



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

*NANOCOMPUESTOS BIODEGRADABLES BASADOS EN ALMIDÓN DE MAÍZ
TERMOPLÁSTICO Y ARCILLAS NANOESTRUCTURADAS*

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. CLAUDIA BRENDA CAMACHO CORREA



TUTOR: Dra. Larissa Alexandrova

AÑO: 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) la beca número 216075 otorgada para la elaboración del trabajo de tesis.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por todo su apoyo brindado durante mis estudios superiores y de posgrado.

Agradezco al Posgrado en Ciencias Químicas, a la Facultad de Química y al Instituto de Investigaciones en Materiales por las facilidades e instalaciones prestadas para la realización de mi trabajo de investigación.

Agradezco a mi tutora Dra. Larissa Alexandrova por su dirección, inmenso apoyo, comprensión, dedicación y los conocimientos que me proporcionó durante todo el tiempo que desarrollé mi trabajo. Una persona insuperable.

Agradezco al Dr. Antonio Sánchez Sólis por su asesoría, inmenso apoyo, comprensión, conocimientos y sobre todos por su tiempo y dedicación para la realización de la experimentación, sin él no hubiera podido realizar mi trabajo. Una excelente guía.

Agradezco al M.C. Esteban Fregoso-Israel (IIM-UNAM) por las mediciones de propiedades térmicas.

Agradezco a la I.Q. Leticia Baños y M.C. Adriana Tejada (IIM-UNAM) por los análisis de difracción de rayos X.

Agradezco al I.Q. Ernesto Sánchez (IIM-UNAM) por las mediciones de propiedades mecánicas.

Agradezco al M.C. Omar Novelo (IIM-UNAM) por las microscopias en SEM.

Agradezco al Ing. Rivera (IIM-UNAM) por todo su apoyo en el taller.

Agradezco a la M. C. Ma. Teresa Flores Martínez del Instituto de Química de la UNAM por sus mediciones de FTIR.

Agradezco a Lic. Diego Armando Quinterio Vargas (IF-Laboratorio Central de Microscopía) por su ayuda en la preparación de muestras para TEM.

Agradezco al Dr. Arturo Ponce Pedraza, al M.C. Gerardo Tadedo Martínez Alanis y a la M.C. Mónica Aimeé Ceniceros del Laboratorio de Microscopía del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por el análisis morfológico por TEM.

Agradezco al Dr. Manuel Aguilar Vega, a María I. Loría Bastarrachea y a Gretel Lozano Pech del Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. (CICY), por sus mediciones de transporte de vapor de agua.

Agradezco al Centro de Investigación en Polímeros (CIP) por todo su el apoyo para el inicio de mi maestría, en especial a la Q. Adela Reyes e al I.Q. Javier Rodríguez.

El trabajo de investigación se realizó en el Instituto de investigaciones en materiales, UNAM.

El trabajo de investigación se presentó en el XVIII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS 2009, que se llevó a cabo en Cancún, México del 16-20 de agosto de 2009.

ÍNDICE

RESUMEN.....	6
ABSTRACT	7
1. INTRODUCCIÓN.....	8
1.1. Problemática ambiental.....	8
1.2. Recursos naturales.....	9
1.2.1. Recursos renovables	10
1.2.2. Recursos renovables	10
1.3. Maíz.....	11
1.3.1. Composición	13
1.3.2. Producción e importación de maíz en México	15
1.3.3. Los usos del maíz.....	16
1.4. Almidón.....	17
1.4.1. Fuentes, características y usos de los almidones	17
1.4.2. Estructura	19
1.4.3. Los usos del almidón.....	20
1.4.4. La Industria de almidones	21
1.5. Polímeros	22
1.5.1. Tipos de polímeros	22
1.5.2. Características generales de los polímeros.....	23
1.5.3. Polímeros no biodegradables y biodegradables.....	23
1.5.4. Procesamiento de polímeros.....	25
1.5.4.1. Inyección.....	25
1.5.4.2. Termoformado	26
1.5.4.3. Producción de láminas y películas	27
1.5.4.4. Moldeo por compresión	27
1.5.4.5. Moldeo por transferencia.....	28
1.5.4.6. Moldeo por soplado	28
1.5.4.7. Moldeo rotacional.....	29

1.5.4.8. Fundición (colado) de plástico.....	29
1.5.4.9. Formado de espumas de polímero.....	29
1.5.4.10. Producción de filamentos y fibras	30
1.5.4.11. Extrusión.....	30
1.6. Nanopartículas.....	33
1.6.1. Silicatos	33
1.6.1.1. Estructura.....	34
1.6.1.2. Clasificación.....	35
1.6.2. Filosilicatos	36
1.6.3. Arcillas.....	39
1.6.3.1. Esmectitas	43
1.6.3.2. Montmorillonita	44
1.6.3.3. Bentonita	47
1.7. Materiales nanoestructurados	48
1.8. Materiales compuestos.....	49
1.8.1. Nanocompuestos	49
1.8.1.1. Nanocompuestos de matriz polimérica	51
1.8.1.2. Preparación de nanocompuestos de matriz polimérica.....	53
1.8.1.3. Nanocompuestos de almidón	53
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	55
3. HIPÓTESIS.....	55
4. OBJETIVOS DE INVESTIGACIÓN	55
4.1. Objetivo general.....	55
4.2. Objetivos específicos.....	55
5. ANTECEDENTES.....	55
6. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	65
6.1. Reactivos	65
6.2. Material.....	67
6.3. Equipo.....	67

6.4. Metodología.....	69
6.4.1. Formulaci3n.....	69
6.4.2. Dispersi3n denanoarcillas.....	69
6.4.3. Mezclado.....	70
6.4.4. Gelatinizaci3n.....	70
6.4.5. Secado.....	70
6.4.6. Propiedades t3rmicas	71
6.4.7. Molienda.....	72
6.4.8. Extrusi3n	72
6.4.9. Molienda.....	73
6.4.10. Secado	74
6.4.11. Inyecci3n	74
6.4.12. Preparaci3n de pel3culas delgadas	75
6.5. Caracterizaci3n	76
6.5.1. Espectroscop3a de infrarrojo.....	76
6.5.2. Propiedades mec3nicas	76
6.5.3. SEM	78
6.5.4. TEM.....	79
6.5.5. DRX	79
6.5.6. Propiedades T3rmicas.....	80
6.5.6.1. An3lisis termogravim3trico (TGA) y Calorimetr3a de barrido diferencial (DSC).....	80
6.5.6.2. An3lisis termomec3nico (TMA)	81
6.5.7. Propiedades de barrera: permeabilidad de vapor de agua.....	82
7. RESULTADOS Y DISCUSI3N	84
7.1. Caracterizaci3n de materias primas.....	84
7.2. Obtenci3n de nanocompuestos	86
7.3. Morfolog3a.....	88
7.3.1. SEM	88

7.3.2. TEM.....	90
7.4. DRX.....	93
7.5. Propiedades mecánicas.....	94
7.6. Propiedades térmicas	97
7.7. Permeabilidad al vapor de agua	99
8. CONCLUSIONES.....	101
9. REFERENCIAS	103
ANEXO I	113
ANEXO II	114

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ASTM	American Society for Testing and Materials
B-m	Bentonita modificada
DC	Cambio de dimensión
ΔH_d	Entalpía de degradación
ΔH_f	Entalpía de fusión
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ΔT_d	Intervalo de temperatura de de degradación
ΔT_f	Intervalo de temperatura de fusión
MMT	Montmorillonita
N0-II-06-E	Almidón II, TPS
NC	Nanocompuesto
NI-II-02-E	Nanocompuesto-MMTI, 1 %p/p
NI-II-03-E	Nanocompuesto-MMTI, 5 %p/p
NI-II-04-E	Nanocompuesto-MMTI, 10 %p/p
NII-II-01-E	Nanocompuesto-B-m, 1 %p/p
NII-II-02-E	Nanocompuesto-B-m, 5 %p/p
NII-II-03-E	Nanocompuesto-B-m, 10 %p/p
NIII-II-01-E	Nanocompuesto-Mezcla MMT/B-m (50/50), 1 %p/p
NIII-II-02-E	Nanocompuesto-Mezcla MMT/B-m (50/50), 5 %p/p
SEM	Scanning Electron Microscopy
$T_{-10\%}$	Temperatura al 10 % de degradación
T_d	Temperatura de degradación
TEM	Transmission Electron Microscopy
T_f	Temperatura de fusión
TGA	Thermogravimetric analysis
TMA	Thermomechanical analysis
T_{max}	Temperatura máxima de resistencia termomecánica
TPS	Almidón termoplástico
WVP	Permeación de vapor de agua
WVT	Transmisión del vapor de agua
XDR	Difracción de rayos X

RESUMEN

El almidón termoplástico (TPS) es un polímero orgánico biodegradable de muy bajo costo, producto de recursos renovables provenientes de la industria agrícola, pero su aplicación es muy limitada debido a sus propiedades físico-mecánicas pobres¹. En la actualidad nuevos compuestos están ampliando la utilización de polímeros derivados de recursos renovables con nuevo valor agregado. Este trabajo analiza el desarrollo y la investigación en esta área de biomateriales nanocompuestos con el fin de mejorar las propiedades físico-mecánicas del almidón termoplástico.

Los nanocompuestos de almidón termoplástico y nanoarcillas, montmorillonita y bentonita modificada con aminoácidos, fueron sintetizados por extrusión con un equipo para extrusión TW-100 Haake Rheocord 90 con doble husillo cónico contrarrotatorio a una velocidad de tornillo de 200RPM. Se obtuvieron nanocompuestos con 1, 5 y 10 % en peso de arcilla. La nanoestructura de compuesto exfoliado fue confirmada por microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando el microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo FEI-TITAN con un voltaje de aceleración de 80-300 kV y análisis de rayos X con un difractómetro Siemens D500. La morfología, apariencia y análisis de pruebas de impacto se analizaron con el microscopio electrónico de barrido (SEM) Leica Stereoscan 440 con un voltaje de aceleración de 20 kV. Las propiedades mecánicas de las películas fueron estudiadas a través de la máquina Instron modelo 1125, el ensayo se realizó a una velocidad de deformación constante de 50 mm/min a temperatura ambiente. Las curvas de tensión-deformación demostraron un comportamiento mecánico muy diferente de los nanocompuestos, en comparación con las propiedades mecánicas de la película de almidón termoplástico puro. Incluso con la presencia de 1 % en peso de montmorillonita cambiaron drásticamente las propiedades mecánicas del material. En contraste con los resultados reportados en la literatura², el material compuesto es mucho más elástico. Los termogramas de DSC y la difracción de rayos-X estudiados no mostraron diferencia significativa en la cristalinidad y puntos de fusión de los materiales compuestos. La dependencia de las propiedades mecánicas con el contenido de arcilla fue estudiado y discutido en términos de estructura de los nanocompuestos. Las propiedades de barrera de los materiales se obtuvieron con el cálculo de la transmisión o flujo de vapor de agua a través de las películas usando la norma ASTM D1653-93(1999).

ABSTRACT

Termoplastic Starch (TPS) is a cheap biodegradable organic polymer based on renewable resources from agricultural industry, but its application is very restricted because of poor physico-mechanical properties¹. Currently new composites are extending the utilization of polymers from renewable resources into new value-added products. This work discusses the research and development in this area of bio-nanocomposite materials in order to improve the physico-mechanical properties.

Nanocomposites of starch and layered silicate clay, montmorillonite and bentonite (modified with amino acid chains), were synthesized by melt extrusion using a conical counter-rotating extrusion equipment Rheocord Haake TW-100 twin-screw 90 with a screw speed of 200 RPM. Composites with 1, 5 and 10 wt% clay were obtained. The exfoliated composite nanostructured was confirmed by transmission microscope field emission FEI-TITAN with accelerating voltage of 80-300 kV and X-ray analysis using a Siemens D500 diffractometer. The Scanning Electron Microscopy (SEM) morphologies and impact tests were obtained using Leica Stereoscan 440 microscope with accelerating voltage of 20 kV. Mechanical properties of the films were studied using the 1125 model Instron tensile testing machine. The test performed at a constant strain rate of 50 mm/min at room temperature. The stress-strain curves demonstrated very different mechanical behavior of the nanocomposites in comparison with the mechanical properties of the extruded pure starch film. Presence even of 1% of exfoliated montmorillite changed drastically the mechanical properties of the material. In contrast with results reported in the literature², this composite material was much more elastic. DSC and X-ray did not show significant difference in cristallinity and melting points of the composites. The effect of clay content on mechanical properties was studied and discussed in term of structures nanocomposite. Material barrier properties were obtained by calculating the transmission or flow of steam water through the films under ASTM D1653-93(1999).

1. INTRODUCCIÓN

Problemáticas como la escasez de petróleo, la variación del precio del barril, deterioro del medio ambiente y expectativas de la sociedad son argumentos para encontrar una solución alternativa para el uso de los recursos fósiles. En los últimos años los biopolímeros, polímeros sintetizados por la naturaleza, como el almidón y polisacáridos, han sido investigados como alternativas ecológicas a los plásticos derivados del petróleo. Sin embargo, estos polímeros naturales no muestran las mismas propiedades que los plásticos tradicionales, lo que limita las posibles aplicaciones de la tecnología³.

Los últimos años se han caracterizado por obtener grandes desarrollos en todas las áreas de las ciencias. Específicamente la nanotecnología ha sido un área en expansión que ha centrado la atención de investigadores en todo el mundo; la cual permite la manipulación de la estructura de la materia en pequeñísima escala, de orden nanométrico, generando así materiales y estructuras con características diferentes de aquellos producidos a nivel micrométrico⁴.

Por medio de la nanotecnología se pueden modificar las propiedades de los materiales conocidos, mucho más radicalmente de lo conseguido hasta ahora, así como crear nuevos materiales⁴.

Uno de los procesos más utilizados en la formación de nanocompuestos es la obtención de nanopartículas mediante tratamiento de arcillas y su dispersión en diferentes polímeros. Las arcillas más utilizadas son las del tipo esmectitas como la montmorillonita, hectorita, saponita, vermiculita, entre otras, que son minerales aluminosilicatos con estructura laminar⁴.

El almidón es un polímero orgánico biodegradable de bajo costo proveniente de recursos renovables de la industria agrícola, pero su aplicación, como material plástico, es muy restringida debido a sus propiedades físico-mecánicas pobres. Sin embargo, esas propiedades pueden ser mejoradas al modificarlo con la introducción de nanopartículas de arcillas.

1.1. Problemática ambiental

El mundo ha avanzado a pasos agigantados en las últimas décadas. Como nunca antes los cambios ocurren a una velocidad vertiginosa, generándose grandes transformaciones políticas, culturales, científicas, tecnológicas, económicas, sociales y ambientales⁵.

El mayor desafío que enfrenta la humanidad en la edad moderna es la preservación del Planeta Tierra como un lugar hospitalario para la vida humana y para otras formas de vida. Por medio de su propio ingenio y las herramientas que han desarrollado durante siglos, los seres humanos han encontrado muchas maneras de explotar la Tierra y sus recursos. El resultado ha sido una acumulación de riqueza y bienestar material para gran número de personas (aunque muchas más viven en la pobreza). La prosperidad, medida en términos de bienes materiales, ha cobrado un precio alto. Los seres humanos hemos contaminado el agua, la calidad

del aire en algunas grandes áreas urbanas, como en la Ciudad de México, se ha deteriorado tanto que se ha vuelto peligrosa para la salud humana, los residuos se han dispersado en la tierra o han sido enterrados en ella, dejando legados de veneno para las generaciones futuras y los recursos de la Tierra –minerales, agua potable, tierra para cultivar alimentos, bosques, combustibles fósiles- han disminuido seriamente o han sido dañados a un grado alarmante en un período muy corto de tiempo⁶.

En el mundo existe una inmensa industria petroquímica que produce una amplia gama de productos sintéticos, junto con los subproductos de su fabricación los cuales entran en el medio ambiente causando serios problemas⁷.

La complejidad creciente y la agudización de los problemas socioambientales, generados por el triunfo de la racionalidad económica y de la razón tecnológica, han llevado a plantear la necesidad de reorientar los procesos de producción y aplicación de conocimientos, así como la formación de habilidades profesionales, para conducir un proceso de transición hacia un desarrollo sustentable. Esta necesidad es mayor en los países periféricos, donde la debilidad y dependencia de sistemas científico-tecnológicos, la desvinculación de los procesos productivos, y la inadecuación a sus condiciones sociales, culturales y ambientales, son causa y expresión de su subdesarrollo. La dependencia científico-tecnológica se manifiesta como una relación disfuncional entre el costo y las condiciones de adquisición del conocimiento importado; en las capacidades de cada país, cada industria y cada comunidad para su apropiación, adopción y operación en el desaprovechamiento y destrucción de los recursos naturales y culturales que genera la implantación de modelos tecnológicos externos; y en el intercambio desigual entre productos primarios y mercancías tecnológicas establecido por las condiciones del mercado. Esta dependencia adquiere nuevos significados en la perspectiva del desarrollo sustentable, frente a las nuevas formas de apropiación científica y tecnológica de la naturaleza y a las estrategias del nuevo orden mundial para el manejo sustentable de los recursos ambientales del planeta⁸.

En varios países se han puesto en marcha iniciativas para estimular la difusión del enfoque ecologista, tratando de mostrar que es posible encontrar oportunidades para reducir la contaminación sin elevar los costos -o aún obteniendo beneficios- Se trata de impulsar a las industrias para que incluyan la dimensión ambiental en su gestión y mejoren su capacidad para solucionar problemas mediante innovaciones organizacionales y tecnológicas⁸.

Es por esto que es muy importante que los esfuerzos de investigación y desarrollo, tanto públicos como privados, se planteen no sólo la depuración de los residuos y efluentes sino la reutilización o reciclaje de los recursos naturales y la recuperación de todos los productos potencialmente contaminantes⁸.

1.2. Recursos naturales

Hace millones de años que el hombre apareció sobre la Tierra. Desde entonces hasta ahora ha obtenido de la Tierra no sólo alimento, sino una serie de materiales

que le han permitido vestirse, construir su vivienda y fabricar las herramientas con que había de trabajar⁸.

Todo el conjunto de los elementos que el hombre puede obtener y aprovechar de la Tierra recibe el nombre de recursos naturales. Dentro de la amplia gama de recursos que existen en la Tierra, podemos hacer una clasificación basándonos en la posibilidad de agotamiento de dichos recursos. Así, clasificaremos los recursos naturales en recursos renovables y recursos no renovables⁸.

1.2.1. Recursos renovables

Los recursos renovables son aquellos que se regeneran con bastante rapidez: madera, peces, etc., (siempre y cuando las técnicas de captura o talado sean adecuadas)⁸.

Dentro de los recursos naturales renovables podemos englobar a todos aquellos que, aunque sean utilizados por el hombre durante un período, más tarde vuelven a aparecer sobre la Tierra⁸.

Son recursos naturales renovables, por ejemplo, las plantas que el hombre toma para alimentarse. En efecto, aunque el hombre emplea el trigo para elaborar el pan, al año siguiente el trigo vuelve a crecer en los campos si éstos se han cultivado. Aunque el hombre mate animales para alimentarse, la función reproductora de éstos dará lugar a que siempre existan animales a disposición del hombre. El agua que el hombre emplea es también un recurso renovable, ya que, mediante el ciclo hidrológico, el agua que ahora se use podrá volver más tarde a ser utilizada⁸.

Sin embargo, un uso desmedido de los recursos renovables puede llegar a producir un agotamiento de los mismos. Los animales, por ejemplo, necesitan determinado tiempo para reproducirse. Si el hombre no respeta este período, los animales no podrán reproducirse y acabarán extinguiéndose⁸.

Algunos recursos renovables se clasifican como recursos perpetuos, debido a que por más intensa que sea su utilización, no es posible su agotamiento. Dentro de esta categoría de recursos renovables se encuentran la energía hidroeléctrica, la radiación solar, el viento y las olas⁹.

1.2.2. Recursos no renovables

Los recursos no renovables son aquellos cuya velocidad de regeneración es nula o casi nula para la percepción humana⁹.

Se llaman recursos no renovables a todos aquellos que han precisado de millones de años para llegar a formarse: los minerales, por ejemplo, son recursos naturales no renovables. Para su formación han tenido que pasar millones de años y, una vez consumidos, no vuelven a aparecer⁹.

Además de los minerales, son muchos los recursos naturales que no son renovables. Entre éstos se encuentran las fuentes de energía como el carbón, el gas o el petróleo⁹.

Estas materias son imprescindibles en la actualidad, puesto que hacen que funcionen las máquinas de las grandes industrias, son aplicadas en la producción de electricidad y mueven los vehículos que nos trasladan de un lugar a otro⁹.

El excesivo consumo de estas materias ha dado lugar a que las reservas disminuyan de un modo alarmante, planteándose el peligro de que en pocos años se hayan agotado en la Tierra tanto el petróleo como el carbón⁹.

Ante este problema, muchos científicos se han movilizado en la búsqueda de nuevas fuentes de energía, esto es, recursos naturales diferentes del carbón y del petróleo que sean capaces de sustituirlos en un futuro próximo⁹.

De esta manera, en la actualidad ya comienzan a funcionar centrales nucleares que ocupan ya un importante lugar en la producción de energía en muchos países, y centrales solares, que intentan sustituir a las actuales fuentes de energía¹⁰.

El ambiente constituye, en definitiva, el capital natural cuyos beneficios son la base de un desarrollo socioeconómico sustentable. La estrategia de minimizar la depreciación incontrolada de este capital pasa necesariamente por optimizar la administración de los recursos renovables sin reducir la “capacidad de carga” del ecosistema global, esto es, acorde con criterios de “rendimiento máximo” máximo sustentable para satisfacer las mayores necesidades presentes sin reducir el potencial de las necesidades futuras; optimizar igualmente la tasa de explotación de los recursos no renovables con criterios económicos y ambientales y con responsabilidad sobre las generaciones venideras¹¹.

1.3. Maíz

El maíz (Figura 1.1) es un grano que tiene numerosos y diversos usos nutricionales e industriales. De particular importancia resulta su condición de ***materia prima renovable*** y no contaminante¹².



Figura 1.1. Cultivo de maíz (ejemplo de un recurso renovable).

La mayor proporción de la producción mundial de maíz se usa en alimentación animal. En algunos países el maíz se emplea como alimento humano en cantidades significativas. Además, este grano es una importante fuente de materia prima para producir almidón y derivados, como edulcorantes, aceite, alcohol, entre otros. Como se mencionó, estos últimos pueden ser, y en cierta medida ya lo están siendo,

utilizados como materia prima en la industria química, y en algunos casos como reemplazo de los derivados del petróleo. A diferencia de éste, el maíz presenta ciertas ventajas ya que es un recurso renovable, los productos finales obtenidos son biodegradables y su degradación no altera el balance de anhídrido carbónico atmosférico¹², sin embargo, la exigencia de mayor producción de biocombustibles derivados del maíz en el mundo, pero principalmente en los Estados Unidos, es considerado como uno de los factores que han presionado el aumento del precio del maíz en el contexto internacional y el de la tortilla en México.



Figura 1.2. Granos de maíz.

Es el cultivo del maíz es el más importante en México, cada año se siembran 8.5 millones de hectáreas, lo que representa 60 % de la producción total de granos (Figura 1.2)¹³. El maíz pertenece a la familia de las Gramíneas y su nombre científico es *Zea mays*, misma que agrupa algunas subespecies entre las que se encuentra la Everta, que es el maíz para palomitas. Respecto a su origen botánico, tienen relación filogenética con una planta conocida como "teosintle o teosinte" (*Euchlaena mexicana*)¹⁴.

El maíz es una planta sólo conocida en cultivo, es originaria del continente americano y se ha venido cultivando en el mismo desde hace unos 10,000 años, destacando su importancia como alimento en casi todas las comunidades indígenas americanas desde Canadá hasta la Patagonia. Entre los mayas, los aztecas y los incas, el arte, la religión, la vida social y la económica encontraron en la planta y el fruto motivo de inspiración, estudio y atención¹⁵.

A partir de la llegada de los españoles a América, el maíz se dio a conocer a Europa y de ahí a todo el mundo, por lo que en la actualidad es cosmopolita. Actualmente su cultivo y comercio son universales y su consumo y aprovechamiento revisten las más variadas formas según los países. Por su amplia capacidad de adaptación y su elevado rendimiento, así como las posibilidades futuras de mejora por vía genética, hacen de este uno de los cultivos más prometedores para afrontar la amenaza del hambre en el mundo. México es uno de los más importantes consumidores de maíz, producto base de la alimentación de la población, pero desafortunadamente es deficitario de maíz en grano por lo que se debe importar gran cantidad para satisfacer la demanda¹⁵.

El maíz es una planta herbácea anual, cuyo ciclo vegetativo varía entre 80 y 200 días desde la siembra hasta la cosecha. Su intervalo de altura está entre los 40 centímetros y los 3 metros. Su tallo cilíndrico presenta nudos que limitan a largos entrenudos que se van adelgazando conforme se asciende en la planta. El sistema radical puede alcanzar hasta dos metros de profundidad y presenta raíces de

sostén o soporte, cerca de la superficie del suelo. Las hojas poseen una larga vaina que envuelve el entrenudo. El limbo es largo, un poco ancho y terminado en punta, de bordes enteros y con nervaduras paralelas (hojas paralelinervias), de color verde aunque se pueden encontrar hojas rayadas de blanco y verde o verde púrpura¹⁵.

Es una planta monoica, es decir, tiene flores masculinas (panícula) y femeninas que tienen numerosos estilos muy salientes y colgantes después de la floración (pelos de elote) en los que se depositan los granos de polen que son arrastrados por el viento. Después de la fecundación cada ovario se transforma en un fruto (grano de elote) que lleva en su interior una sólo semilla que contiene bastantes sustancias de reserva en su endospermo y lleva en su parte basal el embrión. El fruto puede ser amarillo, púrpura o blanco. Dichos frutos se agrupan formando hieleras alrededor de un eje grueso o "zuro" (olote) y a este conjunto se le conoce como mazorca (elote). Las mazorcas en la madurez son largas y gruesas y están enteramente cubiertas de vainas coriáceas e imbricadas que constituyen el llamado "totomostle" (hojas de elote)¹⁵.

Bajo condiciones climáticas adecuadas o mediante el aporte del riego, el maíz es muy productivo, y aunque es originario de zonas semiáridas, las variedades mejoradas actuales sólo resulta rentable cultivarlas en climas con precipitaciones suficientes o bien en regadío. Puede crecer en zonas desde el nivel del mar hasta los 4000 metros, en una gran variedad de suelos. Requiere un clima relativamente cálido y agua en cantidades adecuadas; la mayoría se cultivan en regiones de temporal, de clima caliente y de clima subtropical húmedo. En temporal se siembra de abril a junio y su desarrollo se prolonga hasta agosto o septiembre¹⁵.

1.3.1. Composición

El grano maduro de maíz (como otros cereales) está integrado por distintos tejidos que conforman: el germen o embrión (12 %), responsable de formar una futura nueva planta; el endosperma (82 %), estructura de almacenamiento del grano que constituye su principal reserva energética; y el pericarpio o cubierta del grano (5 %), que protege a la semilla de la entrada de hongos y bacterias antes y después de la siembra (Figura 1.3.). El restante 1 % corresponde a los restos del pedicelo en la base del grano¹⁶.

- El pericarpio (la cáscara, membrana o cubierta exterior del grano)
- El germen o brote (la parte que permite que germine)
- El endosperma (el almidón que se expande).

Existen variedades de maíz forrajero y para producción de grano. El maíz para grano se puede clasificar como: granos de color blanco para la elaboración de cereales; granos con alto contenido de azúcar para la alimentación humana; granos con alto contenido de aceite para la industria aceitera; granos con alto contenido de proteína y de lisina para la industria y la alimentación humana, y granos con mayor proporción de almidón duro o cristalino que se utilizan para elaborar rosetas o palomitas. El maíz tiene una enorme cantidad de usos y en la actualidad

se conocen cerca de 300 productos que, en una u otra forma, son derivados del maíz o incluyen en su composición alguno de ellos (Figura 1.4 y 1.5)¹⁶.

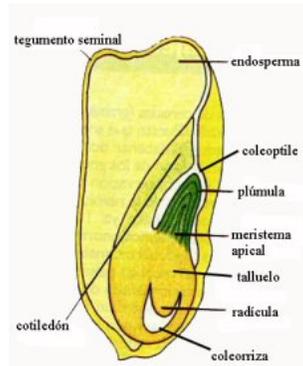


Figura 1.3. Sección longitudinal de un grano maduro de maíz (*Zea mays*). Se puede identificar el pericarpio, el endosperma y las diferentes partes del embrión. El embrión normalmente lleva dos o más raíces adventicias seminales (de semilla). Aunque al principio estas raíces estén orientadas hacia arriba, con el crecimiento posterior se acaban dirigiendo hacia abajo.

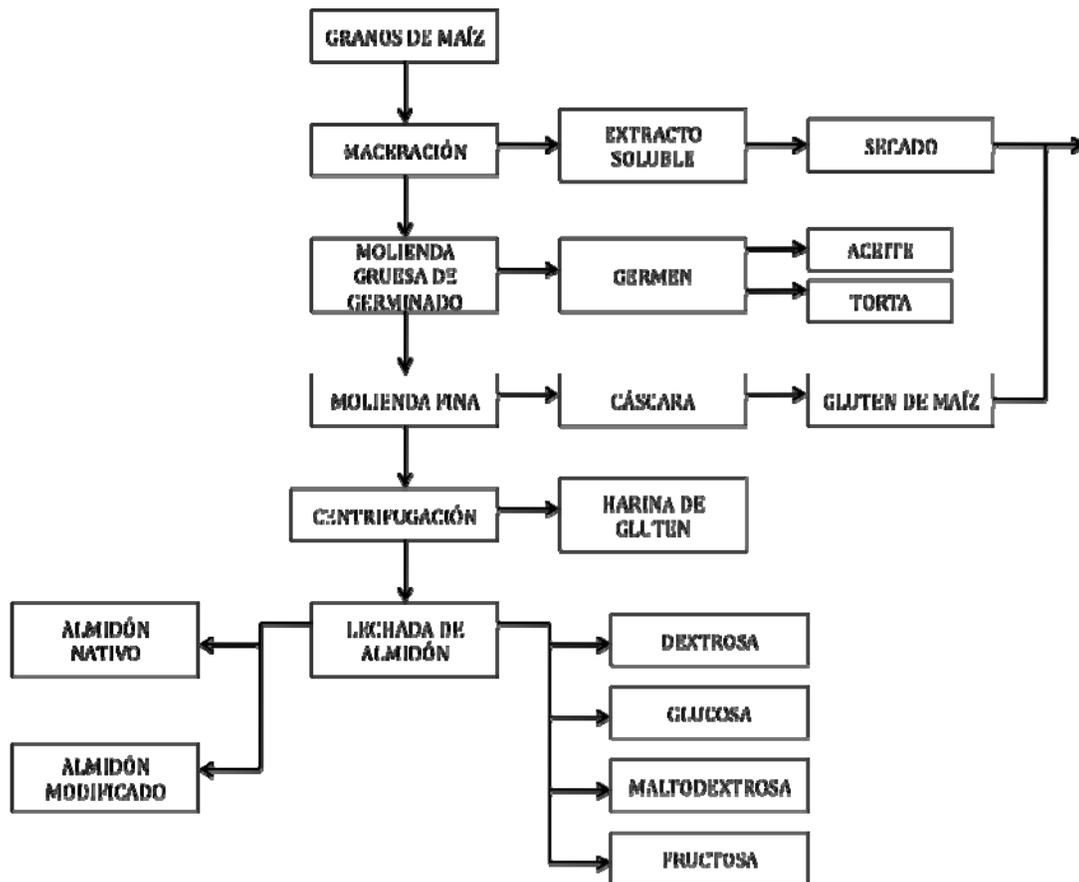


Figura 1.4. Diagrama general del proceso de molienda húmeda.

El grano se cosecha y se almacena y puede destinarse al consumo humano o para la siembra. En nuestro país se utiliza principalmente para alimento humano, para lo cual es necesario que los granos se sometan a un proceso conocido como nixtamalización, que consiste en su cocción con agua de cal, moliéndose

posteriormente en molino para obtenerse la masa que se destina para la elaboración de tortillas, tlacoyos, sopes, tlayudas, tamales y atoles, entre otros. En algunos lugares se recogen las mazorcas incipientes llamadas jilotes y hervidas o crudas se consumen, también se preparan en salmuera. La mazorca ya desarrollada se puede preparar a la brasa. La molienda del grano en seco produce hojuelas de harina de maíz, frituras, botana y aguardientes para fabricación de bebidas alcohólicas no fermentadas (Figura 1.4)¹⁶.

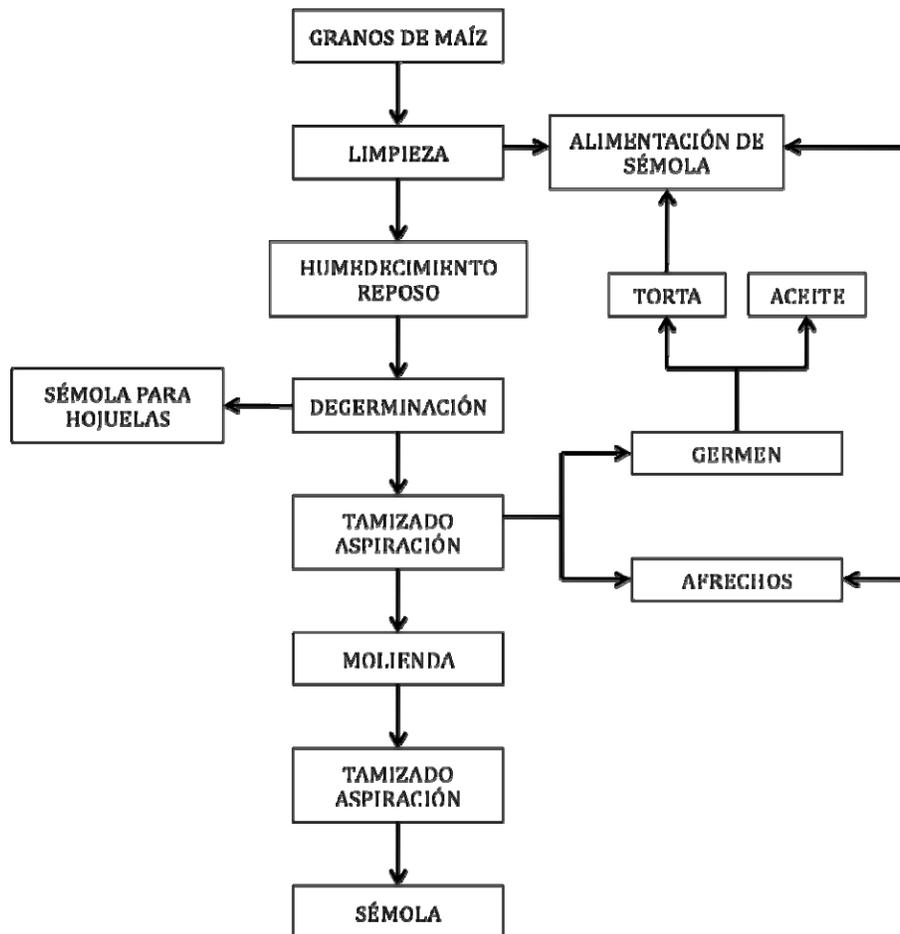


Figura 1.5. Diagrama general del proceso de molienda seca.

1.3.2. Producción e importación de maíz en México

El maíz es el cultivo más importante de México por varias razones: se producen alrededor de 25.2 millones de toneladas en una superficie de 8.5 millones de hectáreas y es el que presenta un mayor número de productores, 3.2 millones, en su mayoría ejidales (solo existen 4 millones de productores agrícolas en el país)¹⁷.

Alrededor del 90 % de la producción es de maíz blanco y se destina al consumo humano¹⁷.

Existen dos tipos de productores de maíz:

El primer grupo, donde se encuentra la mayoría (92 % de los productores), posee predios entre cero y cinco hectáreas y aportan el 56.4 por ciento de la producción total. En general más de la mitad de su producción se destina al autoconsumo (52 %). Sus rendimientos fluctúan entre 1.3 y 1.8 toneladas por hectárea¹⁷.

En el segundo grupo solo está el 7.9 % de los productores, con predios arriba de cinco hectáreas por productor y aportan el 43.6 % de la producción. Sus rendimientos van de 1.8, a 3.2 toneladas por hectárea. Únicamente destinan el 13.55 por ciento de su producción al autoconsumo¹⁷.

A partir de la entrada del TLC las importaciones de maíz provenientes de Estados Unidos han ido en aumento llegando actualmente a una tercera parte de la producción nacional (6 millones de toneladas). Casi en su totalidad es maíz amarillo y destinado supuestamente al consumo. En Estados Unidos la tercera parte de su producción es de maíz modificado genéticamente (transgénico). Por lo tanto, México está siendo inundado de maíz transgénico, siendo afectados principalmente el primer grupo de productores: los campesinos pero también a la sociedad en general¹⁷.

1.3.3. Los usos del maíz

El maíz como grano tiene varios usos: consumo humano, insumo para la industria, insumo para la producción (semilla). Su utilización para consumo humano como para la industria requiere de un proceso de transformación¹⁸. En México el sistema agroindustrial del maíz incluye siete tipos de industrias cuya materia prima es el maíz, estas son:

1. Fabricación de tortillas.
2. Molienda de nixtamal (masa para tortillas, tamales, atoles, etc).
3. Industria para la fabricación de harina de maíz nixtamalizado (obtención de masa para tortillas, tamales, atole, etc.).
4. Fabricación de almidones, féculas, levaduras y productos similares, que incluyen los siguientes 16 productos (insumos de las industrias químicas, papelera, farmacéutica, textil, etc.): 1. Glucosa, 2. Glucosa sólida, 3. Color caramelo, 4. Almidón sin modificar, 5. Almidón modificado, 6. Dextrina, 7. Almidón pregelatinizado, 8. Féculas de maíz, 9. Miel de maíz, 10. Aceite refinado, 11. Salvado preparado, 12. Pasta de germen, 13. Gluten de maíz, 14. Agua de cocimiento, 15. Ácido graso de maíz y 16. Dextrosa¹⁸.
5. Frituras de maíz (palomitas, fritos de maíz, golosinas, etc.).
6. Hojuelas de maíz.
7. Industria de alimentos balanceados.

El maíz ocupa poco más de la mitad de la superficie sembrada del país; representa casi una tercera parte del valor de la producción agrícola; existen poco más de 3 millones de productores de este grano, y es el cuarto productor mundial después

de Estados Unidos, China y Brasil. Actualmente se cosechan en México aproximadamente 20.5 millones de toneladas de maíz, cifra 17.4% superior a la producción obtenida en el 2000 (17.5 millones de toneladas). En 2006 el consumo interno de maíz ascendió a 25.2 millones de toneladas, 4.3 por ciento superior al de 2005, mientras que las importaciones ascendieron a 4.9 millones de toneladas, que resultaron inferiores en 12.6 por ciento respecto a 2005. El sector molinero de maíz cubre casi el 60 por ciento del consumo nacional¹.

1.4. Almidón

1.4.1. Fuentes, características y usos de los almidones

El almidón es el carbohidrato más abundante en la naturaleza, es sintetizado durante la fotosíntesis y almacenado en los amiloplastos de la células vegetales. El almidón es un gránulo parcialmente cristalino e insoluble en agua a temperatura ambiente. Los gránulos de almidón tienen diferentes tamaños y formas dependiendo de la fuente biológica de donde provengan. La forma puede ser redonda, elíptica, ovalada, lenticular o poligonal. Los gránulos más pequeños corresponden a los almidones del arroz y amaranto con diámetros entre 1 y 5 μm . Los gránulos de almidón de papa y yuca presentan diámetros entre 15-100 μm . El diámetro de los gránulos del almidón de maíz varía entre 25-50 μm según la variedad de maíz. En general, la superficie de los diferentes gránulos del almidón varía según el origen botánico y constituye un interrogante en investigaciones. Los gránulos de almidón están formados por dos polímeros: amilosa y amilopectina constituido por unidades de glucosa. La amilosa, generalmente el menor componente, presenta una estructura lineal constituida por monómeros de glucosa ligados únicamente por enlaces α -1,4. La amilosa forma muchos complejos insolubles con un gran número de moléculas que generalmente se precipitan. La amilopectina es generalmente el mayor componente y es altamente ramificada, formada por monómeros de glucosa ligados por enlaces α -1,4 y α -1,6. El almidón es el carbohidrato de mayor importancia desde el punto de vista alimenticio después de la glucosa y otros azúcares. Por la amplia gama de posibilidades que ofrecen los almidones en los productos alimenticios modernos, se han convertido desde hace varios años en objeto de amplia investigación científica en el mundo. Los almidones se utilizan en la industria alimentaria para fabricar productos de panadería, postres, pudines, rellenos de tortas, bizcochos, caramelos, gomas dulces, chicles, etc. Los almidones también se usan a escala industrial en papelería, adhesivos, bioempaques, floculantes, hidrocoloides, gomas, dextrinas, etc.²⁰.

Los almidones nativos son aquellos que no han sufrido ninguna modificación y son extraídos de fuentes naturales. El almidón está compuesto de dos polímeros amilosa y amilopectina, la proporción de estos dos polímeros depende de la fuente de origen. La amilosa generalmente es el menor componente, presenta una estructura lineal constituida por monómeros de glucosa ligados únicamente por

¹ Información obtenida del Centro de Estudios de las Finanzas Públicas de la Cámara de Diputados. H. Congreso de la Unión.

enlaces α -1,4. La amilosa forma muchos complejos insolubles con un gran número de moléculas que generalmente se precipitan. La amilopectina es generalmente el mayor componente y es altamente ramificada, formada por monómeros de glucosa ligados por enlaces α -1,4 y α -1,6. Los almidones de arveja, trigo, maíz, sorgo, cebada, amaranto, papa, yuca, batata y ñame son extraídos por dos vías (seca y húmeda). En general, la producción de los almidones ha estado variando en el caso de los cereales entre el 65-85 % y en las raíces y tubérculos entre el 35-15 % lo cual ha influido de manera significativa en la producción del TPS según la región de influencia del almidón. Los estudios de plastificación también se han relacionado con el tipo de extracción, el tipo de almidón y su organización molecular, demostrándose la incidencia de las variables de operación en el proceso de termoplastificación (Figura 1.6)²⁰.

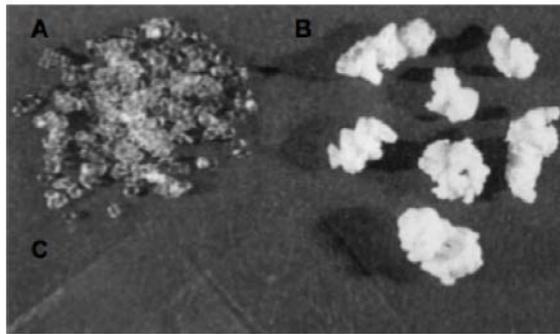


Figura 1.6. Almidón termoplástico: Gránulos (A). Espuma (B). Película (C).

El almidón (Figura 1.7) es la sustancia con la que las plantas almacenan su alimento en raíces (yuca), tubérculos (patata), frutas y semillas (cereales). No obstante, no sólo es una importante reserva para las plantas, también para los seres humanos tiene una alta importancia energética, proporciona gran parte de la energía que consumimos los humanos por vía de los alimentos²¹.



Figura 1.7. Almidón

El almidón se diferencia de los demás hidratos de carbono presentes en la naturaleza en que se presenta como un conjunto de gránulos o partículas. Estos gránulos son relativamente densos e insolubles en agua fría, aunque pueden dar lugar a suspensiones cuando se dispersan en agua a temperatura elevada (dependiendo de la composición del almidón). Estas suspensiones que pueden variar en sus propiedades en función de su origen²¹.

1.4.2. Estructura

Desde el punto de vista químico el almidón es un polisacárido, el resultado de unir moléculas de glucosa formando largas cadenas, aunque pueden aparecer otros constituyentes en cantidades mínimas²¹.

El almidón está realmente formado por una mezcla de dos sustancias, amilosa y amilopectina (Figura 1.8), que sólo difieren en su estructura: la forma en la que se unen las unidades de glucosa entre si para formar las cadenas. Pero esto es determinante para sus propiedades. Así, la amilosa es soluble en agua y más fácilmente hidrolizable que la amilopectina (es más fácil romper su cadena para liberar las moléculas de glucosa)²¹.

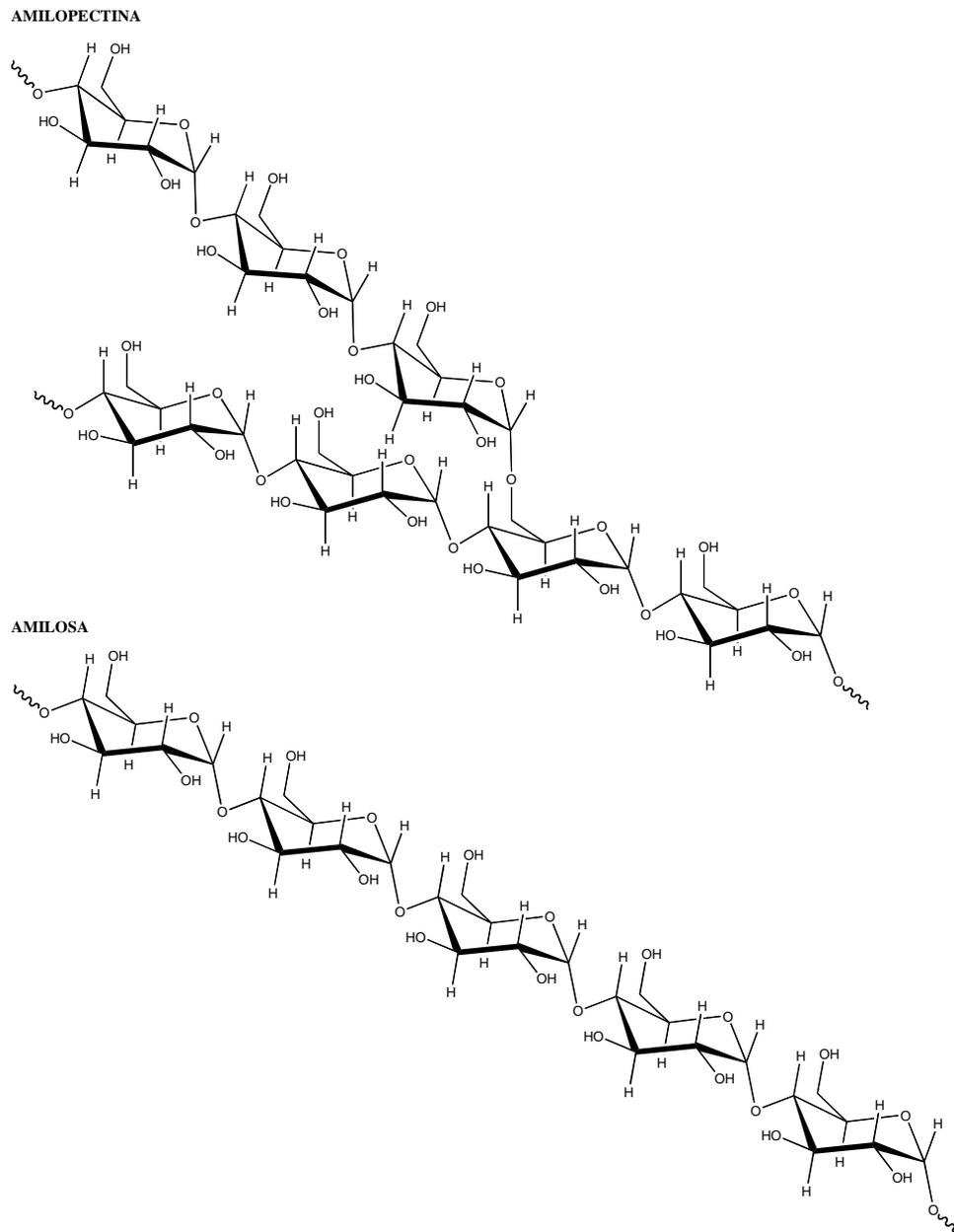


Figura 1.8. Estructura del almidón

En realidad, la estructura del almidón es muy parecida a la de la celulosa, otro polisacárido que producen las plantas. Sin embargo, mientras el almidón es parte del alimento de muchos animales y se descompone fácilmente por acción de las enzimas digestivas, la celulosa es parte del tejido de sostén de las plantas y muy difícil de digerir, algo que la mayoría de los animales aprenden rápidamente²¹.

En los animales, el equivalente al almidón, como sustancia de reserva energética, es otra sustancia de estructura parecida que recibe el nombre de glucógeno²¹.

El almidón se puede identificar fácilmente gracias a que la amilosa en presencia de yodo forma un compuesto azul estable a bajas temperaturas²¹.

1.4.3. Los usos del almidón

El almidón es importante porque forma parte de nuestra dieta. Se encuentra en las patatas, el arroz, el maíz, las frutas, etc. En una dieta sana, la mayor parte de la energía la conseguimos a partir del almidón y las unidades de glucosa en que se hidroliza²¹.

El almidón también es muy utilizado en la industria alimentaria como aditivo para algunos alimentos, uno más de los muchos utilizados. Tiene múltiples funciones entre las que cabe destacar: adhesivo, ligante, enturbiante, formador de películas, estabilizante de espumas, conservante para el pan, gelificante, aglutinante, etc. El problema surge porque muchas veces no se nos informa de su uso. Así, por ejemplo, se utiliza en la fabricación de embutidos y fiambres de baja calidad para dar consistencia al producto²¹.

Antiguamente, el almidón se utilizaba para "almidonar" la ropa. Cuando se lavaba la ropa se le daba un baño en una disolución de almidón para conseguir que después del planchado quedara tersa o con apresto y evitar que se arrugara, por ejemplo sábanas y camisas. También se utilizaba en mayor concentración, incluso para conseguir que la ropa quedara tiesa, como por ejemplo, los "can-can" que llevaban las mujeres debajo de las faldas para dar volumen²¹.

Hoy en día el almidón tiene otras muchas aplicaciones. Por ejemplo, es un excelente agente antiadherente en múltiples usos. Pero también puede utilizarse para todo lo contrario: como adhesivo. Un uso muy interesante del almidón es la preparación de embalajes de espuma, una alternativa biodegradable a los envases de poliestireno²¹.

El almidón de maíz (fécula de maíz) se obtiene de la industrialización del grano y sus aplicaciones son muy variadas. Puede ser parte integrante de pastas y sémolas para sopas, mermeladas, confituras, maicena, goma de mascar, relleno de carnes, fabricación de salchichas, espesado de zumos de frutas, refrescos, cervezas y licores. Se utiliza asimismo para la fabricación de productos de panadería, mayonesas y margarinas. Los derivados de la industrialización del maíz se usan para hacer pegamentos y tienen numerosos usos en las industrias: farmacéuticas, de cosméticos, textiles, de pinturas, papelería, entre muchas otras²¹.

Existen una serie de genes que inciden sobre la composición del endospermo. Como resultado de ello se han desarrollado nuevos maíces para propósitos especiales, como la modificación del almidón (maíz waxy= maíz ceroso y amilosa extender=amilo-maíz) o de la proteína (maíz opaco)²¹.

Maíz Waxy Se denomina así a un tipo especial de maíz derivado de una mutación (wx=waxy) introducida desde China a EE.UU. en 1908, aunque luego se pudo encontrar en muchas líneas dentadas americanas. Su nombre deriva por la apariencia cerosa del endospermo en un corte longitudinal del grano. El almidón común del grano de maíz está compuesto aproximadamente por 73 % de amilopectina (estructura molecular ramificada) y 27 % de amilosa (estructura molecular lineal), mientras que el almidón waxy está constituido prácticamente por el 100% de amilopectina. El almidón del maíz común se tiñe de azul con una solución al 2 % de yoduro de potasio, en cambio la amilopectina del waxy se tiñe de un color rojizo oscuro; de esta forma es muy fácil seguir el gen "xy" en los programas de mejoramiento²¹.

En general los híbridos waxy rinden casi lo mismo que sus contrapartes normales. El almidón waxy ocupa una muy buena posición en la molienda húmeda en EE.UU., Canadá, Europa, etc., para la industria y usos alimenticios. Este almidón modificado es vendido en todo el mundo debido a su estabilidad y otras propiedades de sus soluciones. Los productos hechos de maíz waxy son usados por la industria de la alimentación como estabilizadores para budines, aderezo de ensaladas, salsas, etc. Otros productos waxy son usados para pastas precocidas, en la manufactura de goma de mascar, en adhesivos en la industria del papel y para la protección de fibras en la industria textil. Normalmente se produce por contrato para industrias o exportadores que requieren esta calidad²¹.

Alta Amilosa Se conoce también con el nombre de amilo-maíz y es el nombre genético del maíz que tiene 50 % o más de amilosa (estructura no ramificada del almidón). La mutación "ae" (amylose extender) fue encontrada en 1950 y su acción es aumentar hasta un 60 % el contenido de amilosa del endosperma. La expresión de este gen son granos con poco brillo y translucidos. Este tipo de maíz es sembrado exclusivamente para molienda húmeda. El uso de productos de amilosa es en la industria textil, como apresto de las fibras previo al tejido, para gomas de mascar acarameladas (por su tendencia a formar gel), en la preparación de papel para envasar alimentos, en la preparación de tinturas, como papel de revestimiento para reducir la absorción del agua y grasa, etc. El rendimiento de los híbridos modificados de alta amilosa es de 65 a 75 % de los de sus contrapartes normales²².

1.4.4. La Industria de almidones

La industria del almidones es la que más productos obtiene y comercializa a partir del maíz, representa el 12 % del consumo total del maíz. Se encuentra ubicada principalmente en los estados de Jalisco, Estado de México y Querétaro. Esta industria es uno de los principales importadores de maíz amarillo proveniente de Estados Unidos²¹.

También importan maíces cerosos y maíces altos en amilasa que son considerados como productos de calidad especial y se les conoce como “Maíces con Valor Agregado” y se utilizan para la producción de almidones modificados que son empleados en diferentes tipos de industrias²¹.

La industria del almidón utiliza aproximadamente 2.1 millones de toneladas de maíz amarillo el 90 al 95 por ciento del maíz adquirido por esta industria es de importación. De la producción de almidón se deriva otro producto: el aceite de maíz que corresponde al 3.5 por ciento de volumen total del maíz utilizado. La producción de almidón corresponde al 55 por ciento al volumen total del maíz utilizado. La industria del almidón además de su producción de almidón, almidones modificados, dextrinas, dextrosa, glucosa, sémola de maíz para cervecería, aceite de maíz, elabora el jarabe de maíz rico en fructosa cuya densidad es de 45 al 60 por ciento. Actualmente dos compañías producen el jarabe de maíz: Arancia que está asociada con Archer Daniels Midland y Almidones Mexicanos asociada con Staley Manufacturing Co. La fructosa es un edulcorante sustituto del azúcar común (sacarosa) y se emplea principalmente en la industria refresquera²¹.

1.5. Polímeros

Los Polímeros, provienen de las palabras griegas *poly* y *mers*, que significa muchas partes, son grandes moléculas o macromoléculas formadas por la unión de muchas pequeñas moléculas²³.

Durante toda la historia de la humanidad los polímeros han formado parte de la vida del hombre, y para recordarlo basta mencionar a la celulosa, el hule natural y las proteínas de la carne, polímeros naturales imprescindibles para el hombre primitivo y que siguen siéndolo hasta nuestros días²⁴. Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones muy variadas. Hacia los años 30 del siglo XX, fue cuando la ciencia de los polímeros comenzó a surgir, y más tarde vino el gran desarrollo de la tecnología de estos materiales²⁵.

Existen varias definiciones de polímero pero una muy clara es la siguiente: “Cualquier sustancia natural o sintética integrada por muchas partes o elementos unidos por enlaces covalentes, que posee un alto peso molecular, comúnmente superior a 10,000”²⁶.

Los materiales poliméricos pueden ser sintéticos o naturales de acuerdo a su forma de obtención, por ejemplo, naturales como el látex para la elaboración del caucho o como la quitina obtenida de los exoesqueletos de ciertos animales²⁶.

1.5.1. Tipos de polímeros²⁶

- Polímeros de Adición: Polímeros formados por la unión de monómeros que contienen enlaces dobles. Todos los átomos de los monómeros se conservan en el polímero producido. Ejemplos: Poliestireno, polietileno, polipropileno, etc.

- **Polímeros de Condensación:** Polímeros formados por la reacción que elimina una molécula pequeña cada vez que un monómero se une a la cadena del polímero.

Ejemplos: Nylon, carbohidratos, proteínas, etc.

- **Termoplásticos:** Se funden al ser calentados y pueden adquirir formas nuevas al ser calentados.
- **Termoestables:** No se funden al ser calentados. Pueden moldearse cuando se preparan por primera vez, pero al enfriarse no se puede volver a fundir o remodelar.

1.5.2. Características generales de los polímeros²⁶

- Los materiales poliméricos poseen baja densidad.
- Poseen baja resistencia a la tracción y la compresión.
- Los materiales termoestables carecen de ductilidad.
- Las cargas aplicadas provocan en los materiales fallas continuas.
- En cuanto a sus propiedades ópticas, varían desde transparentes a muy opacos.
- Son autoextinguibles o de temperaturas de combustión muy bajas.
- Son resistentes al agua dulce, salada y los ataques atmosféricos si se protegen de los rayos ultravioleta.
- Tienen una buena resistencia al ataque de ácidos inorgánicos, en donde los termoestables son más resistentes que los termoplásticos.
- Todos los polímeros orgánicos son dieléctricos.
- Tienen buenas propiedades de aislamiento térmico.

Existen varias clasificaciones si se tienen en cuenta aspectos como estructura molecular, reacciones formativas, aplicaciones y elaboración.

1.5.3. Polímeros no biodegradables y biodegradables

Los polímeros de origen petroquímico sirven para fabricar artículos plásticos: botellas, envases, fibras, recubrimientos, adhesivos, etc. Sin embargo, tardan miles de años en degradarse, debido a lo cual contaminan el medio ambiente²⁷.

Polímero degradable: “Aquel que sufre un cambio en la estructura química bajo condiciones ambientales específicas resultando en la pérdida de propiedades que pueden variar acorde con su medición por métodos de ensayo estándar apropiados para el polímero y las aplicaciones en un periodo de tiempo que determina su clasificación”²⁷.

Polímero biodegradable: “Plástico degradable en el cual la degradación resulta de la acción de microorganismos de presencia natural tales como hongos, bacterias y algas”²³. “Plásticos biodegradables son materiales poliméricos los cuales son transformados en compuestos de bajo peso molecular donde al menos un paso en

los procesos de degradación es a través del metabolismo en la presencia de organismos presentes naturalmente”²⁸.

El mecanismo de degradación puede ser por rompimiento de macromoléculas, entrecruzamientos o combinación de estos. El tipo de degradación puede ser química, térmica, fotooxidativa y biodegradación²⁸.

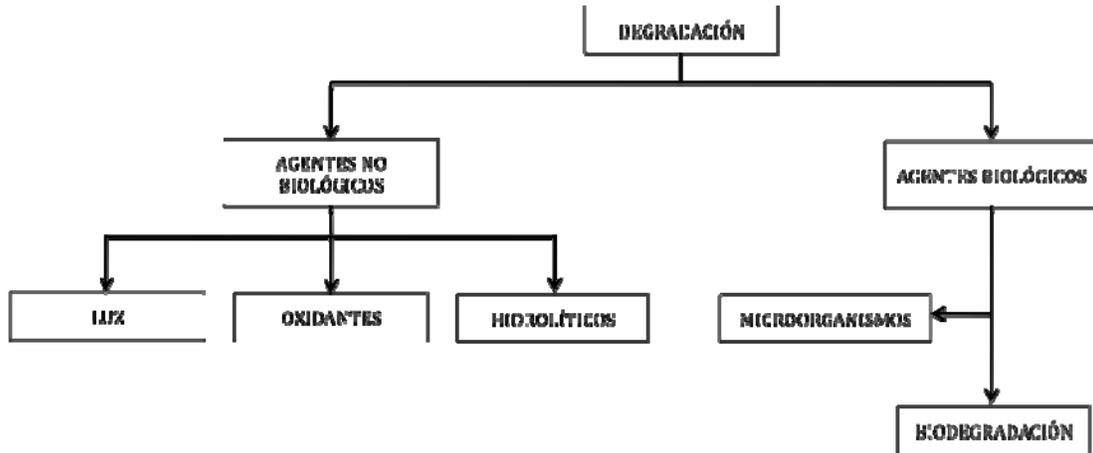


Figura 1.9. Tipos de degradación.

Los polímeros biodegradables pueden ser obtenidos a partir de :

- Recursos renovables de origen animal o vegetal (biopolímeros).
- Recursos no renovables.



Figura 1.10. Ciclo de biodegradación de polímeros.

Tabla 1.1. Fuentes de polímeros biodegradables.

Fuentes Renovables	<ul style="list-style-type: none"> •PLA (poliéster alifático) •PHB (polihidroxibutirato) •Almidón •Celulosa •Gelatina 	<ul style="list-style-type: none"> •Cadena hidrolizable •Natural, poliéster bacterial •Natural, polisacárido •Natural, polisacáridos •Natural, polipéptido
--------------------	--	---

	<ul style="list-style-type: none"> • Quitosan • Alginato 	<ul style="list-style-type: none"> • Natural, polisacárido • Natural, polisacárido
Fuente no renovable: Petróleo	<ul style="list-style-type: none"> • PBS (polisocianato de butileno) • PLA (poliéster alifático) • PCL (policaprolactona) • PVOH (polivinilalcohol) • Poliacrílatos • Copoliésteres alifáticos-aromáticos 	<ul style="list-style-type: none"> • Cadena hidrolizable • Cadena hidrolizable • Cadena de carbono • Cadena de carbono • Cadena hidrolizable

Tabla 1.2. Clasificación de polímeros biodegradables.

ORIGEN Y PRODUCCIÓN	EJEMPLOS
Obtenidos directamente a partir de biomasa.	Celulosa, almidón y quitosan.
Sintetizados a partir de fuentes renovables.	Poli-ácido láctico (PLA), poli-ácidos glicoles (PGA) y policaprolactonas (PCL).
Producidos por microorganismos o genéticamente modificados.	Poli-hidroxicanoatos (PHA) y poli-3-hidroxiutarato (PHB).
Mezclas de polímeros biodegradables	Polivinilalcohol (PVOH) y policaprolactonas (PCL).

1.5.4. Procesamiento de polímeros

1.5.4.1. Inyección

Un polímero se calienta y se hace fluir bajo presión dentro de la cavidad de un molde donde solidifica. El proceso produce partes discretas, casi siempre formas netas. Puede producir volúmenes complejos, es económico y solo para producción a gran escala. La contracción de los polímeros cristalinos es mayor que la de los amorfos, y los rellenos tienden a reducirla. Los defectos comunes en el proceso de inyección son: llenado deficiente, rebaba, marcas hundidas, huecos y líneas soldadas²⁹. Variantes en el proceso de inyección:

- Moldeo por inyección de espuma termoplástica: Es el moldeo de partes con una superficie externa densa rodeando un corazón de espuma de peso ligero con alta relación de rigidez y peso. Se introduce en la unidad de inyección un gas en el plástico o mezclando un material productor de gas con los gránulos. Utilizado para la fabricación de cajas electrónicas, muebles y tanques para lavadoras. La superficie de a parte tiende a ser rugosa y requiere acabado final.
- Moldeo por inyección múltiple: Puede ser:
 - Moldeo en capas: Inyección de dos polímeros separados, uno para las superficies externas y otro para el núcleo. La pieza obtiene una superficie lisa. Se pueden procesar materiales reciclados baratos, cuyas características mecánicas son mejores que las ópticas y por esta razón solo es apropiado para el interior de la pieza. Uno de los beneficios de este proceso es la combinación de propiedades físicas distintas, por ejemplo la conductividad de la capa exterior, combinada con la estabilidad del componente del núcleo. Todos los procedimientos capas trabajan en serie, primero se inyecta el componente de la capa exterior y luego el componente del núcleo. En el procedimiento monocapas, se transportan los fundidos a través de dos cilindros de plastificación separados que los conduce a un espacio común de inyección donde están posicionados en capas, una detrás de la otra.
 - Inyección secuencial de dos polímeros dentro de un molde.
 - Moldeo por inyección doble: Usado para combinar plásticos de dos colores diferentes o para lograr diferentes propiedades en diversas secciones de la misma parte.
 - Moldeo de termofijos : Utiliza unidad de inyección con tornillo reciprocante. Las temperaturas se mantienen a niveles bajos (50°C a 125°C). EL curado consume mas tiempo pero se puede usar una máquina con molde múltiple. Los termofijos que se pueden procesar por este método son :fenólicos, insaturados, melaminas, epóxicos y úrea formaldehído.

Inyección con reacción: Mezcla de dos reactivos inyectados en la cavidad que se bombean desde recipientes separados para generar la solidificación, que se bombean desde recipiente separados. Tienen como ventajas: baja energía, menor costo del equipo y moldeo, buenas propiedades y producción confiable²⁹.

1.5.4.2. Termoformado

El material inicial es una lámina de un material termoplástico, se usa para la fabricación de empaques de productos y grandes artículos. Se realiza en dos pasos: calentamiento y formado. El calentamiento es por radiadores eléctricos, hasta ablandar la lámina²⁹.

Según las técnicas que se utilizan pueden ser:

- Termoformado al vacío: Se usa presión negativa para adherir la lámina al molde. Produce defectos menores.

- Termoformado a presión: Utiliza presión positiva para fijar el plástico al molde. Trabaja con presiones más altas. Los moldes tienen agujeros de ventilación que dejan salir el aire atrapado. Se pueden usar moldes positivos o moldes negativos.
- Termoformado mecánico: Usa los dos tipos de moldes, positivo y negativo. No se emplea vacío ni presión.

El termoformado solo se aplica a materiales termoplásticos, porque el material se recalienta. Entre estos materiales están: poliestireno, acetato de celulosa, ABS, PVC, acrílico, polietileno y polipropileno.

La máquina de extrusión que produce la lámina se ubica inmediatamente antes del termoformado²⁹.

Entre los productos que se obtienen mediante este proceso están: empaques de película, empaques para cosméticos, herramientas, anuncios luminosos, entre otros²⁹.

1.5.4.3. Producción de láminas y películas

Casi todos los procesos son realizados por extrusión. Los polímeros usados son: polietileno (películas), polipropileno, poli(cloruro de vinilo), celulosa regenerada (celofán)²⁹. Entre las técnicas se encuentran:

- Extrusión de lámina y película con dado de rendija: El dado de la máquina extrusora es en forma de rendija delgada que puede tener hasta tres metros de largo. Una dificultad el espesor de la lámina a lo ancho del material. Se utilizan métodos eficientes de enfriamiento que pueden ser mediante temple con agua o con rodillos refrigerados.
- Extrusión de película soplada: Se produce un tubo de paredes delgadas. En este proceso se extrude un tubo que se estira y se infla por un dado a través del mandril. Los rodillos de presión aprietan el tubo antes de que haya enfriado, y luego es enrollado en un carrete final. La película adquiere propiedades de resistencia isotrópica, pero el control del espesor y las velocidades de producción son bajas.

1.5.4.4. Moldeo por compresión

Aplicado en el formado de plásticos termofijos²⁹. El proceso general se describe como:

- Se coloca la carga (cantidad de material) en el fondo de un molde calentado.
- Se unen las mitades del molde y se comprime.
- Se calienta la carga para polimerizar y curar el material.
- Se abre el molde y se retira la parte.

El material inicial viene en forma de gránulos, polvos, líquidos y partes preformadas. Algunas veces se precalienta la carga para darle suavidad. Los métodos para el calentamiento son: calentadores infrarrojos, por convección en estufa, y tornillos giratorios dentro de un cilindro calentado. El proceso de moldeo

por compresión requiere mayor tiempo, lo que produce velocidades de producción más bajas, pero, es más simple, menos costoso, genera poco desperdicio y deja bajos esfuerzos residuales. Los materiales que se pueden procesar mediante este método son: Resinas fenólicas, melanina, urea formaldehído, epóxicos, uretanos y elastómeros²⁹.

1.5.4.5. Moldeo por transferencia

Es un proceso aplicado a la transformación de polímeros termofijos. En este proceso, el material se carga en una cámara inmediata a la cavidad del molde, se calienta y se aplica presión al polímero que fluye al molde caliente y se cura²⁹. Puede ser:

- Moldeo con recipiente de transferencia: la carga se inyecta de un recipiente a través de un canal vertical.
- Moldeo con émbolo de transferencia: el material se inyecta por un embolo de un depósito que se calienta por canales laterales.

Se moldean partes más intrincadas que en moldeo por compresión, y se presta para usar insertos de metal o cerámicos²⁹.

1.5.4.6. Moldeo por soplado

Proceso utilizado en el formado de materiales termoplásticos y termofijos y en la fabricación de partes huecas, generalmente para producción en masa de recipientes pequeños y desechables. Se inicia con la fabricación de un tubo inicial llamado “parisón”, que se sopla el tubo fundido a la forma final²⁹. El “parisón” se puede formar por inyección o por extrusión, encontrándose dos procesos diferentes:

- Moldeo por soplado y extrusión: Proceso de alta velocidad, generalmente automatizado que produce recipientes rígidos. Con el espesor se determina la presión máxima del aire.
- Moldeo por inyección y soplado: El “parisón” inicial se moldea por inyección. Tiene velocidades de producción más bajas. Una de sus variantes es el proceso por extensión y soplado en el cual el tubo se extiende hacia abajo dentro del “parisón”. El plástico se alarga y produce un esfuerzo favorable en el polímero, dándole una estructura más rígida, con mayor transparencia y mejor resistencia al impacto.

Los materiales que se pueden procesar mediante este proceso son: Polietileno de alta densidad, polipropileno, PVC, PET, entre otros. Los productos pueden ser envases desechables, tambores para líquidos y polvos, tanques de almacenamiento, tanques para gasolina, juguetes y cascos para veleros y botes pequeños²⁹.

1.5.4.7. Moldeo rotacional

Usa la gravedad en un molde rotatorio para hacer formas huecas. Empleado generalmente para termoplásticos, aunque también en termofijos y elastómeros, en formas externas complejas y cantidades de producción bajas. Se introduce la carga en polvo en un molde hendido, que se calienta posteriormente y gira sobre dos ejes perpendiculares, el molde se enfría y la capa de plástico solidifica, se retira la parte. Sus ventajas se encuentran en la utilización de moldes más simples y menos costosos, pero la duración del proceso es más larga. Materiales que se transforman mediante este proceso: Polietileno, polipropileno, ABS y poliestireno de alto impacto. Los productos obtenidos: juguetes, pelotas, cascos, cajas de arena, dispositivos flotantes, entre otros²⁹.

1.5.4.8. Fundición (colado) de plástico

Este proceso consiste en²⁹:

- Calentamiento de una resina hasta un estado altamente fluido, llenado de molde y dejar enfriar.
- Polimerización de un prepolímero de peso molecular bajo para formar uno de peso molecular alto.
- Vaciado de un plastisol (suspensión líquida de finas partículas de resina termoplástica en un plastificante) en un molde para que forme gel y solidifique. Materiales que se pueden procesar: Poliuretanos, poliésteres insaturados, fenólicos y epóxicos. Para aplicaciones en transformadores, bobinas, conectores. Utiliza moldes más simples y menos costosos, la pieza está libre de esfuerzos residuales y memoria viscoelástica, le brinda propiedades ópticas al producto.

1.5.4.9. Formado de espumas de polímero

Una espuma de polímeros es una mezcla de polímeros y gas, entre las que se encuentran el poliestireno, poliuretano, hule y PVC. Tiene propiedades como baja densidad, alta relación resistencia-peso, aislamiento térmico, absorción de energía. Pueden ser elastómeros flexibles o rígidos, y los poliuretanos pueden estar en las tres categorías. Existen tres estructuras espumosas: De celda cerrada, en donde los poros son esféricos y separados por polímero, y de celda abierta, donde los poros son interconectados permitiendo el paso de fluidos por la espuma. Los gases usados para el procesamiento de las espumas son: aire, nitrógeno y bióxido de carbono²⁹. Los procesos de espumado son:

- Mezcla de una resina líquida con aire por acción mecánica y endurecimiento por calor o por reacción química.
- Mezclando agente de soplado físico con el polímero, con nitrógeno o pentano, que pueden disolver a presión, y al reducir presión el gas sale y expande la fusión.
- Mezclando el polímero con agentes de soplado químico que se descomponen a temperaturas elevadas y liberan bióxido de carbono o nitrógeno.

Los procesos de conformado para las espumas de poliestireno son²⁹:

- Extrusión: Se alimenta un agente de soplado químico o físico en la fusión al final del cilindro.
- Moldeo: Se dispone de varios procesos de moldeo. Moldeo de espuma estructural y el moldeo en capas y el moldeo de espuma expandible.

Para espumas de poliuretano el proceso es de un sólo paso, en el cual dos líquidos (poliol e isocianato) se mezclan en un molde que sintetice y de forma. Los procesos se pueden dividir en dos tipos básicos²⁹:

- Aspersión o atomización: Con una pistola aspersora alimentada con los líquidos y se rocían en una superficie. Usado para aislamiento rígido en carros de ferrocarril y paneles de construcción.
- Vaciado: En una cabeza mezcladora se homogenizan los líquidos y se surten en un molde abierto o cerrado.

1.5.4.10. Producción de filamentos y fibras

Una fibra es una hebra larga cuya longitud es cien veces mayor que el ancho de su sección recta, y un filamento es una fibra de longitud continua. Las fibras pueden ser naturales o sintéticas. La producción de fibras sintéticas se realiza por extrusión, pasando el polímero a través de una hilera (dado con múltiples agujeros), para hacer filamentos que se estiran y se enrollan en una bobina. Las variaciones en el hilado de fibras sintéticas son²⁹:

- Hilado fundido: Cuando el polímero puede pasar por una extrusión convencional. Los agujeros de la hilera son avellanados. Los filamentos se enfrían al aire. Es generalmente empleado para el poliéster y el nylon.
- Hilado secado: El polímero es una solución cuyo disolvente puede separarse por evaporación. Para fibras de acetato de celulosa y acrílico.
- Hilado húmedo: El polímero es una solución pero el disolvente no es volátil. La fusión pasa por un líquido químico que coagula o precipita el polímero en forma de hilos coherentes.

Los filamentos producidos por cualquiera de los métodos se sujetan a un estirado en frío para alinear la estructura cristalina en la dirección del eje del filamento²⁹.

1.5.4.11. Extrusión

Es un proceso de compresión en el cual se fuerza el material a fluir a través del orificio de un dado para generar un producto largo y continuo, cuya forma de la sección transversal queda determinada por la forma del orificio. Es usado en termoplásticos y elastómeros. Se pueden producir tubos, ductos, mangueras, perfiles estructurales, láminas y películas, filamentos continuos, recubrimientos de alambre y cables eléctricos. Además la extrusión se utiliza para recubrir papel, folios metálicos y tejidos con un filme de plástico aplicado en continuo²⁹.

El material es alimentado en forma de gránulos. El principal mecanismo de transporte es flujo por arrastre, que resulta de la fricción entre el líquido viscoso y las dos superficies opuestas que se mueven una con respecto a la otra. Al comprimir la fusión a través de la corriente hacia adelante el dado crea una contra presión en el cilindro que reduce el transporte del material²⁹.

La extrusión de materiales termoplásticos se realiza según dos métodos diferentes: extrusión por pistón y extrusión por tornillo. En la extrusión con pistón, el plástico se extrude a través de una boquilla gracias a la fuerza que realiza un pistón directamente sobre el material. En la extrusión con tornillo, una extrusora es alimentada con termoplástico sólido en forma de polvo o desperdicios granulados. Entre los productos extrudidos se pueden encontrar²⁹:

- Perfiles sólidos: Secciones cuadradas, redondas, e irregulares. El enfriado se realiza por soplo de aire, por rociado con agua o pasando la pieza por una cuba de agua.
- Perfiles huecos: Requiere un mandril para dar la forma hueca, incluye un canal que sopla aire para mantener la forma hueca.
- Recubrimiento de alambres y cables: La fusión del polímero se aplica al alambre mientras pasa a alta velocidad a través del dado. Se aplica un ligero vacío entre el alambre y el polímero.

Principios de una extrusora:

Función:

- Recibir y almacenar el polímero.
- Transportar el material sólido.
- Calentar y comprimir.
- Plastificar.
- Mezclar los ingredientes del polímero.
- Homogenizar.
- Construir presión.
- Extrudir o bombear el fundido.

Tipos de extrusoras :

(1) Monotornillo o husillo.

- Tornillo rota en un cilindro y crea una acción como una bomba.
- Menor rotación mayor empuje.

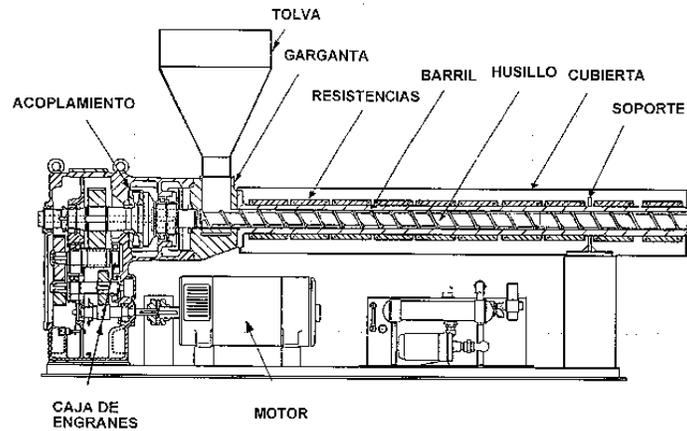


Figura 1.11. Partes de un extrusor.

(2) Doble tornillos (twin screw).

- Mayor capacidad de extrusión que con tornillos simple.
- Utilizado principalmente en procesamiento de plásticos en polvo/compuestos a PVC o termoplásticos + rellenos.
- Tornillos co-Rotativos rotan en mismo sentido.
- Anti-rotativos rotan en sentidos opuestos, son la mayoría, tiene mayor capacidad de transporte que los co-rotativos (mayoría).

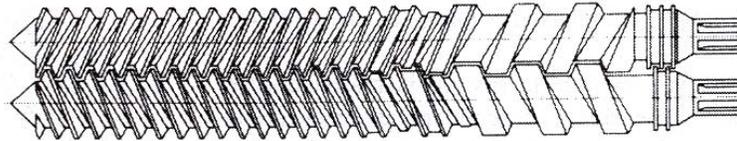


Figura 1.12. Doble tornillo.

Consideraciones de materiales y productos en extrusión:

- Termoplásticos:
 - Excepto PTFE que tiene elevada T_f .
 - Importante alto peso molecular a bajo MFI².
 - Efecto de fracción de material fundido: mantener forma del dado.
 - El polímero debe endurecerse.
 - Amplia distribución del peso molecular.
 - Bajos pesos moleculares ayudan a la lubricación. Ejemplo: PVC.
- Termoestable:
 - Materiales elastoméricos : cauchos.
 - Pequeños cocientes L/D.
 - Problemas curado temprano o "gel".
 - Aplicaciones: recubrimiento para cables.

² MFI (Melt flow index): Índice de fluidez es una medida de la facilidad de fluir de un polímero termoplástico fundido. Se define como la masa de polímero, en gramos, que fluye en diez minutos a través de un capilar de diámetro específico con la aplicación de presión. El método está descrito en las normas ASTM D1238 e ISO 1133.

1.6. Nanopartículas

Las nanopartículas son unidades más grandes que los átomos y las moléculas. No obedecen a la química cuántica, ni a las leyes de la física clásica, teniendo características propias³⁰. Son pequeñas porciones de material (típicamente de uno a cien nanómetros de diámetro) que pueden fabricarse a partir de diferentes tipos de materiales (oro, polímeros, materiales magnéticos, etc.)³¹.

1.6.1. Silicatos

Alrededor de un 95 % de la corteza terrestre está constituida por silicatos. Se sabe que los silicatos están formados por cristales regulares y su unidad fundamental es el grupo tetraédrico (SiO_4). El tetraedro de silicio está formado por un ión silicio situado en el centro de cuatro oxígenos dispuestos simétricamente en la dirección de las valencias del silicio. La unión de estos elementos es de carácter covalente, siendo la distancia entre los oxígenos de 2.6 Å y entre los oxígenos y silicio de 1.62 Å. El Si^{4+} se enlaza con cuatro oxígenos. Cada oxígeno tiene dos cargas negativas, la mitad de sus requerimientos de valencia se satisface con el silicio al cual se une, y el excedente de carga puede satisfacerse³²:

De acuerdo con la Figura 1.13.

- Con una fuente externa de cationes (K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} u otros)
- A partir de otro átomo de silicio perteneciente a un grupo tetraédrico adyacente.

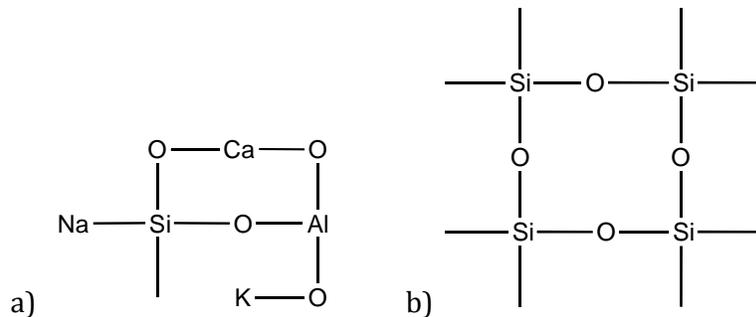


Figura 1.13. Tipos de silicatos.

Existen dos reglas básicas que indican cómo unir dos o más tetraedros (reglas de Pauling)³²:

- La suma de las cargas negativas debe ser igual a la suma de las cargas positivas, de manera que la estructura sea eléctricamente neutra.
- Los cationes (carga positiva) pueden enlazarse o rodearse de elementos cargados negativamente, de modo que los arreglos coordinados depende de los tamaños entre el catión y el anión respectivo.

1.6.1.1. Estructura

La unión de varios tetraedros generan hojas que se extienden, dando origen a estructuras laminares. Las puntas de los tetraedros forman un mismo plano, de igual manera los átomos de silicio situados en el centro y los oxígenos de las bases, forman una hoja tetraédrica tipo T, de acuerdo a la Figura 1.15³².

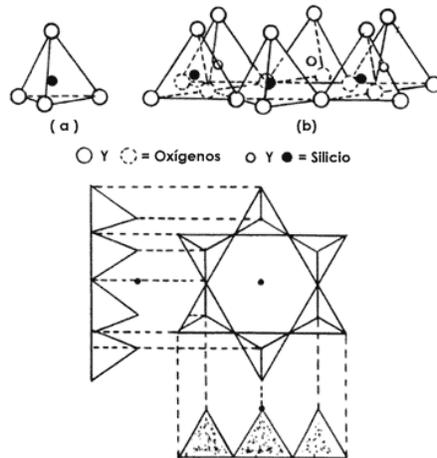


Figura 1.14. El anillo de seis tetraedros.

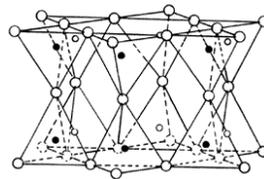


Figura 1.15. Una lámina de tetraedros (T).

Similarmente se pueden formar cadenas octaédricas, formación típica de los compuestos de aluminio. Este arreglo es una hoja octaédrica tipo O, Figura 1.16³².

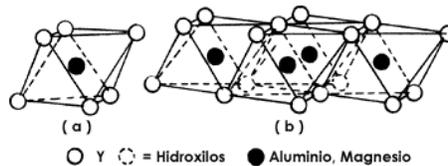


Figura 1.16. Una hoja de octaedros (O).

Ahora bien, la unión de una hoja del tipo T, con otra del tipo O, genera una lámina T-O, o lámina 1:1, tal y como se ilustra en la Figura 1.17³².

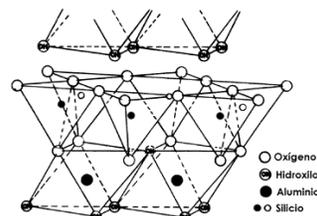


Figura 1.17. Lámina (T-O).

1.6.1.2. Clasificación

Como se ha indicado se han considerado las siguientes 6 subclases, dentro de los silicatos³³:

1. NESOSILICATOS (neso=isla) $Si/O=0.25$. Tetraedros aislados y separados por cationes metálicos. Algunos autores consideran a los subnesosilicatos como nesosilicatos que contienen otros aniones (CO_3^{2-} , BO_3^{3-} , F^- , O^{2-} , OH^- , etc.). Se incluyen aquí minerales tan importantes como el topacio, la cianita, la titanita y otros 50 conocidos hasta ahora.
2. SOROSILICATOS (soro=grupo) $Si/O=0.29$ (Si_2O_7)⁻⁶. Grupos de 2 tetraedros unidos por un vértice. Las valencias libres se saturan con cationes. También se han encontrado grupos de 3 y más tetraedros que pueden incluirse en esta subclase.
3. CICLOSILICATOS (ciclo=anillo) $Si/O=0.33$ (Si_nO_{3n})⁻²ⁿ ($n=3,4,6$). Grupos de tetraedros (3,4 ó 6) unidos en disposición anular. Suelen presentarse en hábitos prismáticos característicos (trigonales, tetragonales o hexagonales).
4. INOSILICATOS (ino=cadena) $Si/O=0.33$ (Si_2O_6)⁻⁴ y $Si/O=0.36$ (Si_4O_{11})⁻⁶. Cadenas sencillas o dobles con un número indefinido de tetraedros en una dirección espacial determinada que dan al mineral aspecto fibroso y exfoliación prismática según dos direcciones. Estos minerales son de gran importancia petrológica.
5. FILOSILICATOS (filo=hoja) $Si/O=0.40$ (Si_4O_{10})⁻⁴. Cada tetraedro comparte 3 vértices con otros tantos tetraedros, dando a una disposición "ilimitada" bidimensional. Es frecuente la presencia de grupos OH^- , H_2O , F^- , etc. Ello hace que sean blandos, posean exfoliación basal, presenten alta birrefringencia y su hábito sea frecuentemente láminar pseudohexagonal.
6. TECTOSILICATOS (tecto=arquitectura) $Si/O=0.50$ $Si_n-xAl_xO_{2n-x}$. Estructuras tridimensionales indefinidas en donde todos los vértices de los tetraedros se comparten en todas las direcciones. Son los silicatos con estructura más compleja. Los minerales más característicos de esta subclase son los feldspatos. Hay autores que incluyen en esta subclase los minerales del grupo de la sílice, aunque los criterios químicos les colocan directamente en la clase de los óxidos.

En algunos tratados de Mineralogía se utiliza la denominación de heterosilicatos para aquellos silicatos que no presentan estructuras comparables a las expuestas hasta aquí³³.

Las estructuras presentadas en la Tabla 1.3. son capaces de sustituir al átomo de silicio, situada en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga como el Al^{3+} , generando así una deficiencia de carga positiva, o un exceso de carga negativa, en el tetraedro, la cual necesita atraer a otros cationes para compensarse. Este mecanismo permite a los silicatos tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico, tan importantes que a ellas se deben las propiedades catalíticas de las arcillas³³.

Tabla 1.3. Estructuras de silicatos.

SILICATOS	ESTRUCTURA	REPRESENTACIÓN DE LA ESTRUCTURA	RELACIÓN Si:O	UNIDAD	CARACTERÍSTICAS	EJEMPLOS
Neosilicatos	TETRAEDROS SENCILLOS		1:4	(SiO ₄) ⁴⁻	Estructura cristalina formada por tetraedros sencillos separados por cationes metálicos. Generalmente incoloros o de una coloración muy tenue. Los nesosilicatos no comparten ningún oxígeno entre tetraedros SiO ₄ . La unión entre tetraedros se establece mediante enlaces iónicos a través de diferentes cationes (Fe, Mg, Ca...). El empaquetamiento atómico de los nesosilicatos es generalmente denso, lo que hace que los minerales de este grupo tengan una dureza y peso específico relativamente elevados.	Grupo del olivino. Grupo de los granates. Grupo de los nesosilicatos aluminicos (Al ₂ SiO ₅). Circón Zr(SiO ₃); se utiliza como gema. Topacio Al ₂ (OH,F) ₂ SiO ₄ ; también utilizadas algunas variedades como piedras preciosas.
Sorosilicatos	DOBLES		2:7	(Si ₂ O ₇) ⁶⁻	Estructura cristalina formada por dos tetraedros de silicato que comparten uno de los oxígenos de un vértice. Se conocen seis especies, pero las más importantes son el grupo de la epidota y el grupo de la idocrasa.	Grupo de la epidota. Allanita (silicato hidratado de aluminio, calcio, hierro, magnesio y radio); mineral radioactivo.
Ciclosilicatos	ANILLOS		1:3	(Si ₆ O ₁₈) ²⁴⁻	Su estructura cristalina está formada por la unión de tres, cuatro o seis tetraedros.	Berilo Al ₂ Be ₃ (Si ₆ O ₁₈). Turmalina Al ₃ Y ₃ Na(Si ₆ O ₁₈ B ₃)(OH) ₃ en la que Y puede ser; magnesio, hierro o manganeso. Cordierita (Mg,Al ₂ (AlSi ₅ O ₁₃)); la variedad transparente se utiliza en joyería. Crisocola (CuSiO ₃ ·H ₂ O); obtención de cobre.
Inosilicatos	CADENAS SENCILLAS	Sencilla	1:3	(Si ₂ O ₇) ⁴⁻	Estructura cristalina formada por grupos de tetraedros unidos entre sí, dando lugar a cadenas sencillas (piroxenos) o dobles (anfíboles), de estructura abierta o cerrada.	Piroxenos (cadenas sencillas). Anfíboles (cadenas dobles).
	CADENAS DOBLES	Doble	4:11	(Si ₄ O ₁₁) ⁶⁻		
Filosilicatos	HOJAS		4:10	(Si ₄ O ₁₀) ⁴⁻	Estructura cristalina formada por tetraedros unidos que dan lugar a anillos hexagonales formando capas, reflejándose la estructura en el mineral. Son blandos y se exfolian en láminas. La clasificación de los filosilicatos es muy compleja y se realiza atendiendo al número de capas y la estructura y composición química que posean y que da lugar a las diferentes propiedades físicas que presentan los filosilicatos. De modo sencillo, vamos a diferenciar los siguientes grupos dentro de los filosilicatos: grupo de la serpentina, grupo de las arcillas, grupo de las micas y grupo de la clorita.	Grupo de la serpentina (silicatos de magnesio). Grupo de las arcillas (silicatos de aluminio hidratados).
Tectosilicatos	REDES TRIDIMENSIONALES		1:2	Si ₄ Al ₂ O ₂₀ ⁴⁻	Son los silicatos de estructura más compleja. Estructura cristalina formada por tetraedros que configuran una red tridimensional en la que cada oxígeno es compartido por dos átomos de silicio. En general, son incoloros o de color blanco o gris pálido. Su estructura cristalina está formada por tetraedros que forman una red tridimensional en la que cada oxígeno es compartido por dos átomos de silicio. Si no existe sustitución de silice tenemos los minerales de silice. Si existe una cierta sustitución del silicio por aluminio tenemos los feldespatos, y si la sustitución es mayor, tenemos los feldespatoides.	Minerales de silice. Feldespatos. Feldespatoides.

1.6.2. Filosilicatos

Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales. Por ello es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para poder comprender sus propiedades³⁴.

Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO}_4)^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} .

Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita o brucita. En ellas algunos Al^{3+} o Mg^{2+} , pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos $(\text{OH})^-$ de la capa brucítica o gibsitica, de forma que, en este plano, quede un $(\text{OH})^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los $(\text{OH})^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros (Figura 1.18)³⁴.

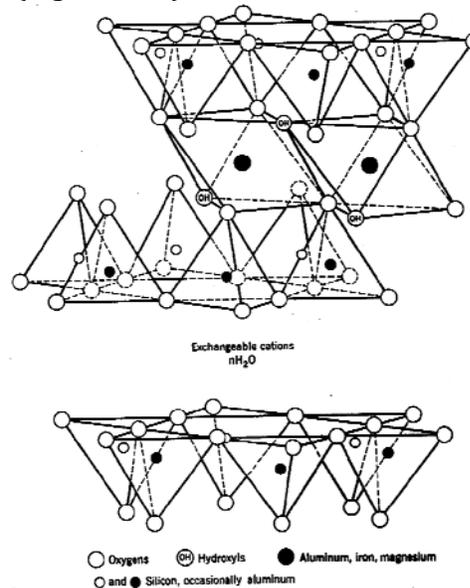


Figura 1.18. Reemplazo de OH^- por O.

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan bilaminares, 1:1, o T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina³⁴.

Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina trioctaédrica (Mg^{2+} dominante en la capa octaédrica). Si sólo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante, se denomina dioctaédrica (el Al^{3+} es el catión octaédrico dominante)³⁴.

En algunos filosilicatos (esmeclitas, vermiculitas, micas...) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interláminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes

(como por ejemplo en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. A estas últimas también se las denomina T:O:T:O o 2:1:1. La unidad formada por una lámina más la interlámina es la unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca)³⁴.

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina. Por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas³⁴.

También pertenecen a este grupo de minerales la sepiolita y la paligorskita, a pesar de presentar diferencias estructurales con el resto de los filosilicatos. Estructuralmente están formadas por láminas discontinuas de tipo mica. A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, éstos tienen hábito fibroso (Figura siguiente), ya que la capa basal de oxígenos es continua, pero los oxígenos apicales sufren una inversión periódica cada 8 posiciones octaédricas (sepiolita) o cada 5 posiciones (paligorskita). Esta inversión da lugar a la interrupción de la capa octaédrica que es discontinua (Figura 1.19)³⁴.

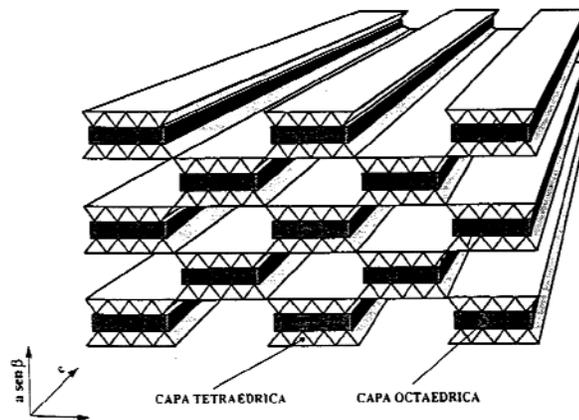


Figura 1.19. Capa octaédrica discontinua.

Los filosilicatos se clasifican atendiendo a que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos (Tabla 1.4.). Como puede verse pertenecen a los filosilicatos grupos de minerales tan importantes como las micas y las arcillas³⁴.

Tabla 1.4. Clasificación de filisilicatos.

	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS		CARGA
T:O	Grupo de Caolinita		Grupo de la Serpentina		
T:O:T	Pirofilita		Talco		
	Grupo de las Esmectitas	Montmorillonita	Grupo de las Esmectitas	Saponita	0.2-0.6
		Beidellita		Hectorita	
		Nontronita		Estevensita	
	Grupo de las Vermiculitas				0.6-0.8
	Illitas				0.9
	Grupo de las Micas	Moscovita	Grupo de las Micas	Biotita	1
Paragonita		Flogopita			
			Lepidolita		
T:O:T:O	Grupo de las Cloritas				
	Paligorskita		Sepiolita		

1.6.3. Arcillas

La palabra arcilla proviene del latín “argilla” y ésta del griego “αργιλοσ” o “αργιλοσ” blanco, por el color del material. Las arcillas son cualquier sedimento o depósito mineral que es plástico cuando se humedece y que consiste de un material granuloso muy fino, formado por partículas muy pequeñas cuyo tamaño es inferior a 4 micras. Las arcillas son silicatos o silicoaluminatos hidratados y, en general, pueden ser definidas como los minerales que componen predominantemente la fracción coloidal de los suelos, sedimentos, rocas y aguas. Las arcillas son de naturaleza cristalina. La cristalinidad y las estructuras de los principales grupos de la capa de silicatos se estableció, en gran parte a través de los estudios de los trabajos de pioneros, tales como Ross (1927), Hendricks (1929), Hendricks y Fry (1930), y Pauling, (1930)³⁵.

Las arcillas son una rama de los silicatos y su formación obedece a tres mecanismos principales: herencia (derivado directamente de la roca madre (lagos y mares)), neoformación y transformación (implican una reacción química)³⁵.

A continuación se presenta un glosario de los apelativos más comunes de algunas arcillas:

- arcilla figulina: es aquella que contiene impurezas como la arena, la caliza y los óxidos de hierro.
- arcilla refractaria: es rica en óxidos metálicos y tiene la propiedad de ser muy resistente al calor.

- arcilla roja: esta clase la integra generalmente un depósito de tipo marino formado por los restos de materiales calcáreos y ferrígenos, polvo volcánico, restos de esponjas silíceas, dientes de tiburón, etc. El color rojizo proviene por lo común de sus componentes férricos. Se ha encontrado que estos depósitos son muy extensos, y cubren hasta el 60% de la superficie marina.
- arcilla ferruginosa: contiene en su composición diferentes cantidades y tipos de óxido de hierro y puede ser de color amarillo, ocre e inclusive negra (tierras de Siena) debido al óxido de hierro hidratado, mientras que las arcillas rojas contienen, por lo general, un óxido conocido como hematita. Esta particularidad de las arcillas explica por qué en algunas regiones el barro es negro o rojizo, lo cual incide en los colores de la cerámica que se fabrica a partir de estos materiales. Recordemos en este punto al barro negro de Oaxaca, tan distinto de la cerámica ocre o rojiza de la zona central del valle de México.
- arcilla magra y arcilla grasa: estos materiales contienen cierto grado de impurezas, lo que afecta sus propiedades plásticas, es decir, que a mayor contenido de impurezas se obtiene una pasta menos plástica (arcilla magra) al amasarla con agua.
- arcilla de batán: llamadas también tierra de batán, debido al uso que tuvieron en el "batanado" de las telas y de las fibras vegetales como el algodón. Este proceso consistía en limpiar las fibras formadas en la máquina (batán) eliminando la materia grasa mediante la adición de arcilla, por lo general del tipo esmectita, cuyo nombre proviene del griego smektikós: "que limpia."
- arcilla marga: es un material impermeable y frágil, con un contenido de caliza de entre 20 y 60%, aproximadamente.
- arcillas de esquisto o pizarra: las constituyen formaciones antiguas que se presentan en forma de estratos o de plaquetas paralelas que se han dividido por la presión del suelo.
- arcilla atapulgita: también conocida como tierra de Florida o floridrín, aunque algunas veces se la llamó tierra de Fuller. El último apelativo se empleó también para denominar a las sepiolitas. Actualmente la atapulgita es llamada paligorskita.
- arcilla bentonita: nombre comercial de las arcillas tipo montmorillonita, las que, tratadas con compuestos químicos aminados (p. ej. dodecilamonio) se vuelven repelentes al agua —hidrofóbicas—, aunque mantienen gran afinidad por las especies orgánicas, en particular los aceites, las grasas y los colorantes o pigmentos naturales. El nombre bentonita proviene de Fort Benton, Wyoming, EUA, donde W. C. Knight descubrió un enorme yacimiento de este tipo de arcilla en 1896.

Los trabajos de investigación realizados por Enciso (1968) y De Pablo (1990) indican que el territorio nacional estuvo sujeto a una gran actividad volcánica durante los periodos Oligoceno-Mioceno, lo cual provocó la formación de enormes depósitos de rocas vidriosas que a su vez fueron alteradas y dieron origen a la mayor parte de las arcillas que encontramos en México. Estas son, por lo regular, del tipo montmorillonita y sus formaciones más abundantes se localizan al norte del país, en el Estado de Durango, siendo las de Cuencamé, Velardeña, Pedriceña,

Rodeo y Nazas las más conocidas y las que actualmente se encuentran en explotación. Entre las características principales se puede citar las siguientes³⁵:

- a) Las arcillas están formadas por cristales pequeños.
- b) Tienen capacidad de intercambiar iones.
- c) Son capaces de variar su composición química interna.
- d) Pueden alojar moléculas en el interior de su espacio interlaminaar.
- e) La superficie de las láminas presenta una actividad química considerable.
- f) Los cambios físicos, por ejemplo el hinchamiento, son reversibles.

Se ha demostrado que hay varios niveles de organización en las arcillas minerales, las partículas más pequeñas son del orden de 10 nm y están compuestas de apilamientos de placas paralelas con un promedio de diez por partícula³⁵.

Desde un punto de vista utilitario las arcillas han sido los materiales preferidos por el hombre para la manufactura de utensilios que sirven en la cocción y el consumo de sus alimentos, de vasijas de barro para almacenar y añejar el vino, de piezas finas de porcelana, así como pisos de mosaico y embaldosados³⁵.

La época moderna ha incorporado a las arcillas en numerosos productos de uso cotidiano a través de las nuevas tecnologías de modo que, aunque no lo percibamos, las arcillas forman parte importante de nuestras vidas. Un ejemplo son los nuevos materiales poliméricos que incluyen en su composición las arcillas minerales con el fin de lograr superficies suaves al tacto y propiedades mecánicas mejoradas, como en los juguetes, en las partes de automóvil y en otros componentes que son, además, resistentes a la flama y al desgaste. Algunos productos de alta tecnología incorporan a las arcillas en alta proporción, como los convertidores catalíticos que se utilizan en el control de emisiones contaminantes de los vehículos de motor, o bien en el papel incombustible con que se provee a los astronautas desde el accidente del Challenger o en las revistas de alta calidad³⁵.

También por estas razones, al añadir una pequeña proporción de arcilla al agua ésta permanece flotando sobre el líquido indefinidamente, alcanzando el estado coloidal. Sin embargo, si se añade aún más, el líquido se torna viscoso y se resiste a fluir; en cambio, si se agita vigorosamente la suspensión, el líquido recupera su fluidez, perdiéndola nuevamente al cesar la agitación. A este tipo de fluidos se les llama pseudoplásticos, como muchas de las arcillas comunes. Tiene su asiento en la afinidad por el agua, así como en la capacidad de hinchamiento del espacio interlaminaar, el cual puede alcanzar hasta quince veces el volumen original (Figura 1.20)³⁵.

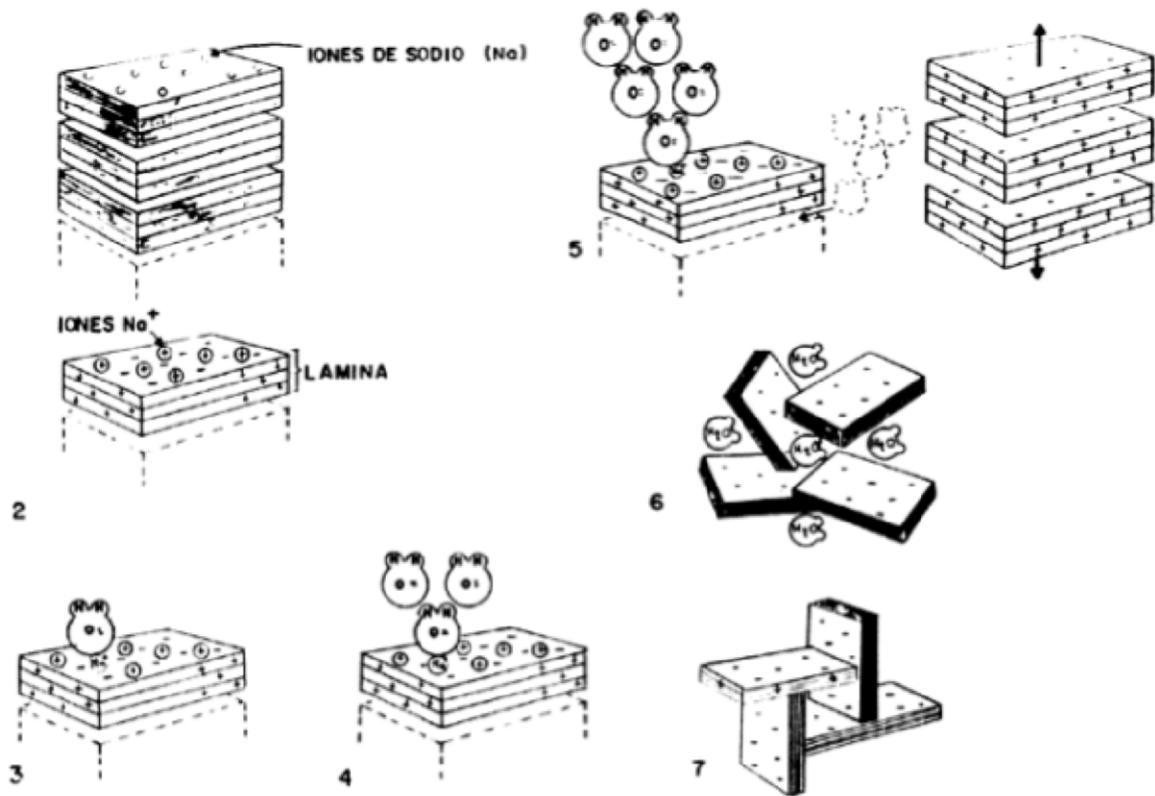


Figura 1.20. Etapas secuenciales en la interacción del agua en la arcilla.

Etapa 1: en el principio la arcilla se encuentra en un estado deshidratado, son algunos iones de sodio (Na^+), potasio (K^+) o tal vez calcio (Ca^{2+}) adsorbidos en el espacio interlaminar.

Etapa 2: desde el punto de vista electrostático, las cargas negativas en la arcilla se acumulan en las superficies planas de las laminillas, mientras que los bordes acumulan cargas positivas. Luego los iones de sodio tienden a concentrarse sobre las caras planas.

Etapa 3: al ponerse en contacto con la arcilla, las moléculas de agua son atraídas fuertemente hacia las superficies planas debido a la presencia de los iones sodio cargados positivamente. Hay que recordar que, a la escala molecular, las fuerzas electrostáticas son las más importantes.

Etapa 4: en este estado, las moléculas de agua se hacen más dipolares, atrayendo a otras de su especie.

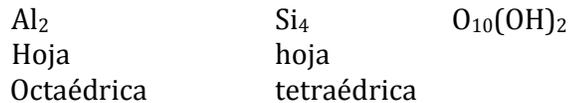
Etapa 5: la carga negativa en la superficie de las laminillas se incrementa conforme las moléculas de agua se enlazan unas con otras al aumentar su polarización. Llega un momento en que la carga superficial es tal, que las láminas se repelen entre sí separándose unas de otras por lo que el espacio interlaminar se expande, originando el hinchamiento característico de las arcillas.

Etapa 6: las moléculas de agua continúan llenando el espacio interlamilar, neutralizando parcialmente las superficies expuestas y manteniendo las láminas apartadas unas de otras, hasta que el agua es eliminada mediante algún procedimiento de secado, lo cual origina una contracción del volumen de la hojuela.

Etapa 7: el equilibrio de la hidratación es alcanzado cuando termina la mezcla de la arcilla con el agua, dando como resultado una estructura interna hidratada que hace coincidir los bordes cargados positivamente con las caras planas cargadas negativamente, de modo que se forma una estructura de castillo de naipes, por lo que las moléculas de agua entran y salen libremente. Este castillo puede derrumbarse mediante una agitación vigorosa de la suspensión, pero tiende a formarse de nuevo si la agitación termina, esto es, si el medio queda libre de esfuerzos mecánicos. Este último efecto se debe a que las hojas mantienen la fuerte carga electrostática que las atrae.

1.6.3.1. Esmectitas

La familia de las esmectitas está formada por todas aquellas arcillas que presentan una estructura de capas, es decir, que está constituida por dos hojas de tipo T y por otra intermedia de tipo O³⁶. La fórmula estructural típica de estas arcillas es la siguiente³⁶:



Esta estructura es eléctricamente neutra debido a que todas las posiciones en la hoja T se encuentran ocupadas por átomos de silicio, mientras, que todas las posiciones de la capa O contienen aluminio. Ésta es la fórmula típica de la pirofilita. Sin embargo, tal y como se muestra en Figura 1.21, existen numerosas ramas en el árbol de las arcillas, las cuales presentan la misma estructura de capas, excepto que algunas veces el aluminio sustituye al silicio parcialmente en la capa T, o bien el magnesio o el hierro sustituyen al aluminio en la capa O, e inclusive el flúor (F) pudiera sustituir al oxígeno de la capa O. Luego, estas diferencias de composición química hacen que las propiedades de cada arcilla mineral sean distintas³⁶.

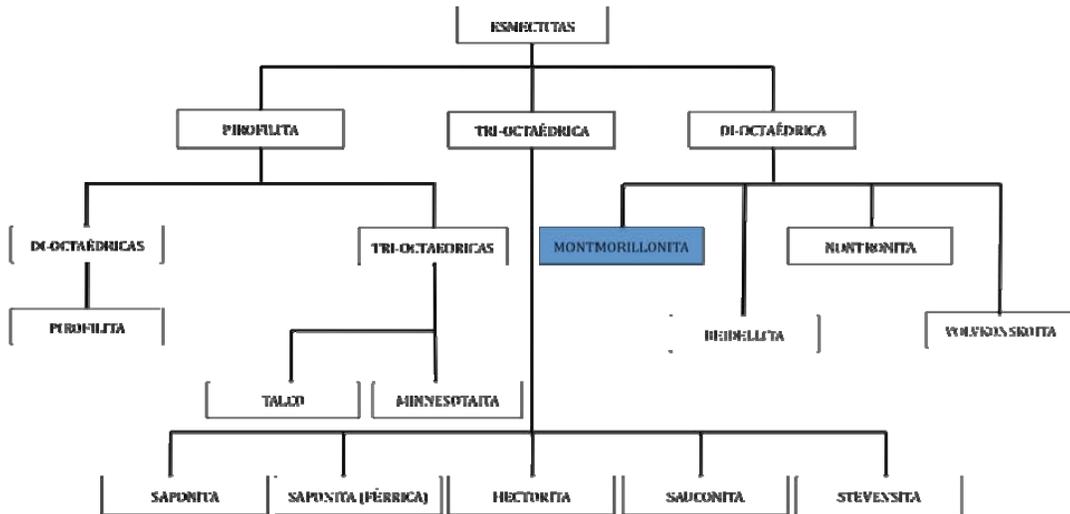


Figura 1.21. El árbol de las esmectitas.

Entre todas las esmectitas, la rama de las arcillas di-octaédricas presenta propiedades muy interesantes, derivadas por supuesto de su estructura laminar, de su espacio interlaminar y de la carga residual. La Figura 1.22 ilustra la composición de las láminas T-O-T para todas las arcillas del tipo esmectita, es decir, las láminas tipo 2:1³⁶.

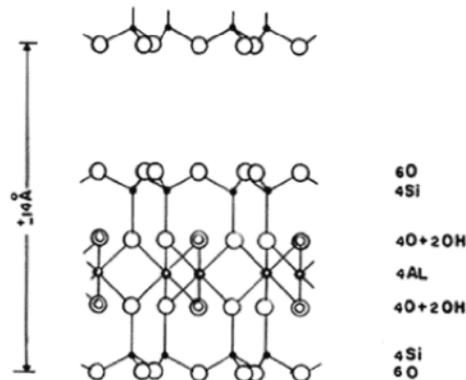


Figura 1.22. La composición de la lámina de T-O-T.

Tabla 5. Clasificación de esmectitas.

	Dioctaédricas	Trioctaédricas
Carga tetraédrica	Beidellita Nontronita (Fe)	Saponita
Carga octaédrica	Montmorillonita	Estevensita Hectprota (F, Li)

1.6.3.2. Montmorillonita

Entre las esmectitas destaca la montmorillonita, cuyo nombre se deriva del francés Montmorillon, lugar de Francia en que se encontró esta arcilla típica en 1874. La

composición química de una arcilla esmectita, tipo montmorillonita, es la siguiente³⁶:

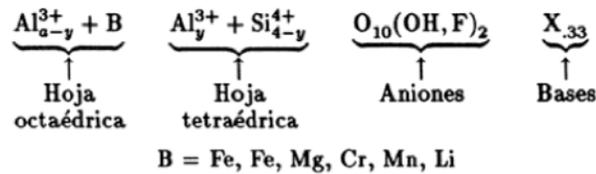


Figura 1.23. La composición química de la montmorillonita.

Como se observa en esta fórmula estructural, la hoja tetraédrica está compuesta sólo de silicio y aluminio mientras que la hoja octaédrica contiene aluminio y una variedad de cationes (B). Esto ilustra perfectamente la gran variedad de arcillas tipo esmectita que se pueden conseguir simplemente cambiando el catión de la hoja octaédrica y manteniendo ocupada la hoja T con Si y Al (Figura 1.24), para cada caso. Por supuesto, la sustitución de aluminio (O) y silicio (T) por un catión de menor carga eléctrica, por ejemplo Mg, origina una deficiencia de carga eléctrica que es responsable de algunas de las propiedades superficiales más importantes de las arcillas: la capacidad de intercambio, la absorción de moléculas polares como el agua, así como de otros compuestos orgánicos, por ejemplo las aminas, las cuales al introducirse en el espacio interlamilar causan el hinchamiento de la estructura laminar de las arcillas³⁶.

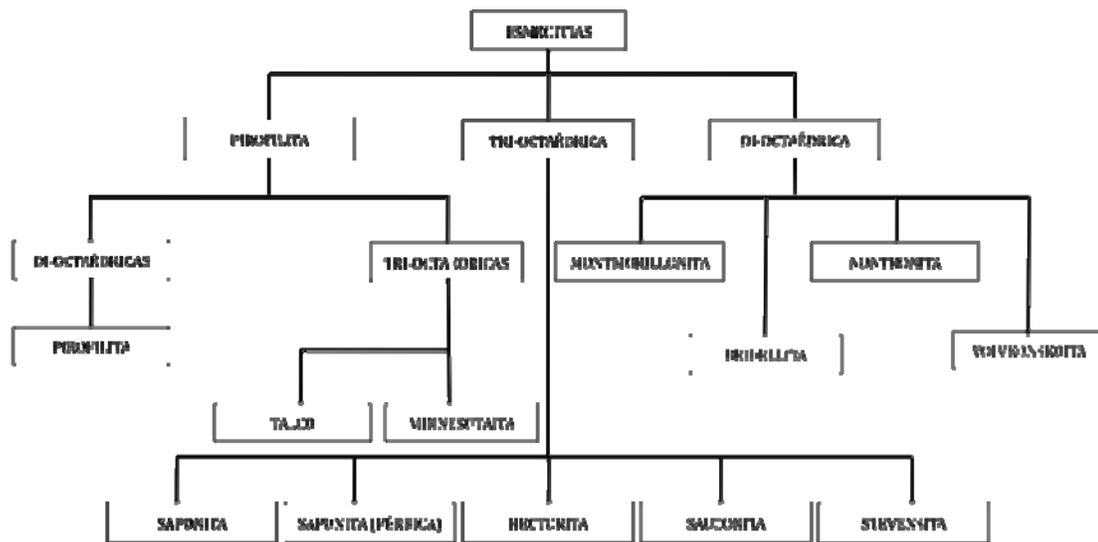


Figura 1.24. Familia de la Montmorillonita

Debido a su afección por el agua y las moléculas orgánicas las montmorillonitas encuentran aplicaciones muy variadas que van desde la extracción de esencias naturales hasta la fabricación de catalizadores para procesar los hidrocarburos derivados del petróleo. Los mecanismos que intervienen a escala molecular para llevar a cabo estas reacciones serán explicados en los capítulos siguientes, por ahora sólo mencionaremos que: la estructura de capas y el grado de sustitución catiónica determinan en gran medida las propiedades de las arcillas³⁶.

Más aún, la sustitución de cationes se lleva a cabo mediante mecanismos muy sencillos. La Figura 1.25 muestra la fórmula estructural de las arcillas tipo esmectita, en donde podemos apreciar las sustituciones que se realizan en las hojas de cada uno de los minerales³⁶.

Existe otra familia de arcillas que se asemeja a la de las montmorillonitas: las vermiculitas, que tienen la misma estructura de capas, pero que pueden presentar un grado de sustitución mayor en la hoja octaédrica, originando una carga residual mayor que las montmorillonitas y, por eso mismo, la atracción entre las láminas es mayor también, por lo que la estructura no es tan expansible³⁶.

Los minerales arcillosos del tipo montmorillonita, comunes en suelos y sedimentos, se presentan con iones sodio, calcio, magnesio o combinación de estos. En Durango (México), la especie dominante es la montmorillonita sódica baja en calcio y muy expansible (De Pablo-Galán, 1990)³⁶.

Mineral	Carga	Composición (octa) (tetra) O₁₀(OH)₂
Pirofilita	(E = 0)	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Talco	(E = 0)	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Minnesotaita	(E = 0)	(Fe,Mg) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Saponita	(E ⁺ = 0.33)	Mg ₃ (Si _{3.6} Al _{3.3})O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O
Saponita férrica	(E ⁺ = 0.33)	(Fe ²⁺ ,Mg ₃)(Si _{3.6} Al _{3.3})O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O
Hectorita	(E ⁺ = 0.33)	(Mg _{2.6} Li _{3.3})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O
Sauconita	(E ⁺ = 0.33)	(Mg,Zn) ₃ (Si _{3.6} Al _{3.3})O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O
Stevensita	(2E ⁺ = 2x)	Mg _{3-x} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Montmorillonita	(E ⁺ = 0.33)	(Al _{1.67} Mg _{3.3})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O
Beidellita	(E ⁺ = 0.33)	Al ₂ (Si _{3.6} Al _{3.3})O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O
Nontronita	(E ⁺ = 0.33)	Fe ³⁺ ₂ (Si _{3.6} Al _{3.3})O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O
Volkonskoita	(E ⁺ = 0.33)	(Al,Fe ³⁺ ,Cr) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O

Figura 1.25. Arcillas esmectitas del grupo 2:1. Fórmula química.

Entre las aplicaciones industriales de las montmorillonitas se puede mencionar su uso como decolorantes de aceites (previamente tratadas con ácidos minerales), como adsorbentes de pesticidas o metales pesados en aguas residuales (Arvanitopyannis et al, 1989) y como catalizadores heterogéneos para promover

reacciones químicas (Adams, 1987; Ballatine, 1992; Chitnis y Sharma, 1997; Salmón et al., 1997) del estudio de Si y Al (Fitzgerald, 1999). Adicionalmente, la difracción de Rayos X (DRX) de polvos, además de evidenciar la cristalinidad de montmorillonita a través de la medida del espaciamiento d_{001} , permite evaluar el catión interlamilar a humedad relativa constante³⁶.

1.6.3.3. Bentonita

La Bentonita es una roca compuesta por más de un tipo de minerales, aunque son las esmectitas sus constituyentes esenciales y las que le confieren sus propiedades características. Su definición parte de 1888 en que fueron descubiertas y clasificadas como tales en Fort-Benton, Wyoming, U.S.A., a causa de una bentonita que poseía propiedades muy especiales, particularmente la de hincharse en el agua, dando una masa voluminosa y gelatinosa. Las bentonitas son también llamadas "arcillas activadas" debido a su afinidad en ciertas reacciones químicas causada por su excesiva carga negativa. Los productos comerciales de bentonitas se clasifican en términos generales como: Montmorillonitas: $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, como se deduce de la fórmula mineral, este producto corresponde a un silicato doble de aluminio y magnesio hidratado, en donde siempre dependiendo del catión reemplazable será considerada la bentonita, esto es: si es sodio, será bentonita sódica, si es calcio, será bentonita cálcica. Las cuales son arcillas esmécticas con una estructura de capas. El ión aluminio predomina en la estructura pero puede ser reemplazado por otro ión metálico formando una gran variedad de minerales³⁶.

- Bentonita Sódica: Es una Montmorillonita que se encuentra en forma natural y que contiene un alto nivel de iones de sodio. Se hincha al mezclarse con el agua. También se conoce como "Wyoming Bentonita" o "Western Bentonita".
- Bentonita Cálcica: Es una Montmorillonita en la que el catión intercambiable predominante es el calcio. No exhibe la capacidad de hinchamiento de la bentonita sódica, pero tiene propiedades absorbentes. También es llamada "Southern, Texas o Mississippi Bentonita".

Son muy numerosos los usos industriales de las bentonitas, tanto que resulta difícil enumerarlos todos. Los más importantes son³⁶:

Arenas de moldeo:

- Lodos de perforación.
- Granulación.
- Material absorbente.
- Material de sellado.
- Bentonitas-geosintéticos (geomembranas y geotextiles).
- Material impermeabilizante.
- Material contenedor (soporte de excavaciones, prevención de hundimientos).
- Lubricante y rellenando grietas (protección de tuberías, cementos, túneles).
- Transporte de sólidos en suspensión.

- Alimentación animal.
- Soporte de fármacos.
- Atrapador de toxinas.
- Catálisis.
- Tamices moleculares.
- Industria farmacéutica.
- Emulsionante.
- Ablandador de agua.
- Agentes gelificantes y tixotrópicos.
- Desarrollo del color en leucocolorantes.
- Mejoramiento de las propiedades de suelos arenosos o ácidos para la agricultura.
- Obtención de membranas de ósmosis inversa, para la desalinización de aguas.

1.7. Materiales nanoestructurados

Las escalas micrométricas, se han reducido ya a las conocidas como escalas nanométricas (10^{-9} m). Los materiales nanoestructurados son sólidos con estructura interna nanométrica (longitud estructural característica del orden de 1 a 100 nm). Los enormes avances en la miniaturización de dispositivos para aplicaciones en la ciencia y la tecnología, se han dado principalmente en los últimos cincuenta años (1953 (Lifshitz y Kosevich), 1960 Kubo 1959 (Feynman), 1970/80 (Brus y Siegel) 1981 (Gleiter))³⁷.

Esta reducción no sólo es de tamaño, sino que se ha entrado a un rango dimensional que está en los mismos órdenes de magnitud que las distancias de ordenamiento entre planos atómicos en un material sólido, lo cual nos lleva a estudiarlos desde un punto de vista cuántico. Las aplicaciones de los materiales nanoestructurados se están desarrollando rápidamente y algunas se indican a continuación³⁷.

Se sitúan en el corto plazo como una de las aplicaciones más inmediatas de la nanotecnología con productos y sectores que ya están presentes en el mercado³⁷.

- Sensores destinados a detectar la presencia de gases nocivos en ambientes cerrados o abiertos.
- Sistemas fotovoltaicos de alta eficiencia para la conversión de la energía solar.
- Nuevos materiales con una elevada relación resistencia/masa para aplicaciones aeroespaciales, biomédicas y en medios de transporte.
- Cosméticos, en especial para la protección contra la radiación solar.
- Herramientas de corte de altísima tenacidad y fragilidad reducida.
- Revestimientos superficiales con resistencia a la corrosión, al rayado y al desgaste.

1.8. Materiales compuestos

Los materiales compuestos son materiales de ingeniería, combinaciones de materiales diversos como resinas epoxi, poliéster, acrílicas, poliuretánicas, con materiales de refuerzo tales como fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras aramídicas, etc.³⁸.

Los materiales compuestos están formados con materiales continuos y discontinuos, al material continuo se le llama matriz y al medio discontinuo que usualmente es el más fuerte y duro se le llama refuerzo. Las propiedades de los materiales compuestos son dependientes de las propiedades de los materiales que lo constituyen así como de su distribución e interacción entre ellos³⁸.

Los primeros materiales compuestos eran fibras de vidrio combinadas con matrices fenólicas y poliésteres. Se usaron sobre todo para aplicaciones eléctricas. Sus componentes son los siguientes³⁸:

Agente reforzante: su geometría es fundamental la hora de definir las propiedades mecánicas del material³⁸.

Matriz: tiene carácter continuo y es la responsable de las propiedades físicas y químicas. Transmite los esfuerzos al agente reforzante. También lo protege y da cohesión al material³⁸.

Sus propiedades dependen fundamentalmente de su diseño y de su geometría. Los tipos más comunes son los laminares y los llamados paneles capas. Los paneles capas están formados por dos láminas de gran dureza separados por un material mas blando con una geometría especial (panal de abeja)³⁸.

1.8.1. Nanocompuestos

Los materiales nanocompuestos (NC), o de manera abreviada nanocompuestos, se definen como aquellos materiales cuyas cargas discretas tienen al menos una de sus dimensiones menores a 100 nm. Esta definición hace referencia únicamente al tamaño de la partícula de la carga mineral que se adiciona al material virgen para reforzarlo, y no al tamaño propio de las partículas del material virgen. En los NC se reconocen 2 partes principales: la matriz y las partículas nanoscópicas. Como matriz se entiende el material que está en mayor cantidad y al cual se desea modificar sus propiedades. La principal característica de una matriz es su capacidad de mantener dispersas a las partículas minerales. Dependiendo del tipo de matriz se pueden tener nanocompuestos de matriz polimérica, metálica o cerámica, en tanto que los materiales nanoestructurados normalmente son adicionados en pequeñas proporciones (menores a 10 pcr³) y se pueden clasificar en tres tipos³⁹:

³ Los "pcr" o partes por cien de resina (del inglés phr, "parts per hundred resin" o "parts per hundred rubber") son una unidad de medida de la concentración que considera 100 partes en peso del polímero y los componentes se consideran en proporción directa a las 100 partes de polímero.

1. Nanopartículas: son de tipo esférico o esferoide y sus tres dimensiones son nanométricas. Ejemplos: sulfato de bario, negro de humo (Figura 1.26).

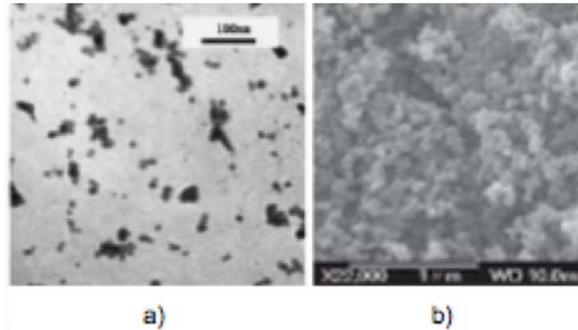


Figura 1.26. Nanopartículas de a) sulfato de bario y b) negro de humo.

2. Nanotubos o agujas: son partículas que tienen dos de sus dimensiones en la escala nanométrica. Reciben este nombre por parecer filamentos. Ejemplos: nanotubos de carbono, sepiolitas (Figura 1.27).

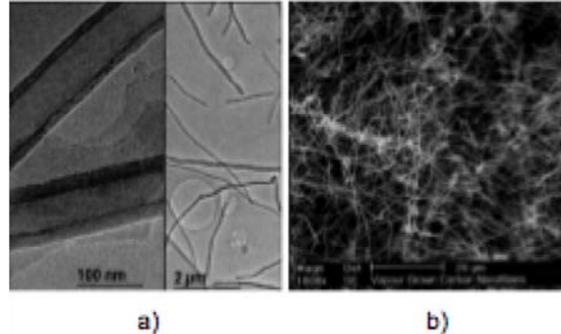


Figura 1.27. Nanotubos de carbono de a) de Pyraograf y b) de Bayer³⁹.

3. Plaquetas: tienen sólo una de sus dimensiones en la escala nanométrica. Se observan como placas de varios cientos de nanómetros de ancho y largo, pero muy delgadas. Ejemplos: arcillas esmectitas (bentonita, talco, montmorillonita) y algunas conchas nácar marinas (Figura 1.28).

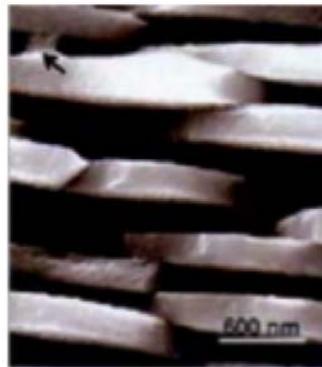


Figura 1.28. Parte interna de la concha nácar³⁹.

En principio, los NC son un caso extremo de materiales compuestos en los cuales las interacciones interfaciales se maximizan y se logra una alta relación de área superficial de las cargas. Como resultado, las propiedades de los NC son superiores

que las producidas con los rellenos minerales convencionales: módulo de Young, estabilidad dimensional, impermeabilidad a gases y buena apariencia de la superficie. Además funcionan con cantidades mucho menores que los aditivos minerales tradicionales; típicamente de 2% a 6% en peso (contra 40% de los aditivos tradicionales)³⁹.

Generalmente los materiales NC se caracterizan por presentar una reducción dramática de la permeabilidad de gases y líquidos con respecto a la matriz virgen, por lo que se refiere que la absorción de disolventes se reducirá. Neilson A.⁴⁰ propuso que las partículas de la arcilla incrementan las propiedades de barrera (reducen la permeabilidad) de los polímeros de acuerdo a un modelo de “camino tortuoso” o teoría de percolación (Figura 1.29), en el cual las láminas obstruyen el paso de los gases o sustancias a través de la matriz polimérica³⁹.

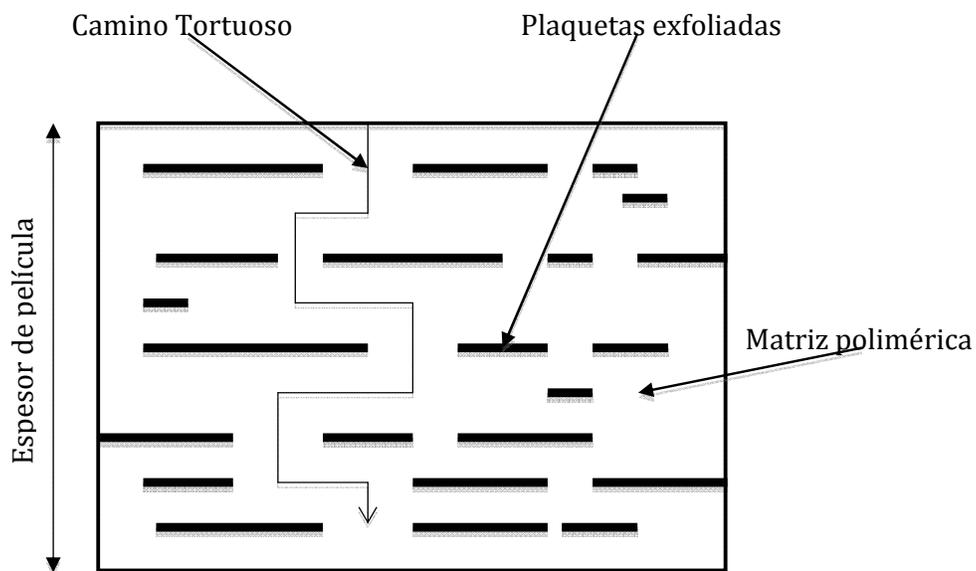


Figura 1.29. Modelo de “camino tortuoso” para el incremento en las propiedades de barrera.

1.8.1.1. Nanocompuestos de matriz polimérica

Los NC de matriz polimérica son materiales cuyo principal componente y en mayor proporción es un polímero. En éstos se puede obtener propiedades de barrera sensiblemente más altas, que se traducen en tasas de transmisión de oxígeno más bajas. Por ejemplo, en los NC de copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) con MMT modificada con cationes orgánicos, se reduce hasta en un 50% la permeabilidad al oxígeno cuando la concentración de la arcilla es de 5% peso. La reducción se atribuye al incremento de la distancia efectiva de difusión, ya que los gases deben recorrer un largo camino alrededor de las plaquetas dispersas en la matriz. Como resultado de la escala nanométrica, se mantiene una alta transparencia en láminas y películas fabricadas con NC³⁹.

Se ha realizado una gran cantidad de investigaciones sobre la preparación de NC de matriz polimérica, especialmente en termoplásticos³⁹.

Muchas investigaciones de NC de matriz polimérica se han realizado con plaquetas como materiales nanoestructurados. De estos estudios, la mayoría se han realizado con arcillas de la familia de los filosilicatos, debido principalmente a su alta relación longitud/espesor, adicionalmente a lo práctico de su procesamiento y a su bajo costo con respecto a otros materiales nanoestructurados. A los NC que se obtienen con este tipo de estructuras se les denomina NC laminares de matriz polimérica (del inglés “polymer layered nanocomposites”) ³⁹.

Las arcillas tienen una estructura laminada, como se mencionó anteriormente, de acuerdo a la naturaleza del enlace entre los átomos que las constituyen, las láminas pueden mostrar excelentes propiedades mecánicas⁴¹.

Cientos o millones de dichas láminas están apiladas con débiles fuerzas de Van der Waals para formar una partícula de arcilla. Con dicha configuración, es posible colocar a las arcillas dentro de diferentes estructuras en un polímero⁴¹.

El principio utilizado en los nanocompuestos arcilla-polímero es separar no sólo los agregados de arcilla sino también las láminas de silicato en el polímero (Figura 1.29). Al realizar dicho proceso, las excelentes propiedades mecánicas de las arcillas pueden funcionar efectivamente, mientras que el número de componentes reforzantes también aumenta fuertemente debido a que cada partícula de arcilla contiene cientos o millones de láminas. Como consecuencia, un amplio intervalo de propiedades ingenieriles pueden mejorarse significativamente con un bajo nivel de arcilla⁴¹.

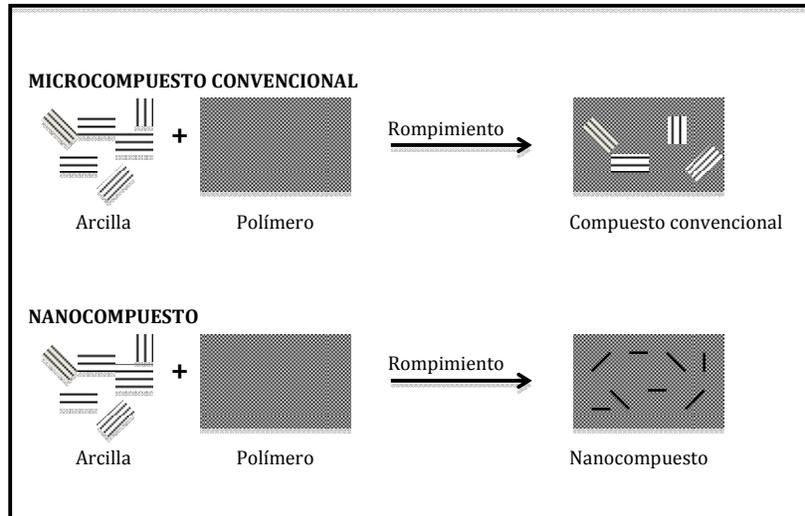


Figura 1.29. Formación del nanocompuesto.

Aunque algunos nanomateriales requieren de síntesis y procesamientos complicados, algunas de las matrices poliméricas de nanocompuestos pueden ser preparadas fácilmente⁴².

Para lograr que las nanopartículas se encuentren en un estado exfoliado se sugiere lo siguiente⁴³:

- a. Que las partículas tengan diámetro promedio muy pequeño.
- b. Que los métodos de dispersión eviten o imposibiliten la aglomeración de las cargas.

Las partículas son inmediatamente mezcladas con la matriz polimérica, de manera homogénea, de preferencia, pero también pueden mezclarse heterogéneamente si se desea⁴³.

La cantidad de partículas que deben ser añadidas para obtener las propiedades mecánicas deseadas y el espesor mínimo, depende al menos de algunos de los siguientes parámetros: tipo de carga, la composición del polímero, la técnica de dispersión. La cantidad óptima de partícula puede determinarse experimentalmente⁴³.

Aunque cada componente tiene sus propias características físicas y químicas, cuando se combinan, el resultado es un material que tiene propiedades que son diferentes a las de cada componente⁴³.

1.8.1.2. Preparación de nanocompuestos de matriz polimérica con arcillas

Entre los métodos para la preparación de NC matriz polimérica con arcillas se encuentran⁴⁴.

- Método de polimerización “In situ”: en este procedimiento el monómero debe ser líquido o soluble en un disolvente. Se adiciona la arcilla a la disolución o al monómero y las láminas se separan por hinchamiento. Después se procede a polimerizar, con lo cual se obtiene el NC.
- Método de intercalación en solución: se basa en un sistema de disolvente en el cual el polímero se intercalan y desplazan el disolvente que está dentro del espacio interlaminar. Al removerlo, se mantiene la estructura laminar y resulta el NC intercalado.
- Método de intercalación en fundido: es uno de los más comunes para polímeros termoplásticos, ya que son fáciles de trabajar en fundido. Se agrega el material nanoestructurado al polímero y se funde.
- Método de coagulación: el método se usa para látex, ya que se basa en la estabilidad de éste en pH básico y su coagulación en pH ácido. En este método la arcilla se dispersa en agua con una fuerte agitación a una concentración baja para que las plaquetas se hinchen y posteriormente se exfolien. Después, se añade el látex y se continúa con agitación. Finalmente, se coagula con una solución ácida o salina, obteniéndose el NC. Una variación de este método consiste en un usar la solución ácida y dejar secar a temperatura ambiente la mezcla para obtener el NC.

1.8.1.3. Nanocompuestos de almidón

Son la combinación de materiales avanzados que pueden ofrecer ventajas en cuanto a su biodegradabilidad (biomateriales) y materiales que ofrecen un nuevo

espectro de propiedades no tradicionales (nanocompuestos). Los primeros responden a la preocupación mundial creciente sobre el cuidado del medio ambiente reduciendo los riesgos de la contaminación en su etapa final como desechos. Estos pueden obtenerse a partir de recursos naturales renovables, utilizados en la producción de los refuerzos y/o de las matrices poliméricas. Los segundos ofrecen la posibilidad de alcanzar propiedades no tradicionales tales como propiedades estructurales no clásicas (polímeros inteligentes con memoria de forma), propiedades de barrera a la difusión de gases o vapores, propiedades de actividad antimicrobiana o propiedades dieléctricas. Estos compuestos pueden obtenerse a partir de la combinación de matrices poliméricas con nanofibras o nanopartículas.

Desde hace algunos años hay un interés creciente por la utilización de biopolímeros en aplicaciones para las cuales se utilizaban tradicionalmente polímeros sintéticos. En este contexto, el almidón como material termoplástico es una alternativa viable, ya que se trata de una materia prima económica, abundante, renovable y biodegradable^{45,46}.

Las propiedades funcionales de los recubrimientos biodegradables en particular, de las películas de almidón están fuertemente influenciadas por parámetros como su composición, proceso de fabricación, y/o secado⁴⁷.

El TPS (almidón termoplástico) 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 procesamiento⁴⁸. 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 en la fabricación de polímeros sintéticos, tales como inyección por moldeo, extrusión por soplado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, extrusión de película plana y moldeo^{49,50}.

Varios autores⁵¹⁻⁵³ han reportado el uso de la nanoarcilla natural o modificada para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales. La nanoarcilla es un potencial componente potencial, ya que por si mismo es un mineral abundante que es libre de toxinas y puede ser utilizado como componente en la fabricación de recipientes para comida, medicamentos, etc.; en el caso de arcillas modificadas (Mortmorillonita, Na-MMT) pueden usarse como refuerzo para la matriz polimérica formada por TPS⁴⁶. Así mismo, se ha reportado el uso de refuerzos no solo para mejorar las propiedades mecánicas sino también para mejorar la resistencia a la absorción de agua por parte del material (Gaspar et al; Funke et al, 1998)⁵⁴.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Desarrollar materiales nanocompuestos de almidón termoplástico con bentonita natural y modificada con cadenas de aminoácido para modificar las propiedades físico-mecánicas del almidón termoplástico.

3. HIPÓTESIS

“Los nanocompuestos de almidón termoplástico con bentonita natural y modificada presentarán menor permeabilidad a vapor de agua, aumento de la resistencia térmica y propiedades mecánicas modificadas”.

4. OBJETIVOS DE INVESTIGACIÓN

4.1. Objetivo general

Modificar las propiedades físico-mecánicas del almidón termoplástico con dos tipos de nano-arcillas.

4.2. Objetivos específicos

1. Estudiar y desarrollar el procedimiento de obtención de nanocompuestos de almidón termoplástico con bentonita natural y modificada con cadenas de aminoácido.
2. Obtener películas homogéneas de nanocompuestos de almidón termoplástico con bentonita natural y modificada con cadenas de aminoácido.
3. Evaluar y estudiar las propiedades físico-mecánicas de los materiales obtenidos.
4. Evaluar y estudiar la propiedad de barrera de los materiales obtenidos.
5. Evaluar y estudiar la nanoestructura de los materiales obtenidos.

5. ANTECEDENTES

Las nuevas políticas ambientales, preocupación social y la conciencia ambiental creciente han dirigido las investigaciones de nuevos productos y procesos benignos al ambiente. Los polímeros biodegradables son considerados como una alternativa a los plásticos existentes basados en petróleo⁵⁵. Y pueden ser usados como películas, por ejemplo para producir bolsas de basura, bolsas de compras o empaque, empaques para alimentos, pañales, agricultura o usos técnicos. La innovación tecnológica para la producción de bioplásticos es un excelente ejemplo para un desarrollo sustentable, lo cual significa un uso responsable de fuentes naturales y procesos de producción tomando en cuenta aspectos ambientales y consideraciones de ciclos naturales⁵⁶.

El TPS es compatible con el medio ambiente, es un material renovable y puede incorporarse al suelo como abono orgánico. La acumulación de materiales plásticos puede contribuir en cierta medida a la contaminación ambiental, aunque la mayoría de los materiales plásticos tradicionales son recalcitrantes (inertes al ataque microbiano). La contaminación que producen es fundamentalmente visual; es por ello que el interés hoy en día se ha dirigido al desarrollo de polímeros biodegradables obtenidos de recursos naturales renovables. En la actualidad hay mucha investigación básica y aplicada sobre el almidón, por ser un polímero natural barato y abundante. El desarrollo y producción de almidón termoplástico biodegradable (Thermoplastic starch, TPS) se considera importante para reducir la cantidad total de desechos plásticos sintéticos en el mundo⁵⁷.

Fusión y mecanismos de transformación

Dentro de los cambios estructurales inducidos por tratamientos térmicos en el almidón, se encuentra el proceso de gelatinización; que es la pérdida del orden molecular (colapso molecular) que se manifiesta dentro del gránulo de almidón. Esta transformación va acompañada de cambios irreversibles en sus propiedades como absorción de agua, hincamiento del gránulo, fusión de la parte cristalina, pérdida de la birrefringencia, aumento de la viscosidad y la solubilidad del gránulo⁵⁶.

En la solución acuosa gelatinizada del almidón, las moléculas de amilasa y amilopectina están dispersas. Después del enfriamiento, las porciones lineales de varias moléculas se colocan paralelamente debido a la formación de enlaces de hidrógeno, éste fenómeno se denomina retrogradación y obliga a las moléculas de agua a apartarse y a permitir que las moléculas cristalicen juntas. Cuando se disuelve el almidón en agua caliente, la estructura cristalina de las moléculas de amilasa y amilopectina se pierde y éstas se hidratan formando un gel, es decir, se gelatiniza. Si se enfría este gel, e inclusive si se deja a temperatura ambiente por suficiente tiempo, las moléculas se reordenan, colocándose las cadenas lineales de forma paralela y formando puentes de hidrógeno. Cuando ocurre este reordenamiento, el agua retenida es expulsada fuera de la red (proceso conocido como sinéresis), es decir, se separan la fase sólida (cristales de amilasa y amilopectina) y la fase acuosa (agua líquida)⁵⁶.

Para que un almidón nativo se pueda procesar y formar un material bioplástico es necesario romper y fundir la estructura semicristalina original⁵⁶. Se han desarrollado varios métodos para elaborar TPSs. La estabilidad, transformación y las propiedades físicas de los TPSs dependen de la naturaleza de las zonas amorfas y cristalinas presentes en la estructura del gránulo. La transformación del almidón granular está influenciada por las condiciones de proceso tales como la temperatura y el contenido de plastificante. El agua y el glicerol son los plastificantes usados más comúnmente usados. Durante los diferentes procesos de termoplastificación la influencia del agua y el glicerol en los gránulos del almidón son de gran importancia, dada su acción como lubricante lo cual facilita la movilidad de las cadenas poliméricas. Además, retardan la retrogradación de los productos termoplastificados⁵⁸.

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 estadística termodinámica de primer orden (flujo teórico)⁵⁹. También se ha descrito la interacción del almidón nativo con plastificantes no acuosos como glucosa, compuestos nitrogenados, polialcoholes, ácidos grasos, ácido cítrico y otros. Estos plastificantes disminuyen la absorción de agua en el almidón lo cual evita que el material se vuelva frágil. Además, las propiedades mecánicas (esfuerzo y elongación) pueden mantener relativamente constantes entre los 25-30 días de almacenamiento^{58,60-69}.

También se ha descrito la formación de estructuras cristalinas típicas denominadas VH, VA y EH en la matriz termoplástica, las cuales se forman debido a la presencia de hélices simples de amilosa en TPS e igualmente se ha estudiado la influencia de los procesos de recristalización sobre las propiedades mecánicas del almidón termoplástico. La cristalinidad es inducida por la rápida recristalización de las estructuras de hélice sencilla de la amilasa después de su elaboración y se han observado mediante difracción de rayos X. La formación de hélices sencillas esta determinada por los parámetros de procesamiento, el contenido de amilasa y aditivos como el glicerol. El contenido de amilasa es proporcional a la amilasa cristalizada y en materiales elaborados con almidón ceroso, que contienen poco o ningún contenido de amilasa, no se observa cristalización de hélices sencillas de amilasa. La velocidad de formación de los cristales está influenciada por la temperatura y la humedad. Los diferentes procesos de retrogradación se deben principalmente a la absorción de agua al interior de la matriz termoplástica, lo cual permite el acomodamiento de las cadenas poliméricas gracias a la presencia de grupos OH. La retrogradación afecta entonces las propiedades mecánicas; el esfuerzo aumenta y la elongación disminuye afectando la calidad del bioplástico^{64,69,70}. Los residuos de estructuras cristalinas tipo B, después del proceso de termoplastificación, han sido estudiados por rayos-X, dada su influencia en los procesos de recristalización y su incidencia en la formación de las estructuras VH, VA y EH⁷¹. Además, se encontró que estas estructuras están influenciadas por la presencia de agua y plastificante. A menor contenido de agua se forman estructuras cristalinas VA que las estructuras cristalinas VH. Las estructuras cristalinas EH se deben a la mezcla de agua- plastificante^{69,64}.

Por otro lado, se analizó el comportamiento reológico durante la extrusión de varios almidones termoplásticos con baja hidratación⁷¹⁻⁷⁴, determinando 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, el cual disminuye y la elongación aumenta. Además, almidones con alto contenido de amilosa afectan el esfuerzo (aumenta) y la elongación (disminuye)^{71,75,76}. El cambio en el comportamiento reológico dada la presencia de elementos extraños (ceniza) durante la operación de extrusión con husillo simple o con doble doble, se relacionó con el grado de depolimerización del almidón⁷². Además, el uso de lubricantes (aceites vegetales) en la producción de TPSs ayuda a disminuir la degradación térmica del almidón generada por la depolimerización y mejora las condiciones de proceso^{77,78}.

Se estudió el comportamiento de la capacidad calorífica específica en sistemas de almidón-agua- plastificante como una función de la temperatura y la composición. El contenido de agua y la temperatura están directamente relacionadas con la capacidad calorífica del sistema, pero la influencia del contenido de glicerol se relaciona con la propiedad térmica según el tipo de almidón que se utilice⁷⁹.

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/amilopeptina) con plastificantes solos o mezclados, en los TPS obtenidos por extrusión o moldeo por compresión^{64,80,81}. Además, se incluyen estudios sobre cambios en las propiedades mecánicas y térmicas como 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 éste, desde la matriz a la superficie y al medio ambiente, afectando las propiedades mecánicas (el esfuerzo aumenta y la elongación disminuye). Igualmente, las propiedades térmicas cambian las temperaturas de transición vítrea y fusión^{80,82}. La permeabilidad a gases (O₂, CO₂ y vapor de agua) se ha estudiado según el tipo de plastificante usado. La permeabilidad aumenta a medida que la concentración del plastificante aumenta siendo mayor en compuestos hidrófilos que en hidrófobos⁸³⁻⁸⁷.

También se encontró que, durante el almacenamiento, el envejecimiento fue evidente debido a los diferentes procesos de recristalización de las cadenas poliméricas y la difusión de los plastificantes al medio externo en el TPS. Este fenómeno de recristalización (retrogradación) depende de las condiciones ambientales, lo cual incide en la separación de fases entre el plastificante y el almidón⁸⁸⁻⁹¹.

Modificaciones químicas y bioquímicas

En esta categoría se incluyen los estudios que tienen ver con modificaciones químicas y enzimáticas durante el proceso de extrusión (husillo simple o doble)

conocida como extrusión reactiva⁹² y también los estudios relacionados con la incorporación de fibras^{76,93-95}. Otras investigaciones muestran que la modificación del almidón a través de la esterificación, eterificación 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 en los materiales TPS^{54,96,97}.

Se ha investigado el esfuerzo de tensión dado en TPS por el uso de fibras de diferentes orígenes hasta de un 30 %, fue investigado, demostrándose que la fibra reduce el envejecimiento observado en el material y retarda los procesos de retrogradación dentro de la matriz termoplástica y mejora las propiedades mecánicas y de barrera^{96,98,99}.

Envejecimiento y biodegradación

En esta categoría 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 Tool-Naraynaswamy¹⁰⁰ difracción de Rayos-X¹⁰¹, calorimetría de barrido diferencial (DSC)^{77,79,101,102}, microscopía de fuerza atómica (AFM)¹⁰³⁻¹⁰⁵, microscopía de barrido diferencial (SEM)^{70,77,106}, microscopía óptica de alta resolución (MOAR)^{107,108}; cromatografía de permeación por gel (GPC)¹⁰⁹ (Myllyäki et al., 1997), resonancia magnética nuclear (NMR) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)¹¹⁰. La movilidad del agua en estos sistemas de termoplastificación fue monitoreada usando estudios de sorción y difusión durante el almacenamiento^{77,89,111}. 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 necesario continuar las investigaciones con otro tipo de enzimas que posiblemente aceleren el proceso de biodegradación^{112,113}. Además, se evaluó el tiempo de biodegradación en diferentes mezclas de TPS+biopolímeros y TPS+plastificantes. Se encontró que en materiales de TPSs+plastificantes su biodegradación es mas rápida que en TPSs+biopolímeros¹¹⁴⁻¹¹⁸.

Mezclas para el desarrollo de nuevos materiales

Como se mencionó, el mercado de los polímeros biodegradables ha crecido ampliamente en los últimos años. El mercado de los polímeros biodegradables era aproximadamente de 10 millones de kilogramos y en 2005 aumentó a 30 millones de kilogramos¹¹⁹.

Mucho de este incremento en el consumo de polímeros biodegradables es de poliésteres como policaprolactona (PCL) y ácido poliláctico (PLA) y sus mezclas, en aplicaciones como relleno de empaques, bolsas para composta, películas para agricultura, productos para higiene y recubrimientos para papel. Los tres principales factores que pueden incrementar el uso de polímeros biodegradables son el costo, las propiedades de los materiales y las restricciones ecológicas. La

incorporación de almidón a las matrices de poliésteres por extrusión reactiva incrementa la rigidez, la cinética de biodegradación y finalmente el costo del material¹¹⁹.

En esta categoría se incluyen investigaciones que utilizan el TPS en mezclas con otros materiales para aplicaciones médicas y no alimentarias. Las mezclas de TPS+PLA (ácido poliláctico) o TPS+PCL (policaprolactana) 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 reemplazan los productos sintéticos¹¹⁷⁻¹²⁴.

Se han reportado estudios en donde el almidón funciona como carga dentro de la matriz polimérica, por ejemplo para reforzar hule natural se utilizó nanocristales de almidón de maíz waxy, promoviendo la biodegradabilidad de la matriz polimérica y reforzándola¹²⁵.

El almidón termoplástico (TPS) sólo no puede satisfacer todas las necesidades de un material de embalaje y otras aplicaciones, por lo que se necesita un relleno ambientalmente aceptable para mejorar las propiedades de TPS en tales aplicaciones. La arcilla es un relleno potencial; es un mineral natural, abundante que está libre de toxinas y puede ser utilizado como uno de los componentes de los alimentos, médicos, cosméticos y de los beneficiarios de salud¹²⁶.

El desempeño durante el uso del material es un factor importantísimo, como por ejemplo en aplicaciones exteriores. Cualquier aplicación, depende de la vida útil del material, mantenimiento y reemplazo. El deterioro de esos materiales depende de las interacciones con el medio ambiente. En recientes años se ha encontrado que los silicatos laminares utilizados como cargas en matrices poliméricas exhiben mejoras remarcadas de las propiedades mecánicas, térmicas y fisicoquímicas comparadas con el polímero puro y sus microcompuestos convencionales, debido a las interacciones a nivel nano con la matriz polimérica. Esos silicatos laminares han atraído gran atención de los investigadores por su bajo costo, abundancia y alta relación de aspecto, dando la gran posibilidad de transferencia de energía de una fase a otra¹²⁷.

Los silicatos laminares usados en la preparación de nanocompuestos generalmente consisten en filosilicatos. La morfología de la arcilla consiste de arreglos de las láminas de los silicatos tetraédricos y de hidroxilos octaédricos. Para asegurar un mejor nanocompuesto se requiere de un surfactante adecuado, una matriz polimérica funcionalizada o una arcilla modificada para ofrecer suficiente exceso de entalpía para la promoción de una completa y homogénea dispersión del mineral en el polímero. Los microcompuestos se producen cuando las cadenas poliméricas son incapaces de penetrar las láminas de los silicatos y se forma la fase separada. Cuando una o más cadenas extendidas de polímero interactúan con los silicatos para producir capas alternadas de polímero y arcilla, se les llama nanocompuestos intercalados. Y si las capas de silicatos están homogéneamente dispersadas en la matriz polimérica, la morfología es conocida como una nanocompuesto exfoliado¹²⁷.

La importancia comercial de los compuestos polímeros ha sido dirigida a diferentes aplicaciones y varios campos, como el aeroespacial, automotivo, marino,

infraestructura, militar, etc. Los nanocompuestos poliméricos están atrayendo la atención desde el punto de vista académico e industrial. Las propiedades de los polímeros pueden ser modificadas drásticamente al incorporar láminas de silicatos a muy bajas concentraciones. La durabilidad de cualquier material depende de varios factores, por ejemplo, luz, calor, microondas, abrasión mecánica, etc. El estudio y el efecto de esos factores sobre el comportamiento de los materiales es esencial para extender los límites de su aplicación. La evaluación de la durabilidad de diferentes tipos de nanocompuestos poliméricos han sido evaluados bajo diferentes ambientes (condiciones). Los nanocompuestos de almidón abren una nueva área, sin embargo la sensibilidad a la humedad es aún un problema en este tipo de nanocompuestos¹²⁷.

Existen varios ejemplos de nanocompuestos poliméricos biodegradables. Los resultados generales de estos materiales poseen varias ventajas⁵⁵:

- a. Generalmente, ellos exhiben mejores propiedades mecánicas en estado sólido y fundido comparado con los compuestos convencionales, porque el reforzamiento ocurre en dos dimensiones y no en una, además que no se requiere de un proceso especial para obtener nanocompuestos.
- b. Muestran mucho mejores propiedades de barrera hacia gases con moléculas pequeñas, por ejemplo oxígeno, agua, dióxido de carbono, etc., debido a la formación de un “camino tortuoso” en presencia de las láminas de silicatos en los nanocompuestos.
- c. La estabilidad térmica de los polímeros biodegradables también se incrementa después de la preparación de los nanocompuestos, porque la arcilla actúa como una barrera térmica, la cual aumenta la estabilidad térmica de los sistemas, así como la formación de ceniza después de la descomposición térmica.
- d. La velocidad de degradación en composta de algunos polímeros biodegradables es significativamente aumentada después de la preparación de nanocompuestos con arcillas modificadas orgánicamente, además se puede contrarlar la velocidad de biodegradabilidad por la elección de un tipo de arcilla.
- e. La viscosidad de fusión del polímero puro aumenta después de la formación de nanocompuestos. Esto puede ayudar en el procesamiento de los materiales.

Las propiedades arriba citadas son generalmente modificadas a concentraciones bajas de silicatos (≤ 5 %p/p) comparado con las cargas convencionales de compuestos. Por esas razones, los nanocompuestos son más ligeros en peso comparados con los compuestos convencionales, lo que los hace más competitivos para aplicaciones específicas, como empaques. Por ejemplo, las espumas de nanocompuestos biodegradables tiene un brillante y amplio futuro en muchas aplicaciones⁵⁵.

Finalmente, los nanocompuestos biodegradables tienen un amplio rango de aplicación, nuevas formulaciones de nanocompuestos pueden ser investigadas

para modificar sus propiedades, ya que son fácilmente manipulados dependiendo de los requerimientos de uso final^{55,128}.

En una investigación de películas de nanocompuestos de almidón para aplicaciones en empaques para alimentos, fueron obtenidos por dispersión homogénea de MMT por proceso de fusión y los resultados mostraron que el material presenta buena intercalación de la fase polimérica dentro de las galerías de la arcilla, con el incremento de las propiedades mecánicas¹²⁹.

Se determinaron los efectos de ciertas condiciones (cantidad de humedad, temperatura y velocidad de tornillo del extrusor) de la dispersión de nanoarcillas por el proceso de extrusión en la producción de nanocompuestos de TPS con arcillas comerciales¹³⁰.

Por otro lado, se han evaluado los efectos de la concentración del glicerol y la nanoarcilla y el hallazgo fue que a mayor concentración de glicerol y menor de arcilla se obtienen nanocompuestos exfoliados, debido a que las muestras con mayor contenido de glicerol presentan un incremento en las interacciones TPS-glicerol, las cuales compiten con interacciones entre TPS, glicerol y superficie de la arcilla. Los efectos sobre la estabilidad térmica y permeabilidad son pequeños¹³¹. La morfología de nanocompuestos de TPS con arcilla se con estudios de difracción de rayos X, mientras que la temperatura de gelatinización se determinó con el uso de un microscopio óptico con luz polarizada a diferentes temperaturas⁵³.

También, se han desarrollado nanocompuestos con arcilla modificada con cationes amonio y los resultados obtenidos se comparan con nanocompuestos con diferentes concentraciones de arcilla sin modificar, la arcilla modificada muestra mejor dispersión en la nanoestructura de los nanocompuestos. La dispersión de las arcillas en la matriz TPS depende de la hidrofiliidad de las arcillas y especialmente de las interacciones polares entre las capas de silicatos y el TPS. La fuerte interacción entre TPS y la arcilla modificada permite más altas propiedades mecánicas, más baja velocidad de transmisión de vapor de agua y mayor estabilidad térmica. Los resultados muestran que adicionando solo 5 % p/p de arcilla a la matriz TPS mejora las propiedades mecánicas, de barrera y térmicas¹³². Además, se han obtenido nanocompuestos de TPS con MMT activada con ácido cítrico y utilizando urea y formamida como plastificantes, proporcionando muy buenas propiedades mecánicas¹³³. También, se ha utilizado etanolamina como agente activador de MMT y como plastificante etanolamina/formamida, se observó un incremento en las propiedades mecánicas comparados con los nanocompuestos sin MMT activada¹³⁴.

Otras investigaciones igualmente han encontrado que las mezclas de TPS+nanoarcilla le mejoran el comportamiento en las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera^{1,134}. Se encontró y evaluó comportamiento similar evaluado en matrices TPS+arcilla¹³⁵. Las mezclas de TPS+quitosán han mostrado disminución en los diferentes procesos de retrogradación ocurridos durante el almacenamiento, dada la reorientación de las moléculas de amilosa y amilopectina dentro de la matriz termoplástica, además la transmisión de vapor de agua disminuye sustancialmente¹³⁶. Otro material ideal es el TPS+hidroxiapatita, biomaterial usado en implantes compatibles con el sistema óseo en humanos¹³⁷. Se ha estudiado la influencia de la velocidad de intercalación con el grado de

sustitución de un nanocompuesto ternario caolinita/dimetilsulfoxido (DMSO)/almidón carboxilado (CMS) por reacción en solución, al incluir DMSO al nanocompuesto aumentó el esfuerzo cortante del material¹³⁸.

No sólo se han desarrollado materiales de TPS de maíz, también se han realizado estudios con otros tipos de almidones, como el de yuca que se han preparado por el proceso de fundición, quitosán como agente compatibilizador entre la matriz polimérica y la MMT y glicerol como plastificante, los resultados muestran que la hidrofobicidad aumenta al aumentar el contenido de quitosán, por lo tanto la velocidad de transmisión de agua y absorción de humedad disminuyeron¹³⁹.

Por otro lado, se han desarrollado espumas de nanocompuestos de TPS, usando urea como plastificante para evitar el agrietamiento del TPS durante almacenaje, además se dispersó la arcilla con un tratamiento de amonio, incrementando el espacio entre las láminas, lo cual provocó la formación de espuma¹⁴⁰. Otro trabajo, produjo espumas de acetado de almidón con arcillas, la sensibilidad a la humedad puede ser mejorada por el reemplazo de los grupos hidroxilo del almidón por grupos acetato con alto grado de sustitución. Sin embargo, la espuma con acetato de almidón puro no presenta propiedades mecánicas mejoradas, por lo que se adicionó arcilla mejorando estas propiedades¹⁴¹.

Las propiedades hidrofóbicas y la sensibilidad a la humedad de poliésteres biodegradables son mejoradas usando materiales naturales. Las tecnologías modernas proporcionan una herramienta poderosa para elucidar la microestructura a diferentes niveles y entender la relación entre la estructura y las propiedades de los materiales. Sin embargo, hay aún un largo camino para la investigación de mezclas poliméricas ideales provenientes de fuentes naturales. El crecimiento y sustentabilidad de polímeros y compuestos de fuentes renovables se continua investigando, en particular en los campos de mecanismos de compatibilidad, modificación de superficie, técnicas de procesamiento y su entendimiento para así reemplazar más y más los polímeros derivados del petróleo¹⁴².

Se han obtenido nanocompuestos de TPS+PCL+MMT, modificando las propiedades de la mezcla original¹⁴³. Otro estudio, se realizó con la mezcla TPS+PCL+MMT y se desarrolló un modelo de propiedades mecánicas tomando en cuenta varios parámetros de la arcilla para determinar la dispersión de ésta en la matriz polimérica, las propiedades mecánicas se mejoraron con la incorporación de la arcilla, sin modificar la temperatura de transición vítrea¹⁴⁴. También, se encontró que las mezclas ternarias de TPS+PCL+MMT modificada con una sal cuaternaria de amonio, mejoran significativamente las propiedades mecánicas¹⁴⁵. Resultados muestran que la adición de arcilla, concentraciones menores al 5 % p/p, mejora significativamente las propiedades mecánicas y térmicas de las mezclas originales TPS+ políster. También se observó que la temperatura de cristalización disminuyó con la adición de arcilla¹²⁶.

Se espera el aumentado de las investigaciones y desarrollos de materiales bio-nanocompuestos para aplicaciones alimenticias como son los empaques y otras de contacto superficial con alimentos, con el advenimiento de nuevos materiales poliméricos y compuestos con inorgánicas nano-partículas, en orden de mejorar

las propiedades mecánicas, estabilidad a la oxidación, propiedades de barrera y eventualmente la biodegradabilidad de matrices poliméricas convencionales¹⁴⁶.

El concepto de nanocompuestos representa una ruta estimulante para crear e innovar nuevos materiales, principalmente en el área de polímeros naturales. Este trabajo analiza el desarrollo y la investigación en esta área de los biomateriales nanocompuestos de TPS con el fin de mejorar las propiedades físico-mecánicas del TPS.

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

6.1. Reactivos

- Almidón de maíz: Obtenido del distribuidor “Droguería Cosmopolita”. Lote 3N070. Ref. 228/110/261107. Ver Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Análisis físico-químico del almidón de maíz, proporcionado por el proveedor.

Aspecto	Polvo blanco ligeramente amarillento
Proteína	0.35% Máx.
Grasa	0.8%
Humedad	12% _x
Cenizas	0.10% Máx.
pH	4.8-5.5

- Arcilla montmorillonita natural PGN: Obtenida de la “Compañía Nanocor, Inc”. Las características se muestran en las Tablas 6.2. y 6.3.

Tabla 6.2. Características fisicoquímicas de arcilla montmorillonita natural PGN¹⁴⁷.

Tamaño de partícula en estado seco, μm	16-22
Relación de diámetro/espesor	300-500
Color	Canela
Humedad, %	12
pH	9-15
Capacidad de intercambio catiónico, meq/100g	135

Tabla 6.3. Composición química de la arcilla montmorillonita, se determinó por medio de la técnica de EFX (Espectroscopía de fotones de rayos X)¹⁴⁷.

Elemento	% átomos
O	55.1
Si	21.1
Al	10.2

Silicato	% mol
Montmorillonita	94.8
Cristobalita	0.0
Albita	0.0

Tabla 6.3. Continuación. Composición química de la arcilla montmorillonita, se determinó por medio de la técnica de EFX (Espectroscopía de fotones de rayos X)¹⁴⁷.

Na	5.5
Ca	0.0
C	3.1
Mg	2.1
Cl	1.6
K	0.5
F	0.3

Cuarzo	5.2
Calcita	0.0

- Arcilla bentonita de sodio (Tabla 6.3) modificada con ácido 11-aminoundecanoico¹²⁷.

Tabla 6.4. Composición química de la arcilla bentonita de sodio, se determinó por medio de la técnica de EFX (Espectroscopía de fotones de rayos X)¹⁴⁷.

Elemento	% átomos
O	57.3
Si	24.7
Al	7.8
Na	2.1
Ca	0.4
C	4.8
Mg	2.3
Cl	0.0
K	0.0
F	0.0
Fe	0.2
N	0.4

Silicato	% mol
Montmorillonita	94.8
Cristobalita	0.0
Albita	0.0
Cuarzo	5.2
Calcita	0.0

- Glicerol: Distribuidor Droguería Cosmopolita Glicerina Q.P. Lote G-43326. Ref. 1043/83/050208.

- Agua tridestilada: Distribuidor HYCEL DE MÉXICO, S.A. de C.V. Lote 2893. No. 6541. Para uso exclusivo de laboratorio. Aproximadamente 3 ppm de sólidos.

6.2. Material

- Espátula analítica.
- Vidrio de reloj.
- Cucharón de plástico.
- Vaso de pp de 2L.
- Matraz bola de 1L.
- Cristalizador de 2L.
- Bolsas de papel.
- Rejillas Cu malla 300.
- Portamuestras tipo barril Ag.
- Cinta de carbón.

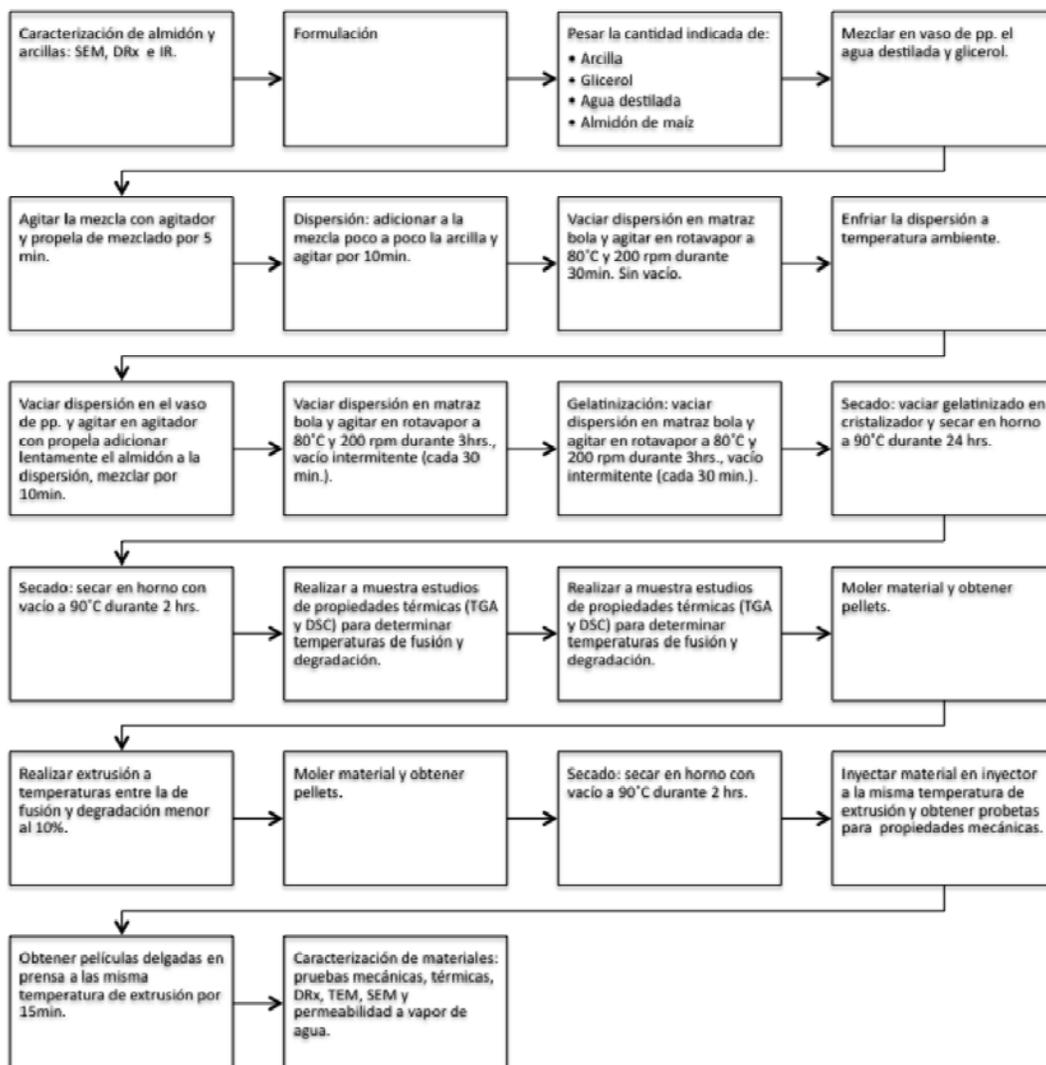
6.3. Equipo

- Balanza granataria Kern & Sohn GmbH. Modelo Kern ITB 15K 0.5IP. Max. 15kg, d=0.5g.
- Balanza analítica Explorer Ohaus Modelo E02140. Max. 210g, d=0.1mg.
- Agitador TLine Laboratory Stirrer Modelo 101. Talboys Engineering Corp Emerson N.J.
- Rotavapor Büchi Heating Bath Modelo B-490. Digital.
- Bomba de vacío Welch Rietschle Thomas. Welch GEM 1.0 Modelo 8890. 1HP.
- Baño recirculador SEV (Sistemas y Equipos de Vidrio). Modelo FC10.
- Horno Riossa Modelo HS-41. Ríos Rocha, S.A.
- Horno de Vacío Vacuum Oven Squaroid Lab-Line Barnstead. Modelo 3608.
- Molino Leesona Latinoamericana Modelo Pagani.
- Extrusor Fisons Haake Rheocord 90 Modelo TW-100.
 - Dosificador Maguire Precision. Controlador digital mpi.

- Inyector DEMAG NC4 Modelo erGo tech 50-200 compact.
- Prensa Carver Modelo C. Carver, Inc.
 - Gato hidráulico Carver Laboratory Equipment Modelo 3912. Carver, Inc.
- Espectrofotómetro FT-IR Bruker Modelo ALPHA-P.
- Difractómetro Siemens D500.
- Equipo de análisis termogravimétrico-calorimetría diferencial de barrido-análisis térmico diferencial (SDT) Q600 TA Instruments.
- Equipo de Análisis Dinámico Mecánico (DMA) Q800 TA Instruments.
- Microscopio Electrónico de Barrido Leica Stereoscan 440.
- Microscopio Electrónico de Transmisión FEI-TITAN de emisión de campo.
- Máquina sierra eléctrica LUXO UNIVERSAL BAND. NIPPON KOKI CO, LTD. Modelo 410, Motor 1.5K.
- Máquina INSTRON modelo 1125.
- Máquina de impacto tipo péndulo.

6.4. Metodología

Diagrama general



6.4.1. Formulación

Se realizó la formulación para obtener NC de TPS con diferentes concentraciones, 0, 1, 5 y 10 % p/p de arcillas. A partir de ésta se fabricaron los materiales.

6.4.2. Dispersión de nanoarcillas

La dispersión de nanoarcillas se logra en dos etapas:

1. La primera etapa consistió en dispersar la nanoarcilla en agua (medio de dispersión) y glicerol (lubricante y plastificante) y realizar un alto corte con la propela del agitador TLine Laboratory Stirrer Modelo 101 (Figura 6.1).



Figura 6.1. Dispersión de nanoarcilla en agitador TLine Laboratory Stirrer Modelo 101.

2. Posteriormente, se mezcló en un rotavapor Büchi Heating Bath Modelo B-490a a alta temperatura (80°C) y 200 RPM, para asegurar la dispersión (Figura 6.2).



Figura 6.2. Segunda etapa de dispersión en rotavapor Büchi Heating Bath Modelo B-490.

6.4.3. Mezclado

Después de dispersar la arcilla, se mezcló el almidón con otros materiales usando el agitador (Figura 6.1).

6.4.4. Gelatinización

La gelatinización del almidón para producir el TPS se llevó a cabo en el rotavapor, aplicando vacío con la bomba Welch a 60 kPa o 18 inHg para favorecer el proceso (Figura 6.2).

6.4.5. Secado

1. El secado del material gelatinizado se realizó en el horno convencional Riossa Modelo HS-41 a 90°C por 24 h, para evaporar la mayor cantidad de agua (Figura 6.3).



Figura 6.3. Secado en horno convencional Riossa Modelo HS-41.

2. Para retirar la mayoría de la humedad en la muestra se colocaron las muestras en un horno Squaroid Lab-Line Barnstead Modelo 3608 con aplicación de vacío con la bomba Welch a 60 kPa o 18 inHg y trampa de humedad (Figura 6.4.).



Figura 6.4. Secado en horno con vacío.

6.4.6. Propiedades térmicas

Para determinar las temperaturas en el proceso de extrusión se realizaron mediciones de calorimetría de los materiales (análisis termogravimétrico y determinación de pérdida de masa) en crisoles de aluminio simples con el equipo de análisis termogravimétrico-calorimetría diferencial de barrido-análisis térmico diferencial (SDT) Q600 TA Instruments. El intervalo de temperatura comprendió entre 20 a 400°C con nitrógeno líquido como gas de arrastre para el control de temperatura de la celda, a una velocidad de calentamiento 1 °C/min (Figura 6.5).



Figura 6.5. Equipo de análisis termogravimétrico-calorimetría diferencial de barrido-análisis térmico diferencial (SDT) Q600 TA Instruments.

6.4.7. Molienda

Las muestras secas se molieron en el molino Pagani en pequeños gránulos para dosificarlos directamente al extrusor (Figura 6.6).



Figura 6.6. Molienda de material gelatinizado en molino Pagani.

6.4.8. Extrusión

Con los datos obtenidos en los análisis térmicos se realizó la extrusión para producir materiales más homogéneos (exfoliados o intercalados) y continuos. El proceso de extrusión se realizó con el equipo extrusor TW-100 Haake Rheocord 90 con doble husillo cónico contrarrotatorio, con longitud de husillo de 331 mm, diámetro inicial de 31.1 mm y diámetro final de 19.7 mm, barril con diámetro inicial de 31.7 mm, diámetro final de 20 mm y diámetro exterior de 34.9 mm (Figura 6.7).



Figura 6.7. Extrusión en extrusor TW-100 Haake Rheocord 90.

Todas las pruebas se realizaron a una velocidad de tornillo de 200 RPM y el siguiente perfil de temperaturas: alimentación=145°C; compresión=160°C; dosificación=175°C; dado=210°C (Figura 6.8).



Figura 6.8. Pantalla de adquisición de datos del extrusor.

Todos las muestras gelatinizadas y en forma de gránulos se dosificaron a una velocidad de 40 RPM (Figura 6.9).

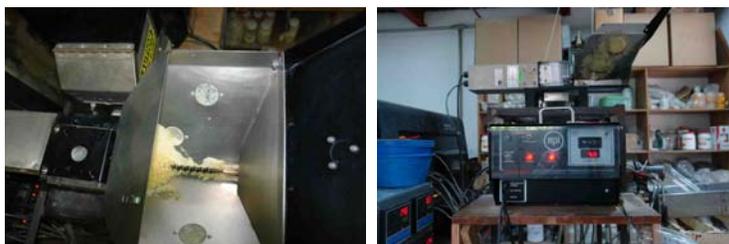


Figura 6.9. Dosificación de material al extrusor.

Además, el hilo resultante se recibió directamente, sin colocar ninguna tina de enfriamiento de agua (Figura 6.10) ya que parte del material se disuelve en agua.



Figura 6.10. Obtención de material extrudido.

6.4.9. Molienda

A las muestras extrudidas que presentaron propiedades adecuadas, se les repitió la operación de molienda en el molino Pagani en pequeños gránulos (Figura 6.6).

6.4.10. Secado

Para retirar la mayoría de la humedad en las muestras extrudidas se colocaron en un horno Squaroid Lab-Line Barnstead Modelo 3608 con aplicación de vacío con la bomba Welch a 60kpa o 18inHg y trampa de humedad, como se realizó anteriormente (Figura 6.4).

6.4.11. Inyección

Los materiales que presentaban propiedades adecuadas (que no presenten adherencia o apelmazamiento), además de estar completamente secos para la inyección y obtener probetas de forma y tamaño adecuados para pruebas mecánicas (tensión-elongación e impacto), se inyectaron en una máquina de inyección Mannesmann Demag ErGOtech 50-200 con L/D= 20 (Figura 6.11) a las siguientes condiciones de operación, de acuerdo a los análisis térmicos:

Temperatura en la zona de alimentación: 180°C.

Zona de compresión: 175°C.

Zona de dosificación: 180°C.

Boquilla: 180°C.

Tiempo de inyección: 2.1 s.

Velocidad de inyección: 30 cm³/s.

Tiempo de enfriamiento: 5 s.

Revoluciones por minuto alimentación: 60 RPM.

Volumen de inyección: 78 cm³.

Presión de inyección: 15000 psi (real 14993 psi).

Presión posterior: 4000 psi (real 4002 psi).



Figura 6.11. Máquina de inyección Mannesmann Demag ErGOtech 50-200.

Después de la obtención de probetas éstas se clasificaron, marcaron y separaron como probetas de esfuerzo-deformación y de impacto directo (Figura 6.12).



Figura 6.12. Probetas obtenidas en un ensayo de inyección.

Además, las probetas de impacto se cortaron verticalmente a la mitad y a cada mitad se les hizo una muesca con la sierra de acuerdo a la norma ASTM-D256-97 pruebas tipo A con la sierra (Figura 6.13).

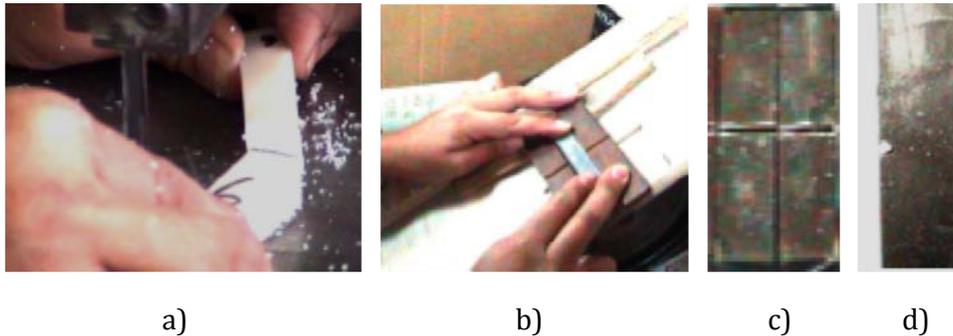


Figura 6.13. Probetas para pruebas de impacto: a) corte vertical, b) muesca de acuerdo a la norma ASTM-D256-97 pruebas tipo A c) probeta vista frontal d) probeta vista lateral.

6.4.12. Preparación de películas delgadas

Para obtener películas delgadas del material y realizar pruebas de permeabilidad a vapor de agua, se utilizó una prensa Carver Modelo C, con resistencias para fundir el material a temperatura mayor a la temperatura de fusión (176-187°C) de acuerdo al análisis térmico previo y 1000 psi de presión aplicada entre las dos placas, para obtención de películas delgadas (aproximadamente 10 mils, 2.54×10^{-4} m).



Figura 6.14. Preparación de películas delgadas en prensa Carver Modelo C.

6.5. Caracterización

6.5.1. Espectroscopía de infrarrojo

El almidón de maíz se caracterizó con espectroscopía de infrarrojo con un espectrofotómetro FT-IR Bruker Modelo ALPHA-P, empleando pastillas de KBr como soporte (Figura 6.15).



Figura 6.15. Espectrofotómetro FT-IR Bruker Modelo ALPHA-P.

6.5.2. Propiedades mecánicas

1. Pruebas de tensión-elongación

Las probetas por inyección para prueba de tensión se colocaron en las mordazas de la máquina INSTRON modelo 1125 y se inició el ensayo, el cual se realizó a una velocidad de deformación constante de 50 mm/min a temperatura ambiente.



Figura 6.16. Colocación de probeta en mordazas para prueba de tensión.



Figura 6.17. Máquina Instron modelo 1125.

2.- Pruebas de impacto

Las probetas preparadas de acuerdo a la norma ASTM-D256-00 (Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics) pruebas tipo A, se colocaron en una máquina de impacto tipo péndulo (Figura 6.18) y se realizó la prueba como se muestra en la (Figura 6.19).

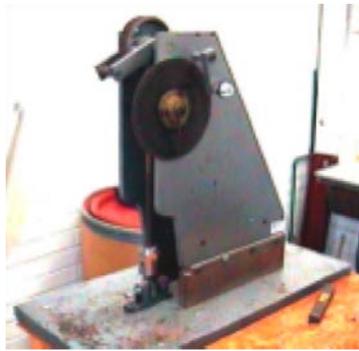


Figura 6.18. Máquina de impacto tipo péndulo.

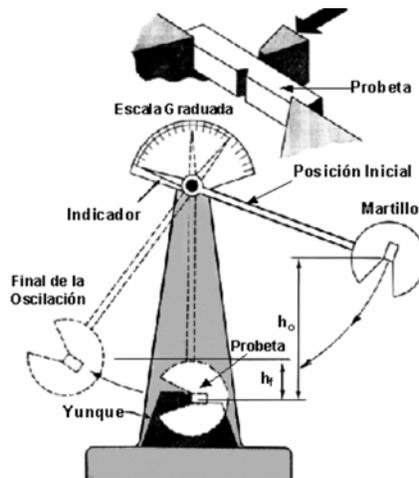


Figura 6.19. Descripción de las pruebas de impacto.

Descripción de la prueba:

Tamaño de la pieza:

El modelo estándar es de 64 x 12.7 x 3.2 mm (2.5 x 0.5 x 0.125 de pulgada). El espesor de la probeta más común es de 3.2 mm (0.125 pulgadas), pero el preferido es el espesor de 6.4 mm (0.25 pulgadas), porque es menos probable doblar o aplastar. La profundidad en la muesca de la muestra es de 10.2 mm (0.4 pulgadas).

Datos obtenidos:

La energía de impacto se expresa en J/m o ft-lb/in. La fuerza de impacto se calcula dividiendo la energía de impacto en J (o pies-lb) por el espesor de la muestra. El resultado de la prueba suele ser la media de 5 ejemplares. Cuanto mayor sea el número resultante, el material es más duro.

6.5.3. SEM

La morfología y apariencia de arcillas, almidón y nanocompuestos se analizaron con el microscopio electrónico de barrido (SEM) Leica Stereoscan 440 con un voltaje de aceleración de 20 kV y vacío (Figura 6.20). Todas las muestras (gelatinizadas y extrudidas) se colocaron en un potamuestras cilíndrico, sin tratamiento previo, con la ayuda de cinta de carbón y se recubrieron con oro, las microscopias se obtuvieron con el detector QBSD a diferentes magnificaciones (1-500 kX).

Las probetas de impacto, después de realizada la prueba, se colocaron en un potamuestras cilíndrico, sólo un trozo de la parte superior de la muestra impactada y con la ayuda de cinta de carbón, posteriormente se recubrieron con oro. La fractura se analizó con el microscopio electrónico de barrido (SEM) Leica Stereoscan 440 con un voltaje de aceleración de 20 kV y vacío (Figura 6.20). Todas las microscopias se obtuvieron con el detector SE, a diferentes magnificaciones (1-500 kX).



Figura 6.20. Microscopio electrónico de barrido (SEM) Leica Stereoscan 440.

6.5.4. TEM

Se analizaron la nanoestructura de los nanocompuestos de almidón y arcilla por microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando el microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo (FEI-TITAN) con un voltaje de aceleración de 80-300 kV. El instrumento TEM/STEM está equipado con un monocromador para una resolución de energía de 0.14 nm/0.5 eV (mono apagado) y 0.3 nm/0.2 eV (mono encendido), con resolución atómica y nano-análisis (Figura 6.21). Las muestras se dispersaron en agua a concentraciones muy bajas (aproximadamente 1 mg en 10 mL de agua tridestilada) y se coloca una gota de la disolución en celdas de Cu de malla 300. Se depositó la muestra por evaporación total de agua; posteriormente se recubrió con carbón y se observó en el microscopio a diferentes magnificaciones para observar el tipo de nanoestructura. Posteriormente se realia el estudio de difracción a alta resolución para identificar las arcillas. Para mayor información ver el Anexo I.



Figura 6.21. Microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo FEI-TITAN.

6.5.5. DRX

La nanoestructura de arcillas, almidón y nanocompuestos se determinó por análisis de rayos X con un difractómetro Siemens D500 (Figura 6.22). Las muestras se colocaron en el portamuestras como polvos secos durante 1 h a 90°C, usando longitud de onda $\text{CuK}\alpha=1.5418 \text{ \AA}$ a 35 kV y 30 mA, bajo las siguientes condiciones:

Tamaño de paso: 0.005°

Duración de paso: 1.5 s

Intervalo θ : 2.5° a 30°



Figura 6.22. Difractómetro Siemens D500.

El análisis se realizó aplicando la Ley de Bragg. Para haces de rayos X incidentes (de longitud de onda λ) sobre dos planos de un cristal (que pueden estar constituidas por átomos, iones o moléculas) separados por una distancia d , siendo el ángulo de incidencia θ .

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

donde:

n =número entero (1,2,...)

λ =longitud de onda

d =distancia interplanar

θ = ángulo de incidencia

6.5.6. Propiedades Térmicas

6.5.6.1. Análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Las mediciones de calorimetría de los materiales (análisis termogravimétrico y determinación de pérdida de masa) se realizaron en crisoles de aluminio simples con el equipo de análisis termogravimétrico-calorimetría diferencial de barrido-análisis térmico diferencial (SDT) Q600 TA Instruments (Figura 6.5). El rango de temperatura comprendió entre 20 a 400°C con nitrógeno líquido como gas de arrastre para el control de temperatura de la celda. La velocidad de calentamiento 1°C/min.

Y se realizó un análisis a partir de los termogramas obtenidos, ejemplo Figura 6.23.

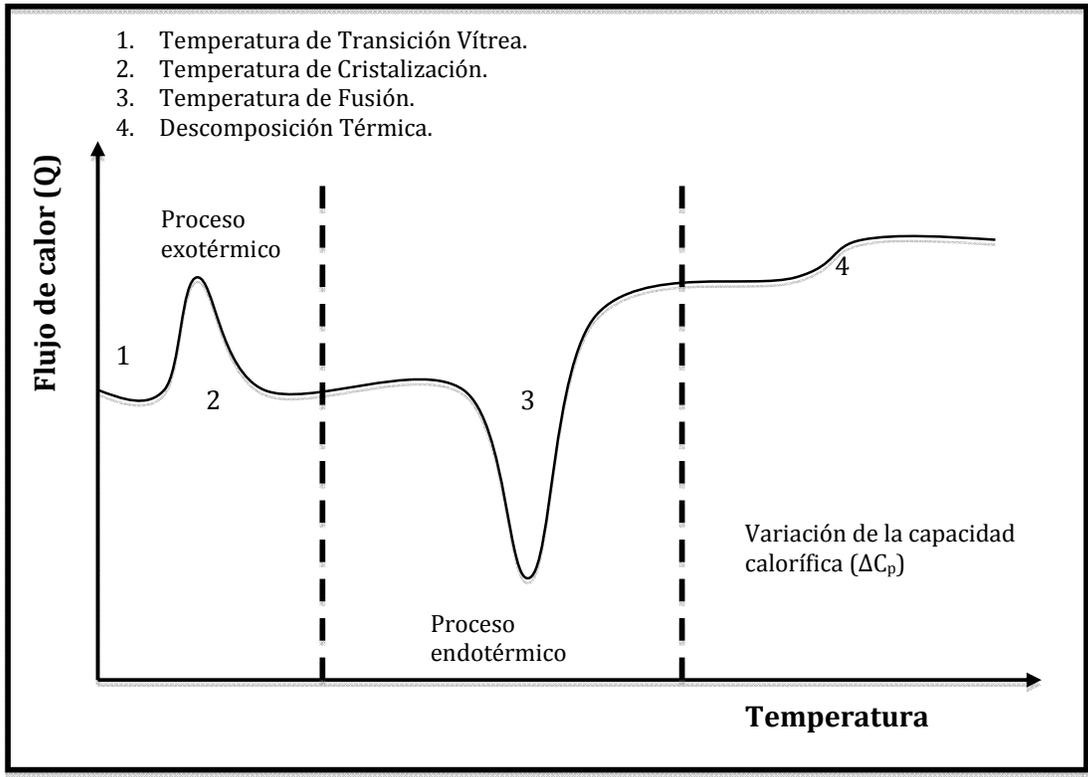


Figura 6.23. Representación ideal de los procesos principales observables en DSC.

6.5.6.2. Análisis termomecánico (TMA)

El equipo de Análisis Dinámico Mecánico (DMA) Q800 TA Instruments (Figura 6.24) se utilizó para medir el comportamiento mecánico de los materiales en función de la temperatura. Con velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El valor de fuerza estática máxima que puede aplicar el equipo es de 18 N.



Figura 6.24. Equipo de Análisis Dinámico Mecánico (DMA) Q800 TA Instruments.

6.5.7. Propiedades de barrera: permeabilidad de vapor de agua

Preparación de las muestras

Debido a la naturaleza elástica de las muestras a analizar, se procedió a elaborar un soporte para la película de almidón, colocando la película en una sección de cinta de aluminio adhesiva previamente horadada (sección la cual delimita el área de exposición de la película) y cuidando que la película de almidón a utilizar cubra completamente dicha área de exposición. Debido a que las películas eran delgadas y elásticas se colocó un soporte de papel filtro, con el propósito de evitar fisuras o el rompimiento de las películas durante las pruebas. Para sostener el papel filtro se cubrió con una segunda sección de cinta de aluminio previamente horadada. Posteriormente, se vertió agua destilada en la caja Petri; la cantidad de agua utilizada fue entre la mitad y $\frac{3}{4}$ de la altura de la caja correspondientes a cantidades entre 12 y 19 mL.

Se procedió a tapar la caja Petri con la película de almidón, considerando el cubrir completamente la circunferencia y cuidando que quede bien pegada con el adhesivo del soporte de aluminio. Se realizaron tres mediciones por cada formulación y un blanco (sin película de almidón), utilizando la misma metodología.

Realización de las pruebas

Las pruebas de transporte de vapor a través de las películas, se realizaron por triplicado para cada una de las formulaciones. Inicialmente, se pesó en la balanza analítica cada uno de los sistemas con película de almidón y luego, fueron colocados en un desecador de plástico, utilizando como desecante Drierita. Posteriormente, se monitoreó el cambio de peso de las muestras, pesando en intervalos de 1 a 2 horas aproximadamente durante 10 días a 25°C. Cabe mencionar, que la Drierita se cambió diariamente para asegurarse de utilizar desecante libre de humedad.

Cálculo

El cálculo de la transmisión o flujo de vapor de agua a través de las películas de almidón se realizó a partir de la norma ASTM D1653-93(1999), la cual indica el uso de la siguiente fórmula para la transmisión del vapor de agua (WVT):

$$WVT = (G/t) / A = g/m^2 \cdot 24 h \quad (1)$$

Donde:

G = Cambio de peso en g

t = Tiempo de exposición en h

A = Área de exposición en m².

Para el cálculo de permeación de vapor de agua (WVP) a través de las películas de almidón se utilizó la siguiente fórmula:

$$WVP = WVT / \Delta p = g / m^2 \cdot 24 h \cdot mmHg \quad (2)$$

Donde:

Δp = Cambio de presión de vapor del agua a una temperatura determinada

Para a calcular Δp a 25°C se interpoló la temperatura reportada por la norma ASTM D1653-93(1999), Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Organic Coating Films, en su Tabla 1, siendo este valor de:

$$\Delta p \text{ a } 25^\circ\text{C} = 25.757 \text{ mmHg}$$

Para mayores detalles ver el Anexo II.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Caracterización de materias primas

Arcillas

Las arcillas MMT y B-m se caracterizaron en SEM para observar solamente apariencia a altas magnificaciones (Figura 7.1). Las dos muestras presentan morfología irregular, indicativa de que las arcillas están aglomeradas o entrelazadas entre sí.

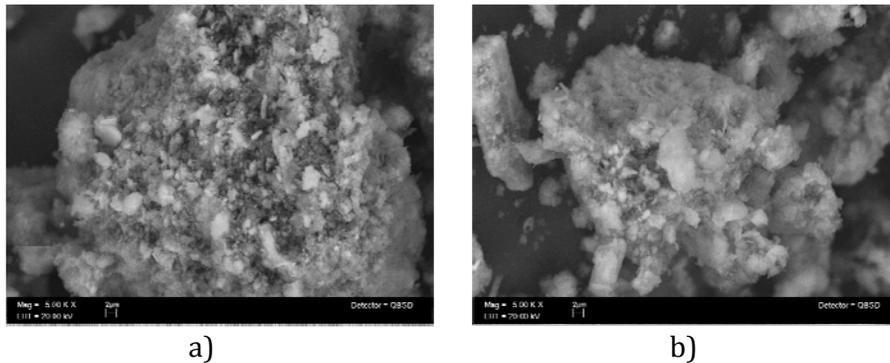


Figura 7.1. Micrografías de arcillas: a) MMT y b) B-m.

Los estudios de DRX (Figura 7.2) muestran que la arcilla es altamente cristalina, como lo indican los picos característicos de montmorillonita con geometría cristalina hexagonal: 10.0° ($d=8.94 \text{ \AA}$), 14.8° ($d=6.00 \text{ \AA}$), 20.0° ($d=4.47 \text{ \AA}$), 20.9° ($d=4.25 \text{ \AA}$) y 29.8° ($d=3.00 \text{ \AA}$); además de presentar picos de cristobalita con geometría cristalina tetragonal: 21.9° ($d=4.04 \text{ \AA}$), 27.8° ($d=3.18 \text{ \AA}$) y 28.4° ($d=3.13 \text{ \AA}$); y por último un pico de cuarzo con geometría hexagonal: 26.7° ($d=3.33 \text{ \AA}$). La distancia interplanar mayor se considera la distancia entre placas de arcilla-arcilla, para MMT corresponde a 8.94 \AA .

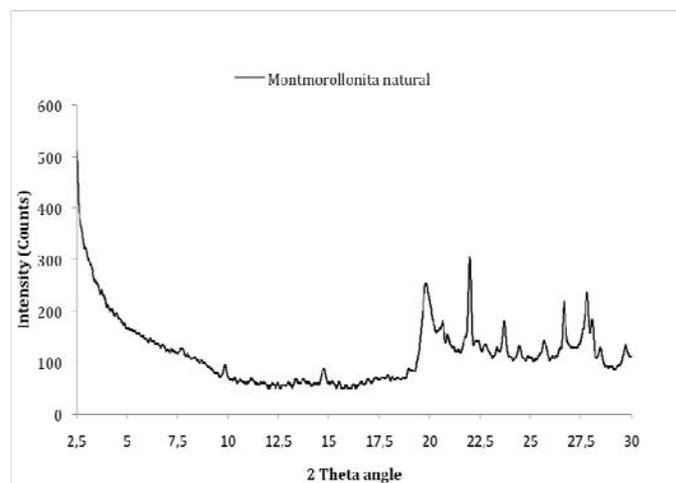


Figura 7.2. Digfractograma de arcilla MMT.

Los estudios de DRX de la arcilla B-m (Figura 7.3) muestran que la arcilla es altamente cristalina, como lo indican los picos característicos de la montmorillonita con geometría cristalina hexagonal: 4.9° ($d=17.37 \text{ \AA}$), 14.8° ($d=6.00 \text{ \AA}$), 20.0° ($d=4.47 \text{ \AA}$), 20.9° ($d=4.25 \text{ \AA}$) y 29.8° ($d=3.00 \text{ \AA}$); además de presentar picos de Cristobalita con geometría cristalina tetragonal: 21.9° ($d=4.04 \text{ \AA}$), 27.8° ($d=3.18 \text{ \AA}$) y 28.4° ($d=3.13 \text{ \AA}$); y por último dos picos de cuarzo con geometría hexagonal: 20.8° ($d=4.22 \text{ \AA}$) La distancia entre placas de arcilla-arcilla, para B-m corresponde a 17.37 \AA , casi el doble que para MMT, debido a las cadenas de aminoácido que se encuentran entre las placas.

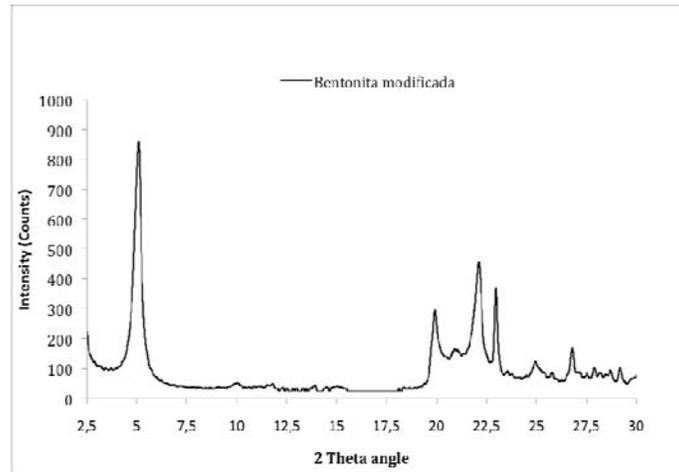


Figura 7.3. Digfractograma de arcilla B-m.

Almidón

También por SEM se observó el almidón que presenta una morfología granular (Figura 7.4).

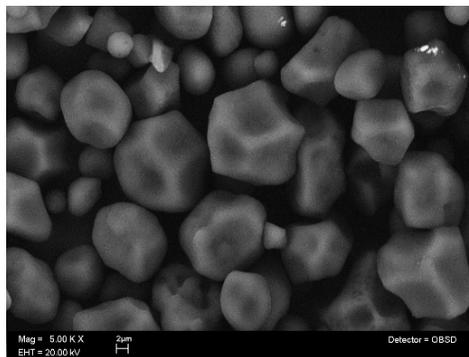


Figura 7.4. Micrografías de almidón de maíz nativo.

En la caracterización por DRX (Figura 7.5) se observa que el almidón es casi amorfo, de acuerdo con los picos característicos α -amilopeptina con geometría cristalina ortorrómbica a 14.1° ($d=6.22 \text{ \AA}$), 16.8° ($d=5.80 \text{ \AA}$), 17.5° ($d=5.13 \text{ \AA}$), 18.1° ($d=4.98 \text{ \AA}$), 18.3° ($d=4.92 \text{ \AA}$), 18.5° ($d=4.88 \text{ \AA}$), 20.0° ($d=4.29 \text{ \AA}$), 22.9° ($d=3.85 \text{ \AA}$) y 27.8° ($d=3.32 \text{ \AA}$).

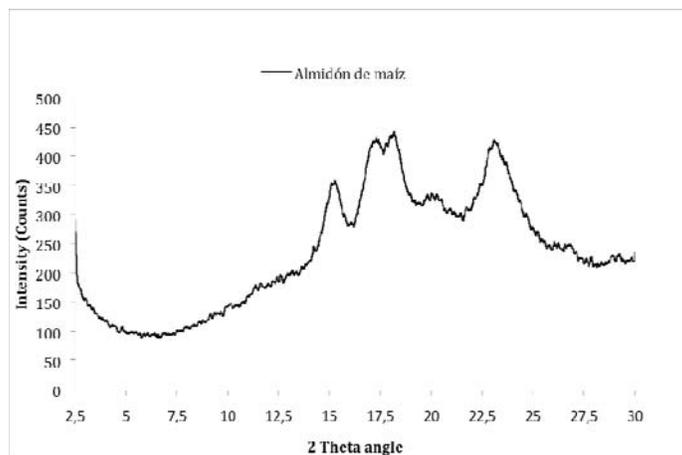


Figura 7.5. Difractograma de almidón de maíz.

En la Figura 7.6 se presenta el espectro de infrarrojo del almidón de maíz. La banda ancha a 3283 cm^{-1} puede atribuirse a los estiramientos de los enlaces de O-H de la amilopectina y por ser tan amplio se podría decir que se deben a la formación de enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares. La banda a 2929 cm^{-1} es atribuida a los estiramientos asimétricos de los enlaces C-H, mientras que la banda a 1642 cm^{-1} se puede deber a agua adsorbida por el almidón y las bandas 1415 cm^{-1} y a 1337 cm^{-1} corresponden a la deformación angular de C-H. Los enlaces de C-O se muestran en la banda 1149 cm^{-1} y, por último, los enlaces de C-O de los enlaces de alcohol se muestran a 1077 cm^{-1} y 995 cm^{-1} .

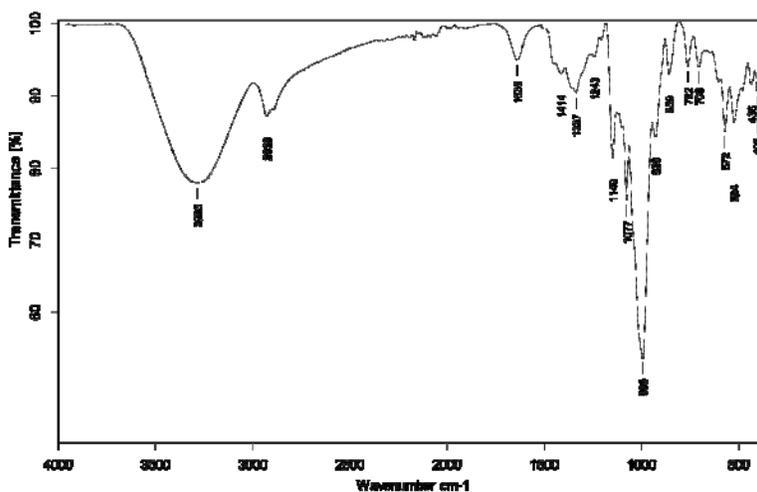


Figura 7.6. Espectro de IR de almidón de maíz.

7.2. Obtención de nanocompuestos

Los nanocompuestos de almidón y arcillas (MMT y B-m) fueron sintetizados por extrusión. Antes de la extrusión, el almidón y los nanocompuestos fueron gelatinizados para formar almidón termoplástico (TPS) y nanocompuestos (TPS/MMT, TPS/B-m y TPS/MMT/B-m). Y se obtuvieron nanocompuestos con 1, 5 y 10 %p/p de arcilla.

Los materiales extudidos se muestran en la Figura 7.7 comparados con los solamente gelatinizados. Los materiales con baja concentración de arcilla MMT (0-5 %) presentan apariencia adecuada para inyección y prensado, pero las demás muestras son pegajosas, por lo que no se realizaron pruebas mecánicas y de permeabilidad para las últimas.



a) b) c) d) e) f) g) h) i)

Figura 7.7. Materiales gelatinizados/extrudidos: a) TPS, b) TPS/MMT 1% p/p, c) TPS/MMT 5% p/p, d) TPS/MMT 10% p/p, e) TPS/B-m 1% p/p, f) TPS/B-m 5% p/p, g) TPS/B-m 10% p/p, h) TPS/MMT/B-m 50/50 1% p/p, i) TPS/MMT/B-m 50/50 5% p/p.

Cuando la arcilla es mezclada dentro del polímero de almidón las placas de arcilla no son separadas. La intercalación ocurre cuando una pequeña cantidad de polímero se introduce dentro de las galerías entre las placas de arcilla, resultando en un espacio entre 20 y 40 Å. La exfoliación ocurre cuando las capas de silicatos son expandidas sustancialmente y no existe un arreglo paralelo entre ellas. Idealmente, un nanocompuesto bien dispersado, consiste en arcilla exfoliada distribuida homogéneamente a través del polímero (Figura 7.8).

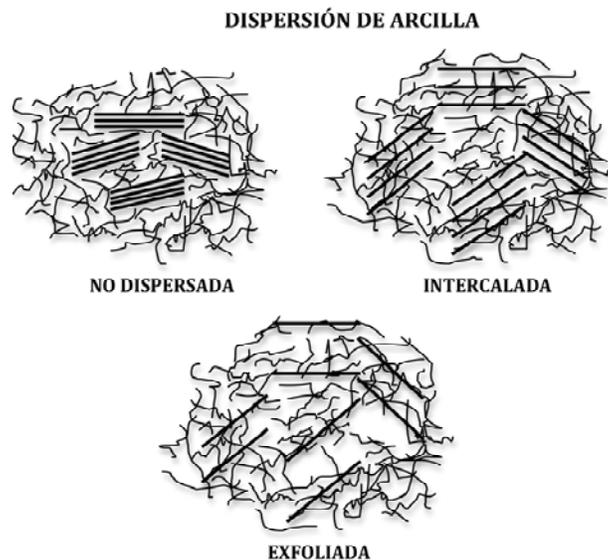
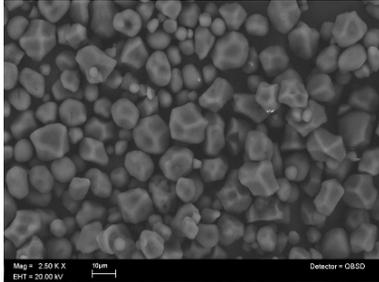


Figura 7.8. Dispersión de la arcilla.

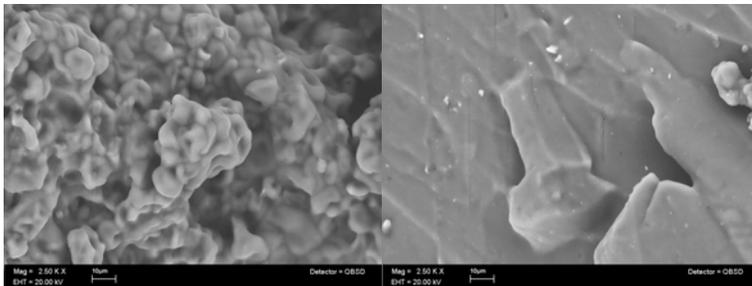
7.3. Morfología

7.3.1. SEM

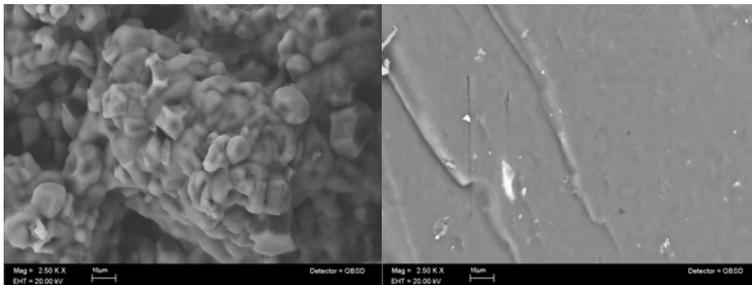
La morfología de todas las muestras gelatinizadas y extrudidas se analizaron con la técnica SEM con electrones secundarios, en general las muestras gelatinizadas presentan discontinuidad, en cambio las extrudidas presentan formación de una matriz continua (Figura 7.9).



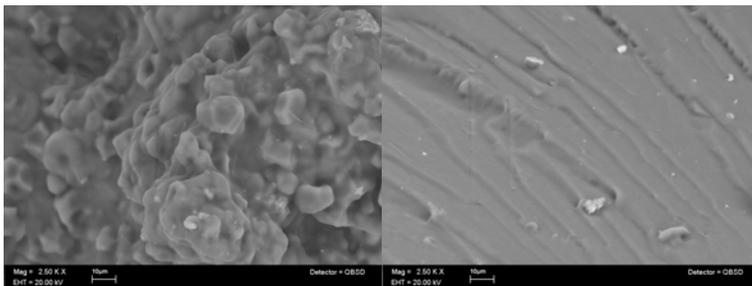
a) Almidón de maíz nativo



b) TPS



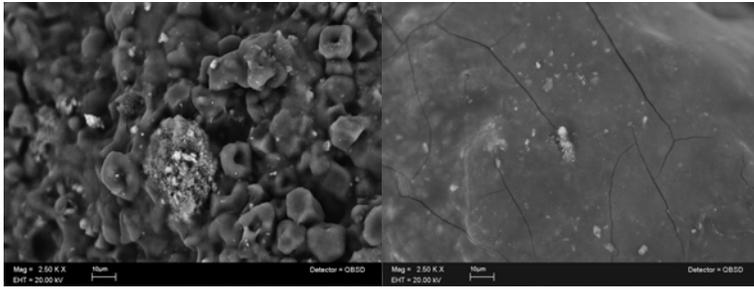
c) TPS/MMT 1 % p/p



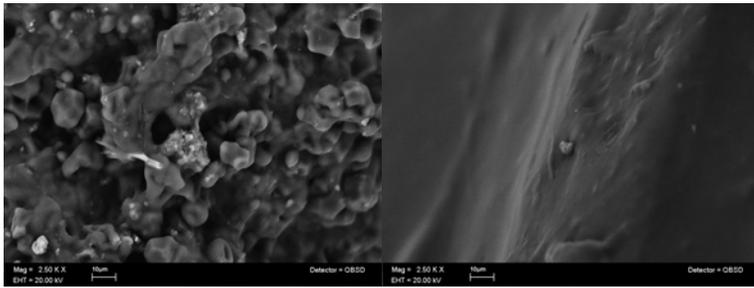
d) TPS/MMT 5 % p/p

Gelatinizadas

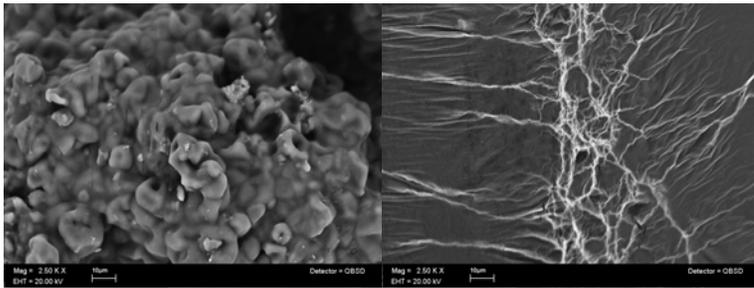
Extrudidas



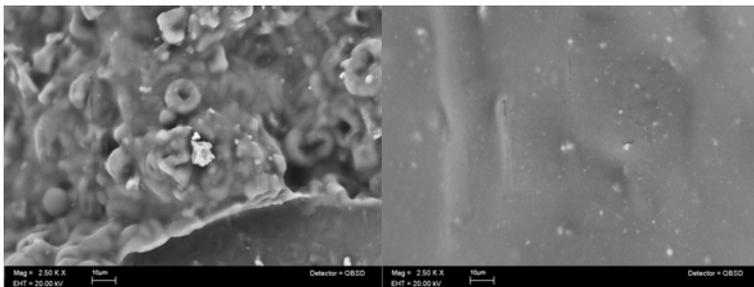
e) TPS/MMT 10 % p/p



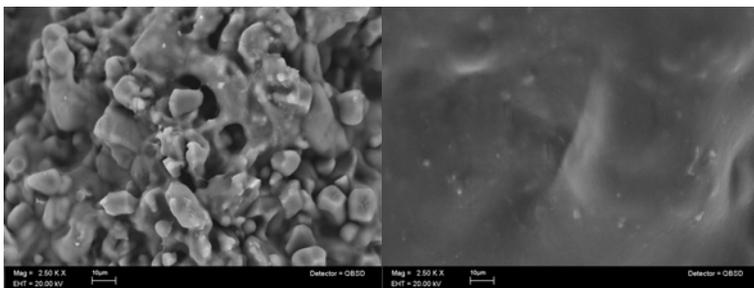
f) TPS/B-m 1 % p/p



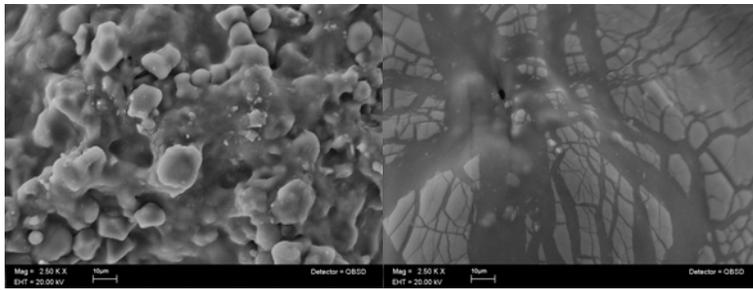
g) TPS/B-m 5 % p/p



h) TPS/B-m 10 % p/p



i) TPS/MMT/B-m 50/50 1 % p/p



i) TPS/MMT/B-m 50/50 5 % p/p

Gelatinizadas

Extrudidas

Figura 7.9. Micrografías de materiales gelatinizados/extrudidos: a) Almidón de maíz, b) TPS, c) TPS/MMT 1 % p/p, d) TPS/MMT 5 % p/p, e) TPS/MMT 10 % p/p, f) TPS/B-m 1 % p/p, g) TPS/B-m 5 % p/p, h) TPS/B-m 10 % p/p, i) TPS/MMT/B-m 50/50 1 % p/p, j) TPS/MMT/B-m 50/50 5 % p/p.

7.3.2. TEM

La muestra referencia está compuesta por almidón con 0 % de nanoarcillas. El aspecto general de esta muestra se presenta en la Figura 7.10. Como se puede observar, las imágenes obtenidas muestran una morfología granular típica del almidón, la cual presentó diferencias de espesor. Estas diferencias no mostraron algún tipo de cristalinidad o morfología diferente al general de la muestra, por lo que se asume que los contrastes encontrados se deban a una irregularidad del espesor en la zona.

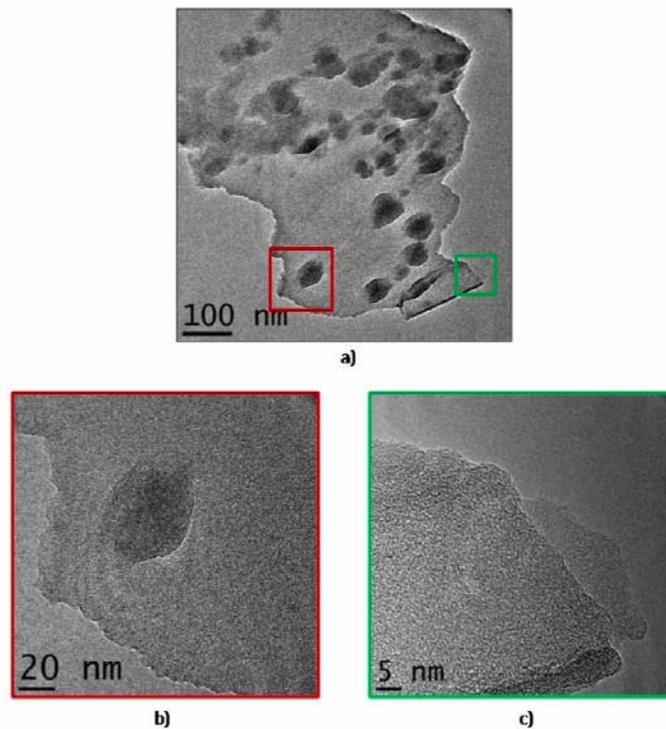


Figura 7.10. Imágenes CTEM: a) Aspecto general encontrado en el almidón sin modificar. Se puede apreciar la morfología granular, la cual presentó diferencias de espesor. b) Detalle de grano de espesor encontrado en el almidón sin modificar. Dicha estructura presenta las mismas características morfológicas que el general de la muestra. c) Detalle de zona con morfología granular a un espesor.

La muestra de nanocompuesto con MMT al 5 % a bajas magnificaciones, presentó un aspecto general similar a la muestra de referencia (TPS-extrudido), como se presenta en la Figura 7.11, observándose una morfología granular.

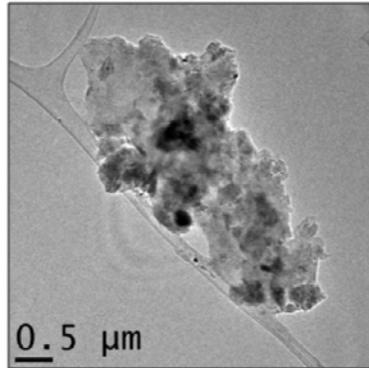


Figura 7.11. Imagen CTEM. Aspecto general de muestra de almidón modificado con nanoarcilla MMT al 5% p/p.

A bajas magnificaciones, la muestra presenta una gran similitud con la referencia de almidón sin modificar. Sin embargo, a mayores magnificaciones, la detección de estructuras diferentes al polímero, identificadas como nanoarcillas, fue evidente. La Figura 7.12 muestra dos zonas diferentes de estudio, en las cuales se puede apreciar la presencia de las nanoarcillas, con diferentes dimensiones y grados de exfoliación. Se observa una distribución preferente de cúmulos de nanoarcillas en los bordes de la matriz polimérica, aunque en zonas alejadas del mismo se encuentran en forma más dispersa.

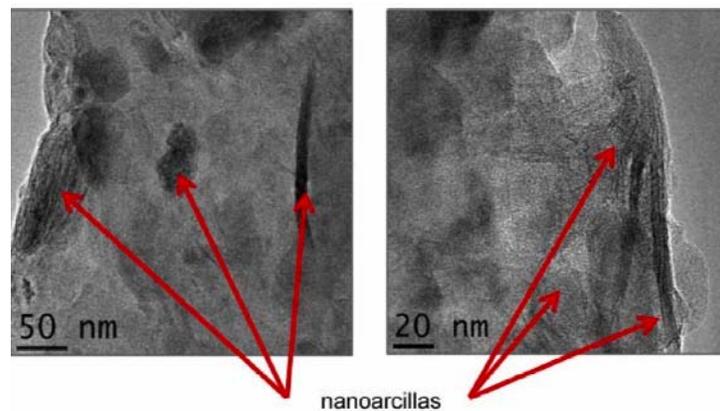


Figura 7.12. Imágenes CTEM. Imágenes de dos zonas diferentes donde se muestra la presencia de nanoarcillas MMT dispersadas en el biopolímero. Las dimensiones de estructuras son variables, así como sus grados de exfoliación.

En la Figura 7.13 se muestra una imagen HRTEM, que ofrece mayor detalle de las nanoarcillas inmersas en el biopolímero. Se puede apreciar el intercalado laminar

indicativo de su dispersión en el biopolímero, así como evidencia de algunas nanoarcillas exfoliadas. De igual manera, se presenta la FFT de la imagen, donde los puntos están relacionados con la distancia de separación entre las láminas de las nanoarcillas. El análisis mediante FFT de una imagen HRTEM ofrece información equivalente al patrón de difracción de la muestra. Al llevar a cabo los cálculos pertinentes, la información que otorga la FFT indica que el intercalado laminar de las nanoarcillas se encuentra en un rango de 2 a 4 Å.

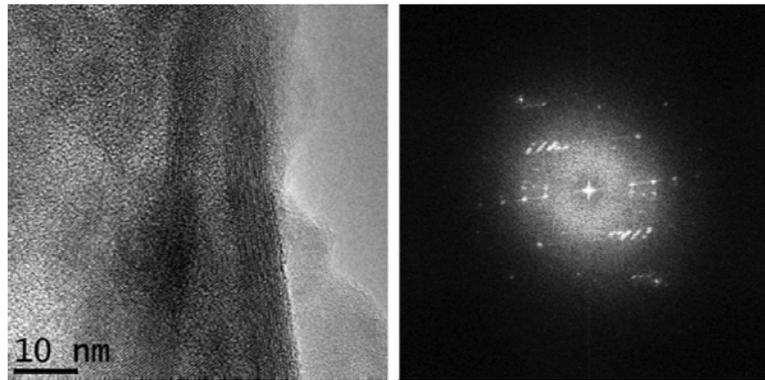


Figura 7.13. Imagen HRTEM de almidón modificado con nanoarcilla MMT al 5% p/p y FFT de la imagen correspondiente. En la FFT se observan puntos de alta intensidad, relacionados con la separación de las láminas de la nanoarcilla MMT.

Se realizó también el análisis de la nanoarcilla MMT. En la Figura 7.14 se muestra detalladamente la nanoarcilla. Se presenta de igual manera la FFT de la imagen, mediante la cual se puede observar la repetición de frecuencias a distintos ángulos, indicativos del espaciado interlaminar de la nanoarcilla. Para el caso de esta imagen, el espaciado interlaminar se encuentra en el rango de 0.33 a 1 nm.

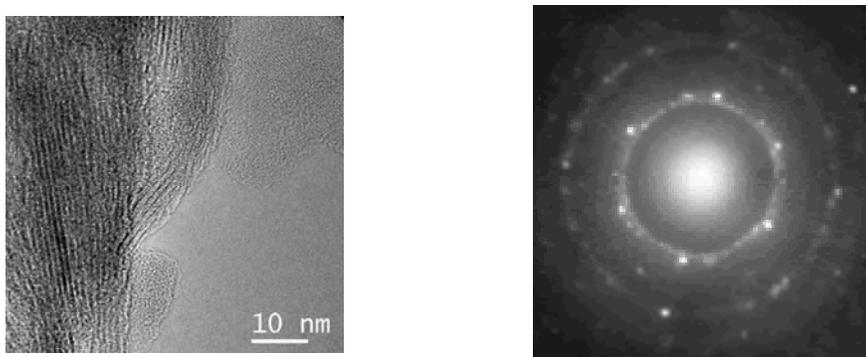


Figura 7.14. Imagen HRTEM de almidón modificado con nanoarcilla MMT y FFT de la imagen correspondiente. En la FFT se observan puntos de alta intensidad, relacionados con la separación de las láminas de la nanoarcilla MMT.

En la Figura 7.15 se muestra una imagen de HRTEM de la muestra de nanocompuesto con 10 % en peso de MMT, donde se puede apreciar el intercalado laminar en algunas nanoarcillas, indicativo de su dispersión en el biopolímero, así como evidencia de algunas arcillas exfoliadas. De igual manera, se presenta la FFT

de la imagen, donde los puntos están relacionados con la distancia de separación entre las láminas de las nanoarcillas. El análisis mediante FFT de una imagen HRTEM ofrece información equivalente al patrón de difracción de la muestra. Al llevar a cabo los cálculos pertinentes, la información que otorga la FFT indica que el intercalado laminar de las nanoarcillas se encuentra en valor de 1 nm.

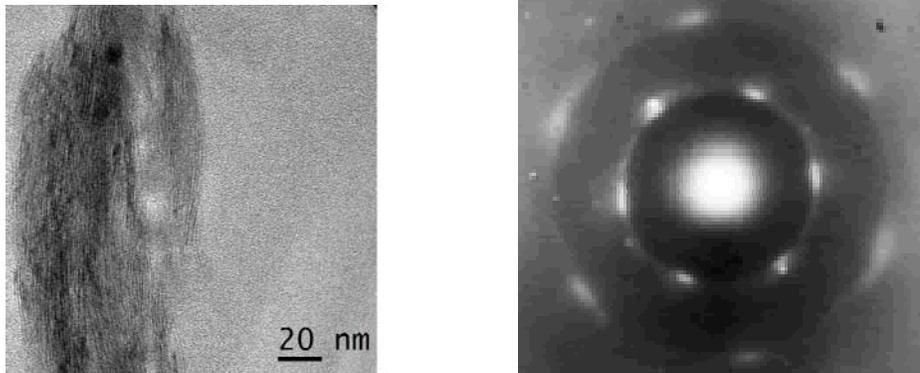


Figura 7.15. Imagen HRTEM de almidón modificado con nanoarcilla MMT al 10 % p/p y FFT de la imagen correspondiente. En la FFT se observan puntos de alta intensidad, relacionados con la separación de las láminas de la nanoarcilla MMT.

7.4. DRX

La Figura 7.16 muestra los patrones de difracción para los materiales obtenidos con propiedades adecuadas para este análisis y las arcillas en polvo. Se observan bandas anchas que indican un bajo porcentaje de grado de cristalinidad y confirma se la nanoestructura exfoliada de todos los materiales, como se determinó por estudios de HRTEM.

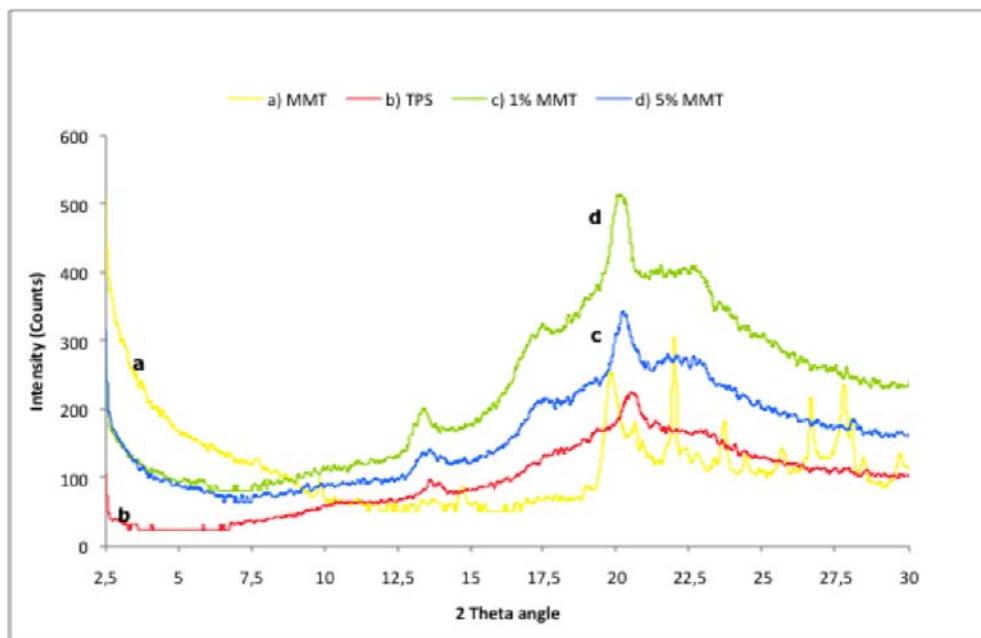


Figura 7.16. Difractograma de nanocompuestos con MMT comparados con TPS extrudido y MMT.

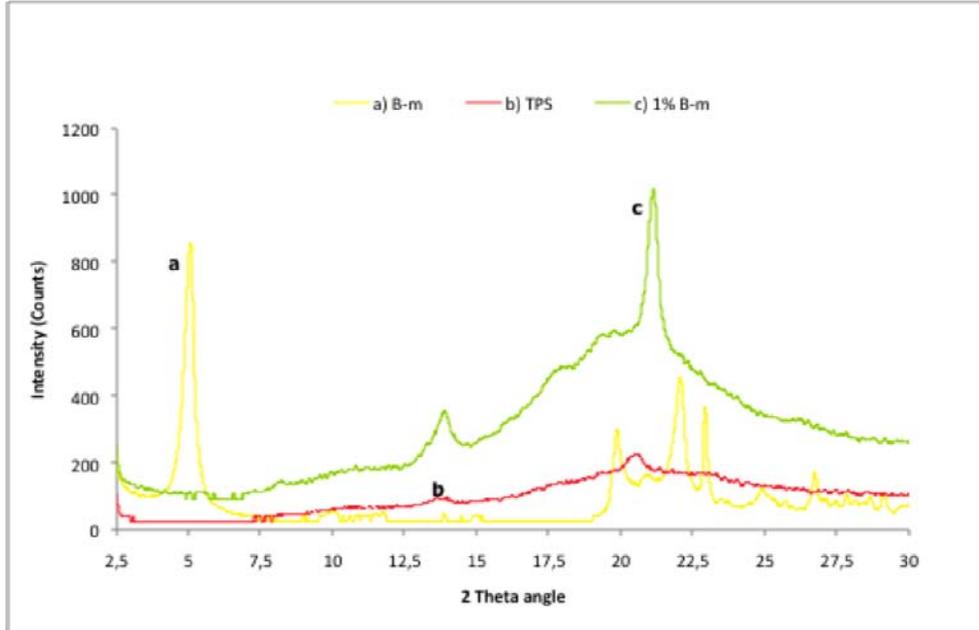


Figura 7.17. Difractogramas de nanocompuestos con B-m comparados con TPS extrudido y B-m.

7.5. Propiedades mecánicas

Las pruebas se realizaron a los materiales con propiedades adecuadas para inyección.

Pruebas de Tensión-Elongación

La Figura 7.18 muestra las probetas antes y después de la prueba de tensión elongación, se trata de una muestra representativa de todas las corridas realizadas.



Figura 7.18. Probetas de pruebas de tensión-elongación antes y después de la prueba en la máquina INSTRON.

Las curvas de tensión-elongación (Figuras 7.19 y 7.20) demuestran un comportamiento mecánico muy diferente de los nanocompuestos en comparación con las propiedades mecánicas del TPS extrudido. La presencia de 1 % p/p de MMT exfoliada cambia drásticamente las propiedades mecánicas de el material. En

contraste con los resultados reportados en la literatura², los nanocompuestos obtenidos son mucho más plásticos(dúctiles), como se muestra en la tabla 7.1.

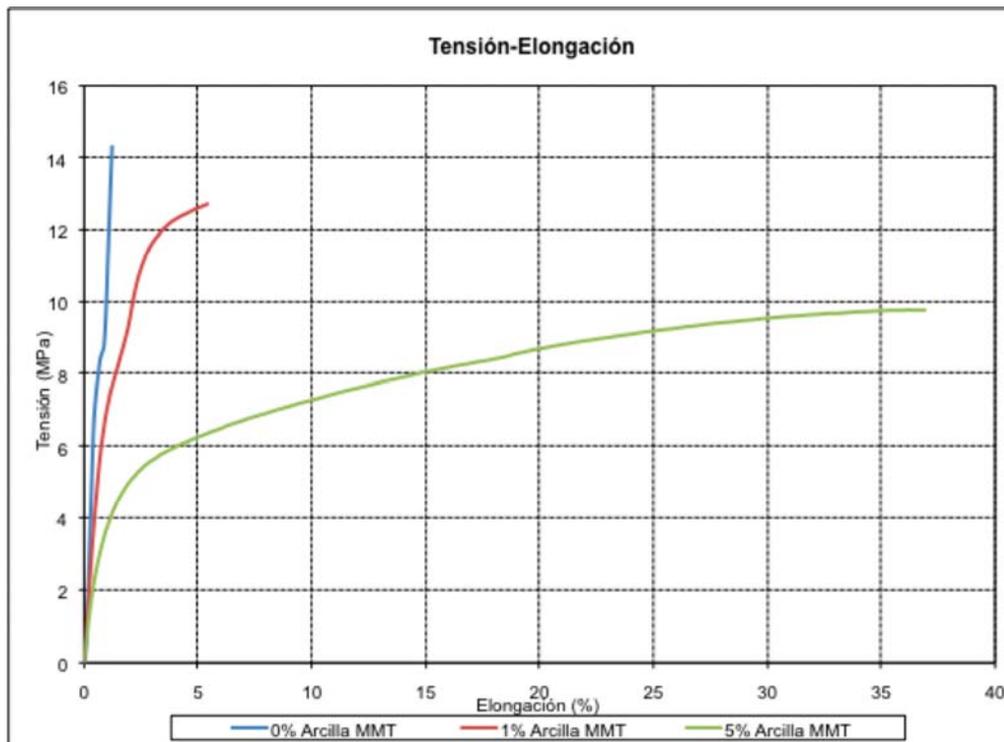


Figura 7.19. Comportamiento mecánico de los nanocompuestos con MMT comparados con TPS extrudido.

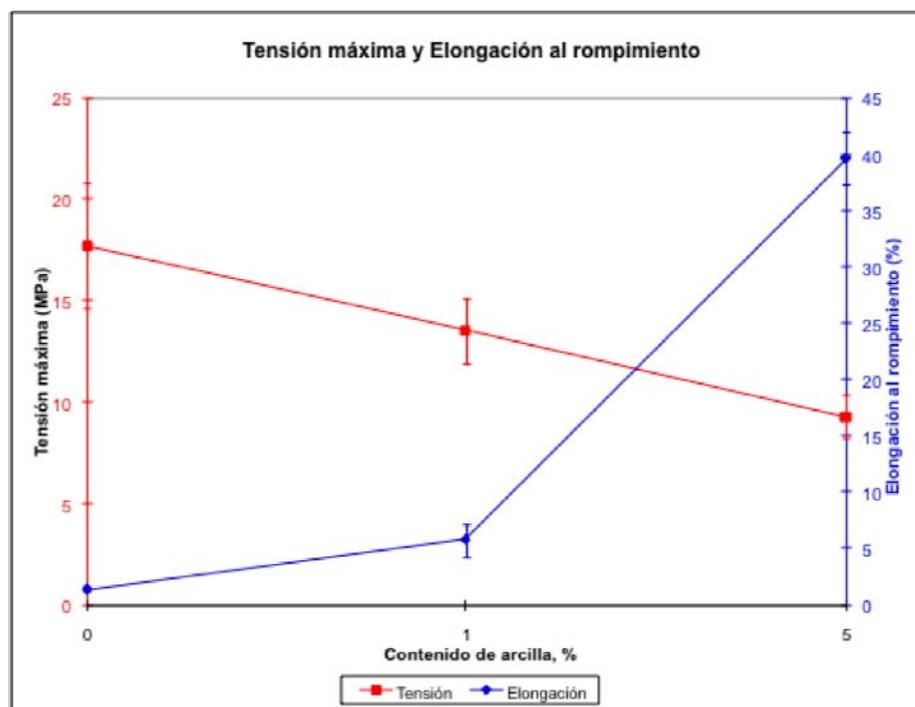


Figura 7.20. Tensión máxima y elongación al rompimiento de los nanocompuestos con MMT comparados con TPS extrudido.

Tabla 7.1. Resumen de las propiedades mecánicas para los nanocompuestos con MMT comparados con TPS extrudido.

Material	Tensión en el punto de ruptura, MPa	Deformación en el punto de ruptura, %	Módulo de Young, MPa	Resistencia al impacto, J/m
TPS extrudido	4.28	2	312	30
Nanocompuesto con 1% p/p de arcilla MMT	2.88	14	149	35
Nanocompuesto con 5% p/p de arcilla MMT	1.85	60	83	100

Pruebas de impacto

En la Figura 7.21 se muestra la probeta antes y después de la prueba de impacto. También, es una muestra representativa de todas la corridas realizadas.



Figura 7.21. Probeta antes y después de la prueba de impacto y vista superior de la probeta fracturada.

En la Figura 7.22, se observa el máximo valor en la resistencia al impacto para el nanocompuesto con 5 % p/p de MMT.

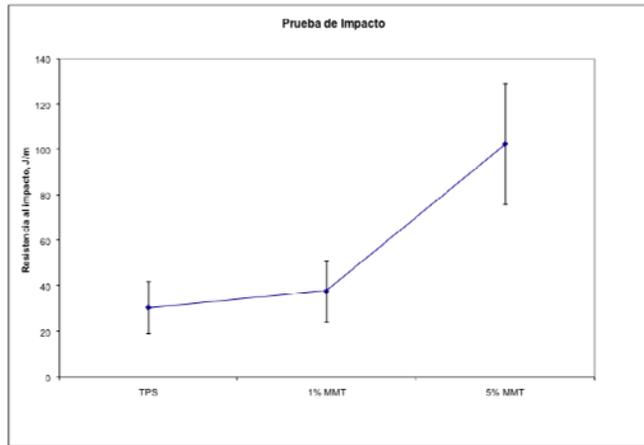


Figura 7.22. Gráfico de prueba de impacto

Además, a las muestras se les realizaron estudios de SEM para observar el tipo de fractura producida por el impacto recibido (Figura 7.23). Se puede observar que el material de referencia (TPS extrudido), presenta una fractura discontinua con varios puntos de falla; es decir, en la micrografía se observan “escamas” del material, debido a que este no presenta las fuerzas de adhesión suficientes para resistir el impacto, pero a medida que aumenta el contenido de arcilla el tipo de fractura es más continua, observándose menos puntos de ruptura, probablemente debido a la compatibilidad que presenta la arcilla MMT con la matriz biopolimérica.

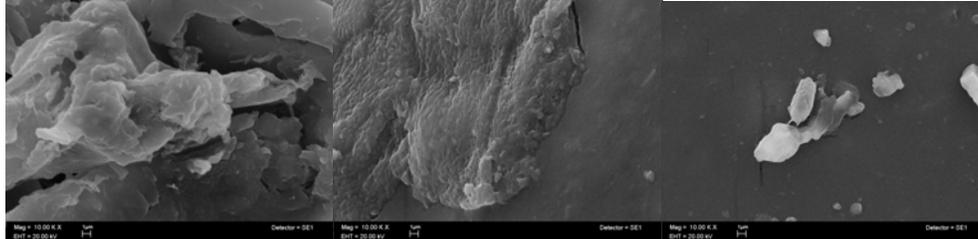


Figura 7.23. Micrografías de probeta con fracturas provocadas por la prueba de impacto: a) TPS extrudido, b) Nanocompuesto con MMT al 1 % p/p y c) Nanocompuesto con MMT al 5 % p/p.

7.6. Propiedades térmicas

En la Tabla 7.2. se muestra el resumen de resultados obtenidos por estudios de DSC y TGA. No se aprecian diferencias significativas en cristalinidad y punto de fusión (Figura 7.24). No obstante, la estabilidad térmica aumenta al incrementarse el contenido de arcilla B-m, lo que difiere al comportamiento de los nanocompuestos con MMT, con un máximo de estabilidad a 1 % p/p. Además, no existe sinergia en las mezclas de estas arcillas, todo lo contrario, la estabilidad disminuye al aumentar el contenido de arcilla (Figura 7.25). El análisis termodinámico (TMA) indica que al aumentar el contenido de cualquier arcilla y mezcla, la temperatura máxima de deformación es menor, por lo que se requiere menor energía para provocar deformación que el testigo, es decir, son materiales más flexibles.

Tabla. 7.2. Resultados de las propiedades térmicas de todos los materiales obtenidos.

Material	% arcilla	T _f , °C	ΔT _f , °C	ΔH _f , J/g	T _d , °C	ΔT _d , °C	ΔH _d , J/g	T _{-10%} , °C	T _{max} , °C	DC, (μm)
Almidón II, TPS	0	158.10	25.79	14.1	305.79	27.79	256.8	190.43	262.17	-662.7
Nanocompuesto-MMTI, 1%p/p	1	163.41	33.03	33.1	296.47	36.86	229.7	187.10	236.30	-1190.0
Nanocompuesto-MMTI, 5%p/p	5	156.63	25.12	13.6	304.44	26.32	220.0	219.24	139.06	-639.9
Nanocompuesto-MMTI, 10%p/p	10	173.84	26.00	5.3	274.62	24.45	237.9	183.53	129.11	-1385.0
Nanocompuesto-B-m, 1%p/p	1	167.10	29.59	17.5	275.52	31.17	280.3	208.78	191.66	-1223.0
Nanocompuesto-B-m, 5%p/p	5	141.93	35.40	26.8	234.51	9.78	187.1	203.74	56.33	690.6
Nanocompuesto-B-m, 10%p/p	10	139.33	26.74	58.0	257.11	58.27	182.5	176.42	52.35	-1033.0
Nanocompuesto-Mezcla MMT/B-m (50/50), 1%p/p	1	172.79	26.67	8.0	272.47	32.69	139.3	233.53	209.29	818.9
Nanocompuesto-Mezcla MMT/B-m (50/50), 5%p/p	5	167.78	30.56	7.9	261.94	49.46	306.1	228.90	77.93	-1021.0

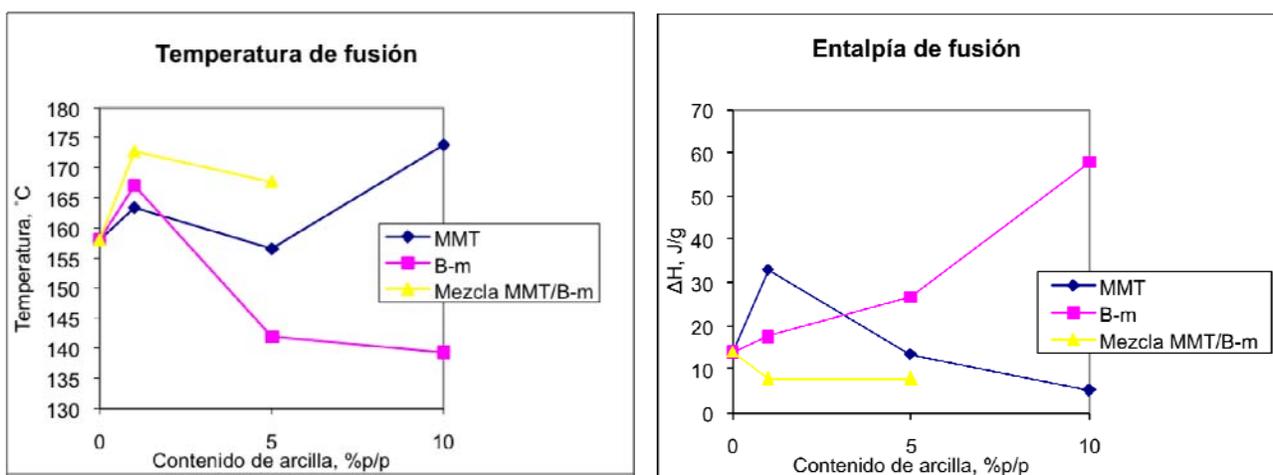


Figura 7.24. Gráficos de temperatura de fusión y entalpía de fusión de los materiales.

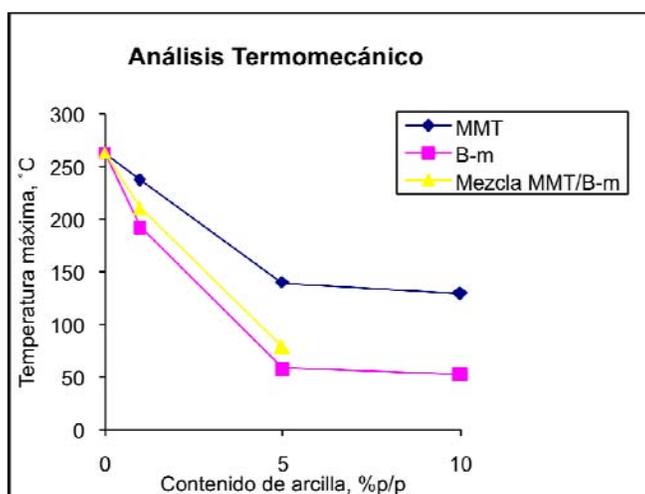


Figura 7.25. Gráfico de análisis termomecánico.

7.7. Permeabilidad al vapor de agua

La prueba se realizó sólo para los materiales que presentaron propiedades adecuadas de formación de película por prensado. Las películas de los nanocompuestos con 1 y 5 % de MMT presentan alta transparencia, comparable al testigo (Figura 7.26).

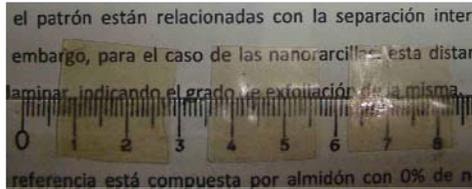


Figura 7.26. Películas de los materiales obtenidos: TPS extrudido, nanocompuestos con 1 % y 5 % de MMT.

Para determinar la permeabilidad al vapor de agua de los nanocompuestos se determinó la pérdida de agua de recipientes sellados con las películas de nanocompuestos y un blanco de referencia sin ninguna película. A partir de la pendiente determinada de las gráficas de pérdida de agua con respecto al tiempo, obtenidas experimentalmente, el área transversal ($3.82 \times 10^{-5} \text{ m}^2$) y $\Delta P = 25.757 \text{ mmHg}$, se obtiene WVT y WVP, como se observa en la Figura 7.27 y en la Tabla 7.3. El valor mínimo es para el nanocompuesto con 5 % p/p de MMT, lo que indica baja permeabilidad con respecto a TPS extrudido, a pesar de que todas las formulaciones contienen glicerol como plastificante.

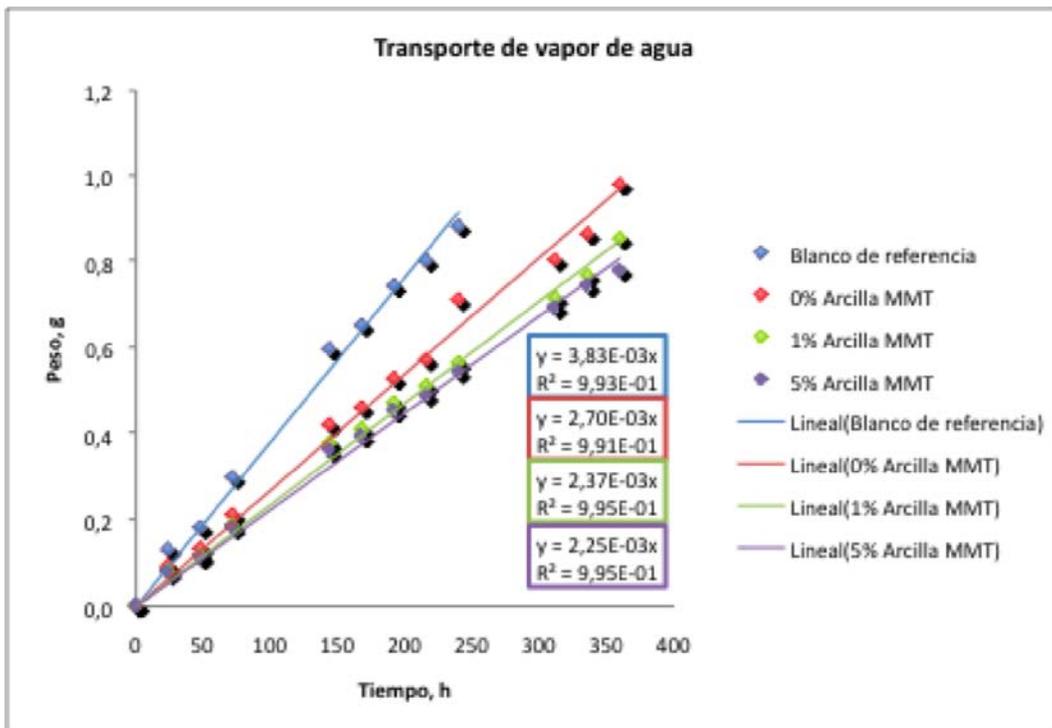


Figura 7.27. Gráficos de pruebas de transporte de vapor de agua.

Tabla 7.3. Resultados de las pruebas de transporte de vapor de agua.

Muestra	Pendiente, g/h	WVT, g/m²h	WVP, g/m².h.mmHg
Referencia, sin película	3.83E-03	115.42	4.48
0%p/p Arcilla MMT	2.70E-03	81.37	3.16
1%p/p Arcilla MMT	2.37E-03	71.42	2.77
5%p/p Arcilla MMT	2.25E-03	67.81	2.63

8. CONCLUSIONES

Aplicando el proceso de extrusión se obtuvieron exitosamente nanocompuestos de un biopolímero (almidón) con dos tipos diferentes de arcillas (MMT y B-m) y varias concentraciones de las mismas (1, 5 y 10 % p/p), formando películas nanoestructuradas de matriz continua con las arcillas exfoliadas como se comprobó en los estudios de SEM, XDR, TEM y HRTEM.

Cada material presenta diferentes apariencias y propiedades, por lo que sólo algunas muestras presentaron propiedades adecuadas para inyección y formación de película delgada. Es decir, los materiales que contienen la arcilla natural MMT a 1 y 5 % p/p se lograron inyectar y obtener probetas para pruebas mecánicas, además de formar películas delgadas en la prensa para pruebas de permeabilidad.

Las curvas de tensión-elongación demuestran un comportamiento mecánico muy diferente de los nanocompuestos en comparación con las propiedades mecánicas del TPS extudido. La presencia de 1% p/p de MMT exfoliada cambia drásticamente las propiedades mecánicas del material, presentando un módulo de Young de 149.37 MPa, aproximadamente 50 % menor al material de referencia (312.22 MPa) y el módulo disminuye cerca de 70 % para el material con 5% p/p de arcilla (83.29 MPa), con valores de deformación en el punto de ruptura mucho mayores para materiales con 1 y 5 % de arcilla 14.24 y 60.91 % respectivamente en comparación con la referencia (2.21 %), lo que indica que al aumentar el contenido de arcilla los materiales son mucho más plásticos (dúctiles). La resistencia al impacto es otra prueba que confirma lo anterior; el nanocompuesto con 5 % p/p de arcilla presenta el máximo de resistencia a 102 J/m en comparación con la referencia y el nanocompuesto con 1 % p/p de arcilla (30 y 38 J/m respectivamente). También en las micrografías en SEM para los estudios de resistencia al impacto se observa que la fractura provocada en el material de referencia es discontinua y presenta muchos puntos de fractura, en comparación con el nanocompuesto con 5 % p/p donde se observa una fractura casi continua con algunos puntos de falla. El nanocompuesto con 1 % en p/p presenta un tipo de fractura entre la referencia y el nanocompuesto con mayor cantidad de arcilla, con puntos menores puntos de fractura que la referencia, probablemente debido a la compatibilidad que presenta la arcilla MMT con la matriz biopolimérica.

Los estudios térmicos indican que no existen diferencias significativas en cristalinidad y punto de fusión, aunque, la estabilidad térmica aumenta al aumentar el contenido de arcilla B-m, lo que difiere al comportamiento de los nanocompuestos con MMT, con un máximo de estabilidad a 1 % p/p. Además, no existe sinergia en las mezclas de estas arcillas, todo lo contrario, la estabilidad disminuye al aumentar el contenido de arcilla. El análisis termodinámico indica que al aumentar el contenido de cualquier arcilla y mezcla, la temperatura máxima de deformación es menor, por lo que se requiere menor energía para provocar deformación que el testigo, es decir, son materiales más flexibles, como se observó en las pruebas mecánicas.

Lo anterior puede indicar que la arcilla B-m es menos estable debido a que las cadenas de aminoácido injertadas en ésta se degradan al aplicar al mismo tiempo

esfuerzo y temperatura altos, por lo que no se pueden obtener materiales con propiedades adecuadas para formar películas. Por otro lado, los materiales pueden presentar alta adherencia y fluidez, debido a la compatibilidad con la matriz biopolimérica, formando puentes de hidrógeno entre la arcilla y el almidón.

Las pruebas de permeabilidad al vapor de agua indican que la película con 5 % p/p de MMT presenta la menor transmisión de agua, aproximadamente 18 % menor al testigo, a pesar de que los materiales contienen glicerol y arcilla MMT, que son hidrofílicos. Lo anterior indica que la alta exfoliación de la arcilla dentro de la matriz disminuye la transmisión de vapor de agua debido a la mayor percolación al aumentar el contenido de arcilla, aumentando la trayectoria de vapor de agua (modelo del camino tortuoso).

Los películas de los nanocompuestos con 1 y 5 % de MMT presentan alta transparencia, comparable al testigo, lo que indica que pueden ser utilizados fácilmente en materiales que requieran esta propiedad, además de alta ductilidad.

Por último, se puede concluir que los nanocompuestos de almidón termoplástico pueden ser materiales sustitutos de otros que no son biodegradables, además de presentar un proceso de bajo costo y sustentable.

9. REFERENCIAS

1. Chen, B.C. y Evans, J.R.G. Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydr. Polym.* 61, 455-463 (2005).
2. Huang, M. Studies on the properties of Montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer* 45, 7017-7023 (2004).
3. Brass, J. y Pagora. What is the future of fibre based biomaterials for packaging? An international workshop will be organised the 2nd & 3rd of July 2009 by Grenoble INP-Pagora. (2009).
4. Zarco, S. Nanocompuestos de polipropileno y arcillas. Tesis de maestría. UNAM. México, 2008.
5. Espino, G. Fundamentos de Evaluación de Impacto Ambiental. BANCO INTERAMERICANO DE DESARROLLO – BID. CENTRO DE ESTUDIOS PARA EL DESARROLLO – CED. Ed. Virginia Alzina y Guillermo Espinoza. Chile, 2001.
6. Manahan, S. E. Introducción a la química ambiental. Universidad Nacional Autónoma de México. Ed. Reverté, S.A. México, 2007.
7. Sans, F. R., Ribas, J. Contaminación y tratamientos. Ed. Marcombo, S.A. España, 1989.
8. Leff, E. Saber ambiental: sustentabilidad, racionalidad, complejidad, poder. Ed- Siglo XXI Editores, S.A. de C.V. 4ª. ed. México, 2004.
9. <http://www.zonaeconomica.com/recursos-renovables>
10. http://www.masalto.com/template_buscador.phtml?consecutivo=3286
11. Jiménez, H. Medio ambiente y desarrollo alternativo. (Gestión racional de los recursos para una sociedad perdurable). Ministerio de Asuntos Sociales. Instituto Nacional de Servicios Sociales. Ed. IEPALA Textos. 2ª. ed. España, 1992.
12. <http://www.inta.gov.ar/ediciones/idia/cereales/maiz03.pdf>
13. Espinosa, C., Gómez, M., Sierra, M., Caballero, H., Coutiño, E., Palafox, C., Rodríguez, M., García, B., Cano, R. y Betanzos, M. Los maíces de calidad proteínica y la producción de semillas en México. Ciencia y Desarrollo en Internet. CONACYT. México, 2000.
14. http://redescolar.ilce.edu.mx/redescolar2008/educontinua/conciencia/biologia/acertijos_biologicos/acertijos00-01/solucion17.htm
15. Smith, W., Betrán y Raunge. Corn: origin, history, technology, and production. Ed. Wiley Series in Crop Science. USA, 2004.
16. Starr, C., y Taggart, R. Biología/ Biology: La unidad y diversidad de la vida. CENGAGE Learning. Ed. Progreso S.A. de C.V. 11ª. ed. México, 2008.

17. Datos del Ceccam a partir de fuentes oficiales como la Secretaría de Agricultura (SAGARPA), Banco de México, Informes de gobierno y documentos oficiales del TLC.
18. Información de la Cámara Nacional de la Industria del Maíz.
19. Reyes, P. y Muñoz ,H. Cadenas de productos agrícolas básicos en México. Centro de Investigación y Docencia Económicas. México, 1997.
20. Yuryev, V.P., Nemirosvkaya, I.E. y. Maslova, T.D. Phase state of starch gels at differrent water contents, Carbohyd. Polym: 26 (1), 43-46 (1995).
21. <http://centros5.pntic.mec.es/ies.victoria.kent/Rincon-C/Curiosid/Rc-58.htm>
22. [http://www.alimentacionsana.com.ar/Informaciones/Chef/madremaiz3%20 ti-pos.htm](http://www.alimentacionsana.com.ar/Informaciones/Chef/madremaiz3%20ti-pos.htm)
23. Brescia, F. Química. Nueva Editorial Interamericana S.A. D.F. México, 1977.
24. Ureta, B.E. Polímeros. Estructura, Propiedades y Aplicaciones. Ed. Limusa, 1996.
25. Angulo, S. Caracterización Físicoquímica de Polímeros. Ed. Limusa, 1994.
26. Raimond, B.S. Introducción a la química de los polímeros. Ed. Reverté, 1995.
27. ASTM D883-07 "Standard Terminology Relating to Plastics".
28. [http://www.cosechaypostcosecha.org/data/articulos/agoindustrializacion /Bi opl asticos.asp](http://www.cosechaypostcosecha.org/data/articulos/agoindustrializacion/Bi opl asticos.asp)
29. <http://www.ellaboratorio.co.cc/documentos/polimeros.pdf>
30. <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/etan/Webpages/>
31. <http://www.invenia.es/nanoparticulas>
32. Barba, P. La ciencia de los materiales en el estudio de los materiales arqueológicos. UNAM. México, 1980.
33. http://greco.fmc.cie.uva.es/mineralogia/contenido/clases_miner8_3.html
34. <http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/Arcillas.htm#introd>
35. Theng, G. Formation and properties of clay-polymer complexes. Developments in soil science 9. Ed. Elsevier Scientific Publishing Company. USA, 1979.
36. Domínguez, J.M. y Schifter, I. Las arcillas: el barro noble. Ed. Fondo de Cultura Económica. México, 1995.
37. Oliva, A. New physical properties of nanostructured materials. Ingeniería 9-3, 39-46 (2005).

38. Hull, D. *Materiales compuestos*. Ed. Reverté, S.A. España, 2003.
39. Soriano, L.M. *Estudios de resistencia química de películas de nanocompuestos de policloropreno*. Tesis de maestría. UNAM. México, 2008.
40. Neilson, L. E. Models for Permeability of Filled Polymer Systems, *Journal of Macromolecular Science*, A1(5): 929-942 (1967).
41. Gao, F. Clay/polymer composites: the story. *Review Feature*, 50-55 (2004).
42. <http://www.csa.com/hottopics/nano/overview.html>
43. Bellare, A., Fitz, W., Gomoll, A., Scott, R. y Thornhill, T. Nanocomposites surgical materials and methods of producing them. Patent No. US 6689823 B1, 2004.
44. Arroyo, C. I. *Nanocompuestos: obtención y caracterización de mezclas de polipropileno montmorillonita*. Tesis, México, 2006.
45. Shogren, R. L., Fanta, G. y Doane, W. M. Starch/Starke; NH, Hamera R. J., van Vlieta T. *Journal of Polymers*: 45, 276-280, (1993).
46. Willett J L, Jasberg B K, Swanson, L L. Melt rheology of thermoplastic starch. *Polymers from agricultural coproducts: ACS symposium series*, Vol. 575. Washington: American chemical society (chap. 3, pp. 50-68).
47. Famá, L., Rojas, A.M., Goyanes, S. y Gerschenson, L. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*: 38, 631 (2005).
48. Bastioli, C. Global status- production of biobased packaging. *Starch/Stärke*: 53 (8), 351-355 (2001).
49. Van Soest, J.J.G. *Bioplastic, Ind. Crops and Prod*: 5(1), 11-22 (1996a).
50. Zhai, M., F. Yoshii. y T. Kumb. Radiation of starch-based. *Carbohydr. Polym*: 52 (3), 311-317 (2003).
51. Biqiong Chen y Julian R.G. Evans. Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics, *Carbohydrate Polymers*: 61, 4, 21, 455-463 (2005).
52. Katherine Dean, Long Yu y Dong Yang Wu. Preparation and characterization of melt- extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites, *Composites Science and Technology*: 67, 3- 4, 413-421 (2007).
53. Qing-Xin Zhang, Zhong-Zhen Yu, Xiao-Lin Xie, Kimiyoshi Naito y Yutaka Kagawa. Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites, *Polymeros*: 48, 24, 16, 7193-7200 (2007).
54. Gáspár Z. Benk, T., Dogossy, K. y Reczey, T. Czigany. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. *Polymer Degradation and Stability*: 90, 563-569 (2005).

55. Ray, S.S. y Bousmina, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials word. *Progress in Materials Science* 50, 962-1079 (2005).
56. Lörcks, J. Properties and applications of compostable starch-based plastic material. *Polymer Degradation and Stability*. 59, 245-249 (1998).
57. Ma, X. y J. Yu. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. *Carbohydr. Polym*: 57 (2), 197-203 (2004).
58. Van soest, J.J.G. Bioplastic, *Ind. Crops and Prod*: 5(1), 11-22 (1996b).
59. Mater Bi; 2007. <http://www.promotions.org.uk/biodegradableproduc.htm>. Acceso: 14 de Enero (2007).
60. Bernal, M.L., Díaz, S.N., Acosta, H., Villada, H.S., Torres, A., Narváez, A.E., Escandón, J.M., Ospina, B. Variación de los tiempos de fermentación de almidón agrio y de la velocidad de rotación del tornillo de un extrusor de uso sencillo en la obtención de almidón TPS. *Rev. Biotecnol. Sector Agropecuario y Agroindustrial*: 3 (1), 8-13 (2005).
61. Fang, J.M. An investigation of the use of recovered vegetable oil for the preparation of starch thermoplastics, *Carbohydr. Polym*: 50 (4), 429-434 (2002).
62. Follain, N. Properties of starch based blends. Part 2. Influence of poly vinyl alcohol addition and photocrosslinking on starch based, *Carbohydr. Polym*: 60 (2), 185-192 (2005).
63. Ma, X. The effects of different plasticizers on the properties of thermoplastic starch as solid polymer electrolytes, *Macromol. Mater. Eng.*: 292 (4), 503-510 (2007).
64. Myllärinen, P. Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films, *Carbohydr. Polym*: 50 (4), 355-361 (2002b).
65. Orts, J. W. Blends of starch with ethylene vinyl alcohol copolymers: effect of water, glycerol, and amino acids as plasticizers, *Polym. Adv. Technol*: 18 (8), 629-635 (2007).
66. Shi, R. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending, *Carbohydr. Polym*: 69 (4), 748-755 (2007).
67. Smits, A.L.M. The influence of various small plasticisers and maltooligosacarides on the retrogradation of (partly) starch, *Carbohydr. Polym*: 51 (4), 417-424 (2003).
68. Wilpiszewska, K. y Spychaj, T. Chemical modification of starch with hexamethylene diisocyanate derivatives, *Carbohydr. Polym*: Article in Press. (2007).

69. Van Soest, J.J.G. y Essers, P. Influence of amylose/amylopectin ratio on properties of extruded starch plastic sheets, *J. Macromol. Sci., Part A*: 34 (9), 1665-1689 (1997).
70. Zhang, S.D. Modified corn starches with improved comprehensive properties for preparing thermoplastics, *Starch-Stärke*: 59 (6), 258-268 (2007).
71. García, M.A., M.N. Martino. y N.E. Zaritzky; Microstructural Characterization of Plasticized Starch-Based Film, *Starch/Stärke*: 52 (4), 118-124 (2000).
72. Aichholzer, W. y Fritz, H.G. Rheological characterization of thermoplastic starch materials, *Starch/Stärke*: 50 (2-3), 77-83 (1998).
73. Bindzus, W. Application of an in-line viscometer to determine the shear stress of plasticizer wheat starch, *Starch/Stärke*: 54 (6), 243-251 (2002a).
74. Jiugao, Y. A study on the properties of starch/glycerine blend, *Starch/Stärke*: 50 (6), 246-250 (1998).
75. Bindzus, W. Glass transition of extruder wheat, corn and rice starch, *Starch/Stärke*: 54 (9), 393-400 (2002b).
76. Nashed, G., Rutgers, P.G.R. y Sopade, P.A. The plasticization effect of polyol and water on the gelatinization of wheat starch, *Starch/Stärke*: 55 (3-4), 131-137 (2003).
77. Mali, S. *Mech Hydrocolloids*: 19 (1), 157-164 (2005b).
78. Onteniente, J.P. Fully biodegradable lubricated thermoplastic wheat starch: Mechanical and rheological properties of an injection grade, *Starch/Stärke*: 52 (4), 112-117 (2000).
79. Tan, I. W. Estimating the specific heat capacity of starch-water-glycerol systems as a function of temperature and compositions, *Starch/Stärke*: 56 (1), 6-12 (2004).
80. Halley, P. Developing biodegradable mulch films from starch-based polymers, *Starch/Stärke*: 53 (8), 362-367 (2003).
81. Petersson, M. y M. Standing; Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions, *Food Hydrocolloids*: 19 (1), 123-132 (2005).
82. Zhang, Y. y Han, J.H. Mechanical and thermal characteristics of pea starch films plasticized with monosaccharides and polyols, *J. Food Sci*: 71 (2), 109-118 (2006).
83. Dole, P. Gas transport properties of starch based films, *Carbohydr. Polym*: 58 (3), 335-343 (2004).
84. Forssell, P.M. Oxygen permeability of amylose and amylopectin film, *Carbohydr. Polym*: 47 (2), 125-129 (2002).

85. Finkenstadt, V.L. y Willett, J.L. A directcurrent resistance technique for determining moisture content in native starches and starch-based plasticized materials, *Carbohydr. Polym*: 55 (2), 149–154 (2004).
86. Rhim, J.W. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films, *LWT-Food Sci. Technol*: 37 (3), 323–330 (2004).
87. Stepto, R.F.T. Understanding of thermoplastic starch, *Macromol. Symp*: 245 (1), 571–577 (2006).
88. Gaudin, S. Plasticized and mobility in starch-sorbitol films, *J. Cereal Sci*: 29 (3), 273–284 (1999).
89. Tsiapouris, A. y L. Linke. Water vapour sorption determination of starch based porous packaging materials, *Starch/Stärke*: 52 (2-3), 53-57 (2002).
90. Yang, J., Yu, J. y Ma, X. Study on the properties of ethylenebisformamide and sorbitol plasticized corn starch (ESPTPS), *Carbohydr. Polym*: 66 (1), 110–116 (2006).
91. Yuryev, V.P., Nemirosvkaya, I.E.. y Maslova, T.D. Phase state of starch gels at different water contents, *Carbohydr. Polym*: 26 (1), 43-46 (1995).
92. Brown, S.B. y Orlando, C.M. Reactive extrusion, En: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Ed. Wiley, Vol. 14, pp. 169–170, New York, USA, 1988.
93. Avérous, L. Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch, *Starch/Stärke*: 53 (8), 372-380 (2001).
94. Curvelo, A.A.S., Carvalho, A.J.F. y Agnelli, J.A.M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results, *Carbohydr. Polym*: 45 (2), 183-188 (2001).
95. Xie, F. Starch using reactive extrusion, *Starch/Stärke*: 58 (3-4), 131–139 (2006).
96. Seidenstücker, T. y Fritz, H.G.. Compounding procedure, processing behavior and property profiles of polymeric blends on thermoplastic poly (ester-urethanes), *Starch/Stärke*: 51 (2-3),93-102 (1999).
97. Wesslén, K.B. y Wesslén, B. Synthesis of amphiphilic amylase and starch derivatives, *Carbohydr. Polym*: 47 (4), 303–311 (2002).
98. Bodros, E. Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications?, *Comp. Sci. Technol.*: 67 (3-4), 462–470 (2007).
99. Peressini, D. Starch–methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions, *J. Food Eng*: 59 (1), 25–32 (2003).
100. Serghat, D.H., Copinet, A.G. y Couturier, Y. Aerobic biodegradation of extruded polymer blends with native starch as major component, *Starch/Stärke*: 51 (10), 369-375 (1999).

101. Forssell, P.M. Ageing of rubbery thermoplastic starches prepared from barley and oat starches, *Carbohydr. Polym*: 30 (1), 7-12 (1998).
102. Lim, S.T., Chang, E.H. y Chung, H.J. Thermal transition characteristics of heat-moisture treated corn and potato starches, *Carbohydr. Polym*: 46 (2), 107-115 (2001).
103. Kuutti, L. AFM in studies of thermoplastic starches during ageing, *Carbohydr. Polym*: 37 (1), 7-12 (2001).
104. Thiré, M. Simão, A.R. y Andrade, T.C. High resolution imaging of the microstructure of maize starch films, *Carbohydr. Polym*: 54 (2), 149-158 (2003a).
105. Thiré, M., Simão, R.A. y Andrade, T.C. Investigation of the surface morphology of plasticized cornstarch films, *Acta Micro.*: 12 (1), 175-179 (2003b).
106. Acosta, H. Efecto de las variables de operación de un extrusor de uso sencillo sobre las propiedades mecánicas de almidón termoplástico hecho de almidón agrio de yuca, *Rev. Biotecnol. Sector Agropecuario y Agroindustrial*. 2 (1), 18-26 (2004).
107. Acosta, H. Morfología superficial de almidones termoplásticos agrio de yuca y nativo de papa observados por microscopía óptica y microscopía de fuerza atómica, *Rev. Inf. Tecnol.* 17 (3), 63-70 (2006a).
108. Fishman, M.L. Extrusion of pectin and glycerol with various combinations of orange albedo and starch, *Carbohydr. Polym*: 57 (4), 401-413 (2004).
109. Myllyäki, O. Depolymerization of barley starch during extrusion in water glycerol mixtures. *LWT-Food Sci. Technol*: 30 (4), 351-358 (1997).
110. 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).
111. Frigant, C. A biodegradable starch based coating to waterproof hydrophilic materials, *Starch/Stärke*: 50 (7), 292-296 (1998).
112. Araújo, M.A., Cunuhac, A.M. y Mota, M. Enzymatic degradation of starch-based thermoplastic compounds used in prostheses, *Biomaterials*: 25 (13), 2687-2693 (2004).
113. Sitohy, M.Z. y Ramadan, M.F. Degradability of different phosphorylated starches and thermoplastic films prepared from corn starch phosphomonoesters, *Starch/Stärke*: 53 (7), 317-322 (2001).
114. Demirgöz, D. Chemical modification of starch based biodegradable polymeric blends: effects on water uptake, degradation behaviour, *Polym. Degrad. Stab*: 70 (2), 161-170 (2000).

115. Jayasekara, R. Biodegradation and ecotoxicity evaluation of a bionolle and starch blend and its degradation products in compost, *Int. Biodeter. Biodegr.*: 51 (1), 77– 81 (2002).
116. Preechawong, D. Preparation and characterization of starch/poly (L-lactic acid) hybrid foams, *Carbohydr. Polym.*: 59 (3), 329–337 (2005).
117. Petnamsin, C., Termvejsayanon, N. y Sriroth, K. Effect of particle size on physical properties and biodegradability of cassava starch/polymer blend, *J. Nat. Sci.*: 34 (2), 254–261(2000).
118. Reis, R.L. Processing and in vitro degradation of Starch/EVOH thermoplastic blends, *Polym. Int.*: 43 (2), 347-352 (1997).
119. Kalambur, S. y Rizvi, S.S.H. Biodegradable and Functionally superior starch-polyester nanocomposites from reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science.* 96, 1072-1082 (2005).
120. 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).
121. Mihai, M. Extrusion foaming of semi-srystalline PLA and PLA/Thermoplastic starch blends, *Macromol. Biosci.*: 7 (7), 907–920 (2007).
122. Qi, F. y Milford, A.H. Characteristics of biodegradable Materbi-starch based foams as affected by ingredient formulations, *Ind. Crops and Prod*: 13 (3), 219-227 (2001)
123. Wang, N. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly (lactic acid) blends, *Carbohydr. Polym.*: Article in Press. (2007).
124. Xu, Y.X., Dzenis, Y. y Hanna, M.A. Water solubility, thermal characteristics and biodegradability of extruded starch acetate foams, *Ind. Crops and Prod*: 21 (3), 361-368 (2005).
125. Angellier, H., Molina-Boisseau, S. y Dufresne, A. Mechanical properties of waxy maize starch nanocrystal reinforced natural rubber. *Macromolecules.* 38, 9196-9170 (2005).
126. McGlashan, S. y Halley, P. Preparation and characterisation of biodegradable starch-based nanocomposite. *Materials. Polym. Int.*: 52 1767-1773 (2003).
127. Pandey, J.K., Reddy, K.R, Kumar, A.P. y Singh, R.P. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability.* 88, 234-250 (2005).
128. Yang, K., Wang, X. y Wang, Y. Progress in nanocomposite of biodegradable polymer. *J. Ind. Eng. Chem.* 13 (4), 485-500 (2007).

129. Avella, M., De Vlieger, J.J., Errico, M.E., Fischer, S., Vacca, P. y Volpe, M.G. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry* 93, 467-474 (2005).
130. Chiou, B., Yee, E., Wood, D., Shey, J., Glenn, G. y Orts, W. Effects processing conditions on nanoclay dispersion in starch-clay nanocomposites. *Cereal Chemistry*. 83 (3), 300-305 (2006).
131. Chiou, B., Wood, D., Yee, E., Imam, S.H., Glenn, G.M. y Orts, W. Extruded starch-nanoclay nanocomposites: Effects of glycerol and nanoclay concentration. *Polymer Engineering and Science*. 47 (11), 1898-1904 (2007).
132. Park, H.M., Lee, W., Park, Ch., Cho, W. y Ha, Ch. Environmentally friendly polymer hybrids. Part I Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Journal of Materials Science*. 38, 909-915 (2003).
133. Huang, M., Yu, J. y Ma, X. High mechanical performance MMT-urea and formamide-plasticized thermoplastic cornstarch biodegradable nanocomposites. *Carbohydrate Polymers* 63, 393-399 (2006).
134. Huang M., Yu, J. y Ma, J., Preparation of the thermoplastic starch/montmorillonite Nanocomposites by melt-intercalation. *Chinese Chemical Letters* 16, 4, 561-564 (2005).
135. Wilhelm, H.M. Starch films- mineral, *Carbohydr. Polym*: 52(2), 101-110 (2003).
136. 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).
137. Leonora, I.B. In vitro bioactivity of starchthermoplastic/hydroxyapatite composite biomaterials: in situ study atomic force microscopy, *Biomaterials*: 24 (4), 579-585 (2003).
138. Wang, B. y Zhao, X. The influence of intercalation rate and negree of substitution on the electrorhelogical activity of a novel ternary intercalated nanocomposite. *Journal of Solid State Chemistry*. 179, 949-954 (2006).
139. Kampeerappun, P., Aht-ong, D., Pentrakoon, D. y Srikulkit, K. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers*. 67, 155-163 (2007).
140. Che, M., Chen, B. Y Evans, J.R.G. Novel thermoplastic starch-clay nanocomposite foams. *Nanotechnology*. 16, 2334-2337 (2005).
141. Xu, Y., Zhou, J. y Hanna, M.A. Melt-Intercalated starch acetate nanocomposites foams as affected by type of organoclay. *Cereal Chemistry*. 82 (1), 105-110 (2005).

142. Yu, L., Petinakis, S., Dean, K., Bilyk, A. y Wu, D. Green polymeric blends and composites from renewable resources. *Macromol. Symp.* 249-250, 535-539 (2007).
143. Kalambur, S.B. y Rizvi, S. Rapid Report. Starch-based nanocomposites by reactive extrusion processing. *Polymer International.* 53, 1413-1416 (2004).
144. Pérez, C.J., Alvarez, V.A., Mondragón, I. y Vázquez, A. Mechanical properties of layered silicate/starch polycaprolactone blend nanocomposites. *Polymer International.* 56, 686-693 (2007).
145. Pérez, C.J., Alvarez, V.A. y Vázquez, A. Creep behaviour of layered silicate/starch-polycaprolactone blends nanocomposites. *Materials Science and Engineering A.* 480 (1-2), 259-265 (2008).
146. Sorrentino, A., Gorrosi, G. y Vittoria, V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science and Technology.* 18, 84-95 (2007).
147. Membrillo, F.M. Producción de nanocompuestos de polietileno de alta densidad y arcillas modificadas por extrusión utilizando un cabezal mezclador estático. Tesis de licenciatura. UNAM. México, 2006.

ANEXO I

Análisis morfológico por TEM de almidón modificado con nanoarcillas

Condiciones Experimentales

Microscopía Electrónica de Transmisión

Los estudios fueron realizados en el microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo FEI-TITAN 80-300 kV.



Los modos principales de operación de este instrumento son la microscopía electrónica de transmisión convencional (CTEM) y de alta resolución (HRTEM), y microscopía electrónica de barrido/transmisión (STEM). En el modo CTEM, la energía usada en los estudio fue de 300 kV. Especificaciones del equipo a 300 kV:

Cs = 1.25 mm
Info. Limit 1 Å
Resolución STEM 1.4 Å
$\alpha = 8.4$ mrad

Las imágenes obtenidas en TEM se registraron mediante el uso de una cámara digital acoplada al microscopio (CCD) Gatan de 2kX2k.

La preparación de las muestras para su estudio en TEM se realizó mediante una dispersión en agua destilada y sometidas a un sistema ultrasónico durante 25 minutos. Posteriormente, las muestras fueron depositadas en rejillas de cobre con película de Lacey Carbon.

ANEXO II

Medición del transporte de vapor de agua a través de películas de almidón y almidón modificado

Metodología

Preparación de las muestras

Debido a la naturaleza elástica de las muestras a analizar, se procedió a elaborar un soporte para la película de almidón, colocando la película en una sección de cinta de aluminio adhesiva previamente horadada (sección la cual delimita el área de exposición de la película) y cuidando que la película de almidón a utilizar cubra completamente dicha área de exposición. Debido a que las películas son delgadas y elásticas se colocó un soporte de papel filtro, con el propósito de evitar fisuras o el rompimiento de las películas durante las pruebas. Para sostener el papel filtro se cubrió con una segunda sección de cinta de aluminio previamente horadada. Posteriormente, se vertió agua destilada en la caja Petri; la cantidad de agua utilizada fue entre la mitad y $\frac{3}{4}$ de la altura de la caja correspondientes a cantidades entre 12 y 19 ml.

Se procedió a tapar la caja Petri con la película de almidón, considerando el cubrir completamente la circunferencia y cuidando que queden bien pegadas con el adhesivo del soporte de aluminio. Se realizaron tres mediciones por cada formulación y un blanco (sin película de almidón), utilizando la misma metodología.

Realización de las pruebas:

Las pruebas de transporte de vapor a través de las películas, se realizaron por triplicado para cada una de las formulaciones. Inicialmente, se pesó en la balanza analítica cada uno de los sistemas con película de almidón y luego, fueron colocados en un desecador de plástico, utilizando Drierita como desecante. Posteriormente, se monitoreo el cambio de peso de las muestras, pesando en intervalos de 1 a 2 horas aproximadamente durante 10 días, a 25°C. Cabe mencionar, que la Drierita se cambiaba diariamente para asegurarse de utilizar desecante libre de humedad.



Cálculos:

El cálculo de la transmisión o flujo de vapor de agua a través de las películas de almidón se hizo usando la norma ASTM D1653-93(1999), la cual indica el uso de la siguiente fórmula para la transmisión del vapor de agua (WVT):

$$WVT = (G/t) / A = g/m^2 \cdot 24 h \quad (1)$$

Donde:

G = Cambio de peso (g)

t = Tiempo de exposición en h

A = Área de exposición en m²

Para el cálculo de permeación de vapor de agua (WVP) a través de las películas de almidón se utilizó la siguiente fórmula:

$$WVP = WVT / \Delta p = g / m^2 \cdot 24 h \cdot mmHg \quad (2)$$

Donde:

Δp = Cambio de presión de vapor del agua a una temperatura determinada.

Para a calcular Δp a 25°C se interpoló la temperatura reportada por la norma ASTM D1653-93(1999), Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Organic Coating Films, siendo este valor de:

Δp a 25°C = 25.757 mmHg