1,2,3,4,5,6- hexol).

En la formación de un material compuesto se evaluó:

- 1) Una resina acuosa acrílica 100%, con 45 % de sólidos y una Tg = - 16°C.

2.2. SÍNTESIS

La polimerización que se propone entre el almidón y un ligante es una polimerización por condensación de adición . substitución de carbonilos.

La reacción de aldehídos con alcoholes, sería un claro ejemplo de lo que este trabajo propone como reacción principal, (retomando la figura 7).

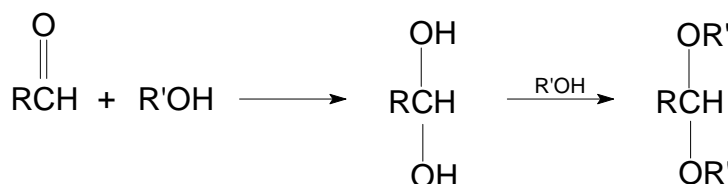


Figura 7. Formación del Acetal. Donde Rqson los grupos glucósidos del almidón.

Como ya se mencionó, además de los poliacetales, los polímeros importantes formados por este mecanismo se forman a partir de formaldehído y fenol, urea o melanina.

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Tal vez ningún campo del análisis de polímeros se ha desarrollado tan rápido como el análisis térmico. Desde la introducción de instrumentos, en 1962 (Du pont, Perkin-Elmer), se han incrementado los equipos para diferentes análisis, como son: Análisis termo gravimétricos, análisis termo mecánicos, análisis térmicos eléctricos, análisis de efluente de gas, entre otros. Estas técnicas no sólo estudian el cambio de entalpía asociado con el calentamiento, cristalización o algún tratamiento térmico a los polímeros, sino pueden estudiar también sistemas de temperatura relacionados a la polimerización, degradación u otro cambio químico.

2.3.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

La técnica fue desarrollada por E. S. Watson y M. J. O'Neill, en 1962 y se introdujo comercialmente en 1963 en Pittsburg en la conferencia de química analítica y espectroscopía aplicada.

El principio básico de esta técnica se basa en que cuando la muestra sufre una transformación física, llamadas transiciones de fase, necesita que la energía aumente (o disminuya) de la referencia a la muestra calentada, para mantener en ambas la misma temperatura. El que cambie más o menos la energía de la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico.

Por ejemplo, si una muestra sólida funde, se requiere que aumente la energía en la muestra para aumentar su temperatura a la misma velocidad de referencia, donde el incremento de temperatura es lineal. Esto se debe a la absorción de calor de la muestra en tanto ésta experimenta la transición de fase endotérmica desde sólido a líquido. Por lo

contrario, cuando la muestra experimenta procesos exotérmicos (tales como una cristalización) se requiere menos energía para alcanzar la temperatura de la muestra.

Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante las transiciones. El análisis calorimétrico diferencial de barrido, también es utilizado para determinar cambios de fase más sutiles tales como las transiciones vítreas.

El resultado de un análisis calorimétrico es una curva de flujo calorífico contra temperatura o contra tiempo. Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos: las reacciones exotérmicas que presentan las muestras pueden ser graficadas como picos positivos o negativos dependiendo del tipo de tecnología utilizada.

La calorimetría diferencial de barrido puede ser utilizada para la caracterización de materiales, midiendo las transiciones de estos, podemos deducir la naturaleza de la composición y los cambios en la misma del material en cuestión.

El punto más importante de medición en polímeros es la temperatura de transición vítrea (T_g), que es la temperatura a la que se da una pseudotransición termodinámica en polímeros termoplásticos. La temperatura de transición vítrea se puede entender de forma bastante simple cuando se entiende que en esa temperatura el polímero aumenta su densidad, dureza y rigidez, además su porcentaje de elongación disminuye y por encima de esta temperatura los enlaces secundarios de las moléculas son mucho más débiles que el movimiento térmico de las mismas, por ello el polímero se torna gomoso y adquiere cierta elasticidad y capacidad de deformación plástica sin fractura.

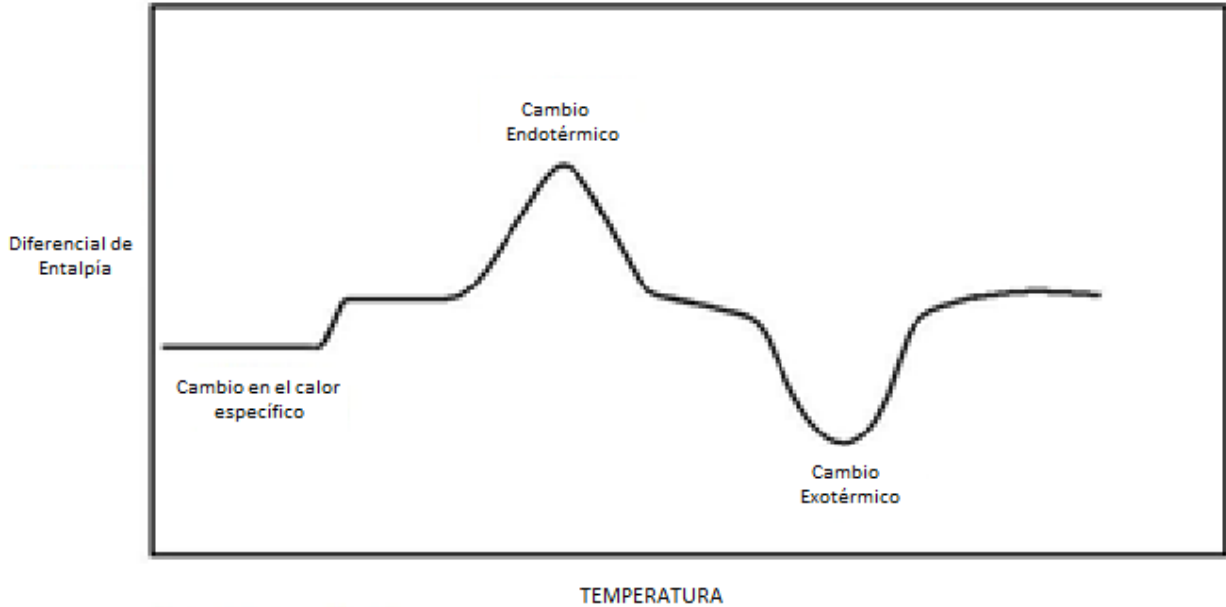


Figura 16. Termograma típico de un análisis de DSC.

2.3.2. MICROSCOPIA ÓPTICA

El microscopio óptico es la herramienta más familiar para el estudio de la morfología de materiales. Este equipo es utilizado para una vista rápida superficial de los materiales que pueden ser preparados en películas y se utiliza la transmisión de luz. Sin embargo, dos tipos de microscopia se adicionan a esta técnica: La microscopia de luz polarizada, la cual tiene la ventaja que los materiales cristalinos tienen la habilidad de rotar el plano de luz polarizada. Y una segunda técnica es la microscopia de contraste de fase, la cual permite la observación de las características estructurales debido a las diferencias entre el índice de refracción y la absorción de luz que presentan los materiales.

2.4 TÉCNICAS EXPERIMENTALES BÁSICAS.

2.4.1. PESO CONSTANTE Y PORCENTAJE DE SÓLIDOS.

- 1) Una charola de aluminio de aproximadamente 1 gramo, se lleva a peso constante repitiendo los ciclos de la siguiente manera: Pesar, introducir en un horno a 100°C por 30 min, después enfriar en un desecador y pesar nuevamente.
- 2) En la charola de aluminio de 1 gramo aproximadamente y en peso constante, se pesa con una precisión de 0.0001 g aproximadamente 1 gramo de la solución.
- 3) La charola de aluminio se expone en un horno a 100°C por una hora.
- 4) Después la charola es enfriada en un desecador.
- 5) Nuevamente la charola es pesada con los sólidos resultantes.
- 6) Llevando la charola con la muestra obtenida a peso contante nuevamente.
- 7) Finalmente, los sólidos de la solución son calculados con la siguiente fórmula:

$$\text{Contenido de sólidos} = \frac{\text{Peso final} - \text{Peso de la charola}}{\text{Peso inicial} - \text{Peso de la charola}} \times 100 = \% \text{ de sólidos.}$$

2.4.2. FORMACIÓN DE UNA PELÍCULA.

- 1) Con el almidón en solución o el sistema a evaluar en solución se evalúa el porcentaje de sólidos presente.

- 2) Una vez conocido el porcentaje de sólidos se obtienen 100 gramos al 12 % de sólidos con a siguiente ecuación de dilución:

$$\text{Cantidad (g) de la solución inicial} = \frac{100 \text{ gramos} \times \% \text{ de sólidos final}}{\% \text{ de sólidos de la solución inicial}}$$

- 3) Esta cantidad de la solución inicial se lleva a 100 gramos aproximadamente.
- 4) Los 100 g de la solución al 12 % de sólidos, se deposita en un formador de película, él cual es un molde de aproximadamente 5 cm de ancho x 18 cm de largo x 0.4 cm de profundo, previamente tratado con un desmoldante siliconizado.
- 5) Una vez en el formador de película se deja secar a temperatura ambiente.
- 6) Ya seca la película se desmolda con cuidado, evaluando el peso y espesor de la película formada.

Fijando la cantidad de sólidos en la solución se garantiza el mismo peso en las películas formadas, pero en base a la densidad se obtienen diferentes espesores.

2.4.3. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA DE LA PELÍCULA.

La Resistencia de la película se evaluó de la siguiente manera:

- 1) Se forman cuatro películas con cada uno de los sistemas, de acuerdo con la técnica descrita en el punto 2.4.2.

- 2) Se evalúan dos películas de cada sistema en resistencia a la tensión, basado en el método de ensayo NMX-E-082-SCFI-2002.
- 3) Las dos películas restantes de cada sistema se sumergen en agua.
- 4) Cada intervalo de tiempo, que se definirá dependiendo del comportamiento de la película en el agua, se evalúa la resistencia de está.
- 5) Se reporta el tiempo cuando la Película ha perdido aproximadamente el 50% de su resistencia

2.5. EXPERIMENTACIÓN, ETAPAS QUE LA COMPREDEN.

En este trabajo se presenta un proceso experimental por etapas, es decir, se evaluó cada una de los componentes del polímero en solución hasta obtener un sistema funcional final que fue el aprobado para la evaluación en una aplicación formal y comparativa.

Estas etapas comprenden:

- 1) **Selección del almidón.** La selección del almidón más adecuado basándose en la mayor concentración posible de este en una solución acuosa, conocida como %contenido de sólidos+.
- 2) **Evaluación del agente reticulante.** Posteriormente, ya con la solución acuosa del almidón con mejor solubilidad, se evaluó un grupo de ligantes comúnmente usado en la industria para el entrecruzamiento de polímeros en emulsión.
- 3) **Concentración adecuada del agente reticulante.** En seguida, se evaluó la concentración óptima del reticulante. En la etapa anterior se fijó arbitrariamente una concentración de este aditivo para definir las mejores características del mismo.

- 4) **Evaluación del tiempo de reacción.** Además se evaluó el mejor tiempo de reacción para llevar a la máxima conversión la reacción propuesta. En las etapas anteriores se fijó un tiempo de 30 minutos de reacción de manera arbitraria.
- 5) **Plastificante.** Hasta este punto el polímero en solución obtenido al secarse presenta una película rígida y quebradiza, por esta razón se evaluó un plastificante de los más comunes y con un punto de ebullición alto para evitar la pérdida por evaporación. La formación y evaluación de la película se describirá enseguida de las etapas de experimentación.
- 6) **Aumento en el porcentaje de sólidos en el sistema funcional con un almidón hidrolizado.** Después de una selección de componentes se decidió aumentar el porcentaje de sólidos, ya que hasta este punto se tenía un porcentaje de sólidos del 23 %. Así se logra realizar el secado más eficientemente posterior en el proceso de impregnación, evaporando menos concentración de agua.
- 7) **Caracterización por DSC.** Ya con el sistema funcional definido se caracterizó por DSC.
- 8) **Caracterización por Microscopía óptica.**
- 9) **Impregnación de una tela no tejida.** El polímero en solución obtenido se evaluó con la impregnación de una tela no tejida y se comparó con una tela no tejida sin impregnar e impregnada con un polímero en emulsión acrílico.

10) **Evaluación del sistema funcional con respecto a la pigmentación.** El polímero en solución se evaluó en la aceptación de pigmentos, realizando una impregnación de una tela no tejida.

11) **Material compuesto: Sistema funcional y una resina acrílica acuosa.** Para mejorar el desempeño del polímero en solución se evaluó como un material compuesto con una resina acuosa acrílica.

2.5.1. SELECCIÓN DEL ALMIDÓN

La selección del almidón se basó en la mejor solubilidad de los mismos en agua.

- a. Una cantidad de almidón es pesada.
- b. Esta cantidad de almidón se agregó en 100 g de agua poco a poco hasta observar un aumento de la viscosidad de aproximadamente 2000 cps.
- c. Por diferencia en peso en el almidón utilizado, entre el peso total de la solución por 100, se obtiene el porcentaje de sólidos final.
- d. Se evaluó:
 - i. Contenido de sólidos, (según técnica descrita en el punto 2.4.1.).
 - ii. Viscosidad Brookfield.
 - iii. Resistencia de la película, (según técnica descrita en el punto 2.4.2. y 2.4.3.).

2.5.2. EVALUACIÓN DEL AGENTE RETICULANTE.

Con el mejor almidón seleccionado, se agregó un porcentaje de cada uno de los tres de los ligantes a evaluar:

- iv. Epiclorhidrina.
- v. Etanodial o Glioxal (al 40% en agua).
- vi. Diisocianato de difenil metileno, (MDI)

Procedimiento:

1. Se agregó la máxima concentración de almidón 17% pp.
2. Una vez disuelto el almidón, se agregó una cantidad del ligante, se seleccionó el 10% y el 20% con respecto a los sólidos agregados.
3. Se elevó la temperatura hasta 40°C para favorecer la reacción, ya que la baja temperatura disminuye la viscosidad, y evita la ebullición de los ligantes.
4. Se dejó reaccionar durante una hora.
5. Por último, de cada sistema se evaluaron:
 - i. Contenido de sólidos, (según técnica descrita en el punto 2.4.1.).
 - ii. Resistencia de la película, (según técnica descrita en el punto 2.4.2. y 2.4.3.).

2.5.3. CONCENTRACIÓN ADECUADA DEL AGENTE RETICULANTE.

Con el Glioxal como mejor ligante, se evaluaron diferentes concentraciones de este ligante para obtener la mejor proporción.

Los porcentajes a evaluar son:

- I. 10 %
- II. 15 %
- III. 30 %
- IV. 50 %

El procedimiento es el siguiente:

- a. Después de disolver el Almidón Pregel en agua, se agrega la cantidad de glioxal en cuestión, con el porcentaje con respecto a la concentración del Almidón.
- b. Se calienta la solución a 40°C por debajo de la temperatura de ebullición del Glioxal de 51°C aproximadamente a una presión atmosférica.
- c. El tiempo de reacción se fija arbitrariamente en una hora a esta temperatura.
- d. Por último se enfría a temperatura ambiente.

- e. Una vez frío, se evaluó:
 - a. Contenido de sólidos, (según técnica descrita en el punto 2.4.1.).
 - b. Resistencia de la película, (según técnica descrita en el punto 2.4.2. y 2.4.3).

2.5.4. EVALUACIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN.

Con la concentración definida de Glioxal como ligante, se evaluó el tiempo óptimo de reacción, utilizando el procedimiento del punto anterior, pero con los siguientes tiempos propuestos:

- I. 30 min.
- II. 1 h.
- III. 1:30 h.
- IV. 2 h.

Ya a temperatura ambiente los sistemas fueron evaluados en:

- a. Contenido de sólidos, (según técnica descrita en el punto 2.4.1.).
- b. Viscosidad Brookfield.
- c. Resistencia de la película, (según técnica descrita en el punto 2.4.2. y 2.4.3).

2.5.5. PLASTIFICANTE.

Una vez obtenido un sistema funcional se agregaron diversas cantidades de glicerina para determinar la relación con la flexibilidad del polímero resultante.

- I. 10 %
- II. 15 %
- III. 30 %
- IV. 50 %

Este plastificante se propuso por ser el mejor a altas temperaturas, ya que no se evapora tan fácilmente, por lo que al secar con temperatura la resina, el plastificante se mantendrá en la misma, lubricando así el polímero, obteniendo una película flexible.

Se agrega exactamente después de la hora de reacción y de enfriar el sistema, mientras se incorpora se homogeniza.

Se evaluó:

- a. Contenido de sólidos, (según técnica descrita en el punto 2.4.1.).
- b. Resistencia de la película, (según técnica descrita en el punto 2.4.2. y 2.4.3).
- c. Comparativamente se evaluó la flexibilidad con un método empírico, que consiste en deslizar las películas en la orilla de un plano y cuando la punta de la probeta de 2.5 cm x 16 cm se incline 45° con respecto al plano se mide la distancia que requirió de la probeta, y se reporta este valor, en este punto sólo se muestran comentarios relativos a esta evaluación.

2.5.6. AUMENTO EN EL PORCENTAJE DE SÓLIDOS EN EL SISTEMA FUNCIONAL CON UN ALMIDÓN HIDROLIZADO.

Teniendo un sistema más funcional en cuanto al número de sólidos, la resistencia a la humedad y la flexibilidad, se trató de aumentar los sólidos, hidrolizando el almidón, para obtener oligómeros de glucosa llamados maltodextrinas y reconfigurar las uniones entre sí de estos monómeros con uniones más estables entre sí.

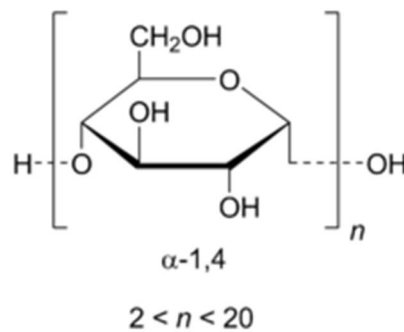


Figura 6. Maltodextrinas

Las maltodextrinas son oligómeros de glucosa normalmente entre 5 y 20 unidades y son obtenidas por hidrólisis ácido . base del almidón, como se describió en el punto 1.2.3.1. b.+

Se utilizó el mismo procedimiento, sólo se cambió el almidón pregel por las maltodextrinas, como se describe a continuación:

- 1) Las maltodextrinas son disueltas en agua al 28 % pp.
- 2) Ya disueltas las maltodextrinas se agrega la cantidad de glicoxal aprobada en el punto 2.5.3.
- 3) La solución es calentada a 40°C.

- 4) Se deja reaccionar por una hora a esta temperatura, según lo aprobado en el punto 2.5.4.
- 5) Por último se enfría a temperatura ambiente.
- 6) Ya a temperatura ambiente, se evaluó:
 - a. Contenido de sólidos, (según técnica descrita en el punto 2.4.1.).
 - b. Viscosidad Brookfield.
 - c. Resistencia de la película, (según técnica descrita en el punto 2.4.2. y 2.4.3.).
 - d. Inspección visual de la película formada
- 7) Después de estas evaluaciones se agregó el 15 % pp. del glicerina, y se evaluó lo mismo que en el punto anterior.

2.5.7. CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS FUNCIONALES POR MEDIO DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO, (DSC).

Se evaluaron los sistemas con maltodextrinas, sin reaccionar y después de la reacción en el Sistema Funcional, para evaluar los cambios.

Para el sistema sin reaccionar se siguió el siguiente procedimiento:

- 1) Se disuelve el 28 % pp de las maltodextrinas en agua.

- 2) Sólo con las maltodextrinas disueltas, la solución es utilizada para formar películas según la técnica descrita en el punto 2.4.2.
- 3) Una vez formada la película se analiza con el calorímetro.

El equipo empleado es un Calorímetro Diferencial de Barrido marca Perkin-Elmer modelo Pyris 1.

Procedimiento:

Para las maltodextrinas sin reaccionar, se realizaron las siguientes pruebas:

Prueba 1.

- 1) Calentamiento de -30 a 150°C a una velocidad de 15°C/min.
- 2) Enfriamiento de 150 a -30°C a una velocidad de 15°C/min.
- 3) Calentamiento de -30 a 150°C a una velocidad de 15°C/min.

Prueba 2.

- 1) Calentamiento de -30 a 150°C a una velocidad de 10°C/min.

Prueba 3.

- 1) Enfriamiento de 150 a -30°C a una velocidad de 20°C/min.

Para la película obtenida del sistema funcional del punto 2.5.6. se realizaron las siguientes pruebas:

Prueba 1.

- 1) Calentamiento de -30 a 150°C a una velocidad de 20°C/min.

Prueba 2.

- 1) Calentamiento de -20 a 200°C a una velocidad de 15°C/min.

Prueba 3.

- 1) Calentamiento de 80 a 300°C a una velocidad de 20°C/min.

Prueba 4.

- 1) Calentamiento de 80 a 200°C a una velocidad de 10°C/min.

2.5.8. CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS POR MEDIO DE MICROSCOPIA ÓPTICA.

Para resaltar los cambios característicos se tiñeron las películas de las maltodextrinas sin reaccionar y las obtenidas con el sistema funcional del punto 2.5.6. con una solución de yoduro (0.2 % de I₂ y 2% de KI), ya que está reportado que el yodo reacciona con la estructura glucosídica del almidón, y presenta una coloración rojiza cuando la cadena tiene menos de 40 unidades y una coloración azul cuando esta es mayor de 100 unidades, (11 y 60), explicado en el punto 1.2.2.6.

Así se observaron bajo microscopio las películas de ambos sistemas acomplejadas con el ion I₃⁻.

2.5.9. IMPREGNACIÓN DE UNA TELA NO TEJIDA CON EL SISTEMA FUNCIONAL.

Una vez con la mejor resina en cuanto a propiedades de película se refiere, el sistema funcional del punto 2.5.6., se continuó con la impregnación de una tela no tejida de 110 gramos por metro cuadrado (g/m^2), hecha con fibras 100 % de poliéster, incrementando un 33% su peso seco, es decir, de 110 g/m^2 como tela original se le agrego 40 g/m^2 del polímero en solución del sistema funcional seco, así el producto final presenta 150 g/m^2 .

Al producto final se le evaluaron propiedades físicas básicas como:

- a. Masa, (g/m^2).
- b. Espesor, (según ASTM D 5729-97).
- c. Tensión y Elongación, (según ASTM D 751-00).
- d. Rigidez, (según ASTM 5732-95 R 2001).
- e. Así como la resistencia en 300 ciclos de fricción con un peso de 1 Kg y con el material a evaluar seco y húmedo. La prueba de frote, es una prueba empírica que consiste en aplicar cierta cantidad de ciclos (300) repetitivos de un lado a otro en una probeta sujeta sobre una superficie plana, con unas barras metálicas de peso conocido, con un pedazo de fieltro en la punta de estas barras el cual se humedece para el frote en húmedo y se deja seco para el Frote en seco, el criterio de reporte es el siguiente:

ESCALA 1 AL 5

1= NO RESISTE 300 CICLOS

5= RESISTE 300 CICLOS

2.5.10. EVALUACIÓN DEL SISTEMA FUNCIONAL CON RESPECTO A LA PIGMENTACIÓN.

Utilizando el procedimiento anterior (punto 2.5.9), se realizó una variante, en la impregnación se evaluó la estabilidad de la resina en presencia de pigmentos en el producto final.

Así se evaluó:

- a. Fijación del color, por examinación visual.

- b. Envejecimiento acelerado, en base a la ASTM C 1589, el cuál consta de exponer muestras de la tela no tejida impregnada en un horno a 90 C e inspeccionando cada 2 h, para reportar cualquier cambio en la estabilidad del color, reportando el tiempo en el cuál se observó un cambio significativo.

2.5.11. EVALUACIÓN DEL SISTEMA FUNCIONAL COMO PARTE DE UN MATERIAL COMPUESTO CON UNA RESINA ACRÍLICA.

Por último, la resina acuosa obtenida se evaluó en mezclas con una resina acrílica acuosa de $T_g = -12^{\circ}\text{C}$ y 45 % de sólidos, que típicamente se utiliza para impregnar a la tela no tejida para usos en diversos mercados, en las siguientes relaciones:

- a. Sistema funcional 20/ resina acrílica 80.
- b. Sistema funcional 50/ resina acrílica 50.
- c. Sistema funcional 70/ resina acrílica 70.

Seleccionando una resina estiren-acrítica, de $T_g = 28^\circ\text{C}$ y 45 % de sólidos, se realizaron las mismas relaciones.

Después de mezclar, y fijando la relación en 40 % de sólidos, se evaluó:

- i. Resistencia a la película, (según técnica descrita en el punto 2.4.2. y 2.4.3.).
- ii. Características de flexibilidad, visuales únicamente, como las descritas en el punto 2.5.5.

2.5.12. RAMAS DE INVESTIGACIÓN POSIBLES.

Durante el desarrollo de esta investigación se observaron comportamientos interesantes de los cuales se puede generar una rama adicional con posibilidades a extenderse; estas se exponen a continuación:

- Al evaluar almidones en presencia de agua, un almidón del tipo dentado, (hidrolizado parcialmente), en presencia de bajas concentraciones de agua, se observa de manera empírica un comportamiento viscoelástico, en la sección de resultados se comentan algunas observaciones iniciales, así como primeros usos, y queda como propuesta de futuras investigaciones.
- A uno de los almidones modificados con alto contenido de amilosa (80%), se le detectó un comportamiento termoplástico a altas temperaturas y sin ser concluyente se evaluó en una extrusión como componente de un material compuesto con polipropileno, poliestireno y poliuretano termoplástico.

- Un plastificante evaluado fue el sorbitol (Hexano-1,2,3,4,5,6- hexol), se comentaron brevemente algunos de los resultados, pero podrá ser una investigación por sí sola, evaluando diferentes plastificantes.

RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

El diseño de experimentos para obtener un polímero en solución se produjo en base a los resultados previos en cada etapa y estos son los resultados.

3.1 SELECCIÓN DEL ALMIDÓN

La selección del almidón debe presentar la mayor solubilidad posible sin afectar la viscosidad de la solución, o afectarla lo menos posible, 2000 cps, obteniéndose los siguientes resultados:

| No. | Tipo de almidón | % de sólidos | Viscosidad Brookfield, (cps) | Resistencia de la película, (min) | Observaciones |
|------------|-----------------------------------|---------------------|-------------------------------------|--|---|
| 1 | Almidón modificado (amilosa 100%) | Insoluble | - | - | No se logró disolver. En agua caliente tampoco. |
| 2 | Almidón nativo | 3 | - | - | Se logró disolver muy poco en agua caliente. |
| 3 | Almidón nativo pregel | 15 | 1,860 | 5 | Película quebradiza, rígida. Presentó grumos. |
| 4 | Almidón modificado (amilosa 70%) | 15 | 2,450 | 5 | Película quebradiza, rígida. Presentó grumos. |
| 5 | Almidón (amilopectina 100%) | 16 | 1,860 | 5 | Película semiflexible y quebradiza. |
| 6 | Almidón pregel (amilosa 70%) | 17 | 2,050 | 15 | Película rígida y quebradiza. |

Tabla 3. Selección del almidón.

El proceso previo que realizan las empresas dedicadas a la extracción de almidón funciona para aumentar la solubilidad del almidón pre-gel+(amilosa70 %), el cual, según los resultados de la tabla 3, sistema 6, fue el almidón seleccionado como mejor opción, por el más alto contenido en sólidos que se observó de todos los sistemas.

También se observó que los almidones con mayor cantidad de amilosa tienden a ser más rígidos y quebradizos, y los que presentan mayor cantidad de amilopectina tienden a ser más flexibles.

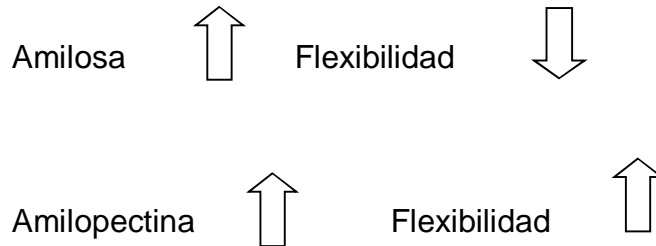


Figura 17. Relación del contenido principal en el Almidón con la Flexibilidad de los polímeros obtenidos.

El comportamiento se debe a su estructura molecular, ya que la amilosa es la cadena lineal de enlaces glucosídicos, entre 200 y 2500 unidades de α -maltosa. Así la película genera empaquetamientos de alta densidad, y a su vez más estabilidad entre cadenas, y por ende aportando rigidez.

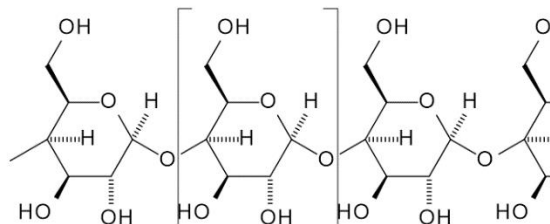


Figura 2. Amilosa: Peso moleculares de hasta 1 millón de uma.

En cambio la amilopectina, que a diferencia de la amilosa contiene ramificaciones cada 25 . 30 unidades de glucosa, proporciona películas menos rígidas y de menor densidad y favoreciendo la absorción de agua por los huecos con alta afinidad entre moléculas.

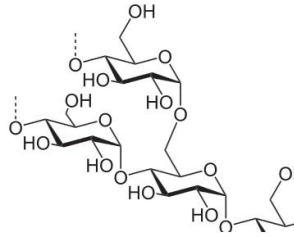


Figura 3. Amilopectina: su masa molecular puede alcanzar hasta 200 millones de uma.

Esto como se explica en el capítulo 1, en las propiedades del almidón.

3.2 EVALUACIÓN DEL AGENTE RETICULANTE.

Se presentan los resultados después de 1 hora de reacción:

| No . | Agente reticulante | % de sólidos | Resistencia de la película, (h) | Observaciones |
|------|---|--------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 1 | Glioxal 10 % | 17 | 6 | Película rígida y quebradiza. |
| 2 | Glioxal 20 % | 18.5 | 24 | Película rígida y quebradiza. |
| 3 | Epiclorhidrina 10% | 16 | 0.25 | Película rígida y quebradiza. |
| 4 | Epiclorhidrina 20 % | 16 | 0.25 | Película rígida y quebradiza. |
| 5 | Diisocianato de difenil metileno, (MDI), 10 % | 16 | 0.25 | Película rígida y quebradiza. |
| 6 | Diisocianato de difenil metileno, (MDI), 20 % | 16 | 0.25 | Película rígida y quebradiza. |

Tabla 4. Selección del agente ligante.

El mejor ligante fue el glicoxal ya que al evaluar la epiclorhidrina y el ddisocianato de difenil metileno, (MDI) no se observaron mejoras en la resistencia a la humedad de las películas obtenidas con el Almidón pre . gel reaccionado con los ligantes.

El glicoxal presentó una mejora en la resistencia a la humedad de la película formada con el Almidón pre-gel reaccionado con este ligante.

También fue necesario evaluar diferentes concentraciones de este ligante para obtener el mejor desempeño y la máxima conversión sin llegar al punto de gelación.

3.3 CONCENTRACIÓN ADECUADA DEL RETICULANTE.

Evaluando las concentraciones del glicoxal, se obtuvieron los siguientes resultados:

| No | Sistema | Glicoxal, % | % de sólidos* | Resistencia de la película, (h) | Observaciones |
|----|------------------------------|-------------|---------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 1 | Almidón pregel (amilosa 70%) | 10 | 17 | 6 | Película quebradiza y rígida. |
| 2 | Almidón pregel (amilosa 70%) | 15 | 18.5 | 24 | Película quebradiza y rígida. |
| 3 | Almidón pregel (amilosa 70%) | 30 | 18.5 | 24 | Película quebradiza y rígida. |
| 4 | Almidón pregel (amilosa 70%) | 50 | - | - | Gelación |

Tabla 5. Concentración adecuada del reticulante.

Todos los sistemas presentan un incremento en el porcentaje de sólidos, pero en el sistema 3 no corresponde al porcentaje de glicoxal agregado, también presentan aumento en la resistencia de la película a la humedad.

El sistema 2, presentado en la tabla 5, muestra el mejor desempeño en cuanto a la resistencia de la película a la humedad vs la concentración del ligante, es decir, una concentración mayor a la indicada en el sistema 2, no presenta mejoras en la resistencia a la humedad.

Con el punto de gelación presente en el sistema 4 de la tabla 5, se comprueba que las reacciones se llevan a cabo entre el ligante y el almidón, ya que de no haber enlaces el polímero sería estable, pero en este sistema se presentó el sol . gel característico de los polímeros gelados.

En este mismo punto, la reacción que puede tener lugar es la siguiente:

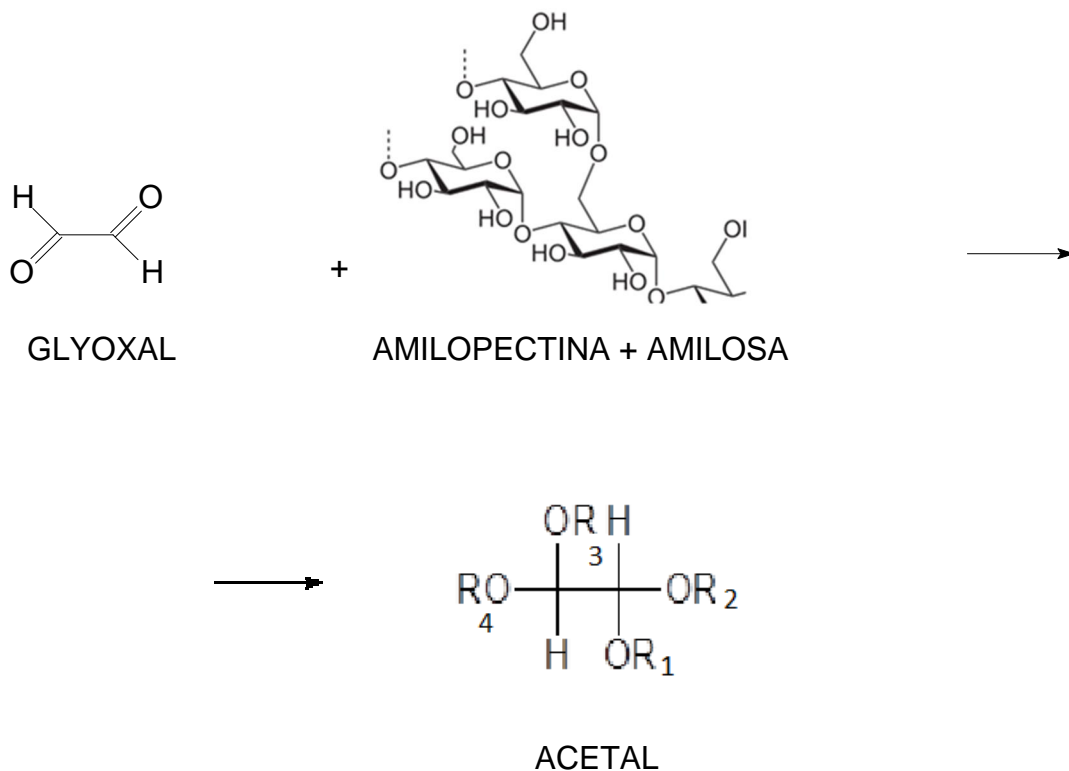


Figura 18. Obtenemos la formación de un acetal. Donde R₁, R₂, R₃ y R₄ son cadenas del almidón, es decir, amilosa y amilopectina.

Donde los carbonos centrales son los carbonos del glioxal y R₁, R₂, R₃ y R₄, son los grupos glucósidos del almidón.

Esta reacción se propone considerando el sistema 4, donde se observa el punto de gelación, como referencia de que se lleva a cabo dicha reacción, teniendo lugar un exceso de entrecruzamientos entre los grupos glucosídicos debido al incremento del ligante.

3.4 EVALUACIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN.

Al evaluar diferentes tiempos de reacción se obtuvieron los siguientes resultados:

| No. | Sistema | Tiempo de reacción, (h) | % de sólidos | Viscosidad Brookfield, cps | Resistencia de la película, (h) | Comentarios |
|-----|-------------------------------|-------------------------|--------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 1 | Almidón pregel + 15 % glioxal | 0.5 | 18.5 | 2050 | 6 | Película quebradiza y rígida. |
| 2 | Almidón pregel + 15 % glioxal | 1 | 18.5 | 2054 | 24 | Película quebradiza y rígida. |
| 3 | Almidón pregel + 15 % glioxal | 1.5 | 18.5 | 2045 | 24 | Película quebradiza y rígida. |
| 4 | Almidón pregel + 15 % glioxal | 2 | 18.5 | 2045 | 24 | Película quebradiza y rígida. |

Tabla 6. Evaluación del tiempo de reacción.

Esto permite concluir que el mejor tiempo para una óptima reacción se muestra en el sistema 2 de la tabla 6, ya que la película tiene mejores propiedades a 1 hora.

3.5 PLASTIFICANTE

Una vez con el sistema funcional definido en el punto anterior 3.4., el cual se muestra a continuación, se procedió a determinar la cantidad adecuada del plastificante.

| REACTIVO | CANTIDAD, %. |
|-------------------|--------------|
| Almidón Pre - gel | 17 |
| Glioxal (al 40%) | 15 |

Tabla 7. Sistema Funcional

Condiciones de reacción:

- Tiempo 1 h.
- Temperatura 40°C.

Se agregó glicerina, como plastificante, a la formulación, así obtendríamos la película flexible; en la Tabla 8 se muestran los resultados:

| No | Sistema | Glicerina, % | % de Sólidos | Resistencia de la película, (h) | Observaciones |
|----|---------------------------------|--------------|--------------|---------------------------------|--|
| 1 | Almidón pregel + 15% de glioxal | 10 | 18 | 30 | Película semiflexible y quebradiza. |
| 2 | Almidón pregel + 15% de glioxal | 15 | 20 | 36 | Película flexible |
| 3 | Almidón pregel + 15% de glioxal | 30 | 22 | 36 | Película flexible y ligeramente aceitosa. |
| 4 | Almidón pregel + 15% de glioxal | 50 | 30 | 12 | Película flexible y visiblemente aceitosa, al tacto. |

Tabla 8. Evaluación de la concentración de plastificante.

Al agregar glicerina, se favorece la lubricación entre cadenas, lo cual permite controlar la rigidez de la película, también proporciona interacción con los grupos funcionales de los fragmentos glucosídicos del almidón, impidiendo que el agua ataque directamente a las cadenas, esto lo podemos observar en el ligero incremento de la duración de la película en agua.

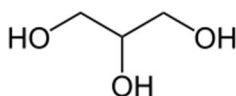


Figura 14. Glicerina como plastificante.

En la tabla 8 se observa que el aumento de glicerina se traduce en un aumento de sólidos. Sin embargo, cantidades relativamente grandes de glicerina (50 % pp) propicia la solubilidad de la película en agua, además de que la película final queda visiblemente aceitosa al tacto. El criterio de selección fue la obtención de película final que fuese flexible y seca, evaluándose como se describe en el punto 2.5.5.

3.6 AUMENTO DEL PORCENTAJE DE SÓLIDOS EN EL SISTEMA FUNCIONAL CON UN ALMIDÓN HIDROLIZADO.

El resultado del punto 3.5 fue la siguiente formulación, o sistema funcional obtenido a hasta esta etapa:

| REACTIVO | CANTIDAD, %. |
|-------------------|---------------------|
| Almidón pre - gel | 17 |
| Glioxal (al 40%) | 15 |
| Glicerina | 15 |

Tabla 9. Sistema Funcional Definido en el punto 3.5.

Condiciones de reacción:

- Tiempo 1 h.
- Temperatura 40°C.

Con el propósito de aumentar la cantidad de sólidos se sustituyeron los almidones por maltodextrina. No se agregó glicerina para observar las características de la película antes de plastificarla, obteniéndose lo siguiente:

| Tipo de almidón | % de sólidos | Viscosidad Brookfield, cps | Resistencia de la película, (h) | Observaciones |
|----------------------------------|--------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Maltodextrinas + 15 % de glioxal | 34 | 26 | 48 | Película rígida y quebradiza. |

Tabla 10. Evaluación de las maltodextrinas.

Como las maltodextrinas son moléculas más pequeñas, como se describió en el capítulo 1, punto 1.2.3.1.b., que la amilopectina y la amilosa, por lo que permiten la conformación de polímeros más estructurados y con enlaces más estables y resistentes a la humedad. Así podemos obtener resinas acuosas con contenido de sólidos por encima de 30% con una viscosidad muy similar al agua, haciendo de esta resina la más manipulable en procesos de impregnación.

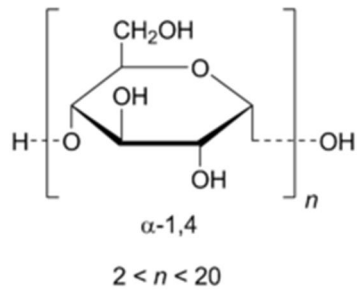


Figura 6. Maltodextrinas

La resistencia a la humedad aumentó significativamente, utilizando maltodextrinas y glicerina.

| Tipo de almidón | % de Sólidos | Resistencia de la película, (h) | Observaciones |
|---|---------------------|--|---------------------------------|
| Maltodextrinas + 15% de glioxal + 15 % de glicerina | 40 | 48 | Película flexible y resistente. |

Tabla 11. Evaluación del Sistema Funcional con glicerina.

Una vez teniendo las proporciones adecuadas, se agregó la cantidad conocida de glicerina, como plastificante obteniendo significativamente los mismos resultados, en cuanto a flexibilidad de la película se refiere.

Así tenemos finalmente el sistema funcional con las mejores propiedades

| REACTIVO | CANTIDAD, %. |
|-------------------------|--------------|
| Maltodextrinas | 28 |
| Glioxal (al 40%) | 15 |
| Glicerina | 15 |

Tabla 11.1. Sistema funcional final.

Condiciones de reacción:

- Tiempo de reacción . 1 h.
- Temperatura de reacción . 40°C.

Con este sistema y condiciones se obtiene una resina a base de maltodextrinas con 40% de sólidos, una viscosidad Brookfield de 26 cps.

3.7 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA FUNCIONAL DEFINIDO POR MEDIO DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO, (DSC).

El equipo empleado es un Calorímetro Diferencial de Barrido marca Perkin-Elmer.

En este punto se presentan los termogramas obtenidos de dos películas formadas desde la película obtenida con maltodextrinas sin reaccionar, obtenidas según el procedimiento del punto 2.5.7.

Termogramas de la Prueba 1, siguiente página.

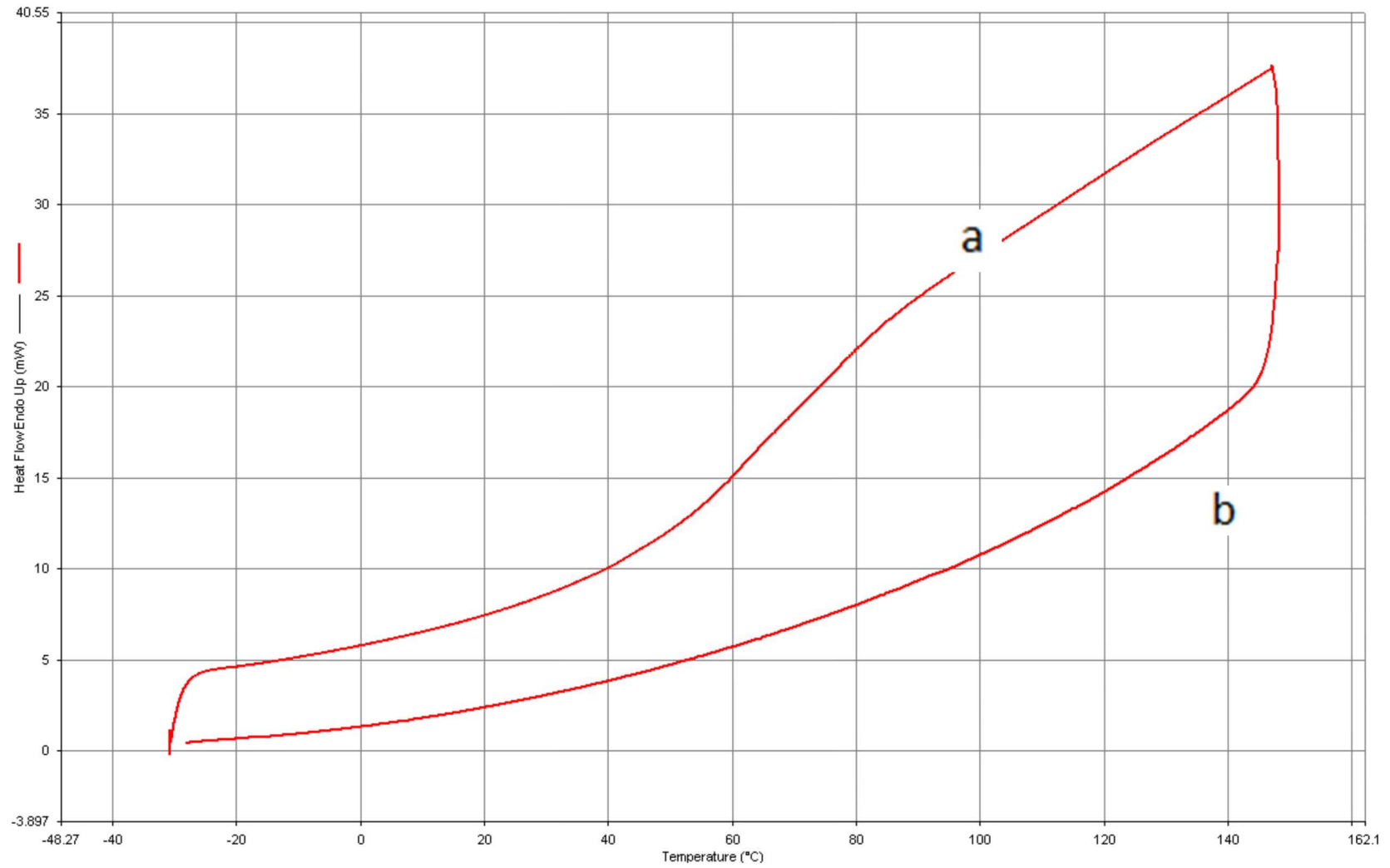


Figura 19. Termogramas de las maltodextrinas sin reaccionar, Prueba 1 a) Calentamiento, b) Enfriamiento y c) Calntamiento.

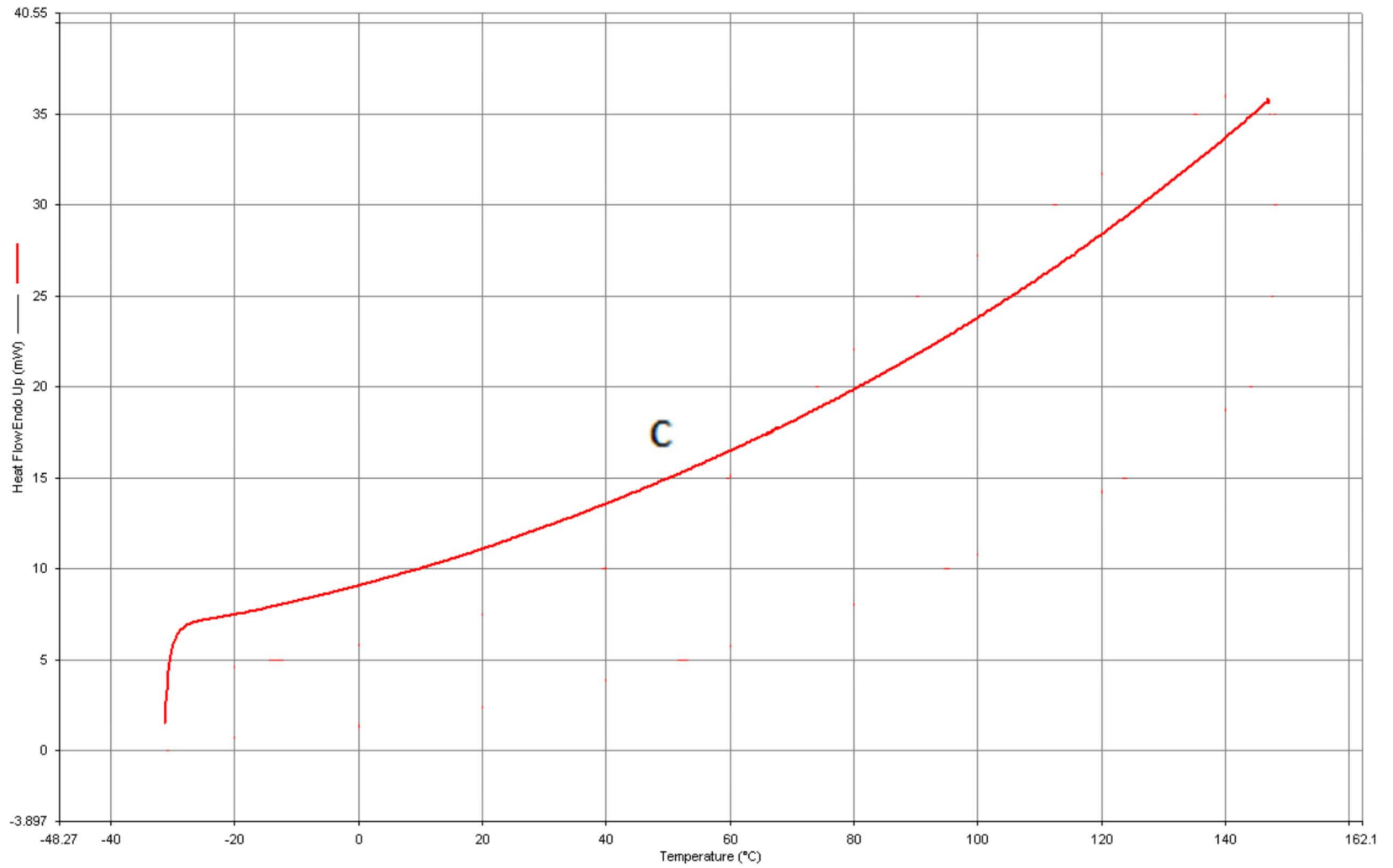


Figura 19. Termogramas de las maltodextrinas sin reaccionar, Prueba 1 a) Calentamiento, b) Enfriamiento y c) Calentamiento

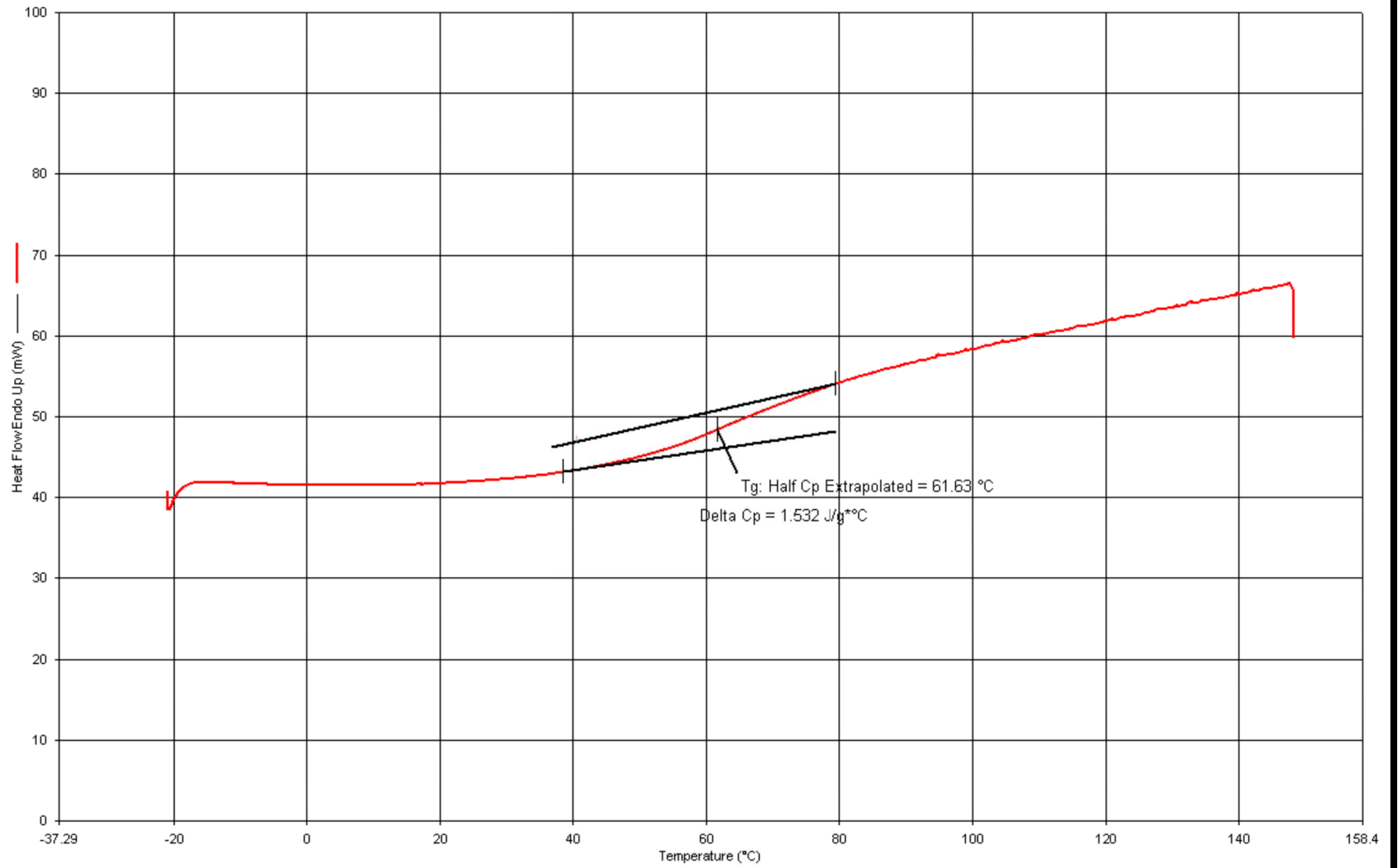


Figura 20. Termogramas de las maltodextrinas sin reaccionar, prueba 2 a) 10°C/min.

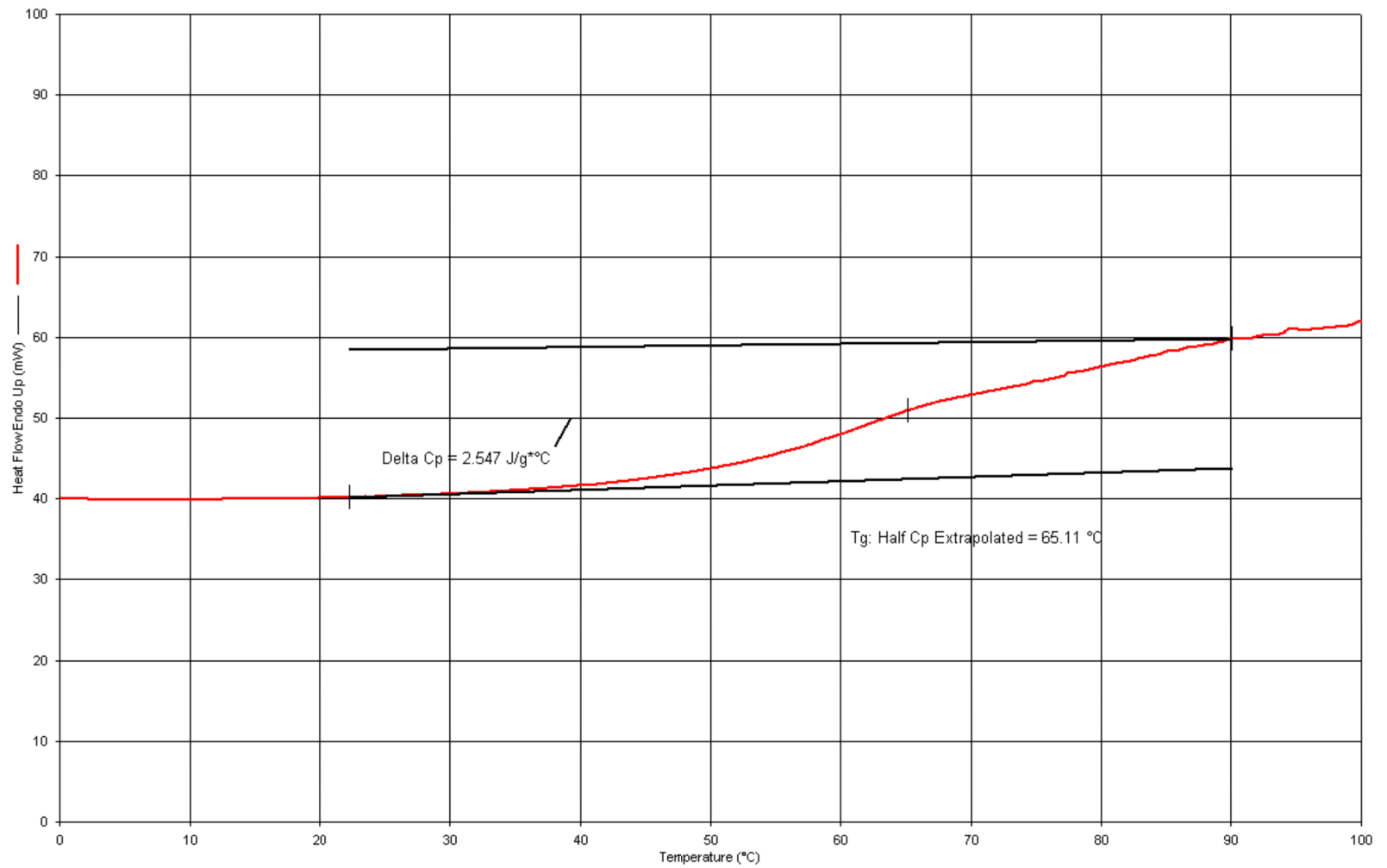


Figura 20 A. Termogramas de las maltodextrinas sin reaccionar, prueba 3 b) 20°C/min.

En los termogramas de las maltodextrina sin reaccionar se observa un cambio de pendiente, que se puede interpretar como una temperatura de transición vítrea, T_g , de 65.11°C .

Ahora se presentan los termogramas de la película obtenida con el Sistema Funcional definido en la tabla 11.1 (pág.74), se presentan en las siguientes páginas.

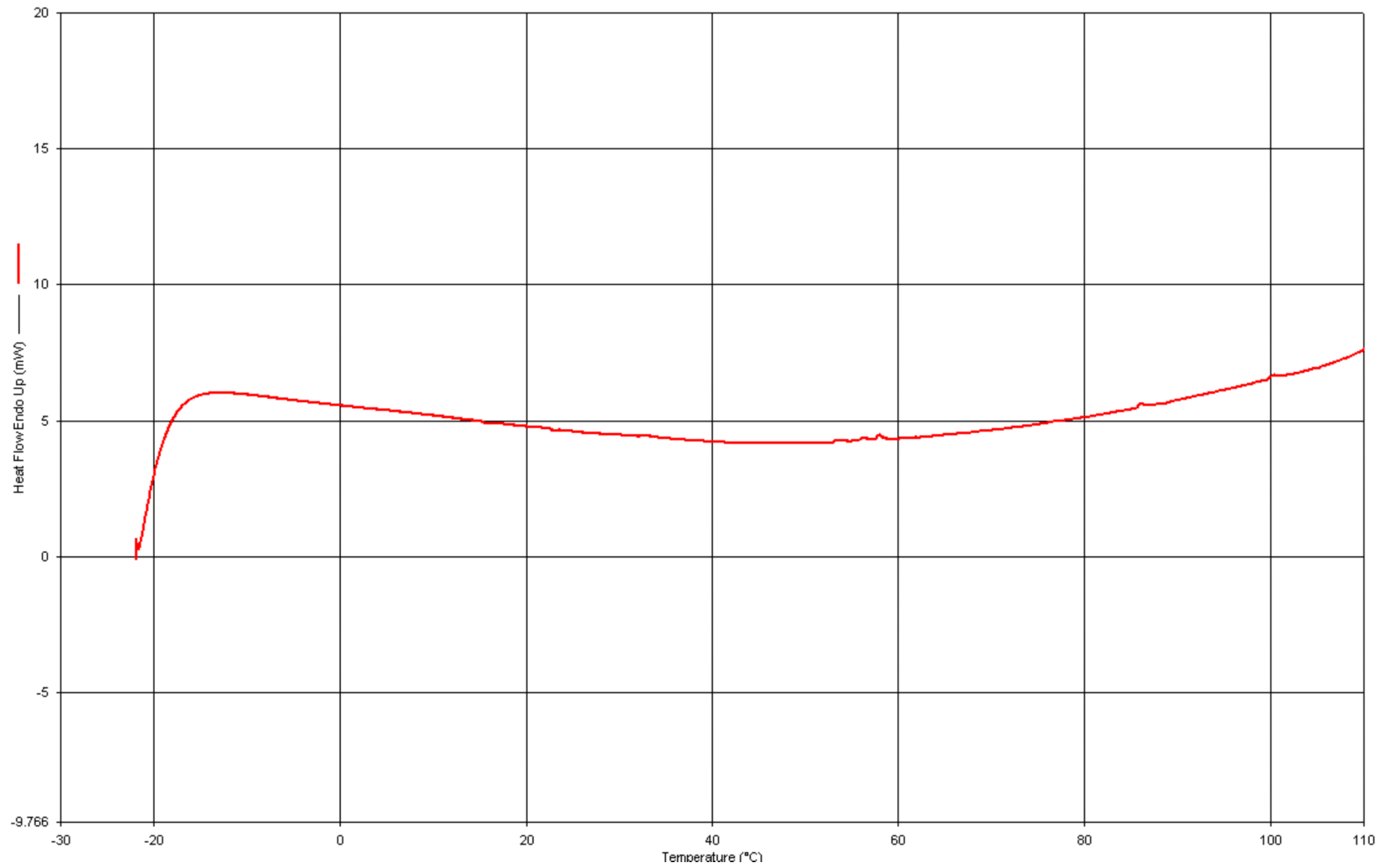


Figura 21. Termograma del %Sistema Funcional+de la tabla 11, en un intervalo de -20 a los 200°C.

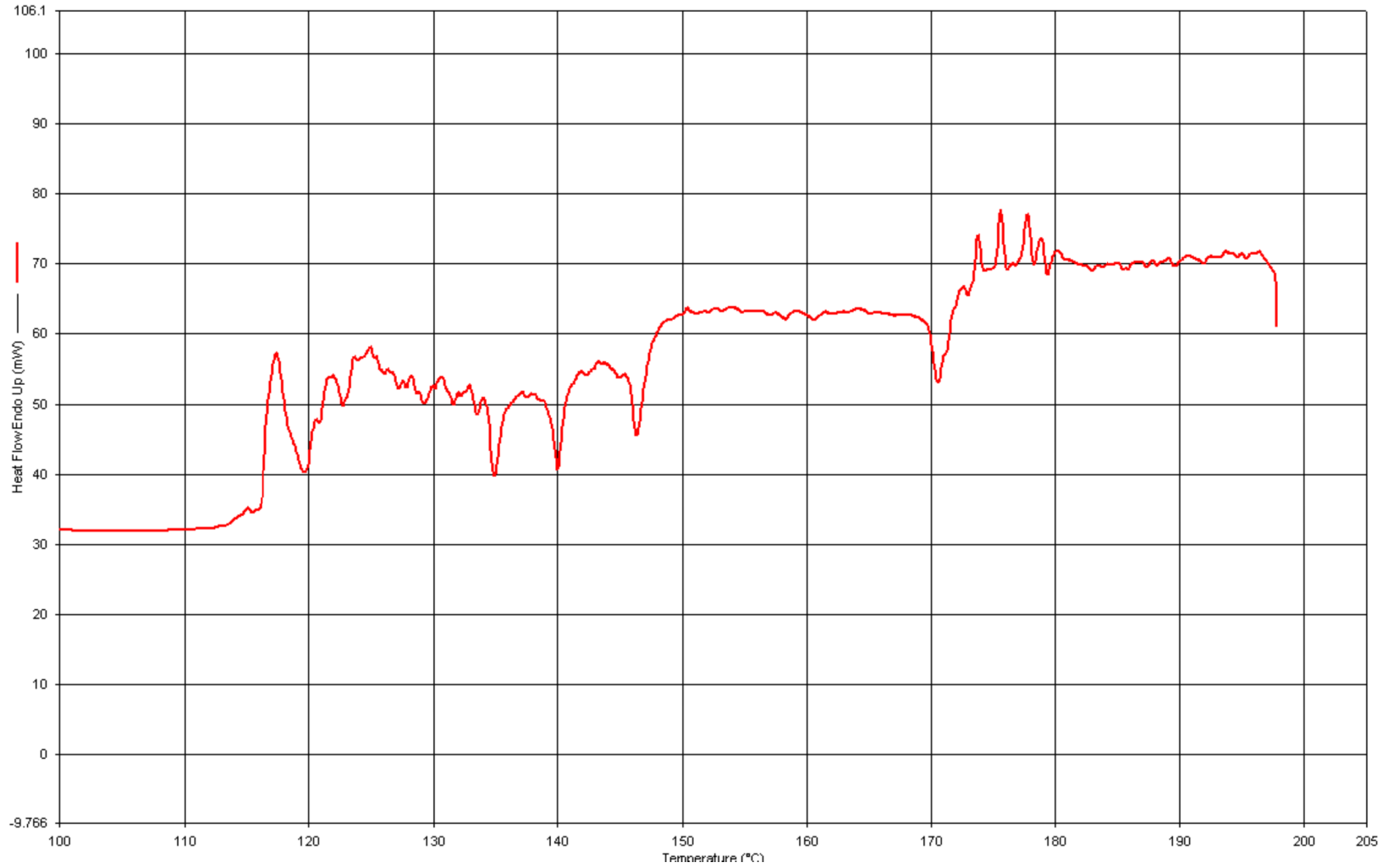


Figura 21.1. Termograma del %Sistema Funcional+de la tabla 11, en un intervalo de -20 a los 200°C.

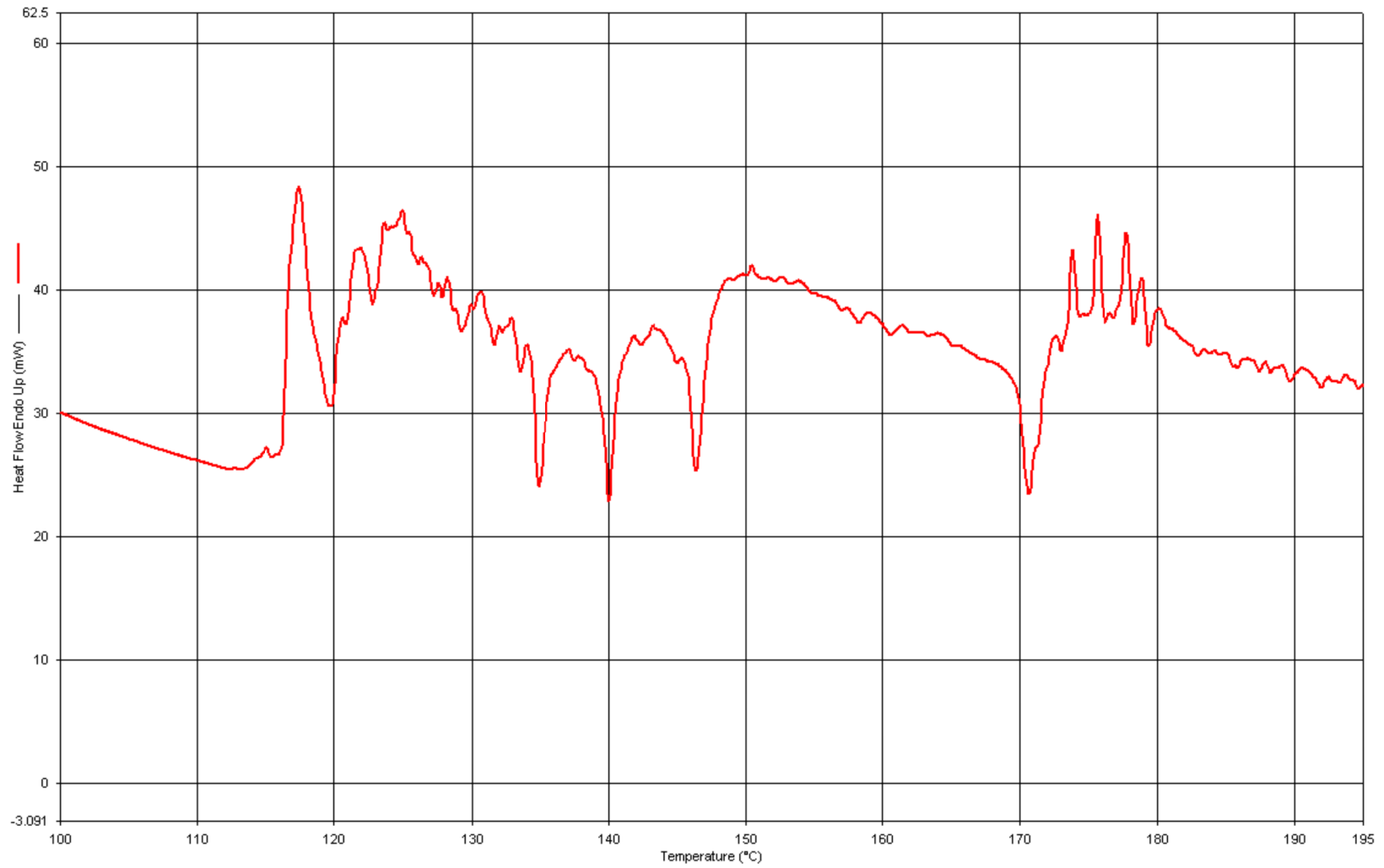


Figura 22. Ampliación de la zona de transiciones térmicas en la muestra del Sistema Funcional de la tabla 11.

El termograma del Sistema Funcional se corrió en el intervalo de temperaturas de -30 a 150°C, se observan transiciones que inician alrededor de los 110°C por lo que se decidió hacer la prueba en el intervalo de los 80° a los 200°C, figura 21 y 21.1.

El termograma de la figura 21.1 y 22 muestra una serie de transiciones térmicas en la muestra que no pueden ser identificadas con claridad, pueden deberse a la degradación del material. En estos termogramas ya no se observa el cambio de pendiente debido a la Tg que presenta la película formada únicamente con maltodextrinas

3.8. CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS POR MEDIO DE MICROSCOPIA ÓPTICA.

Para resaltar los cambios característicos se tiñeron las películas con una solución de yoduro (0.2 % de I₂ y 2% de KI), ya que está reportado que el yodo reacciona con la estructura glucosídica del almidón, y presenta una coloración rojiza cuando la cadena tiene menos de 40 unidades y una coloración azul cuando esta es mayor de 100 unidades, (11 y 60).

Al teñir, con la solución de yodo, las películas formadas de maltodextrinas cristalizadas y las películas formadas a partir del sistema funcional definido, se obtienen distintas coloraciones, las cuales se enlistan a continuación.

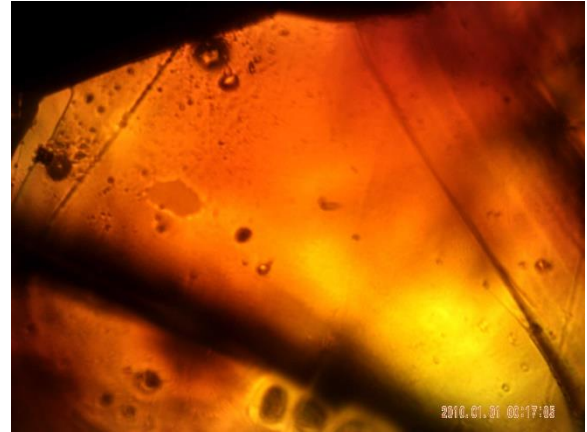
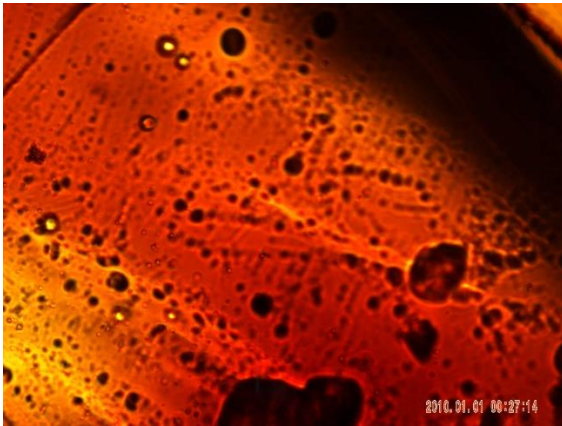
| Origen de Película formada | % de Sólidos * | Color |
|---|-----------------------|--------------|
| Maltodextrinas sin reaccionar | 40 | Rojiza |
| Sistema Funcional Definido (tabla 11.1) | 40 | Azul |

Tabla 12. Sistemas en presencia de solución de yodo.

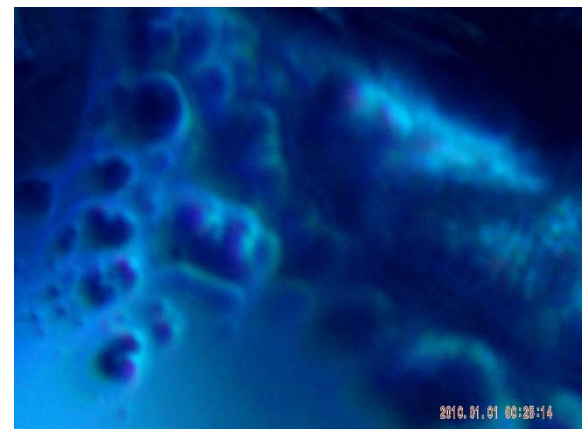
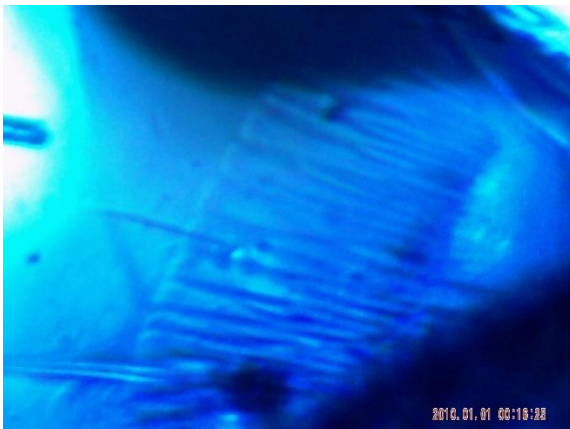
En base a lo reportado en la tabla 12, y de acuerdo a lo reportado en algunos artículos (11 y 60), el color rojizo demuestra la presencia de maltodextrinas con menos de 40 unidades de glucosa y el color azulado, demuestra que estas cadenas se extienden para formar polímeros con más de 100 unidades de glucosa.

Como se puede observar en las fotografías obtenidas con el microscopio marca **Microscope+** con una lente de 40x y 100x, la uniformidad de la superficie de la película obtenida con el sistema funcional denota un crecimiento y acomodo de cadenas de tal forma que no presenta demasiadas irregularidades, por lo contrario en la película formada únicamente por maltodextrinas se puede observar además del color rojizo, el fenómeno de birrefringencia.

Así se caracteriza por microscopía óptica el polímero creado en el sistema funcional definido a partir de maltodextrinas.



a. Maltodextrinas sin reaccionar.



b. Sistema funcional: maltodextrinas reaccionando con glioxal y plastificadas con glicerina.

Figura 23. Micrografías ópticas de las películas formadas por a) Maltodextrinas sin reaccionar, con menos de 300 unidades y b) Sistema Funcional, con cadenas mayores a 300 unidades, acomplejadas con yodo, I_3^- .

3.9. IMPREGNACIÓN DE UNA TELA NO TEJIDA CON EL SISTEMA FUNCIONAL DEFINIDO (TPS).

Según el procedimiento del punto 2.5.9.: Una vez con la mejor resina en cuanto a propiedades de película se refiere, el sistema funcional del punto 2.5.6., se continuó con la impregnación de una tela no tejida de 110 gramos por metro cuadrado (g/m^2), hecha con fibras 100 % de Poliéster, incrementando un 33% su peso seco, es decir, de 110 g/m^2 como tela original se le agrego 40 g/m^2 del polímero en solución del sistema funcional seco, así el producto final presenta 150 g/m^2 .

El producto obtenido fue una tela no tejida impregnada con cuerpo y rigidez adecuados, sin polvo o residuos de resina quebradizos, producto de la compatibilidad de dichos materiales, como se puede observar en la tabla 13.

Como se puede observar en la tabla de valores reportados, la tela incrementa su resistencia a la tensión sacrificando su suavidad, por algo de rigidez, al ser impregnada ya sea por una resina acrílica o el polímero en solución, TPS, sin mermar estos valores significativamente si es un tipo de resina o el otro.

La gran diferencia radica en el frote en húmedo, donde a comparación de la resina acrílica, el TPS acuoso no resiste ni la mínima cantidad de ciclos.

Tabla 13. Evaluación de la tela no tejida con una impregnación del 36 % de una resina acrílica y otra con el sistema funcional definido (tabla 11).

| Propiedad Física | Método | Unidad | ** | Tela no tejida ¹ (NW) | NW con resina acrílica ² | NW con resina TPS, sistema funcional ³ |
|------------------|-------------------------|------------------|----|----------------------------------|-------------------------------------|---|
| Masa | - | g/m ² | | 110 | 150 | 150 |
| Espesor | ASTM D 5729-97 | mm | | 1.52 | 1.42 | 1.65 |
| Tensión | ASTM D 751-00 | N | DM | 49 | 160 | 115 |
| | | | DC | 89 | 182 | 222 |
| Elongación | ASTM D 751-00 | % | DM | 101 | 41 | 51 |
| | | % | DC | 89 | 61 | 54 |
| Rigidez | ASTM D 5732-95 (R 2001) | U. Taber | DM | NA | 3 | 6.6 |
| | | | DC | NA | 3.5 | 6.5 |
| Frote* | - | Seco | | 1 | 4 | 3 |
| | | Húm. | | 1 | 3 | 1 |

* Frote, descrito en el punto 2.5.9., 1 es malo y 5 es muy bueno.

** Dirección de la tela no tejida: DM = Dirección Máquina y DC = Dirección cruzada, descrito en el punto 1.4.1.

1. Tela no tejida sin aplicación de resina, (NW, tela no tejida por sus siglas en inglés *Non woven*).
2. Tela no tejida impregnada con una resina acrílica.
3. Tela no tejida impregnada con el Sistema Funcional definido.

Por este motivo se tomó la decisión de mezclar esta resina con resinas acrílicas para poderla utilizar, mientras se continua con la investigación para encontrar más formas de darle resistencia a la humedad a este tipo de TPS acuosos.

3.10 EVALUACIÓN DEL SISTEMA FUNCIONAL DEFINIDO RESPECTO A LA PIGMENTACIÓN.

El color se incorpora al sistema junto con las maltodextrinas. Una vez preparado el sistema funcional definido con colorante este se aplicó a la preparación del forro y se evaluó la estabilidad en un envejecimiento acelerado.

El material que no lleva pigmento también se sometió al proceso de envejecimiento acelerado, [similar a la ASTM D 4355-99 (61), pero a 90°C por 24 h y revisión visual cada dos horas]; este material se observó amarillento. En cambio, el material coloreado de color café, arena, beige y zanahoria, no presentó problemas de decoloración.

| Propiedad Física | Unidad | NW con resina acrílica | NW con resina TPS sin color | NW con resina TPS con color |
|------------------------------|---------------|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Fijación del Color | | Excelente | Excelente | Excelente |
| Envejecimiento (90°C) | h | 24 | 2 | 36 |

Tabla 14. Evaluación del envejecimiento de la tela no tejida impregnada con el sistema definido y pigmentos.

3.11 EVALUACIÓN DEL SISTEMA FUNCIONAL DEFINIDO COMO PARTE DE UN MATERIAL COMPUESTO CON UNA RESINA ACRÍLICA.

Con el propósito de disponer de una tela no tejida impregnada con una durabilidad considerablemente mayor, se formó un material compuesto a base del sistema funcional definido de la sección 3.6. y una resina acrílica ($T_g = -12^\circ\text{C}$), y un material compuesto final del sistema funcional definido de la sección 3.6. y una resina estiren-acrílica ($T_g = 28^\circ\text{C}$).

Se pudo comprobar que el Sistema Funcional (TPS) es lo suficientemente compatible como para mezclarse con dicha resina permitiendo la producción de forros con mayor durabilidad y mejores características, como se muestra en la tabla siguiente:

| Tipo de almidón | % de Sólidos | Resistencia de la película, (h) | Rigidez, U. Taber | Comentarios |
|-------------------------|--------------|---------------------------------|-------------------|--|
| Sistema Funcional (TPS) | 40 | 48 | 60 | Película flexible y resistente. |
| TPS/Acrílica | | | | |
| 20/80 | 40 | > 72 | Muy Suave | Película muy flexible y resistente, altamente compatible |
| 50/50 | 40 | > 72 | Muy Suave | |
| 70/30 | 40 | 62 | Muy Suave | |
| TPS/ Estiren . acrílica | | | | |
| 20/80 | 40 | > 72 | Muy Suave | Película muy flexible y resistente, altamente compatible |
| 50/50 | 40 | > 72 | Muy Suave | |
| 70/30 | 40 | 62 | Muy Suave | |

Tabla 15. Evaluación de mezclas del sistema funcional y resinas acrílicas y estiren - acrílicas.

De este punto se puede derivar otro estudio térmico (DSC) para evaluar la compatibilidad de resina por su diferencia en la temperatura de transición vítrea (T_g), pero no es el objetivo del presente trabajo.

En este punto se encontró que el polímero en solución del sistema funcional (TPS) puede mezclarse con resinas acrílicas o estiren . acrílicas aportando rigidez y con ella misma una carga mucho más económica, sin perder propiedades finales en la película, ni en la tela no tejida que finalmente se obtiene con estas mezclas.

3.12. RAMAS DE INVESTIGACIÓN POSIBLES.

Durante el desarrollo de esta investigación se observaron comportamientos interesantes de los cuales se puede generar una rama adicional con posibilidades a extenderse; estas se exponen a continuación:

a) Este almidón dentado en presencia de un 30% en peso de agua se comporta como un material viscoelástico con dependencia del tiempo, es decir, a tiempos cortos se comporta como un sólido y a tiempos largos como un líquido; esto se observó al tomar pequeñas cantidades que rebotaban como pelotitas, (comportamiento como sólido a tiempos cortos) y cuando estas muestras se dejaban sobre una superficie plana durante un tiempo fluía como un líquido.

El almidón dentado con este comportamiento de estructuras internas se puso a prueba con una resina 100% de estireno de peso molecular medio, que típicamente no es posible cargar con material inerte debido a la malformación de película de la dicha resina.

Este material pudo ser contenido por la resina estirénica agregándose como carga hasta en un 30% ayudándole a formar película rígida y quebradiza.

Este almidón dentado se probó como carga, aportando la capacidad de formar película a resinas que normalmente no la forman; esto a su vez proporciona espacio valioso en el cuerpo del producto terminado sin mermar sus propiedades finales. La investigación puede continuar sobre productos que necesiten reducir costos y donde las cargas minerales no son una opción.

b) El almidón con alto contenido de amilosa (80%) así como el almidón dentado del punto anterior se pudieron mezclar hasta en un 40% con polipropileno y con un poliuretano termoplástico a través de una extrusora de L/D = 75 piloto, en la cual se procesó dicho material compuesto debido a la velocidad lenta y la temperatura.

El TPU pudo recibir hasta un 60% y de esta mezcla se pudo combinar hasta en un 40 % en peso con poliestireno y polietileno.

Los productos resultantes se observaron poniéndolos en composta y, entre 6 y 7 meses, se encontraron sólo los fragmentos de los polímeros que no se degradan fácilmente.

Al poder mezclar estos almidones con alto contenido de amilosa y dentados con polímeros de alto consumo como el polipropileno y poliestireno, sin perder sus propiedades termoplásticas, se puede continuar la investigación en el sentido de favorecer materiales de alto consumo con vida útil baja, como son los desechables, para generar materiales que puedan fragmentarse en composta.

c) Con el sorbitol se resolvió el problema del amarillamiento en la prueba de envejecimiento acelerado de la tela no tejida sin color, pero cuando a esta formulación se le agrega cualquier otro de los pigmentos, el resultado en la tela no tejida es un color no uniforme y de aspecto desteñado.

También con este poliol se incrementa un par de horas la resistencia de la película a la humedad.

Así el sorbitol resolvió la estabilidad del material sin color en la prueba de envejecimiento, cabe señalar que puede continuar la investigación para estas aplicaciones y evaluar más polioles de pesos moleculares elevados que confieran mejores propiedades de estabilidad y resistencia, probablemente hasta llegar a un elastómero a base de almidones.

CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

El presente trabajo reporta un polímero en solución obtenido en el Sistema Funcional que puede ser llamado: **Polímero en solución acuoso de almidón termoplástico** y en resumen llamarlo **TPS acuoso** por sus siglas en inglés, así podemos concluir que:

1. El sistema funcional reportado en la tabla 11.1 (pág. 74) de la presente investigación aporta propiedades, como formación de película resistente a la humedad, así como la manipulación de la rigidez por medio de glicerina mezclado en la misma solución, no documentadas en algún otro trabajo de sistemas acuosos para el almidón o sus derivados, de hecho no se han estudiado sistemas acuosos.
2. Se obtuvo un sistema funcional que se comporta como resina acuosa de almidón termoplástico a partir de maltodextrinas, que a su vez se obtienen de la fragmentación del almidón por hidrolisis ácido-base, luego se unen por medio de etanodial o glicoxal, libre de grupos OH, que son susceptibles a ataques en medios acuosos, es decir, el polímero obtenido presenta mejor resistencia a la humedad que un almidón normal.
3. El TPS acuoso obtenido a partir de maltodextrinas y plastificado con glicerina es capaz de formar películas flexibles, al evaporar el agua sin degradarse.
4. Las películas formadas por el TPS acuoso presentan resistencia a la humedad en mayor medida que las películas formadas por maltodextrinas sin reaccionar.
5. Las maltodextrinas por si solas forman películas rígidas y quebradizas; al evaluar estas con calorimetría diferencial de barrido, se aprecia un cambio de pendiente a 65.11°C reportado como la Tg de las maltodextrinas, al realizar el mismo estudio en el TPS acuoso presenta transiciones exotérmicas y endotérmicas las cuales

suponen una degradación del material a altas temperaturas y la Tg de las maltodextrinas desaparece debido a los diversos componentes presentes en el sistema.

6. El TPS acuoso obtenido es capaz de darle propiedades de resistencia a la fricción, rigidez y resistencia a la tensión a una tela no tejida, además de ser resistente a la humedad. Con esto se pueden utilizar resinas a base de recursos renovables y competir con las obtenidas a partir del petróleo. Este TPS acuoso actualmente se produce a razón de 40 ton/mes, con este principio.

7. El TPS acuoso es estable con un 40 % de sólidos, aceptable para un polímero comercial en emulsión. La compatibilidad del TPS acuoso con resinas acrílicas y estiren-acrílicas, permite la mezcla de propiedades; así el TPS acuoso se ve favorecido al incrementar la resistencia a la humedad, mientras a las resinas acrílicas se les puede aportar rigidez y la fragmentación de la misma por la biodegradabilidad en composta que presenta el TPS; también el TPS acuoso se puede utilizar como carga de las resinas acrílicas, y reducir costos de producción cuando la resistencia a la humedad sea un factor determinante, si no es un problema se puede utilizar al 100 %.

8. Las vertientes de esta investigación pueden derivar en materiales compuestos que favorecerán su degradación. El almidón es cada vez más común en la mezcla con polímeros de alto consumo que se vuelve importante, ya que no todos los almidones funcionan con este fin.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Conde, Mónica. Mercado de los plásticos en 2012+, Ambiente Plástico enero-febrero 2013. www.ambienteplastico.com/images/archivos_pdf/mercado_de_los_plasticos_2012.pdf
2. Ma. X. y J. Yu; The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch, *Carbohydr. Polym.*: 57 (2), 197-203 (2004).
3. Acosta, H., H.S. Villada y P.A. Prieto; *Envejecimiento de almidones termoplásticos agrios de yuca y nativos de papa por Microscopía de fuerza atómica*, *Rev. Inf. Tecnol.*, ISSN: 0718-0764 17 (3), 71-78 (2006b), <http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sciarttext&pid=S0718-07642006000300011-&lng=es&nrm=iso&tlng=es>.
4. Bastioli, C; *Global status- production of biobased packaging*, *Starch/Stärke*: 53 (8), 351-355 (2001).
5. Van soest, J.J.G., *Bioplastic*, *Ind. Crops and Prod.*: 5(1), 11-22 (1996a).
6. Zhai, M., F. Yoshii. y T. Kumeb; *Radiation of starch-based*, *Carbohydr. Polym.*: 52(3), 311. 317 (2003).
7. Avérous, L. y N. Boquillon; *Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviors*, *Carbohydr. Polym.*: 56 (2), 111-122 (2004).
8. Bangyekan, C., D. Aht-Ong. y K. Srikulkit; *Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films*, *Carbohydr. Polym.*: 63 (1), 61-71 (2006).

9. Demiate, I.N., Relationship between baking behavior of modified cassava starches and determined by FT-IR spectroscopy, *Carbohydr. Polym.*: 42 (2), 149-158 (2002).
10. Sivak, M. y Preiss, J. Starch: Basic Science to Biotechnology. In: *Advances in Food and Nutrition research*. Nueva York, academic Press. 41 (1998).
11. Beynum, G.M.A. y Roels, J.A. Starch conversion technology. Ed. Marcel Dekker. Nueva York, EUA, 360 (1985).
12. Biliaderis, C.G. The structure and interactions of starch with food constituents. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, 69: 60-63 (1991).
13. Waung, S., Jinglin, Y., Jiugao, Y., Haixia, C. y Jiping, P. Partial characterization of starch from dioscorea opposite. *Journal of Food Engineering*, 11:01-07 (2007).
14. Hoover, R. Composition, molecular structure and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers*, 45: 253-267 (2001).
15. Bello, P., *Isolation and partial characterization of amaranth and banana starches*, *Starch/Stärke*: 50 (10), 409-413 (1998).
16. Acosta, H; *Processing and physical-chemical characterization of steam flaked sorghum hybrids. Dissertation* (Doctor on philosophy). Texas A&M University. Technology Faculty, Food Science and Technology. Texas, USA (1997).
17. Baldwin, P.; *Studies on the surface chemistry, minor component composition and structure of granule starches*. Thesis (Doctor on philosophy). The University of Nottingham. Uk (1995)

18. Yuryev, V.P., I.E. Nemirosvkaya. y T.D. Maslova; *Phase state of starch gels at different water contents*, Carbohyd. Polym: 26 (1), 43-46 (1995).
19. Philippe, D; *Seminario textura y reología de alimentos*. Memorias, Dpto. Eng. Alimentos, Universidad del Valle, Cali-Colombia (1995).
20. Badui, S.D. Química de los alimentos, Ed. Pearson Education, México, D.F. pp 94-104 (2001).
21. Morrison R. y Boyd R. Organic Chemistry, 5a. edic., Addison-Weasley
22. Jane, J. L., Robyt, F., Structure studies of amylose V complexes and retrograded amylose by action of alpha amylose, a new method for preparing amyloextrines. Carbohydrate Research, 132: 105-110. (1984).
23. Whistler, R. L. y Daniel, J. R., Function of polysaccharides. In: Food Additives, Ed. Marcel Bekker, Nueva Yourk, EUA, pp 399-406 (1990).
24. Kenshi, M., *Thermal and viscoelastic properties of alginate/poly (vinyl alcohol) blends cross-linked with calcium tetraborate*, Carbohydr. Polym: 39 (2), 139-144 (1999).
25. Kuakoon, P., *A comparative study of edible canna (Canna edulis) starch from different cultivars. Part I. Chemical composition*, Carbohydr. Polym: 53 (3), 317-324 (2003).
26. De Graaf, A.R., A.P. Karman. y L.P. Janssen; *Material properties and glass transition temperature of different thermoplastic starches after extrusion process*, Starch/Stärke: 55 (2), 80-86 (2003).

27. Fama, L., *Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates*, LWT-Food Sci. Technol: 38 (6), 631-639 (2005).
28. Nashed, G., P.G.R. Rutgers. y P.A. Sopade; *The plasticization effect of polyol and water on the gelatinization of wheat starch*, Starch/Stärke: 55 (3-4), 131-137 (2003).
29. Parra, D.F., *Mechanical properties and water transmission in some blends of cassava starch edible films*, Carbohydr. Polym: 58 (4), 475-481 (2004).
30. Petersson, M. y M. Standing; *Water vapor permeability and mechanical properties of mixed starchmonoglyceride films and effect of film forming conditions*, Food Hydrocolloids: 19 (1), 123. 132 (2005).
31. Werner, W. y E. Strobel; *Compounding of thermoplastic starch with twin-screw extruders*, Starch/Stärke: 43 (4), 138-145 (1991).
32. Aichholzer, W. y H.G. Fritz; *Rheological characterization of thermoplastic starch materials*, Starch/Stärke: 50 (2-3), 77-83 (1998).
33. Bindzus, W., *Application of an in-line viscometer to determine the shear stress of plasticizer wheat starch*, Starch/Stärke: 54 (6), 243-251 (2002a).
34. García, M.A., M.N. Martino. y N.E. Zaritzky; *Microstructural Characterization of Plasticized StarchBased Film*, Starch/Stärke: 52 (4), 118-124 (2000).
35. Bindzus, W., *Glass transition of extruder wheat, corn and rice starch*, Starch/Stärke: 54 (9), 393-400 (2002b).

36. Mali, S., *Microstructural characterization of yam starch film*, Carbohydr. Polym: 50 (4), 379-386 (2002).
37. ASTM D 5488-94. Standard Terminology of Environmental Labeling of Packaging Materials and Packages (Withdrawn 2002).
38. Slabaugh, W. H. y Parson, T. D. Química General.
39. Biological Materials for Non-Food Products; *Thermoplastic starches for industrial non-food uses* (1998), <http://www.biomatnet.orgsecureAirF234.htm>.
40. Mater Bi; 2007. <http://www.promotions.org.uk/biodegradableproduc.htm>.
41. Novamont. TPS for Industrial Non-Food Uses; 2007. <http://www.biomatnet.org/secure/Other/S1281.htm>.
42. Bernal, M.L., *Variación de los tiempos de fermentación de almidón agrio y de la velocidad de rotación del tornilo de un extrusor de uso sencillo en la obtención de almidón TPS*. Rev. Biotecnol. Sector Agropecuario y Agroindustrial, ISSN: 1692-3561 (en línea), 3 (1), 8-13 (2005). <http://www.unicauca.edu.co/biotecnologia/ediciones/vol3/Art31.pdf>.
43. Halley, P., *Developing biodegradable mulch films from starch-based polymers*, Starch/Stärke: 53 (8), 362-367 (2003).
44. Zhang, Y. y J.H. Han; *Mechanical and thermal characteristics of pea starch films plasticized with monosaccharides and polyols*, J. Food Sci: 71 (2), 109. 118 (2006).
45. Brown, S.B. y C.M. Orlando; *Reactive extrusion*, En: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Ed. Wiley, Vol. 14, pp. 169. 170, New York, USA (1988).

46. Avérous, L., *Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch*, *Starch/Stärke*: 53 (8), 372-380 (2001).
47. Xie, F., *Starch using reactive extrusion*, *Starch/Stärke*: 58 (3-4), 131. 139 (2006).
48. Gáspár, M., *Reducing water absorption in compostable starch-based plastics*, *Polym. Degrad. Stabili*: 90 (3), 563-569 (2005).
49. Seidenstücker, T. y H.G. Fritz; *Compounding procedure, processing behavior and property profiles of polymeric blends on thermoplastic poly (ester-urethanes)*, *Starch/Stärke*: 51 (2-3),93-102 (1999).
50. Bodros, E., *Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fiber be used in structural applications?*, *Comp. Sci. Technol.*: 67 (3-4), 462. 470 (2007).
51. Peressini, D., *Starch. methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions*, *J. Food Eng*: 59 (1), 25. 32 (2003).
52. Forssell, P.M., *Ageing of rubbery thermoplastic starches prepared from barley and oat starches*, *Carbohydr. Polym*: 30 (1), 7-12 (1998).
53. Lim, S.T., E.H. Chang. y H.J. Chung; *Thermal transition characteristics of heat-moisture treated corn and potato starches*, *Carbohydr. Polym*: 46 (2), 107-115 (2001).
54. Myllyäki, O., *Depolymerization of barley starch during extrusion in water glycerol mixtures*. *LWT-Food Sci. Technol*: 30 (4), 351. 358 (1997).

55. Smits, A.L.M., *Ageing of starch based systems as observed with FT-IR and solid state NMR spectroscopy*, Starch/Stärke: 50 (11-12), 478-483 (1998).
56. Araújo, M.A., A.M. Cunhac. y M. Mota; *Enzymatic degradation of starch-based thermoplastic compounds used in protheses*, Biomaterials: 25 (13), 2687. 2693 (2004).
57. Demirgöz, D., *Chemical modification of starch based biodegradable polymeric blends: effects on water uptake, degradation behaviour*, Polym. Degrad. Stab: 70 (2), 161-170 (2000).
58. Cha, J.Y., *Physical properties of starch-based foams as affected by extrusion temperature and moisture content*, Ind. Crops and Product: 14 (1), 23. 30 (2001).
59. Xu, Y.X., Y. Dzenis. y M.A. Hanna; *Water solubility, thermal characteristics and biodegradability of extruded starch acetate foams*, Ind. Crops and Prod: 21 (3), 361-368 (2005).
60. Msu, S., Lu, S., Huang, C., *Viscoelastic Charges of Rice Starch suspensions during gelatinization*. Journal of food science, 65(2)2 215-220, (2000).
61. ASTM D4355-99: Standard Test Method for Deterioration of Geotextiles from Exposure to Ultraviolet Light and Water (Xenon-Arc Type Apparatus), (2008).