CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

"PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE ALMIDÓN/ÓXIDO DE GRAFENO EN EL ESTADO FUNDIDO"

I.Q Tiyoli Xóchitl Velázquez García

Asesores:

Dra. Silvia Guadalupe Solís Rosales

Dr. Ernesto Hernández Hernández

Saltillo, Coahuila **A 16 de Diciembre del 2016**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Preparación y caracterización de nanocompuestos de almidón/óxido de grafeno en el estado fundido

Presentada por:

TIYOLI XÓCHITL VELÁZQUEZ GARCÍA

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dra. Silvia Gpe. Solís Rosales
Dr. Ernesto Hernández Hernández

SINODALES

Dra. Sagrario Martínez Montemayor
Presidente

Dr. Eduardo Manuel Arias Marín
Secretario

Dr. José Manuel Mata Padilla
Vocal

Saltillo, Coahuila **Diciembre, 2016**

CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

40 ANIVERSARIO
CIQA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 19 de diciembre de 2016

Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **TIYOLI XOCHITL VELÁZQUEZ GARCÍA** titulado "**Preparación y caracterización de nanocompuestos de almidón/óxido de grafeno en el estado fundido**" el cual fue presentado el día 17 de diciembre de 2016, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES

Dra. Sagrario Martínez Montemayor
Presidente

Dr. Eduardo Manuel Arias Marín
Secretario

Dr. José Manuel Mata Padilla
Vocal

Vo. Bo. del ASESORES

Dra. Silvia Gpe. Solís Rosales

Dr. Ernesto Hernández Hernández

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: **MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

AUTOR: **TIYOLI XÓCHITL VELÁZQUEZ GARCÍA** **FIRMA** _____

TITULO: **Preparación y caracterización de nanocompuestos de almidón/óxido de grafeno en el estado fundido**

ASESORES: **Dra. Silvia Gpe. Solís Rosales** **FIRMA** _____

Dr. Ernesto Hernández Hernández **FIRMA** _____

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a **16** **de** **diciembre** **de** **2016**

Sello de la Institución

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 17 de diciembre de 2016

TIYOLI XÓCHITL VELÁZQUEZ GARCÍA

Nombre y Firma

AGRADECIMIENTOS

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de esta tesis.

- Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por el apoyo otorgado para realizar mis estudios de posgrado, así mismo se agradece el apoyo brindado por la coordinación de posgrado.

- Se agradece el apoyo parcial del proyecto CONACYT 250848, Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG), para llevar a cabo éste trabajo.

- A la Dra. Silvia Guadalupe Solís Rosales por su apoyo incondicional, conocimientos transmitidos y buenos consejos que me ayudaron a realizar un buen proyecto de tesis.

- Al Dr. Ernesto Hernández Hernández por su gran apoyo, conocimientos transmitidos y esmerada paciencia, lo cual en conjunto me ayudaron a realizar un buen trabajo de tesis.

- Al Dr. Salvador por permitirme trabajar en las instalaciones y utilizar los equipos del Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos en el CIQA.

- Dr. Enrique Díaz Barriga Castro por su apoyo en la medición de muestras por microscopía electrónica de transmisión.

- M.C Silvia Torres Rincón por su apoyo en mediciones en FTIR (ATR).

- Lic. María Guadalupe Méndez Padilla por su apoyo en los análisis de DSC y TGA.

- Lic. Jesús Ángel Cepeda Garza por su soporte técnico en las mediciones de microscopía electrónica de barrido.

- M.C Blanca Margarita Huerta Martínez por su apoyo para la medición de muestras en rayos X.

- Técnico Juan Francisco Zendejo Rodríguez por su apoyo y enseñanza transmitida en el uso de la cámara de mezclado y prensas.

- M.C. José Ángel Sánchez Molina por su apoyo para realizar los ensayos fisicomecánicos.

- M.C Janett Anaid Valdez Garza por facilitar diversos materiales en el laboratorio.

DEDICATORIA

- A mis padres, María Minerva García Ibarra y Arturo Velázquez Muñiz, por su infinito amor e incondicional apoyo, porque siempre han estado cuando más los he necesitado, por sus excelentes consejos y valores que son los cimientos más importantes que han formado la persona que hoy en día soy. Los amo.

- A mis hermanos, Areli Irasú Velázquez García y Cesar Arturo Velazquez García, porque son los amigos que tendré toda mi vida, por su gran apoyo y por ser parte de todas las experiencias que he vivido. A pesar de las diferentes formas de pensar, hay un lazo de amor que nos une, el cual nunca nos separará.

- A mi novio y amigo, Abraham Reyes Villasana, por la confianza que tuvo en mí al momento de realizar éste proyecto de Tesis, aun cuando yo llegaba a dudar. Por su amor, apoyo, comprensión y por siempre animarme a seguir adelante.

- A mi abuelito, Benigno García Guía,† porque te sigo extrañando a pesar del tiempo. Porque fuiste parte importante de mi formación, gracias por todo el cariño y amor que recibí de ti durante mi infancia y adolescencia.

- A mis amigos, sin excluir a ninguno, por compartir conmigo excelentes experiencias. Por apoyarme en cada paso que daba y nunca dejarme sola. Tengan por seguro que siempre los llevaré presentes.

CONTENIDO

Agradecimientos…….i

Dedicatoria…….iii

Contenido……..…….iv

Índice de figuras……..vii

Índice de tablas…….....xi

Acrónimos utilizados……..xii

Resumen……...xiv

1. Introducción……1

2. Antecedentes……..2

2.1. Materiales compuestos y nanocompuestos…..…….3

2.2. Importancia de los compuestos poliméricos biodegradables……..6

2.3. Almidón……7

2.3.1. Estructura del almidón……..9

2.3.2. Propiedades fisicoquímicas del almidón……...……14

2.3.2.1. Gelatinización del almidón……..14

2.3.2.2. Gelación del almidón……18

2.3.2.3. Retrogradación o recristalización del almidón…..19

2.3.3. Almidón termoplástico (TPS)……20

2.3.3.1. Glicerol como agente plastificante……...21

2.3.3.2. Temperatura de transición vítrea del almidón (Tg)..

……...23

2.3.3.3. Propiedades reológicas del almidón termoplástico……24

2.4 Grafeno……26

2.4.1. Óxido de grafeno……..28

2.4.1.1. Propiedades estructurales del óxido de grafeno..30

2.4.1.2. Métodos de obtención del óxido de grafeno…….33
2.4.1.3. Exfoliación y reducción del óxido de grafeno…...35

2.4.1.4. Aplicaciones del óxido de grafeno……39

2.5. Nanocompuestos poliméricos……40

2.5.1. Métodos de preparación de nanocompuestos poliméricos……41

2.5.2. Nanocompuestos poliméricos a base de almidón reforzados con óxido de grafeno en el estado fundido……44

2.5.3. Comportamiento reológico del almidón termoplástico

óxido de grafeno……48

2.5.4. Ventajas de la preparación de los nanocompuestos en el estado fundido……..50

3. Justificación……51

4. Hipótesis……52

5. Objetivos……53

5.1. Objetivo general……...53

5.2. Objetivos específicos……53

6. Metodología……..53

6.1. Materiales y equipo utilizado……53

6.2. Preparación de los bio-nanocompuestos……54

6.3. Técnicas de caracterización……60

6.3.1. Análisis por espectroscopía de infrarrojo (FTIR)……....60

6.3.2. Análisis morfológico……60

6.3.2.1. Difracción de rayos X……60

6.3.2.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)……...61

6.3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)….61

6.3.3. Análisis térmico……61

6.3.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA)……61

6.3.3.2. Análisis calorimétrico (DSC)……..62
6.3.4. Ensayo tensión-deformación…….62
6.3.5. Análisis reológico……...…..……62
6.3.6. Codificación de las muestras…...…….63
7. Resultados y discusiones…….64
7.1. Caracterización del grafito, OGr y almidón……..64
7.1.1. Análisis por espectroscopía de infrarrojo (FTIR)……64
7.1.2. Análisis morfológico……65
7.1.2.1. Difracción de rayos X……65
7.1.2.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)……...67
7.1.3. Análisis térmico……70
7.1.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA)……70
7.2. Caracterización de los bio-nanocompuestos……..72
7.2.1. Morfología……...…72
7.2.1.1. Difracción de rayos X……72
7.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)……...78
7.2.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)….79
7.2.2. Análisis térmico……81
7.2.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA)……81
7.2.2.2. Análisis calorimétrico (DSC)……..87
7.2.3. Ensayo tensión-deformación……89
7.2.4. Análisis reológico……98
8. Conclusiones……103
9. Trabajo a futuro……104
10. Referencias bibliográficas…….....105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. a) Estructura de molécula de amilosa. b) Estructura de molécula de amilopectina……..8

Figura 2. Esquema de la estructura del gránulo de almidón……...10

Figura 3. A) Estructura de amilosa y esquema de una hélice de amilosa; B) estructura de amilopectina y representación esquemática de regiones cristalinas en racimos……..11

Figura 4. Conformaciones helicoidales presentes en los componentes del almidón: A) cada hélice única consta de 6 moléculas de glucosa; B) formación de una doble hélice izquierda; C) doble hélice entre dos cadenas cortas de amilopectina [28]……12

Figura 5. Empaquetamiento cristalino de dobles hélices en las estructuras del almidón de tipo A y de tipo B proyectadas sobre el plano (a, b) [28]……13

Figura 6. Difractogramas de rayos X de los diferentes tipos de estructura del almidón: tipo A, tipo B y tipo Vh [28]……..14

Figura 7. Esquema que muestran los cambios que presenta el almidón durante el calentamiento en condiciones de humedad [2]……18

Figura 8. Estructura química y algunas especificaciones del glicerol…….....22

Figura 9. Perfil viscoamilográfico del almidón de maíz normal [43]……...25

Figura 10. El plano bidimensional (2D) de una capa de grafeno puede ser envuelto a manera de forro de un balón proporcionando fullerenos (0D), enrollado cilíndricamente para formar nanotubos (1D) o bien tridimensionalmente para producir grafito (3D) [50]……...27

Figura 11. Modelos estructurales propuestos del OGf [56]……31

Figura 12. Variaciones del modelo elaborado por Lerf-Klinowski respecto a la presencia (parte de arriba) o ausencia (parte de abajo) de los ácidos carboxílicos en la periferia del plano basal de las láminas de óxido de grafito .....……32

Figura 13. Dispersión de OGr en 13 disolventes orgánicos con un tratamiento previo de ultrasonido (1h) y comportamiento de la dispersión 3 semanas después del tratamiento [56]……36

Figura 14. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los primeros intentos de exfoliación mecánica con pilares de grafito por el grupo Ruoff (a y b) y los pilares en un sustrato de Si / SiO_2 transferidos por el grupo Kim (c) [54]……37

Figura 15. Esquema que muestra el proceso de conversión de grafito para derivar OGf y grafeno……39

Figura 16. Esquema de preparación de un nanocompuesto mediante polimerización in situ [64]…….....……...42

Figura 17. Esquema de preparación de un nanocompuesto mediante mezclado en estado fundido [64]……..43

Figura 18. Esquema del proceso de preparación por solución [64]……43

Figura 19. Comparación de las placas realizadas a) almidón de maíz normal..55

Figura 20. Esquema de la preparación de los BNCs……58

Figura 21. Secuencia de cambios que presenta el almidón durante la preparación de los BNCs. a) Mezcla de almidones (70% ceroso y 30% normal). b) Almidón 70:30 con el OGr pre-exfoliado. c) Adición del glicerol a la mezcla de almidón 70:30 con el OGf. d) TPS. e) TPS en pequeños trozos. f) Ejemplo de placa del bio-nanocompuesto. g) Ejemplos de probetas de los BNCs…….59

Figura 22. Descripción de la codificación de las muestras obtenidas en el presente trabajo…….63

Figura 23. Espectros de infrarrojo del grafito y OGr……....65

Figura 24. Difractogramas del OGr y grafito…….66

Figura 25. Micrografía de grafito obtenida mediante FE-SEM……..67

Figura 26. Micrografías de SEM del OGr……..68

Figura 27. Micrografía correspondiente a la mezcla de almidón ceroso y normal en una relación 70:30……69

Figura 28. Micrografías de SEM de almidón granular (70:30) con láminas de OGf……...70

Figura 29. a) Análisis termogravimétrico del grafito y OGr. b) Derivada de la pérdida de peso del grafito y del OGr……71

Figura 30. Patrones de difracción de las muestras de almidón granular y A7030 sin OGf (muestras secas)……73

Figura 31. Patrones de difracción de las muestras A7030(1) Y A7030G(1), (muestras secas)……75

Figura 32. Patrones de difracción de los bio-nancompuestos almidón/OGf (muestras secas) después de 30 días de su preparación……..76

Figura 33. a) Patrones de difracción de la muestras A7030(0.1) y b) A7030(1) 20%G (acondicionadas con 50% de humedad y secas)……77

Figura 34. Micrografías obtenidas por FE-SEM del bio-nanocompuesto A7030G(1)……..78

Figura 35. Micrografías obtenidas por FE-SEM del bio-nanocompuesto A7030(1)……..79

Figura 36. Micrografías obtenidas por TEM de las muestras a) A7030(0.5) y b) A7030(1) al 30% en peso de glicerol……..80

Figura 37. a) Termogramas del grafito, OGr, almidón (70:30) granular y glicerol. b) Derivadas de la pérdida de peso del grafto, OGr, almidón (70:30) granular y glicerol……82

Figura 38. a) Termogramas del almidón (70:30) granular y A7030 sin OGf (TPS) con 30% de glicerol. b) Derivada de la pérdida de peso del almidón (70:30) granular y A7030 sin OGf (TPS) con 30% de glicerol……83

Figura 39. a) Termogramas de las muestras A7030 sin OGf, A7030(1) Y A7030 G(1), con 30% de glicerol. b) Derivada de la pérdida de peso de las muestras A7030 sin OGf, A7030(1) Y A7030 G(1), con 30% de glicerol……..85

Figura 40. a) Termogramas de las muestras al 1% de OGf con 20%, 30% y 40% de glicerol. b) Derivada de la pérdida de peso de las muestras al 1% de OGf con 20%, 30% y 40% de glicerol……86

Figura 41. Análisis calorimétrico de la muestras A7030 sin OGf y A7030(1)……..88

Figura 42. a) Termogramas de DSC. b) Derivada de la pérdida de peso de las muestras A7030 sin OGf y A7030(1)……..89

Figura 43. Diagrama esfuerzo-deformación de las muestras AC, A5050 y A7030……..91

Figura 44. Diagrama esfuerzo-deformación del TPS con diferentes contenidos de glicerol……92

Figura 45. Diagrama esfuerzo-deformación de las muestras A7030(1), A7030(1) 20%G y A7030(1) 40%G……94

Figura 46. Diagrama esfuerzo-deformación de las muestras almidón 70:30 con OGf……...95

Figura 47. Diagramas esfuerzo-deformación de las muestras A7030(1) y A7030G(1)……..96

Figura 48. Módulo de Young de muestras que contienen OGf, grafito y blanco……..97

Figura 49. Análisis reológico de los BNCs al 30% en peso de glicerol…..…..100

Figura 50. Análisis reológico de los BNCs con 1% en peso de OGf al 20%, 30% y 40% en peso de glicerol……..102

ÍNIDICE DE TABLAS

Tabla 1. Temperaturas (°C) de gelatinización de algunos tipos de almidón. Temperatura inicial de gelatinización (Ti), Temperatura pico de gelatinización (Tp), Temperatura final de gelatinización (Tf) [30]……17

Tabla 2. Temperaturas de gelificación de diferentes gránulos de almidón [32]……...19

Tabla 3. Cantidades utilizadas para las formulaciones de los BNCs Almidón/OGf (0, 0.1, 0.3, 0.5 y 1% en peso de OGr) con 30% en peso de glicerol y Almidón/grafito (1% en peso de grafito)……56

Tabla 4. Cantidades utilizadas para las formulaciones de los BNCs de almidón sin OGf y Almidón/ OGf al 1% en peso de OGr……57

Tabla 5. Recopilación de los porcentajes de las pérdidas de cantidad de humedad, glicerol, almidón, almidón residual y porciento residual de los BNCs, acondicionados con 50% de humedad……..87

Tabla 6. Resumen de las propiedades obtenidas de los ensayos tensión-deformación de los BNCs……98

ACRÓNIMOS UTILIZADOS

OGr: óxido de grafito

OGf: óxido de grafeno

TPS: Almidón termoplástico

BNC's: Bio-nanocompuestos

TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido

TGA: Análisis termogravimétrico

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido

FTIR: Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier

Tg: Temperatura de transición vítrea

r-GO: Óxido de grafeno reducido

NCPs: Nanocompuestos

RESUMEN

Se elaboraron bio-nanocompuestos (BNCs) a base de almidón termoplástico (TPS) con óxido de grafeno (OGf) a concentraciones de 0.1, 0.3, 0.5 y 1 % en peso. Se utilizó una mezcla de almidones de maíz ceroso/normal 70/30 en peso con la finalidad de obtener TPS de partida con mayor desempeño y que reforzado con el OGf se obtuviera un nanocompuesto con mejores propiedades en relación al TPS no reforzado. Para preparar el TPS se utilizó glicerol como agente plastificante y se probaron concentraciones del 20, 30 y 40 % en peso con respecto al almidón granular. El proceso empleado para la obtención de los BNCs constó de los siguientes pasos: a) pre-exfoliación del OGr en agua, b) adición de suspensión de OGr/agua en almidón granular y mezclado mecánico, c) adición de glicerol a mezcla de etapa anterior con mezclado mecánico, d) mezclado en estado fundido en cámara de mezclado batch.

En la etapa a) referida a la pre-exfoliación del OGr en agua se prepararon suspensiones de OGr/agua a las concentraciones de 0.1, 0.3, 0.5 y 1% en peso OGr/agua. En la etapa b) la adición del OGr pre-exfoliado se realizó con la finalidad de que las láminas de OGr permanecieron exfoliadas sobre los gránulos de almidón y que adicionalmente esta mezcla ya contuviera el glicerol. En la etapa c) el objetivo del mezclado mecánico se realizó con la finalidad de obtener una mezcla homogénea y finalmente en la etapa d) es donde realizó el proceso de gelatinización del almidón granular para obtener el TPS reforzado con el OGf.

Los resultados más relevantes del trabajo fueron los siguientes: La mezcla de almidones de maíz con diferentes contenidos de amilosa/amilopectina mostraron un excelente desempeño fisicoquímico en el TPS final. El proceso de pre-exfoliación del OGr a sus diferentes concentraciones en agua permitió obtener TPS con láminas de OGf exfoliadas. La adición del OGf tiene un efecto reforzante en el TPS de modo que se observó un incremento en el desempeño mecánico de los BNCs y especialmente al 1% en peso de OGf. La viscosidad desarrollada por

los BNCs mostró que al 1% en peso de OGf, se obtiene una mayor viscosidad que las muestras al 0.1 y 0.3% en peso de OGf. Se encontró también que la adición del OGf disminuye la absorción de humedad de los BNCs.

1. Introducción

Los nanocompuestos a base de biopolímeros están adquiriendo un gran auge tanto en la comunidad científica como tecnológica ya que debido a su biodegradabilidad, bajo costo y renovabilidad[1], representan una alternativa para disminuir el uso de polímeros sintéticos y con ello un impacto favorable al medio ambiente. El uso de nanomateriales de carbono para reforzar polímeros sintéticos ha sido estudiado extensivamente y se ha demostrado que imparte propiedades novedosas a los diversos polímeros. Aunque en menor medida también se han utilizado para reforzar polímeros naturales obteniendo una mejora en las propiedades de estos biopolímeros. Al igual que nanotubos y nanofibras de carbono; el grafeno y sus derivados son excelentes candidatos para reforzar biomateriales. Por ejemplo, en el TPS se logra un mayor efecto en las propiedades mecánicas cuando se adiciona el óxido de grafeno (OGf) a concentraciones inferiores al 2 % en peso. Sin embargo, los estudios realizados sobre este sistema almidón/OGf han utilizado el método de solución para su preparación lo cual presenta desventajas y limita sus aplicaciones en mayor volumen. Una alternativa viable para la obtención de TPS reforzado es utilizando el mezclado en el estado fundido, en dónde típicamente se emplea una cámara de mezclado o un extrusor para obtener el TPS con el OGf exfoliado.

2. Antecedentes

El tiempo de vida útil (o en uso) que presentan los productos hechos a base de polímeros sintéticos, es tan corto, y el proceso de degradación tan largo, que se ha convertido en un problema ambiental global, razón por la cual los materiales poliméricos biodegradables a corto plazo están siendo estudiados intensivamente. Dichos materiales deben de degradarse con suficiente rapidez al estar en contacto con el medio ambiente (microorganismos del suelo, luz, agua, entre otros factores).

El almidón existe como un importante producto de almacenamiento en todas las plantas superiores[2]. Se obtiene de diferentes fuentes como: cereales, raíces, frutos , semillas, tubérculos e incluso de bacterias que lo generan como mecanismo de defensa en situaciones de estrés presentes en su medio [3]. Es ampliamente utilizado para desarrollar materiales amigables con el medio ambiente, y es considerado como uno de los recursos renovables que ha recibido mayor atención debido a su bajo costo, abundancia, y otras características. Básicamente el almidón consiste de dos polímeros: la amilosa que es un polímero lineal que forma la fase amorfa y la amilopectina que es un polímero ramificado que forma la fase cristalina. Los gránulos de almidón se hinchan al absorber agua a través de enlaces de hidrógeno con sus grupos hidroxilos libres, pero no se destruye la parte cristalina. Sin embargo, cuando estos gránulos de almidón hinchados se calientan se produce una disrupción del orden molecular dentro del gránulo, provocando un rompimiento de los enlaces de hidrógeno entre las unidades de glucosa, y por consecuencia se va perdiendo progresivamente la cristalinidad. A este proceso se le conoce como gelatinización[4] y cuando ocurre se pierde completamente la estructura granular y se forma una pasta. Los almidones gelatinizados tienden a recristalizar (proceso conocido como retrogradación) generando un material quebradizo. Para evitar este proceso se utilizan plastificantes como el glicerol que se adicionan antes o durante el proceso de preparación[5, 6], obteniéndose un material de almidón termoplástico (TPS, por

sus siglas en inglés)[7]. El rol de un plastificante añadido al almidón es aumentar la flexibilidad (ductilidad) del material para mejorar su procesamiento[1] y actúa como separador de las cadenas moleculares. Aunque el TPS es fácilmente manejable y procesable para preparar materiales, presenta bajas propiedades mecánicas, recristalización o retrogradación y una alta absorción de humedad, factores que limitan las aplicaciones del material. La búsqueda de una solución a estas deficiencias ha llevado a la realización de diferentes formulaciones de TPS, tal como la mezcla con otros polímeros sintéticos o naturales, induciendo el reticulado de moléculas o introduciendo refuerzos al TPS como es el caso del OGf. La adición de OGf en el TPS ha mejorado de manera importante la resistencia a la tensión de los nanocompuestos [8]. El incremento en las propiedades de tensión es debido a las interacciones de los grupos funcionales del OGf con los grupos OH del almidón. También se ha reportado que la presencia del OGf disminuye la absorción de humedad y además presenta absorción en el ultravioleta visible[8, 9]. Sin embargo, hay varios aspectos que se desconocen de este sistema y sobre todo que los nanocompuestos se han preparado en solución. En este sentido la presente propuesta busca emplear la preparación de los nanocompuestos de almidón/OGf exfoliado en el estado fundido utilizando una cámara de mezclado.

2.1. Materiales compuestos y nanocompuestos

Un material compuesto es todo sistema o combinación de materiales a partir de la unión de dos o más componentes, los cuales no se disuelven completamente entre ellos, dando lugar a un nuevo material el cual presenta propiedades características mejoradas, que no son iguales a las que presentan los compuestos originales.[10, 11] Por lo tanto, los componentes de estos materiales, actúan juntos para proporcionarle al material compuesto la resistencia mecánica necesaria o rigidez requerida.[10]

En la morfología de este tipo de materiales es posible identificar dos fases: una continua, que se encuentra constituida por la matriz, y otra fase discontinua, a la cual se le denomina refuerzo, la cual se encuentra dispersa.[11] La fase continua (matriz) normalmente presenta ductilidad y baja dureza, mientras que la fase dispersa generalmente es más fuerte que la matriz por lo cual recibe el nombre de refuerzo o fase reforzante. Por otra parte, es importante recalcar que dichos materiales se diferencian de una mezcla debido a que los constituyentes de los materiales compuestos se pueden reconocer o identificar, mientras que, en la mezcla, no es fácil identificar a los componentes. [10]

En general, para que un material pueda considerarse como un material compuesto, debe cumplir con las siguientes características:

- Constan de dos o más materiales físicamente distintas y que pueden separarse mecánicamente.
- Se realizan mediante la mezcla o unión de los materiales separados de tal forma que pueda conseguirse una dispersión controlada y uniforme de los constituyentes.
- Poseen propiedades mecánicas superiores y en algunos casos son diferentes de las propiedades que presentan sus componentes.[10]

Los materiales compuestos pueden clasificarse de acuerdo al tipo de refuerzos como:

- Materiales compuestos de partículas dispersas
- Materiales compuestos fibrosos
- Materiales compuestos laminados[10, 12]

Los materiales compuestos tienen una amplia variedad de aplicaciones industriales tales como en la fabricación de estructuras aeronáuticas, embalajes electrónicos para equipos médicos, vehículos especiales para la construcción de viviendas y muchas otras [10]. Debido a las ventajas que presentan los materiales

compuestos, como bajo peso, resistencia a la corrosión, alta resistencia a la fatiga, entre otros, se están convirtiendo en una parte esencial del estudio de los materiales hoy en día [10]. Para obtener un material compuesto que presente buenas características y con cualidades diferentes o mejoradas, se debe realizar una selección adecuada de la matriz y determinar previamente si es capaz de interaccionar con el refuerzo. Por lo tanto, las propiedades del nuevo material dependen del tipo de interfase y de las características de los componentes.[11]

Los materiales compuestos se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Compuestos de matriz metálica
- Compuestos de matriz cerámica
- Compuestos de matriz polimérica [10, 13]

Por otra parte, los nanocompuestos son una clase de compuestos en los que los refuerzos tienen dimensiones de escala nanométrica. Estos materiales pueden consistir en dos o más fases inorgánicos / orgánicos en combinación con la restricción de que al menos una de las fases o funciones estén en el tamaño nano[14].

Es posible clasificar a los nanocompuestos estableciendo cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D. Se considera que todas las nanoestructuras pueden ser construidas por unidades o bloques que poseen baja dimensionalidad (0D, 1D, 2D). Por otra parte las estructuras de los nanomateriales 3D no se deberían considerar debido a que no pueden utilizarse para construir nanoestructuras de baja dimensionalidad, sin embargo se pueden considerar como materiales nanoestructurados de baja dimensionalidad si involucran nanoestructuras de 0D, 1D y 2D [15].

2.2. Importancia de los compuestos poliméricos biodegradables

Actualmente, ha surgido una considerable conciencia acerca del daño causado por polímeros sintéticos, debido al impacto que presentan sobre el medio ambiente, por lo cual es importante considerar para el desarrollo de nuevos materiales, productos y procesos los diversos factores ambientales, ecología industrial, química verde e ingeniería [16]. Los materiales compuestos poliméricos más importantes se encuentran en la naturaleza (animales y plantas), y son conocidos como compuestos naturales[10]. Entre ellos el almidón es uno de los compuestos naturales más abundantes y fácilmente puede adaptarse a las tecnologías de procesamiento convencionales, tales como moldeo, extrusión, inyección y moldeo por compresión [17].

Durante la última década, muchos estudios se han dedicado a la fabricación de materiales poliméricos avanzados (mezclas, compuestos y nanocompuestos) mezclando polímeros naturales con otros polímeros (sintéticos y naturales) y cargas (naturales y sintéticas), algunos de los cuales se mencionan en apartados posteriores.

Los biocompuestos son ampliamente definidos como materiales compuestos hechos de una fibra natural y un polímero no biodegradable derivado del petróleo como Polipropileno o Polietileno. Los biocompuestos que se derivan de fibras a base de plantas, de productos forestales renovables como madera y pastos, fibras naturales compuestas por carbohidratos como azúcares, almidón, lignina y celulosa, así como aceites de hortalizas y proteínas, son probablemente más amigables con el medio ambiente, y tales biocompuestos se denominan “compuestos verdes”[16]. Dentro de los compuestos biodegradables, pueden existir varias combinaciones de materiales, fibras naturales en una matriz sintética, fibras naturales en una matriz sintética renovable, o fibras naturales en una matriz biodegradable.

Debido al problema de contaminación ambiental, así como a factores económicos, el impulso hacia la tendencia de la utilización de biomateriales y biopolímeros se ha ido incrementando exponencialmente. El presente trabajo se centra en el uso de almidón, el cual es un polímero natural típico, es biodegradable y después de plastificarlo puede ser procesado en equipos estándar tipo extrusoras, máquinas de moldeo, etc.[18]

2.3. Almidón

El almidón es un polímero natural biodegradable y biocompatible, el cual existe como producto principal de almacenamiento de hidratos de carbono en todas las plantas que contienen clorofila, siendo después de la celulosa el segundo hidrato de carbono más abundante en la biósfera. El contenido de almidón varía según la fuente de obtención, siendo las principales fuentes los cereales (maíz, arroz y trigo) con un contenido aproximado de 30-80%, en leguminosas (frijol, chícharo, haba) un 25-50% y en tubérculos (papa, tapioca y yuca) representa un 60-90% de la masa seca.[19] El almidón es un polímero de carbohidratos que consta de unidades de glucosa de extremo a extremo formando cadenas poliméricas. El almidón se compone de dos polisacáridos de glucosa químicamente distinguibles, las cuales son cadenas lineales de amilosa (típicamente 18-33%) que componen la fase amorfa del material (Figura 1.A) y de cadenas ramificadas de amilopectina (típicamente 67-82%) que componen la parte cristalina del material (Figura 1.B),[20, 21] y sus propiedades dependen de la disposición de los enlaces que unen altos segmentos de glucosa de la propia molécula de almidón.[22]

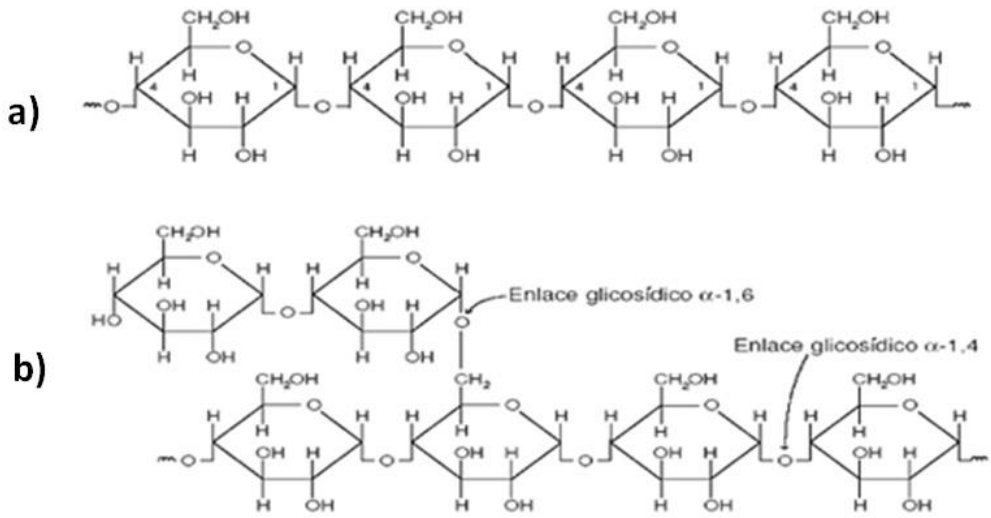

Figura 1. a) Estructura de molécula de amilosa. b) Estructura de molécula de amilopectina.

El almidón se encuentra organizado en partículas discretas que se denominan gránulos, los cuales varían en tamaño y forma. Los gránulos del almidón se componen por capas externas de amilopectina y capas internas de amilosa.[3] La naturaleza altamente estructurada del gránulo de almidón se caracteriza por su gran resistencia a la pulverización, bombeo y desgaste físico que se le imparte en la operación de molienda húmeda de maíz, ya que después de dicho proceso, los gránulos permanecen intactos[22]. La presentación que tiene el almidón en forma de gránulos, es la principal característica que lo diferencia de los demás carbohidratos, y la forma de los gránulos depende de la fuente de donde se obtenga.[23]

Por otra parte, la morfología de los granos de almidón está determinada genéticamente y varía a nivel de familia, género o entre especies. Además, gran parte de su forma está determinada por la acción de las enzimas que, a su vez, establece la estructura de las moléculas de amilopectina. Otros factores que influyen son las condiciones ambientales (humedad, nutrientes, tiempo de exposición a radiaciones solares, etc) [21, 24]. Las diferentes morfologías que

presentan los gránulos de almidones se derivan de distintos complejos enzimáticos de cada vegetal.

2.3.1. Estructura del almidón

La estructura del almidón consiste en la unión de dos polisacráridos de glucosa los cuales son químicamente distinguibles: la amilosa y la amilopectina. Los vegetales se encargan de sintetizarlos mediante la absorción de agua proveniente del suelo y de dióxido de carbono de la atmósfera durante la fotosíntesis. Sin embargo, en algunas ocasiones contienen lípidos, minerales y fósforo, en pequeñas cantidades.

Su morfología está determinada por el tamaño, forma y la presencia o aparición de ciertas características ornamentales como el hilum o 'Cruz de Malta' (punto de nucleación a partir del cual se forman los gránulos de almidón), la visibilidad de estrías, el grado de agregación y las lamelas (anillos internos entre las capas cristalinas y amorfas del gránulo de almidón), como se observa en la Figura 2[21], en dónde en A) se observa esquemáticamente se observa esquemáticamente la región semicristalina del granulo de almidón la cual está formada por cadenas de amilopectina en forma de racimos; mientras que la región amorfa está constituida por puntos ramificados entre la amilopectina y la amilosa, los pares de estas zonas constituyen el anillo en crecimiento. Vista en segmentos de la zona semi-cristalina; (B) se muestra la disposición alternada de las lamelas cristalinas y amorfas, cada lamela cristalina (C) consiste en racimos de cadenas con enlaces α-1,4, paralelas entre sí y empaquetadas en una conformación α-1,6, en la base de estas hélices forman las lamelas amorfas[25].

Por medio de dispersión de rayos X en ángulos bajos, se pueden determinar las dimensiones de la lamela cristalina y la lamela amorfa del almidón, ya que ésta técnica se basa en diferencia de densidades electrónicas del material. Se ha

encontrado que, para el almidón de maíz, las lamelas tienen dimensiones de 9.6 nm, aproximadamente. [26]

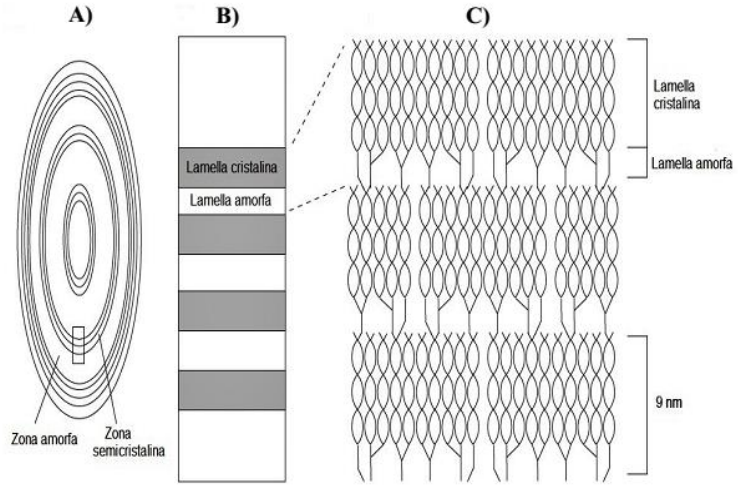

Figura 2. Esquema de la estructura del gránulo de almidón.[25]

La amilosa se define como una molécula lineal, compuesta de aproximadamente 200 a 20,000 moléculas de glucosa unidas por enlaces glicosídicos α-1.4, enrolladas en forma de hélice. Tiene pesos moleculares de hasta un millón y puede adquirir una conformación tridimensional helicoidal, en la que cada vuelta de hélice consta de seis moléculas de glucosa. En el interior de la hélice se tienen solo átomos de oxígeno, mientras que en el exterior de la hélice se encuentran los grupos hidroxilo (Figura 3. A).[27, 28]

Por otra parte, la amilopectina presenta una estructura ramificada a diferencia de la amilosa que es lineal. Se encuentra formada por unidades de D-glucopiranosa unidas mediante enlaces α-(1-4) con puntos de ramificación unidos mediante enlaces α-(1-6). Las ramas se encuentran localizadas cada 15-25 unidades lineales de glucosa. (Figura 3.B). El peso de la amilopectina es alto en comparación con el de la amilosa, esto debido a que algunas fracciones alcanzan hasta 200 millones de daltons. Algunos almidones se constituyen exclusivamente por amilopectina los cuales se conocen como cerosos. [28]

El almidón es biosintetizado como un gránulo semicristalino con varios tipos de polimorfismo y grados de cristalinidad. Algunos modelos estructurales han sido establecidos por medio de la recristalización de la amilosa (Figura 4).

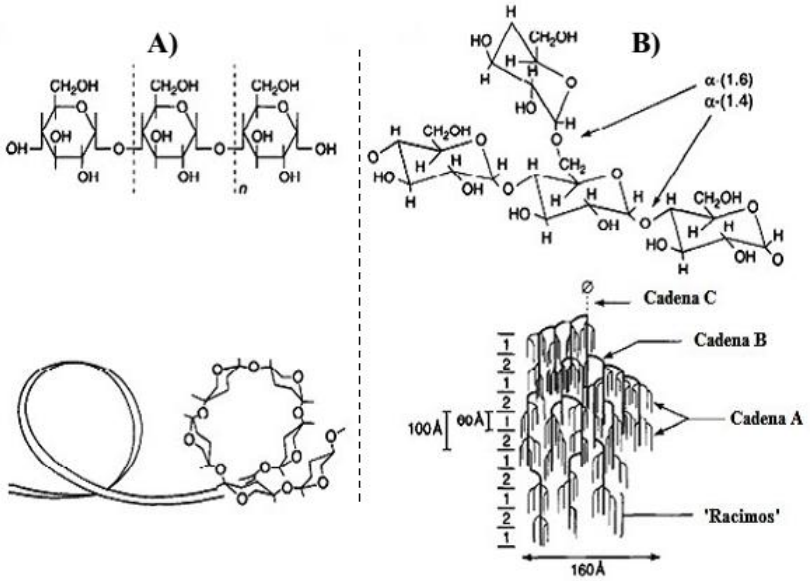

Figura 3. A) Estructura de amilosa y esquema de una hélice de amilosa; B) estructura de amilopectina y representación esquemática de regiones cristalinas en racimos.

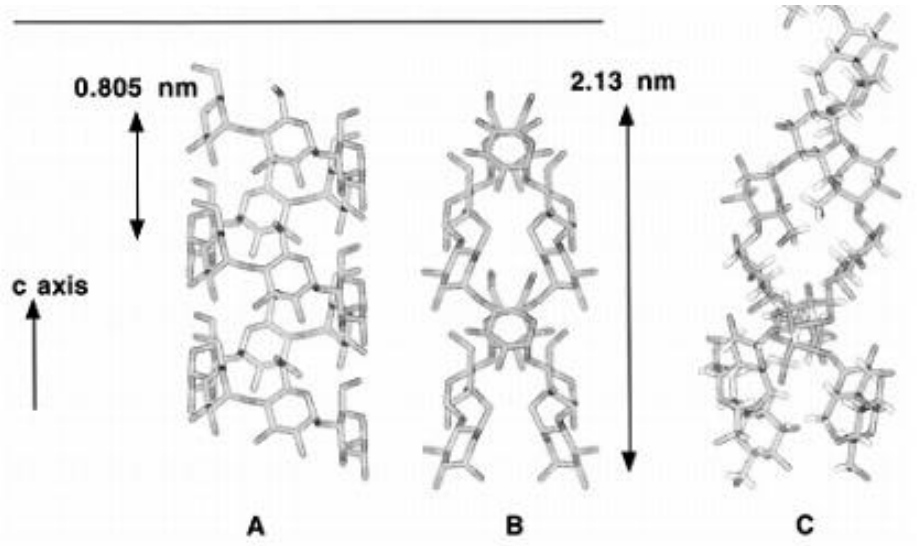

Figura 4. Conformaciones helicoidales presentes en los componentes del almidón: A) cada hélice única consta de 6 moléculas de glucosa; B) formación de una doble hélice izquierda; C) doble hélice entre dos cadenas cortas de amilopectina [28].

Los tres tipos de polimorfismo o formas cristalinas de origen natural de los almidones son denominados como: tipo A, los cuales se encuentran en cereales y se caracteriza por formar hélices empaquetadas en una forma monoclínica, con ocho moléculas de agua. El tipo B se encuentra principalmente en tubérculos, y son estructuras menos compactas por lo que forman una celda de unidad hexagonal más abierta que permite 36 moléculas de agua incluyendo una columna de agua en el centro de la célula (Figura 5). Finalmente, el tipo C es una combinación entre el tipo A y B y se puede encontrar en leguminosas [28].

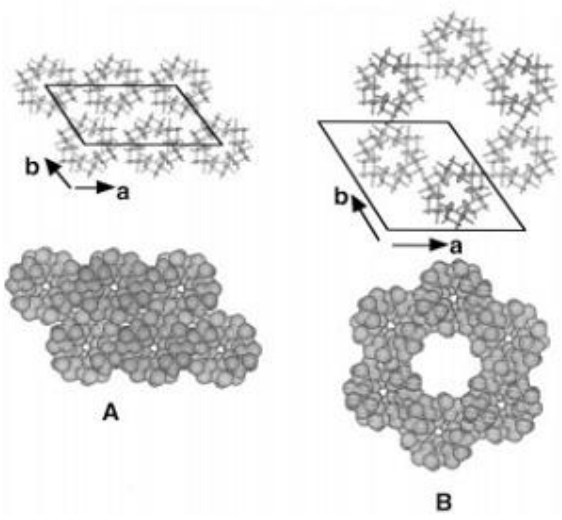

Figura 5. Empaquetamiento cristalino de dobles hélices en las estructuras del almidón de tipo A y de tipo B proyectadas sobre el plano (a, b) [28].

Existe un tipo de polimorfismo adicional conocido como V-amilosa, el cual es un término genérico utilizado para las formas de una sola hélice que se obtiene por la co-cristalización de la amilosa con compuestos tales como yodo, dimetil sulfóxido, ácidos grasos y alcoholes. En relación al contenido de agua, se denomina a dichas estructuras como Va-amilosa si se encuentra en estado deshidratado, y Vh-amilosa en estado hidratado [29].

En la Figura 6 se observan los difractogramas de rayos X que muestran los distintas formas cristalinas (polimorfismos) que presentan los gránulos de almidón [28]. Los difractogramas revelan el ordenamiento cristalino del almidón tipo A en donde se observa una mayor cantidad de señales de difracción en comparación con el Vh.

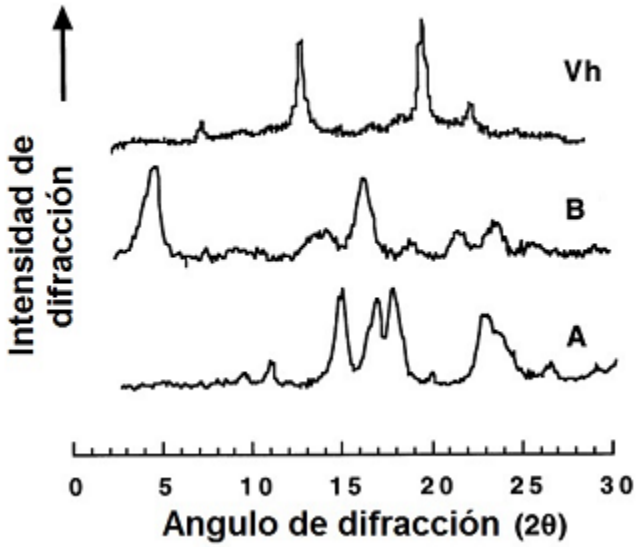

Figura 6. Difractogramas de rayos X de los diferentes tipos de estructura del almidón: tipo A, tipo B y tipo Vh [28].

2.3.2. Propiedades fisicoquímicas del almidón

El almidón posee varias propiedades, las cuales determinan la forma en que debe procesarse de acuerdo al uso para el que se requiera. Existe una serie de cambios fisicoquímicos que sufre el almidón al someterlo a cambios de humedad y temperatura. Estos fenómenos se denominan como gelatinización, gelación y retrogradación.

2.3.2.1. Gelatinización del almidón

Cuando el almidón se encuentra aislado, se presenta como un polvo seco, suave y blanco, además de ser insoluble en agua fría, alcohol, éter y la mayoría de los disolventes orgánicos. Al mantenerse en un estado seco, puede permanecer estable en almacenamiento durante períodos indefinidos de tiempo. Sin embargo,

aunque los gránulos de almidón son físicamente durables, pueden romperse con facilidad [20].

Al someter los gránulos a cierta temperatura gradualmente en una suspensión de agua, ellos tenderán a absorberla y aumentarán de tamaño, por lo que finalmente pierden su integridad estructural y se produce la fusión de los cristales de amilopectina [20]. Este fenómeno es conocido como gelatinización, en el cual existe una pérdida de la semicristalinidad de los gránulos de almidón al estar sometido a condiciones de calor y elevadas cantidades de agua, ocurriendo un hinchamiento en las moléculas del almidón debido a que el agua penetra en su estructura molecular[3]. La movilidad térmica de las moléculas y la disolución debida al hinchamiento generan un desdoblamiento de las dobles hélices hasta que se fragmentan por completo, lo que genera una disminución de la cristalinidad[3]. El suceso se observa en términos de opacidad, un aumento en la viscosidad, y la eventual formación de una pasta o gel [22].

Cabe mencionar que la viscosidad de la mezcla es dependiente de la concentración y de la absorción de agua por parte del almidón. En la gelatinización, los gránulos hinchados del almidón ocupan los espacios vacíos observándose un aumento de la viscosidad en función de la temperatura hasta que sucede la desintegración de los gránulos, los cuales se disuelven generando una disminución de la viscosidad. Sin embargo, a altas concentraciones de almidón, se observa una mayor rigidez, proporcionando una alta resistencia que se genera por el choque de los gránulos hinchados, lo que provoca un aumento en la viscosidad[3]. El gel de almidón consta de una red de amilosa continua y restos granulares hinchados dispersos. El nivel y la naturaleza del material, la fracción de volumen, la deformabilidad de los gránulos hinchados y las interacciones entre estos componentes determinan las propiedades viscoelásticas del sistema[20]. Al gelatinizar almidones cerosos, la viscosidad que se genera es en menor grado debido a su elevado contenido de amilopectina. Por lo cual, los geles que se

obtengan presentarán diversas propiedades (solubilidad, absorción de agua, viscosidad estable, etc.) dependiendo del contenido amilosa/amilopectina.

Otro factor importante es la temperatura a la cual se produce la gelatinización del almidón. La temperatura de gelatinización depende de ciertos factores destacando la concentración del almidón, el contenido de humedad, la fuente del almidón y la velocidad de calentamiento. En condiciones bien definidas, los almidones se pueden clasificar utilizando su temperatura de gelatinización como un medio para la diferenciación [19, 22]. Desde un punto de vista térmico, el fenómeno de gelatinización ocurre en diferentes etapas. Al inicio se observa la temperatura de iniciación en la cual ocurre la primera pérdida de birrefringencia, posteriormente la temperatura media, y subsecuente a ella la temperatura final donde se pierde totalmente la birrefringencia relacionada con el intervalo de temperatura en la cual sucede la gelatinización[19]. En la Tabla 1 se muestra un compilado de las temperaturas de gelatinización de diferentes almidones.

Tabla 1. Temperaturas (°C) de gelatinización de algunos tipos de almidón. Temperatura inicial de gelatinización (Ti), Temperatura pico de gelatinización (Tp), Temperatura final de gelatinización (Tf) [30].

Tipo	Ti (°C)	Tp (°C)	Tf (°C)
Amilosa	65	71	---
Maíz	65	70.6	77
Avena	52	58.3	64
Trigo	52	59	65
Arroz	70	76.3	82
Centeno	49	54	61
Tapioca	63	68.3	79
Papa	61	65.1	71
Maíz ceroso	65	72.3	80
Ginseng	44.5	56.9	76.5

La gelatinización puede explicarse mediante tres procesos [19], los cuales se muestran en la Figura 7 y se mencionan a continuación:

1) Sucede cuando empieza a difundirse el agua dentro del gránulo. Éste absorbe el agua, lo que implica el rompimiento de los puentes de hidrógeno que se encuentran en la parte amorfa, lo cual permite que el agua se asocie con los grupos hidroxilos libres.
2) Posteriormente, comienza la difusión de la amilosa en el medio acuoso, presentando una mayor facilidad de movimiento molecular dentro del gránulo. En este momento, el hinchamiento es reversible.
3) Finalmente se presenta la desintegración de las zonas cristalinas al mantener el calentamiento constante. En esta etapa el hinchamiento es irreversible debido a la disociación de las dobles hélices, propias de la

región cristalina hasta que se pierde la estructura. Se forma una red tridimensional gracias a la amilosa y se produce un gel.

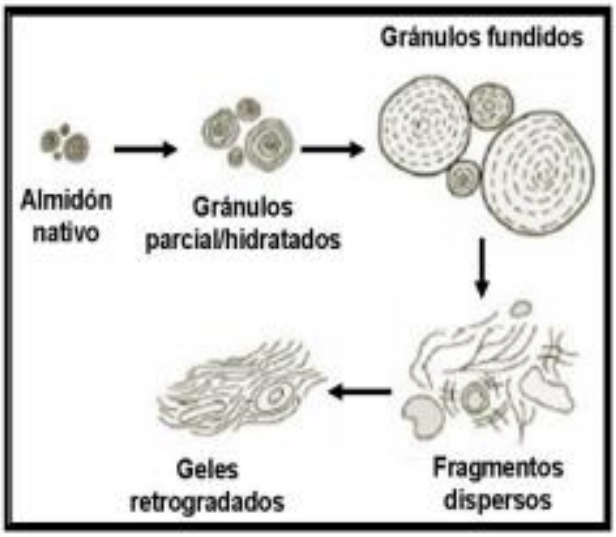

Figura 7. Esquema que muestran los cambios que presenta el almidón durante el calentamiento en condiciones de humedad [19].

2.3.2.2. Gelación del almidón

Es el proceso posterior a la gelatinización del almidón, las moléculas de amilosa y amilopectina permanecen disueltas, y durante el enfriamiento, el almidón disperso adquiere una consistencia una pasta suave o gel. La amilosa y la amilopectina se re-asocian al ser liberadas, incrementando la rigidez dentro y entre los gránulos hinchados formando una red gelificando la amilosa fuera del gránulo mientras que la amilopectina permanece en el gránulo hinchado donde lentamente recristaliza. Debido a la naturaleza lineal que presenta la amilosa, su gelación es un proceso rápido ya que sucede en pocas horas. Se asume que la amilosa es la responsable de la gelación del almidón. Sin embargo, la reorganización de la amilopectina es un proceso que requiere de un mayor

tiempo[31]. En la Tabla 2 se muestran temperaturas de gelificación, las cuales varían de acuerdo al origen botánico del almidón.

Tabla 2. Temperaturas de gelificación de diferentes gránulos de almidón.[32]

Fuente	**Temperatura de gelificación (°C)**
Trigo	53-65
Centeno	57-70
Cebada	56-62
Maíz céreo	63-72
Maíz amiláceo	67-87
Arroz céreo	55-65
Papa	58-66
Mandioca	52-64

2.3.2.3. Retrogradación o recristalización del almidón

La retrogradación es el fenómeno que se presenta posterior a la gelatinización, en el momento justo en el que deja de introducirse calor y comienza la etapa de enfriamiento. Ocurre como un incremento espontáneo del estado del orden, es decir, sucede la reorganización de los puentes de hidrógeno y las cadenas moleculares se reorientan formando estructuras ordenadas. En éste fenómeno, se puede observar un decremento de la solubilidad en el agua fría y un incremento en la turbiedad. [3]

La retrogradación se explica en dos etapas:

a) En la primera, sucede la gelación de las cadenas de la amilosa, las cuales previamente durante la gelatinización difunden fuera del gránulo

b) En la segunda la amilopectina presenta una recristalización.

El fenómeno de retrogradación es un proceso opuesto a la gelatinización, debido a que existe una pérdida de solubilidad del almidón disuelto y su velocidad es dependiente de varias variables tales como: la relación molecular amilosa/amilopectina, la cual está determinada por la fuente botánica del almidón; la concentración del almidón, ya que el contenido de agua resulta en un reordenamiento mayor a una alta fracción de almidón, sin embargo a muy bajo contenido de agua la movilidad de las cadenas del polímero será muy pequeña, lo que reducirá la velocidad a la cual los cristales se formarán; la temperatura, debido a que a una temperatura muy por debajo del punto de fusión, la fuerza que favorece la cristalización es mayor, pH, entre otras[19].

2.3.3. Almidón termoplástico (TPS)

Recientemente se ha tomado considerable interés en la posibilidad de convertir los gránulos de almidón en un material termoplástico. La adición de un agente plastificante al almidón, además de temperatura y esfuerzos mecánicos, conlleva a obtener una masa que adquiere las propiedades típicas de un termoplastificante. Del mismo modo, el agente plastificante influye fuertemente de dos maneras sobre propiedades físicas del almidón al procesarlo: 1) mediante le control de la desestructuración y despolimerización y 2) por afectar las propiedades finales del material, tales como temperatura de transición vítrea y módulo elástico [33].

Durante el proceso se destruye la morfología granular del almidón (gelatinización), por lo que se obtiene un material (pasta) flexible a la que se le denomina almidón termoplástico (TPS, por sus siglas en inglés) o almidón plastificado. La estabilidad, las propiedades físicas y la transformación del material

dependerán de las zonas amorfa y cristalina en el gránulo, las cuales a su vez se ven influenciadas por las condiciones de proceso [34].

El TPS es un material biodegradable por lo que es amigable con el medio ambiente, es un material renovable, flexible y que tiene facilidad para incorporarse como abono orgánico al suelo. Debido a estas características, el TPS se considera como un buen candidato para sustituir a los polímeros sintéticos. Sin embargo, Los almidones termoplásticos no presentan una adecuada estabilidad estructural debido a que los enlaces de hidrógeno dentro y entre las moléculas del almidón son más estables entre sí, que entre los enlaces tipo puente de hidrógeno que se establecen con el agua o algún otro agente plastificante, por lo que comienzan a formarse estructuras cristalinas entre las cadenas de amilosa y amilopectina diferentes a las que los gránulos de almidón presentaban originalmente. Además presenta otras desventajas tales como: bajas temperaturas de degradación, propiedades mecánicas pobres, una alta susceptibilidad al agua haciéndolos pocos estables, su naturaleza frágil causada por su baja temperatura de transición vítrea (Tg) (cambio inducido por el calor sobre las características del polímero), así como la migración eventual de los plastificantes al ambiente[3, 35]. Una solución para superar estos inconvenientes es la combinación de TPS con otros polímeros, o la adición de cargas como refuerzos tales como: nanotubos de carbono, negro de humo, silicatos, metales y nanopartículas, lo que provoca una reducción en el costo y garantiza una buena biodegradabilidad del material final, además de mejorar sus propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas [35].

2.3.3.1. Glicerol como agente plastificante

El objetivo de un plastificante añadido a un polímero es aumentar la flexibilidad (ductilidad) del material para mejorar y facilitar su procesamiento en la fabricación de diversos materiales. Termodinámicamente, este aditivo disminuye la temperatura de transición vítrea (Tg) que indica justamente que estos aditivos

fomentan la flexibilidad de los polímeros [1]. El agua actúa como plastificante principal, sin embargo, no puede ser utilizado como único plastificante ya que es demasiado transitorio (debido a su rápida evaporación), por lo que se han utilizado plastificantes no volátiles a altas temperaturas.

El glicerol es uno de los plastificantes más comúnmente utilizados, el cual es un líquido viscoso que se obtiene como subproducto de las grasas durante la fabricación del jabón. Tiene un punto de ebullición de 290 °C, es amigable con el medio ambiente, ampliamente disponible y fomenta la formación de enlaces tipo puente de hidrógeno con los TPS. Contiene tres átomos de carbono con un enlace a un grupo OH cada uno (Figura 8). Es una molécula polar y absorbe fácilmente el agua. Al mezclarse en exceso con almidón nativo presenta el mismo efecto que el agua, combinándose con los gránulos hasta formar un gel. El almidón extruido con glicerol es más estable y produce mejores TPS que con agua.

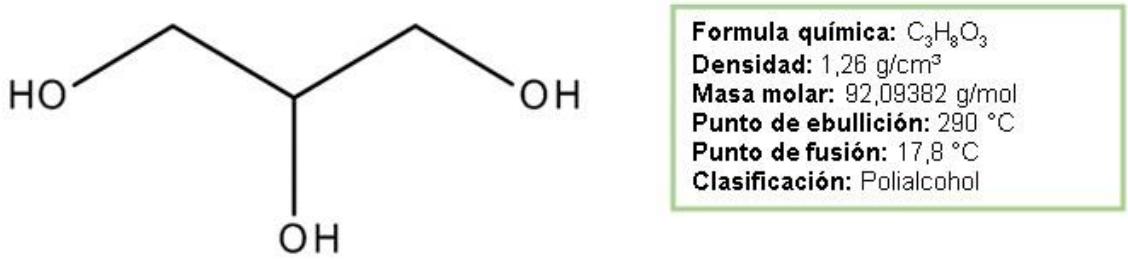

Figura 8. Estructura química y algunas especificaciones del glicerol.

Se ha observado que a concentraciones inferiores al 25% de glicerol se produce un efecto de “antiplastificación” en el almidón, lo que se entiende como un comportamiento contrario a la plastificación, obteniendo un incremento en la resistencia a la tensión y el módulo de elasticidad en el TPS, al mismo tiempo que disminuye la deformación a la rotura y la permeabilidad a los gases [36].

Existe una gran influencia del glicerol y el agua sobre los gránulos debido a que actúan como lubricante facilitando la movilidad de las cadenas poliméricas. Esto disminuye la retrogradación, además de que el agua rompe los enlaces de cadena de hidrógeno, mientras que el glicerol favorece la formación de los enlaces tipo puente de hidrógeno con los TPS, al mismo tiempo que reduce la cristalinidad del compuesto [35]. Es de gran importancia el efecto que tiene el agua y el plastificante sobre algunas propiedades como el esfuerzo y la elongación del material. Al incrementar la concentración de éstos, existe un cambio en las propiedades viscoelásticas, ya que disminuyen el esfuerzo y elevan la elongación, de otro modo, almidones con alto contenido de amilosa, decrece la elongación y se observa un incremento en el esfuerzo.

2.3.3.2. Temperatura de transición vítrea del almidón (Tg)

El cambio inducido debido a un calor aplicado sobre las características de un polímero se conoce como la transición vítrea que presenta un material polimérico, el cual con el incremento de la temperatura pasa ser un sólido frágil y quebradizo, a un material flexible. La temperatura a la cual sucede este fenómeno se conoce como temperatura de transición vítrea, la cual tiene influencia sobre varias propiedades del polímero, como la rigidez en las cadenas, entrecruzamiento de cadenas, presencia de cristales, incremento de las secciones amorfas, entre otras [3]. La transición vítrea se relaciona con los movimientos que presentan los segmentos de cadena del polímero. Por encima de la Tg, el material presenta flexibilidad; a medida que dicho material se va enfriando, los segmentos de cadena mostrarán mayor dificultad para rotar. Por otra parte, por debajo de la Tg, el movimiento de las cadenas se restringe, es decir, el material se encuentra en estado vítreo teniendo una rigidez que impide los movimientos de las cadenas las cuales tienden a cambiar de posición, alcanzar un estado en equilibrio cristalino y disminuir el volumen libre (huecos libres entre las cadenas moleculares), generando un polímero quebradizo.

El análisis térmico del almidón es un proceso complicado debido a que la determinación de la Tg del almidón depende de las múltiples transformaciones de fase que el almidón sufre durante el calentamiento y la inestabilidad (tal como la evaporación) de agua contenida en el almidón[37]. No obstante, mediante DSC se han realizado estudios para la determinación de la Tg del almidón, sin embargo, los resultados obtenidos presentan diferencias significativas. Zeleznak y Hoseney reportan valores de Tg de 30 a 90 ºC en almidones de trigo con 13 a 18.9% de contenido de humedad [38], mientras que Stepto y Tomka obtienen una Tg de aproximadamente 25°C para la fécula de papa extruida con 15-20% [39]. En el 2009, Liu reporta la temperatura de transición vítrea de películas de almidón de maíz con diferentes contenidos de humedad, realizando los estudios mediante calorimetría diferencial de barrido de alta velocidad, debido a que la alta velocidad de calentamiento, aumenta la sensibilidad del evento térmico, ampliando y permitiendo que la señal de la transición vítrea sea observable. Se encontró que la Tg de almidón de maíz gelatinizado con 13.3%, 11.6% y 8.7% de contenido de humedad presentan valores de 59.2, 61.4 y 67.3 ºC, respectivamente [40].

2.3.3.3. Propiedades reológicas del almidón termoplástico

Se ha considerado que los estudios reológicos proporcionan conocimientos fundamentales sobre la organización estructural de BNCs, así como su procesabilidad [41]. Las propiedades reológicas del almidón, están relacionadas con su microestructura y son influenciadas por diversos factores, tales como la proporción de amilosa/amilopectina, la presencia de compuestos minoritarios, la longitud de las cadenas de moléculas de amilosa y amilopectina, la concentración de almidón, esfuerzo de corte, temperatura y tratamiento hidrotérmico [42]. En la Figura 9 se muestra un esquema del perfil de viscosidad típico de los gránulos de almidón de maíz normal, donde se representan los cambios estructurales de éstos.

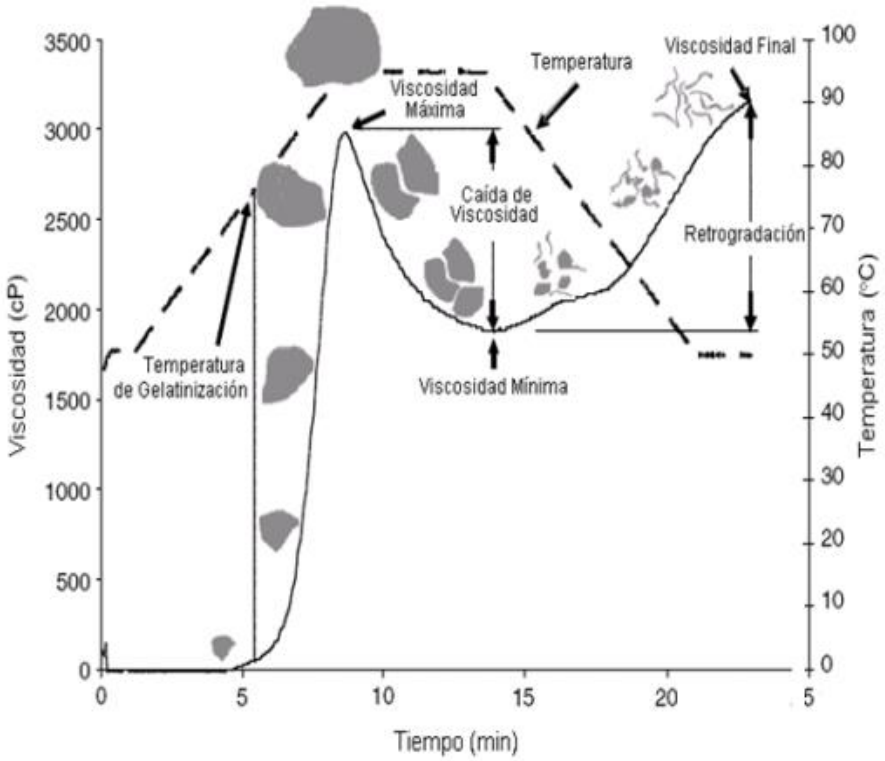

Figura 9. Perfil viscoamilográfico del almidón de maíz normal [43].

Los gránulos de almidón son generalmente insolubles en agua a temperaturas por debajo de 50°C, exhibiendo una baja viscosidad. Como se ha mencionado anteriormente, cuando los gránulos son calentados, éstos absorben una gran cantidad de agua y se hinchan, incrementando la viscosidad del medio. La temperatura a la cual comienza este incremento de viscosidad es conocida como temperatura de gelatinización. A medida que la temperatura se incrementa y se mantiene por un lapso de tiempo, los gránulos colapsan y ocurre una subsecuente alineación de los polímeros del almidón, lo que disminuye la viscosidad aparente de la pasta [43]. A medida que el sistema es enfriado, una re-asociación entre las moléculas de almidón, especialmente de amilosa, ocurre a diferentes grados. En suficiente concentración, esto usualmente ocasiona la formación de un gel que incrementa nuevamente la viscosidad hasta alcanzar un punto final. Esta fase de la curva de viscosidad es comúnmente conocida como la

región de retrogradación, en la cual, la pasta libera agua. Esta liberación de agua es llamada sinéresis, y en productos con una larga vida de anaquel representa un problema grave [43].

Se han realizado varios estudios de nanocompuestos a base de almidón, en donde las interacciones del almidón, de los plastificantes, y la carga o refuerzo, durante la preparación de la mezcla (ya sea en solución o extrusión) tienen efectos significativos en la funcionalidad de los materiales compuestos terminales [41].

Recientemente se ha utilizado la reometría rotacional para comprender el comportamiento viscoelástico de los materiales a base de almidón en el estado fundido. Al igual que muchos otros biopolímeros, se ha observado que el TPS presenta un comportamiento viscoelástico tipo gel. Tal comportamiento reológico se ha relacionado con la formación de una red elástica cristalina producida por la formación de complejos de moléculas de amilosa con los lípidos y el enredo físico de cadenas de almidón, causadas por su peso molecular muy alto. El conocimiento acerca de las propiedades reológicas de TPS, tales como su viscosidad y la elasticidad, en la masa fundida, es necesario con el fin de evaluar el rendimiento del polímero (o mezclas de polímero) con el TPS [44].

2.4. Grafeno

La alotropía es la propiedad que poseen algunas sustancias para tener estructuras moleculares diferentes. El carbono, por ejemplo, presenta los siguientes alótropos (Figura 10): grafito, diamante, nanotubos de carbono, fullerenos, carbón amorfo, espumas de carbón, fibras de carbón, y grafeno [45]. El grafeno es un alótropo de carbón y tiene excelentes propiedades, por lo que es

capaz de aplicar en diversos campos de la tecnología, por lo que se considera el alótropo más prometedor [46].

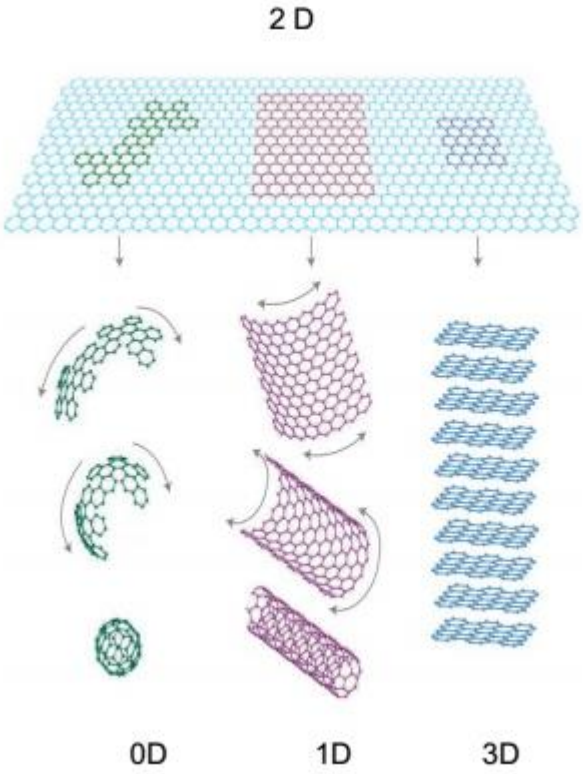

Figura 10. El plano bidimensional (2D) de una capa de grafeno puede ser envuelto a manera de forro de un balón proporcionando fullerenos (0D), enrollado cilíndricamente para formar nanotubos (1D) o bien tridimensionalmente para producir grafito (3D) [47].

En 1987 se utilizó por primera vez el término grafeno con la finalidad de describir a las hojas individuales de grafito como uno de los constituyentes de los denominados compuestos de intercalación. Existe una amplia investigación sobre este material ya que se considera al grafeno como un material bidimensional con átomos de carbono fuertemente cohesionados en una superficie uniforme [48] que

presentan hibridación sp2, lo cual significa que forma tres enlaces covalentes en el mismo plano o ángulo de 120° creando una estructura hexagonal, el número de electrones en su interior puede variar y su red de panal extendida puede estirarse hasta un 10% a diferencia de otros sólidos que dejan de ser estables a deformaciones inferiores al 3%. Es el componente básico de otros alótropos y pueden soportar metales pesados como el oro o el níquel sin llegar a deformarse. Tiene una alta movilidad intrínseca (200 000 cm^2 v^{-1} K^{-1}), módulo de Young de ~1100 GPa, conductividad térmica (~5000 Wm^{-1} K^{-1}), transmitancia óptica (~97,7%) y una buena conductividad eléctrica. Se destaca por que contiene una baja concentración de defectos y por consiguiente una rigidez excepcional aunque esto depende del método de obtención[49]. Su espesor es considerado de 3 angstrom gracias a los estudios de barrido electrónico y se estima que es el cristal más delgado de la naturaleza [50].

El estudio del grafeno ha adquirido gran interés debido a las excelentes propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas que aporta, lo que lo hace prometedor en diversas aplicaciones tecnológicas avanzadas, tales como: fabricación de paneles solares, ordenadores con mayor velocidad que el silicio, pantallas de dispositivos electrónicos, etc. Es transparente, delgado y permite el desarrollo de materiales 200 veces más que el acero[51].

2.4.1. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (OGf) se obtiene de la exfoliación del óxido de grafito (OGr), y puede ser visualizado estructuralmente como una hoja de grafeno con su plano basal el cual tiene grupos funcionales que contienen oxígeno. El OGf es un material hidrofílo debido a la alta afinidad que poseen los grupos funcionales con las moléculas de agua, por lo que puede ser suspendido y fácilmente manejable en este estado. A pesar que los grupos funcionales que contiene oxígeno generan

defectos en las láminas de grafeno, las hojas oxidadas presentan propiedades mecánicas con valores de módulos de Young de 0.25 TPa [52].

Existen diferentes métodos para la obtención de óxido de grafeno. Brodie, Staudenmaier y Hummers-Offeman desarrollaron los primeros estudios a través de la reacción de oxidación en medios ácidos y agentes oxidantes fuertes para modificar químicamente el grafito. El proceso de oxidación permite la introducción de grupos funcionales, como grupos epóxidos e hidroxilos, en el plano basal de las láminas de grafito, y grupos carboxilos en las orillas de las láminas. La oxidación del grafito genera un cambio en la estructura electrónica de los átomos de carbono de la red, donde la configuración de hibridación sp2, pasa a una sp3, modificando el carácter hidrofóbico a hidrofílico, permitiendo un incremento en el espacio interlaminar de 3.35 Å a valores de entre 6 y 12 Å. Este cambio facilita la dispersión de las láminas del OGr en medios acuosos manteniendo dispersiones estables por largos tiempos.

El adición de clorato de potasio ($KClO_3$) a una suspensión de grafito en ácido nítrico a una reacción de oxidación, fue propuesto por el químico Brodie, quien obtuvo un material compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno, que aumentó la masa global de la lámina de grafito [53]. Posteriormente, Staudenmaier mejoró el método de Brodie, añadiendo clorato durante el transcurso de la reacción; así como también ácido sulfúrico concentrado para aumentar la acidez de la mezcla, en lugar de solo adicionar un compuesto. Por otra parte, Staudenmaier y Hummers-Offeman desarrollaron otro método alternativo de oxidación denominado “Hummers”. El método consiste en hacer reaccionar al grafito con una mezcla de permanganato de potasio ($KMnO_4$) y ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). Debido a que la oxidación vía Hummers generaba un producto final consistente en partículas con una capa de OGr en el exterior y el centro de grafito, se realizó una modificación, la cual consistía de la adición de un proceso de pre-oxidación. De

esta manera, se observó que existía una completa oxidación de las partículas de grafito [54].

Desde que el grafeno fue descubierto en 2004 por el grupo de Manchester[55], el material ha mostrado ser un conductor eléctrico extremadamente bueno, un semiconductor que puede ser utilizado para crear transistores y un material muy resistente que puede ser utilizado para hacer membranas ultra delgadas. El OGf se puede utilizar como precursor en la producción a gran escala de materiales exfoliados para uso como material de carga/refuerzo en matrices poliméricas. Además, presenta una rigidez y resistencia excepcionales, propiedades que lo hacen aplicable en memorias de computadoras, aparatos optoelectrónicos, baterías, supercondensadores y para la fabricación de materiales compuestos con polímeros, cerámicas y metales [55].

2.4.1.1. Propiedades estructurales del óxido de grafeno

En los últimos años ha existido un intenso debate acerca de la estructura química del OGf, y aún hasta la fecha no hay un consenso sobre su estructura precisa. Las principales razones se atribuyen a la complejidad que presenta el material, a la variabilidad de la muestra debido a su carácter amorfo, a su composición atómica no estequiométrica, y además a la falta de técnicas de análisis precisas para su debida caracterización.

Hofmman y Holst elaboraron el primer modelo estructural del OGf (Figura 11)[53]. Éste consiste en grupos epoxi los cuales se encuentran anclados y distribuidos en los planos basales del grafito, con una fórmula molecular de C_2O. En 1946, Ruess contribuyó en el mismo modelo al cual incorporó grupos hidroxilo en el plano, los cuales representaban el contenido de hidrógeno en el OGf, de tal manera que la estructura del plano basal se altera de un modelo hibridado sp2 (como el de Hoffmann y Holst) a un sistema de hibridación sp3 conteniendo

unidades repetidas, donde 14 de los ciclo-hexanos contienen epóxidos y se hidroxila en la posición 4 formando una estructura regular (Figura 11) [47, 53].

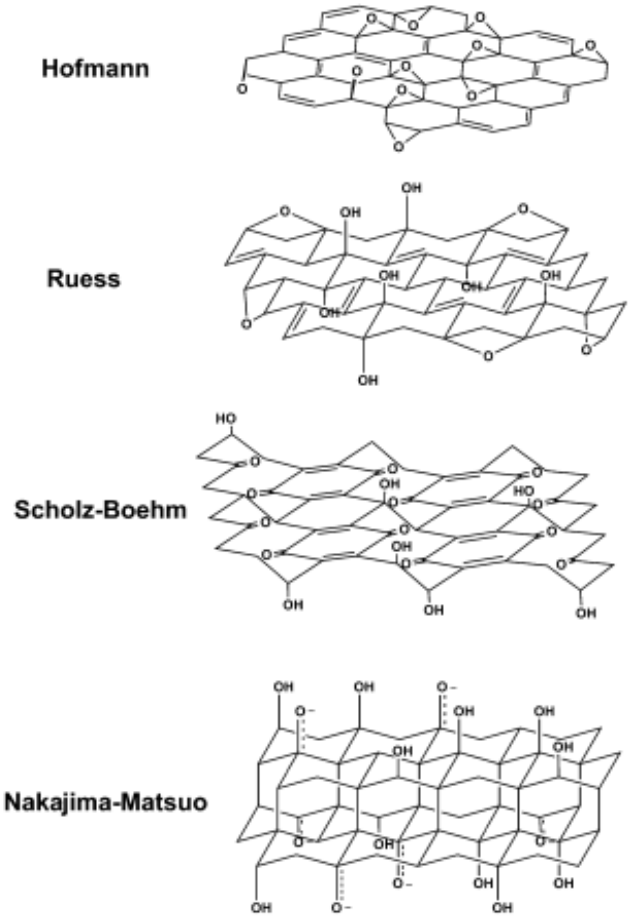

Figura 11. Modelos estructurales propuestos del OGf [53].

Scholz y Boehm sugirieron en 1969 un modelo que descartaba la presencia del epóxido y los grupos éter, formando una estructura ondulada. Nakajima y Matsuo se basaron en el compuesto de una estructura reticular similar a poli (monofluorurodicarbon: C2F) que forma un compuesto de intercalación de grafito etapa 2 (GIC), contribuyendo con esto a la comprensión de la naturaleza química del OGf, proponiendo un mecanismo escalonado para su formación a través de los protocolos de oxidación más comunes (Figura 11).

Los recientes modelos de OGf se han centrado en un modelo amorfo, rechazando así el modelo enrejado. El modelo más conocido es el de Lerf y Klinowski, quienes han realizado publicaciones en la literatura contemporánea acerca de estructuras como las que se muestran en la Figura 12, basándose en la composición elemental, la reactividad y estudios de difracción de rayos X.

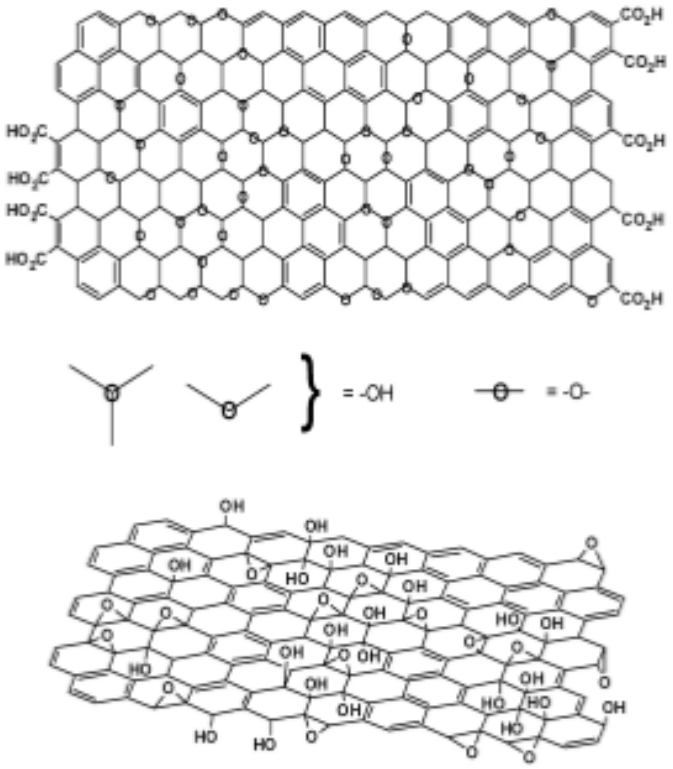

Figura 12. Variaciones del modelo elaborado por Lerf-Klinowski respecto a la presencia (parte de arriba) o ausencia (parte de abajo) de los ácidos carboxílicos en la periferia del plano basal de las láminas de óxido de grafito [53].

En los estudios realizados por Lerf y colaboradores se utilizó espectroscopía de resonancia magnética nuclear para caracterizar el material mediante la preparación de una serie de derivados del OGf, y a su vez fueron capaces de

aislar las características estructurales basadas en su reactividad. Este modelo consistiría en la inserción aleatoria de grupos funcionales, tales como; grupos epóxidos e hidroxilos en el plano basal y grupos carbonilos y carboxilos en los extremos de las hojas [53].

Los modelos de OGf anteriormente explicados se han logrado diseñar gracias al conocimiento que se tiene acerca de los cambios que muestran las láminas de grafito al pasar por métodos de oxidación para la obtención del OGf. Dichos métodos se explican a continuación.

2.4.1.2. Métodos de obtención del óxido de grafeno

El OGf puede obtenerse por medio de diferentes métodos, dónde los trabajos pioneros fueron desarrollados por Brodie, Staudenmaier y Hummers-Offeman. Dichos trabajos consisten en modificar químicamente el grafito en base a reacciones de oxidación en medios ácidos, utilizando agentes oxidantes fuertes.

El proceso de oxidación permite la introducción de grupos funcionales, tales como: grupos epóxidos e hidroxilos, en el plano basal de las láminas de grafito; y grupos carboxilos en las orillas de las láminas. La oxidación del grafito produce un cambio en la estructura electrónica de los átomos de carbono de la red, pasando de una configuración de hibridación sp2 a sp3. Esto modifica el carácter hidrofóbico a hidrofílico y permite el incremento del espacio interlaminar de 3.35 Â a valores de entre 6 y 12 Â. Este cambio en la polaridad facilita la dispersión de las láminas del OGr en medios acuosos manteniendo dispersiones estables por largos tiempos.

Normalmente se utiliza el análisis de difracción de rayos X para la evaluar el incremento del espacio entre las láminas del OGf, donde se observa un desplazamiento en el plano 2θ de la señal de grafito puro (26°) a menores ángulos

por debajo de los 11° para cuando se trata de OGr. Cuando en el patrón de difracción de una muestra se observa la presencia de ambas señales (grafito puro y la del óxido), se interpreta como un indicio de una oxidación parcial de las partículas de grafito con presencia de material sin reaccionar. La relación de intensidades de difracción tanto para el grafito como el OGr se utiliza como un indicativo de la eficiencia de oxidación de la muestra en el proceso de evaluación de los distintos métodos para la preparación del OGr.

El químico británico Brodie propuso una reacción de oxidación adicionando clorato de potasio ($KClO_3$) a una suspensión de grafito en ácido nítrico, obteniendo un material compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno, que aumentó la masa global de la lámina de grafito. Staudenmaier mejoró el método de Brodie casi 40 años después, añadiendo clorato durante el transcurso de la reacción así como también ácido sulfúrico concentrado para aumentar la acidez de la mezcla, en lugar de solo adicionar un compuesto como Brodie lo había hecho [53].

Staudenmaier y Hummers-Offeman desarrollaron otro método alternativo de oxidación denominado “Hummers”, haciendo reaccionar al grafito con una mezcla de permanganato de potasio ($KMnO_4$) y ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). Este método también sufrió modificaciones como añadirle un proceso de pre-oxidación debido a que la oxidación vía Hummers generaba un producto final consistente en partículas con una capa de OGr en el exterior y de grafito en el centro. De esta manera se demostró que mediante el proceso de pre-oxidación se produce una completa oxidación de las partículas de grafito [53].

McAllister *et al*., estudiaron el efecto del tamaño de partícula y el tiempo de reacción del grafito después de la adición de permanganato de potasio sobre el grado de oxidación, encontrando que a mayores tamaños de partícula (400µm) se requiere de un mayor tiempo de reacción para alcanzar el nivel apropiado de oxidación y eliminar alguna posible señal de grafito [54]. Las propiedades ácidas

que adquiere el OGr son atribuidas a las transformaciones químicas que se generan durante el proceso de modificación ya que en ellas existe la presencia de alcoholes, cetonas o sulfatos que influyen sobre las láminas y el pH [56].

Los métodos de oxidación anteriormente mencionados, son los más conocidos y empleados para obtener cantidades considerables de OGf hasta el momento. Si bien se han desarrollado otras versiones ligeramente modificadas a las ya existentes, éstos procedimientos comprenden las rutas primarias para formar OGr, destacando que desde entonces se ha demostrado que los productos de estas reacciones muestran fuertes variaciones de eficiencia de reacción de acuerdo al método, oxidantes y tipo de grafito utilizado, incluyendo el tamaño de la partícula de este último.

2.4.1.3. Exfoliación y reducción del óxido de grafeno

Una de las reacciones más importantes del OGf es su reducción, el cual se conoce como un proceso inverso de la oxidación que permite la restauración de la configuración electrónica de la red. El producto de ésta reacción se ha denominado con una variedad de nombres, de los cuales el más común es óxido de grafeno reducido (r-GO) [53].

El OGr, o grafito oxidado, es conocido así porque contiene funcionalidades innumerables de óxido, predominando alcoholes y epóxidos en su superficie y laterales, conservando su estructura apilada similar al grafito, aunque con una separación más pronunciada (6-12 Â) dependiendo de la humedad debido al agua intercalada. Sin embargo, hay que distinguir OGf a partir de OGr. Químicamente el OGf es similar al OGr, pero estructuralmente son muy diferentes. El OGf es un material exfoliado en monocapas, a diferencia del OGr que mantiene una estructura apilada [53].

Para exfoliar el OGr y obtener OGf, se puede utilizar una variedad de métodos térmicos y mecánicos, siendo las más comunes la sonicación y agitación en agua. A pesar de que la sonicación en agua o en medios polares es más rápido, presenta la desventaja de dañar sustancialmente en las láminas.

La dispersión del OGf en solución depende tanto del disolvente como del grado de funcionalización logrado durante la oxidación (Figura 13) y se ha encontrado que cuanto mayor es la polaridad superficial, mayor es la dispersión del óxido de grafito. Las dispersiones usuales con buena estabilidad se logran cuando se dispersan de 1-4 mg en 1 mL de agua [53].

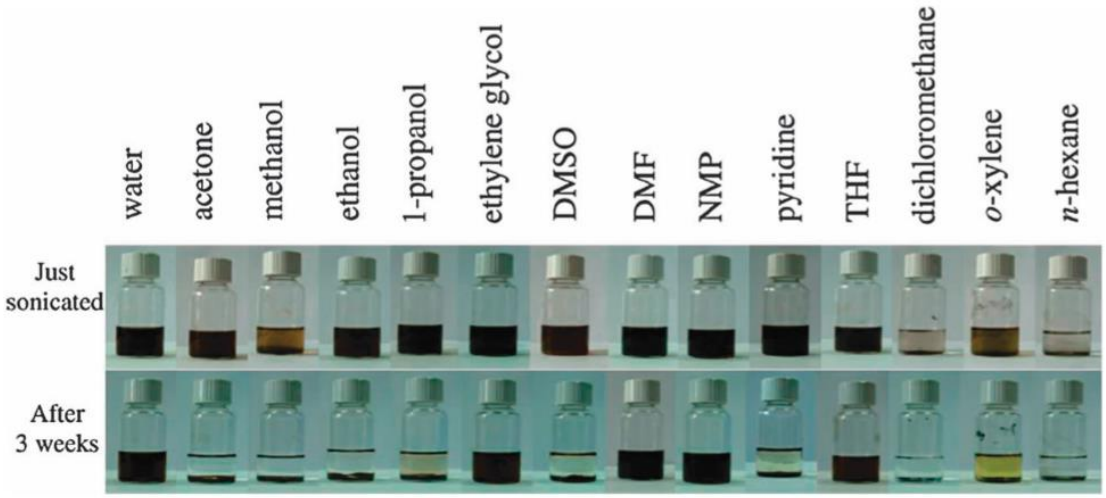

Figura 13. Dispersión de OGr en 13 disolventes orgánicos con un tratamiento previo de ultrasonido (1h) y comportamiento de la dispersión 3 semanas después del tratamiento [53].

Ruoff (en 1999) propuso la exfoliación mecánica para producir muestras delgadas empleando un microscopio de fuerza atómica (AFM) para manipular pequeños pilares orientados al grafito en plasma como se muestra en la Figura 14. Se observaron láminas delgadas de más de 200 nm de espesor, lo equivalente a ~600 capas. El grupo Kim en Colombia posteriormente mejoró el método

transfiriendo los pilares sobre SiO_2 obteniendo placas delgadas de aproximadamente 10 nm equivalente a ~30 capas [51].

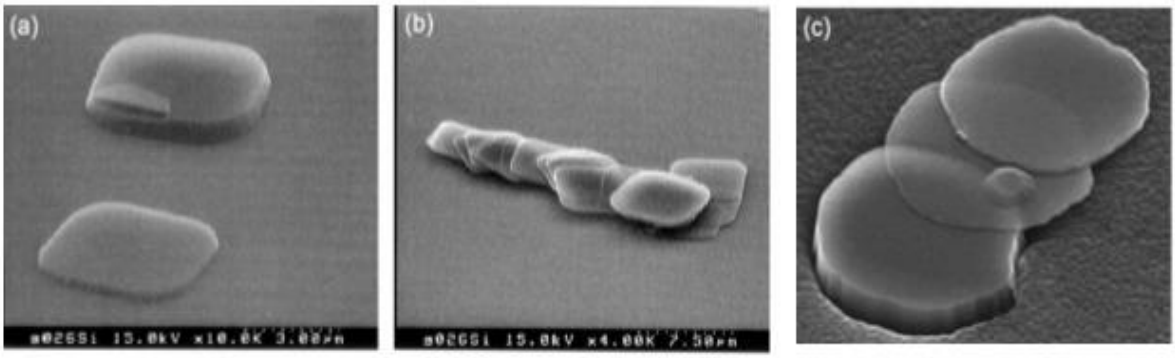

Figura 14. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los primeros intentos de exfoliación mecánica con pilares de grafito por el grupo Ruoff (a y b) y los pilares en un sustrato de Si / SiO_2 transferidos por el grupo Kim (c) [51].

Por otra parte, los métodos de reducción se pueden llevar a cabo a través de tres vías: reducción química, reducción térmica y reducción electroquímica [53]. A continuación, se da una descripción más detallada de éstos métodos.

- Reducción química: en ésta reducción, se dispersa coloidalmente una variedad de medios químicos para reducir el OGf por ejemplo la hidracina y reductores extremadamente fuertes como el hidruro de litio, el cual su uso sigue siendo un reto debido a las reacciones secundarias que genera con disolventes comúnmente utilizados para dispersión como es el agua. El material reducido usualmente se caracteriza por la técnica de espectroscopía Raman donde se observan señales típicas denominadas D y G; la primera es asociada con el orden del sistema y la segunda es un indicador de la estructura de apilamiento y vibraciones dominantes del grafito. La desventaja principal que presenta esta vía es su incorporación de impurezas al grafeno durante el procedimiento.

- Reducción térmica: es el método más común de reducir el OGf, en donde se producen especies de óxido de carbono (CO y CO_2) termodinámicamente estables cuando se calienta el OGf directamente en un horno. La generación de estas especies de manera abrupta provoca la exfoliación de la estructura apilada.

- Reducción electroquímica: se basa en la eliminación electrónica de las funcionalidades de oxígeno con ayuda de una solución tampón (fosfato de sodio) que mantendrá el pH estable o fijo. El principio de éste procedimiento es evitar el uso de reactivos químicos peligrosos y sus subproductos [53].

En cualquiera de los tres métodos de reducción del OGr el objetivo es obtener productos semejantes al grafeno puro, principalmente en propiedades eléctricas, mecánicas y su morfología superficial, para ser utilizado posteriormente. En la Figura 15 se presenta un esquema generalizado de la ruta para obtener grafeno u OGr a partir del grafito.

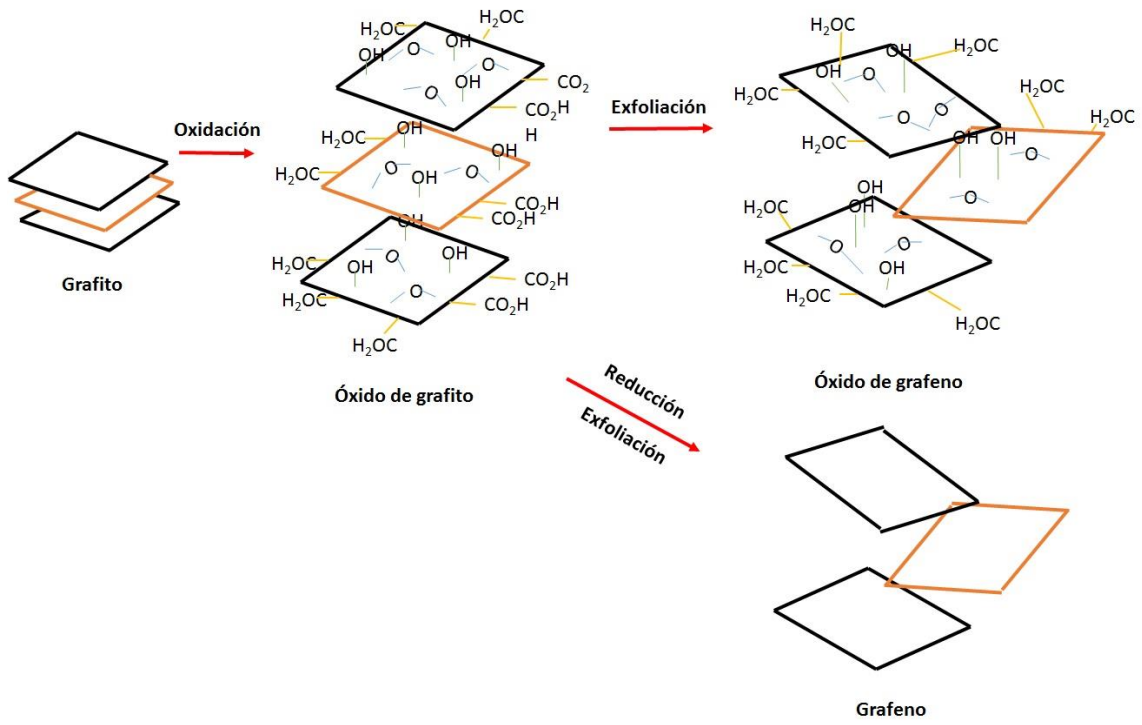

Figura 15. Esquema que muestra el proceso de conversión de grafito para derivar OGf y grafeno.

2.4.1.4. Aplicaciones del óxido de grafeno

El grafeno es un material ha mostrado ser un conductor eléctrico extremadamente bueno, un semiconductor que puede ser utilizado para crear transistores y un material muy resistente que puede ser utilizado para hacer membranas ultra delgadas. El grafeno modificado químicamente se ha estudiado en el contexto de muchas aplicaciones, tales como en compuestos de polímeros, materiales relacionados con la energía, sensores y en el área de biomédica gracias a sus excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas [53].

El OGf se puede utilizar como precursor en la producción a gran escala de materiales exfoliados para uso como material de carga/refuerzo en matrices poliméricas. Las láminas de grafeno tienen en la actualidad un gran interés como

posible carga sustituyendo a los nanotubos de carbono en nanocompuestos, como consecuencia de las excelentes propiedades mecánicas, estructurales, térmicas y eléctricas del grafito. La exfoliación del OGr representa un método atractivo para conseguir grafeno funcionalizado y preparar una amplia variedad de nanocompuestos poliméricos. Estos nanocompuestos de grafeno en forma de películas conductoras, recubrimientos, adhesivos estructurales etc., pueden ser parte integral de torres de telecomunicación y paletas de turbina eólicas, así como un componente para electrodos en las baterías y celdas solares [57].

El OGf presenta una rigidez y resistencia excepcionales, propiedades que lo hacen aplicable en memorias de computador, aparatos optoelectrónicos, baterías, supercondensadores y para la fabricación de materiales compuestos con polímeros, cerámicas y metales [55]. En particular su biofuncionalización permite que sea aplicable en sistemas biológicos, como en transferencia de energía de resonancia, desarrollo de biosensores y biosistemas integrados funcionalizados con ácidos nucleicos (AN), péptidos, proteínas e incluso células [58].

Del mismo modo también presenta aplicaciones ingenieriles, tales como: la fabricación de dispositivos con nuevas estructuras, electrodos transparentes (pantallas, leds, celdas solares, etc.) y se espera que en un futuro se puedan fabricar dispositivos electrónicos unidos por grupos funcionales destinados a un auto-ensamblaje de circuitos simples para los sensores de bloqueo, proporcionando sensibilidad selectiva [51].

2.5. Nanocompuestos poliméricos

Como se ha mencionado anteriormente, los materiales formados por dos o más fases en donde al menos una de estas se encuentra a escala nanométrica, son conocidos como nanocompuestos. Cuando la matriz consta de un polímero sintético o natural se denomina nanocompuestos poliméricos (NCPs). En la época

de los 90's comenzaron a desarrollarse NCPs reforzados con nanoarcillas y posteriormente siguieron los NCPs reforzados con nanoestructuras de carbono y otras nanopartículas metálicas, cerámicos**.** Tiempo después, con el descubrimiento del grafeno se comenzaron a desarrollar nanocompuestos adicionados con materiales grafénicos y hoy en día es una de las líneas más estudiadas en materiales compuestos.

2.5.1. Métodos de preparación de nanocompuestos poliméricos

En este apartado se describen de manera general los métodos utilizados para la preparación de nanocompuestos poliméricos.

- *Polimerización in situ:* ésta técnica consiste en polimerizar la matriz en presencia de las nanopartículas. Inicialmente el monómero se absorbe en la superficie de las nanopartículas y en el caso de partículas apiladas, como los grafitos, el monómero se absorbe dentro de las galerías y posteriormente se polimeriza (Figura 16). Primero, el silicato laminar se pone en contacto con un agente de entrecruzamiento con capacidad de intercambio iónico, denominado intercalador orgánico, para formar un complejo organofílico. Después, el monómero en estado líquido o en solución se mezcla con el complejo de silicato. A continuación, la mezcla es calentada hasta una temperatura que permita que se efectúe la polimerización. Durante el proceso de polimerización se incrementa la distancia entre las láminas obteniendo nanocompuestos intercalados y/o exfoliados. La ventaja que presenta este método es la obtención de nanocompuestos con hasta un 50% en peso de nanopartículas, y una desventaja es la necesidad de que uno o ambos componentes sean modificados superficialmente para lograr una mayor afinidad [59, 60].

Figura 16. Esquema de preparación de un nanocompuesto mediante polimerización *in situ* [60].

- *Mezclado en estado fundido*: consiste en la intercalación directa de partículas y/o nanopartículas en un polímero termoplástico en estado fundido o reblandecido para los polímeros amorfos, como se presenta en la Figura 17. Normalmente se utilizan extrusores de doble husillo con una configuración modular que puede ser fijada en alto, medio y bajo corte. Con este tipo de configuraciones y con las propiedades tanto de las partículas como del polímero es posible lograr una buena dispersión de las nanopartículas en la matriz. La ventaja de este método es que no se requiere de disolventes, además de que la infraestructura que se utiliza para el procesamiento de polímeros es la misma que se puede utilizar para preparar los nanocompuestos, utilizando técnicas sencillas como inyección o extrusión [59, 60].

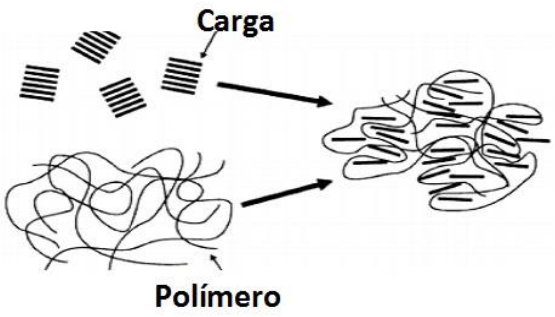

Figura 17. Esquema de preparación de un nanocompuesto mediante mezclado en estado fundido [60].

- *Preparación en solución*: En ésta técnica, las nanopartículas se suspenden en un disolvente orgánico mediante agitación mecánica o ultrasonido y se le añade un polímero disuelto en un disolvente preferentemente igual al que se utiliza para suspender las nanopartículas. Una vez que se logra una buena intercalación de las cadenas de polímero entre las nanopartículas, se elimina el disolvente por evaporación para obtener el nanocompuesto. Generalmente es un método utilizado a escala laboratorio ya que presenta la desventaja de utilizar grandes cantidades de disolventes, haciendo al este método no aceptable por cuestiones ambientales y además su escalabilidad a nivel industrial está limitada (Figura 18).
-

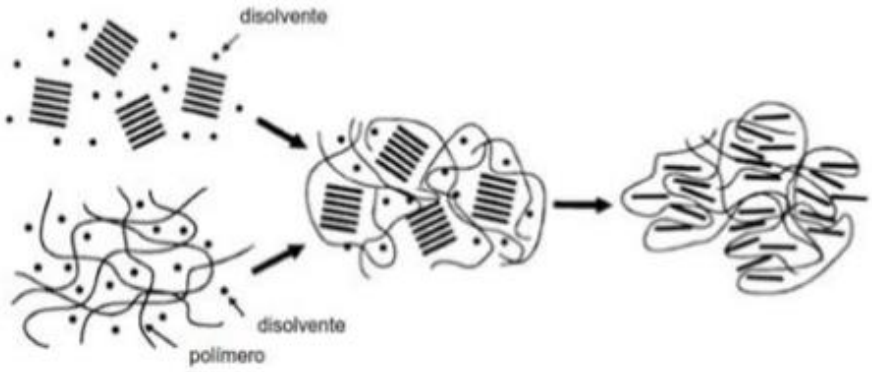

Figura 18. Esquema del proceso de preparación por solución [60].

2.5.2. Nanocompuestos poliméricos a base de almidón reforzados con óxido de grafeno en el estado fundido

Un nanocompuesto polimérico es aquel constituido por una matriz polimérica y una fase dispersa de tamaño nanométrica, tales como: nanoarcillas, nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono, nanofibras y recientemente grafeno y sus derivados. Las propiedades de los nanocompuestos poliméricos dependen de la compatibilidad y la dispersión de la fase dispersa en la matriz polimérica. De ésta manera el OGf contiene grupos funcionales que pueden facilitar el incremento de las interacciones interfaciales con el almidón debido a que éste último presenta grupos funcionales OH en su estructura.

La preparación de bio-nanocompuestos poliméricos a base de almidón reforzados con OGf ya ha sido previamente reportada en algunos trabajos. Uno de ellos es el estudio realizado en el 2014 por Peregrino *et al.* Ellos prepararon bio-nanocompuestos en forma de película de almidón acetilado (ST) y polivinil alcohol (PVA), cargado con OGf y OGf reducido por separado, en solución, a una temperatura de 90°C por un periodo de tiempo de una hora. La estructura química de las películas se evaluó con UV- visible, ATR-FTIR y espectroscopía Raman. A su vez la morfología de la película se determinó mediante Microscopía electrónica de barrido. También se realizaron estudios con TGA. Los resultados que obtuvieron los autores indicaron que los nanocompuestos mostraron propiedades térmicas y eléctricas mejoradas a medida que se incrementaba la cantidad de OGf. La difusividad térmica de los nanocompuestos ST-OGf se incrementó un orden y la resistividad eléctrica disminuyó dos órdenes de magnitud. Indican que con el aumento de la cantidad de la fase OGf, ambas propiedades aumentan. Por medio de UV-visible, se observó que los nanocompuestos mostraron el mismo color parduzco de OGf cuando se encuentra en suspensión, y a medida que se incorporó más OGf, la transparencia en las películas se redujo, obteniendo valores iniciales de 75% cuando la concentración de OGf era de 0.1%, y de 20% cuando la concentración era de 0.5%. La entalpia liberada de los nanocompuestos

también se vio influenciada por dichas concentraciones, siendo significativamente inferior cuando la concentración de OGf aumentó. Al realizar estudios por microscopía electrónica de barrido (SEM) se confirmó que la mezcla entre el OGf y la matriz ST-PVA era eficaz. Concluyendo, el enfoque propuesto para la producción de nanocompuestos a base de almidón con propiedades térmicas y eléctricas mejoradas fue satisfactorio [61].

En el mismo año, Ashori realizó el mismo método de exfoliación en solución para la obtención de películas de quitosano y almidón (17% de amilosa y 83% de amilopectina) con grafeno a una concentración de 0-3%. Se estudiaron la fuerza de la película a la tracción (TS), el módulo de tracción (TM), el alargamiento a la rotura (E), la absorción de la humedad (Mu), y la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR). Los nanocompuestos se prepararon a una temperatura de 95°C para la gelatinización de las mezclas y el secado de los compuestos se realizó a condiciones ambientales durante 72 h. Se observó que las películas con grafeno presentan una mayor resistencia a la tracción, y disminuyó la tasa de transmisión de vapor de agua y absorción de humedad, por lo cual los autores propusieron su uso para el envasado de alimentos. Mencionan también que la deformación se reduce significativamente con concentraciones de 1.5 % y 3 % de grafeno, del mismo modo que las propiedades mecánicas, atribuyéndolo a la aglomeración del grafeno en el material [62].

Zheng *et al.,* en el 2013, prepararon nanocompuestos de almidón/OGf. Previamente dispersaron el OGr utilizando un ultrasonido y posteriormente se agregó el almidón a la solución. Se agregó el plastificante (glicerol) y se llevó a un calentamiento de 90°C con agitación contante. Los autores mencionan que el OGr posee una solubilidad favorable y estabilidad en el agua, además de observar que existe una buena dispersión e interacción de las hojas del OGf en la matriz, lo cual mejora las propiedades mecánicas de los nanocompuestos. El alargamiento en la rotura del material presentó una disminución (aproximadamente del 25% a 4%)

cuando la concentración de carga del OGf-almidón aumentó desde 0 hasta 1.77% en peso. Mediante análisis termogravimétrico, los nanocompuestos presentaron una pérdida de peso (aproximadamente 50%) con respecto al almidón (pérdida del 64%), lo que establece que se logró una funcionalización aceptable de un gran número de componentes del almidón con el OGf. El valor de absorbancia de los materiales compuestos aumentó, alcanzando un máximo de 2.8 cm^{-1} cuando el compuesto contenía 0.48% en peso de láminas de grafeno injertadas en el almidón, mostrando un valor de transmitancia de luz UV de 0.13%, por lo que se indicó en este artículo la eficiencia de los nanocompuestos para la protección de rayos ultravioleta y su posible aplicación en materiales de blindaje [63].

Otra investigación fue realizada por Rodríguez *et al.,* quienes emplearon el método de Hummers modificado para la obtención de OGr a partir de grafito. Desarrollaron nanocompuestos (en solución a una temperatura de 90°C) de matrices de polisacáridos, quitosan-almidón y carboximetil celulosa-almidón reforzados con OGf injertado con queratina en concentraciones de 0 a 0.5%, empleando al sorbitol como agente plastificante. Los resultados que los autores reportaron fueron favorables, debido a que los nanocompuestos de matriz quitosano-almidón mejoraron sus propiedades mecánicas sustancialmente con respecto a la película sin reforzar. Se obtuvo un incremento de 929% en el módulo de almacenamiento a una temperatura de 35°C con un 0.5% en peso de OGf. Mostraron de igual manera, incrementos sobresalientes de éste módulo en 150 y 200°C cuando incorporaron OGf injertado en queratina al 0.1% en peso. Se atribuyó una buena compatibilidad entre el OGf y la matríz, ya que se observó una disminución en la rigidez cuando el OGf era incorporado a la matriz carboximetil celulosa-almidón [64].

En el equipo del doctor Hernández-Hernández, Zamora en el 2014 obtuvo bionanocompuestos a base de almidón ceroso reforzados con OGf (0 a 2% en peso) por el método mezclado en solución. Empleó dos diferentes plastificantes

agua y glicerol. Reporta como resultados que las películas preparadas usando glicerol presentaron mayor ductilidad en comparación a las películas en las que utilizó únicamente agua, sin embargo, a concentraciones mayores al 1% en peso de OGf, se obtenían películas menos quebradizas. Indicaron que existe mayor estabilidad térmica utilizando glicerol, además de que el OGf al 2% en las películas de agua promueve el incremento de dicha estabilidad en una temperatura de aproximadamente 13°C. En éste trabajo mostraron que, utilizando glicerol, la conductividad eléctrica depende del contenido de humedad presente en los nanocompuestos. Las muestras que contenían 0.5% de OGf obtuvieron mayores valores de conductividad [65].

Estrada en el 2015, integrante igualmente del equipo del doctor Hernández-Hernández, preparó bio-nanocompuestos a base de almidón de maíz ceroso con OGr a diferentes concentraciones en peso de almidón y compuestos con grafito al 1%, utilizando como agente plastificante al glicerol en estado fundido en una cámara de mezclado. De acuerdo a los resultados obtenidos por rayos X se observó que el OGr se exfolió adecuadamente en la matriz de almidón. Por microscopía electrónica de barrido se encontró que se promueven las interacciones interfaciales entre el OGr y el TPS. De igual manera los nanocompuestos que contenían OGf mejoraban la estabilidad térmica del almidón, además de que absorbieron una menor cantidad de humedad e inhibió la retrogradación del almidón. Se incrementó de manera elevada tanto el módulo de Young (210%) como la resistencia máxima (133%) de los materiales. En conjunto, los resultados que se obtuvieron son de gran importancia ya que es la primera investigación que demuestra que en base a ésta metodología de obtención de nanocompuestos en el estado fundido, es posible la fabricación de nanocompuestos poliméricos a base de TPS a escala industrial [66].

2.5.3. Comportamiento reológico del almidón termoplástico con óxido de grafeno.

Se han realizado varios estudios de nanocompuestos a base de almidón, en donde las interacciones del almidón, de los plastificantes, y la carga o refuerzo, durante la preparación de la mezcla (ya sea en solución o extrusión), además de las temperaturas utilizadas en el procesado, tienen efectos significativos en la funcionalidad de los materiales compuestos terminales [41].

Los nancompuestos a base de almidón han exhibido mejoras en sus propiedades al compararlas con las de almidones vírgenes o materiales compuestos convencionales. Con el fin de entender la procesabilidad de estos materiales, hay que entender el comportamiento reológico detallado de estos materiales en el estado de gelatinización. La comprensión de las propiedades reológicas de nanocompuestos fundidos no sólo es importante para obtener el conocimiento fundamental de la capacidad de su procesamiento, sino que también es útil para lograr comprender la relación entre la estructura y las propiedades de estos materiales [41, 67].

La mayoría de los estudios que se han realizado se han centrado en estudiar las propiedades del material final de las muestras. Existen limitados estudios acerca de la medición de las propiedades reológicas dinámicas para observar las interacciones almidón con nanopartículas de arcilla durante y después del fenómeno de gelatinización. Estos estudios han proporcionado información sobre las interacciones de almidón-nanoarcilla, así como los cambios en las propiedades del material durante el procesamiento de muestras[41]. Chiou *et al.,* estudiaron ampliamente las propiedades reológicas oscilatorias de nanocompuestos basados en diversos nanomateriales de nanoarcillas (hidrófila: Cloisite Na^+; e hidrófoba: Cloisite 30B, 10A, y 15A) y almidones (trigo, patata, maíz

y maíz ceroso); en donde los resultados de fluencia para las muestras de almidón de trigo-nanoarcilla a temperatura ambiente indicaron que las muestras de Cloisite Na^+, formaron más materiales de tipo gel que las otras muestras de nanoarcilla. Cuando las muestras de almidón de trigo-nanoarcilla se calentaron a 95°C, las muestras Cloisite Na^+ mostraron un gran aumento en el módulo. En contraste, las muestras de nanoarcilla hidrófoba tenían valores de módulo comparables a la muestra de almidón puro. Estos resultados sugieren que, durante la gelatinización, la amilosa lixiviada interactuó con la capa intermedia de Cloisite Na^+, produciendo un mejor valor en el módulo. Las muestras que contenían trigo y almidón de maíz mostraron valores de módulo elástico comparables durante la gelatinización. Sin embargo, las muestras de patata y de maíz ceroso obtuvieron una disminución en los valores del módulo a temperaturas más altas [68].

Hermogenes Ferreira *et al.,* eligieron la extrusión en estado fundido para obtener la exfoliación del óxido de grafito incorporado al almidón de maíz termoplástico, con el objetivo de producir híbridos con mejores propiedades mecánicas y de barrera. Se evaluó el efecto de aumentar el contenido del óxido, de 0.5 a 2% en peso, en las muestras extruidas y moldeadas por compresión. Los resultados del comportamiento reológico del TPS y del TPS con óxido de grafito, se mostraron en función de la viscosidad aparente vs velocidad de cizallamiento. La adición del óxido de grafito al 0.5% en peso causó una disminución en el carácter pseudoplástico, en relación con la muestra de TPS. Con contenidos mayores de óxido, se observaron aumentos sustanciales en las viscosidades aparentes. Con la incorporación de óxido de grafito al 2% en peso, las viscosidades aparentes alcanzaron valores más altos que los observados para el TPS solo. Este resultado sugirió interacciones de nanoláminas del óxido de grafito dispersadas al azar, con las moléculas de almidón, lo que sin duda restringe el libre flujo de las cadenas en el estado fundido [69].

2.5.4. Ventajas de la preparación de los nanocompuestos en el estado fundido

La preparación de nanocompuestos en el estado fundido ofrece ciertas ventajas, las cuales se citan a continuación:

- La técnica no requiere de disolventes.
- Los materiales pueden ser procesados por técnicas típicas de procesamiento de polímeros como inyección o extrusión.
- El esfuerzo de corte impartido por la configuración de los husillos junto con la temperatura facilita la intercalación o exfoliación del refuerzo.
- Sí durante de proceso de preparación no hay suficiente compatibilidad entre el polímero fundido y las láminas, las condiciones pueden ser moduladas para promover la difusión de las cadenas poliméricas en la zona interlaminar y formar un nanocompuesto intercalado y/o exfoliado.
- Es utilizado a nivel industrial [59].

La industria constantemente presenta nuevos retos y exigencias, para lograr un grado de competitividad mayor. Es por esto que demanda nuevos materiales que satisfagan las necesidades de innovación. Los nanocompuestos poliméricos reforzados con nanoestructuras de carbono han sido objeto de estudio debido a la gran versatilidad de los productos generados en las diversas áreas de la industria electrónica, aeronáutica, automotriz, entre otras [59].

3. Justificación

Los materiales hechos a base de polímeros sintéticos presentan tiempos de vida útil muy cortos en sus diversas aplicaciones; pero tienen periodos de degradación tan largos que impactan negativamente al medio ambiente. Debido a esto se ha incrementado el interés acerca de la búsqueda de nuevas alternativas para obtener materiales capaces de igualar, e incluso mejorar las propiedades de los polímeros derivados del petróleo; y que además sean biodegradables, con lo cual se observaría una disminución de la contaminación hacia el medio ambiente. Actualmente se está desarrollando como una vía el uso de polímeros naturales como el almidón, el cual es un material renovable, abundante, accesible y económico, y ha sido probado como material termoplástico. Sin embargo, a pesar de que el almidón termoplástico es manejable y procesable, es un material poco estable en condiciones de humedad y con el paso del tiempo presenta fragilidad, siendo esto un problema, debido a que reduce su uso en diversas aplicaciones. Una alternativa para mejorar estas desventajas que exhibe el almidón termoplástico, es el uso de materiales grafénicos como agentes de refuerzo. Sin embargo, el uso de láminas de grafeno es limitado ya que presentan baja solubilidad en solventes polares y, por ende, existe dificultad en dispersarlo en matrices poliméricas. Por otra parte, gracias a la oxidación del grafito se ha podido obtener el OGr, el cual posee grupos funcionales como hidroxilo y epoxi en el plano basal de las láminas, y grupos carboxílicos en los extremos de éstas, brindándole un carácter hidrófilo que le permite su fácil exfoliación en medios acuosos y por consiguiente en diferentes matrices, logrando así la obtención de materiales más homogéneos. En base a lo anterior, en el presente trabajo de tesis se plantea la preparación de bio-nanocompuestos de almidón con OGf en una cámara de mezclado, esperando que las láminas del OGr se exfolien en la matriz de almidón termoplástico, y de esta manera exista una mejora en las propiedades fisicomecánicas y reológicas de los bio-nanocompuestos.

4. Hipótesis

La adición del OGr exfoliado en una solución acuosa al almidón granular con glicerol, permitirá obtener nanocompuestos de TPS con OGf exfoliado al prepararlos en estado fundido. Con la obtención de dichos nanocompuestos con OGr exfoliado se observará una mejora en el desempeño mecánico y comportamiento reológico de los materiales.

5. Objetivos

5.1. Objetivo general

Desarrollar nanocompuestos de almidón termoplastificado reforzados con láminas de óxido de grafeno a partir del estado fundido.

5.2. Objetivos específicos

- Caracterizar las materias primas, mediante microscopía electrónica, espectroscopía de infrarrojo, difracción de rayos X y análisis termogravimétrico.
- Evaluar la dispersión y/o exfoliación del OGf en los BNCs mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.
- Determinar las interacciones interfaciales almidón/OGf mediante técnicas de espectroscopía y morfología de alta resolución.
- Determinar las propiedades fisicomecánicas de los nanocompuestos almidón/OGf.

6. Metodología

6.1. Materiales y equipo utilizado

Para la preparación de los BNCs se utilizaron los siguientes materiales y equipo:

Materiales:

- Almidón de maíz marca Sigma-Aldrich
- Almidón de maíz ceroso marca NIFRA comercial S.A. de C.V.
- Óxido de grafito adquirido de ID- nano Investigación y Desarrollo de Nanomateriales S.A. de C.V.
- Grafito marca Sigma-Aldrich

- Glicerol como agente plastificante marca Sigma-Aldrich

Equipo:

- Cámara de mezclado (ATR) de la marca Brabender
- Molino de cuchillas marca Brabender
- Prensa hidráulica PHI MOD Q230M
- Estufa con vacío
- Suajadora

6.2. Preparación de los bio-nanocompuestos

Para la elaboración de las formulaciones de los bio-nanocompuestos Almidón/OGf inicialmente se utilizó almidón de maíz normal, sin embargo, el comportamiento del material era quebradizo y complicado para manejar al momento de preparar placas y probetas. Por lo anterior se decidió realizar algunas pruebas de mezclas de almidón ceroso y normal. Se encontró que la relación 70:30 almidón ceroso/normal y con 30 % de glicerol es el que presentó una consistencia fácil de manipular. En la Figura 19 se muestra la comparación de las placas utilizando almidón de maíz normal y la mezcla de almidones (70% ceroso y 30% normal), ambas al 1% de OGf y con un porcentaje de glicerol de 30%.

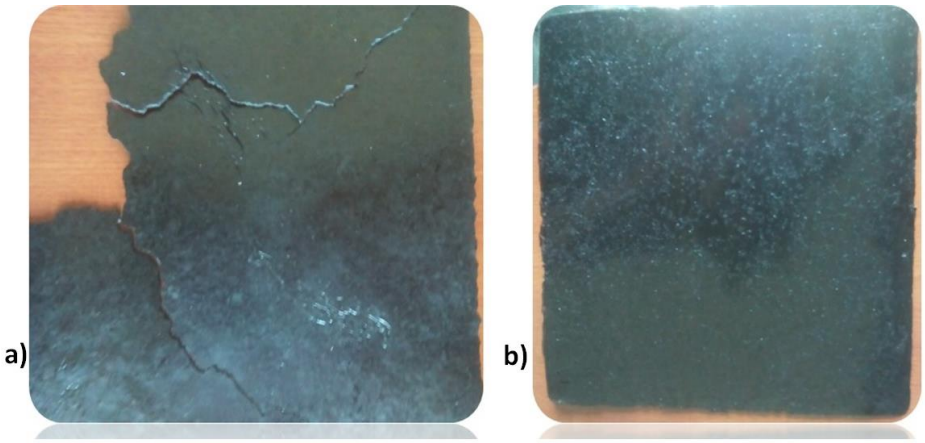

Figura 19. Comparación de las placas realizadas a) almidón de maíz normal. b) mezcla de almidones (70% ceroso y 30% normal).

La preparación de los bio-nanocompuestos Almidón/OGf se realizó de la siguiente manera. Se pre-dispersó el OGr en soluciones acuosas al 0.1, 0.3, 0.5 y 1 % en peso de OGr en un baño de ultrasonido por un periodo de 10 minutos, también se realizó una dispersión al 1% en peso de grafito en agua como material de referencia. Posteriormente dichas soluciones se vertieron en el almidón de maíz (ceroso y normal), y a continuación se adicionó el glicerol al 30%. Se realizó un mezclado manual para obtener cierta homogenización entre los componentes. En la Tabla 3 se muestran las cantidades utilizadas de cada componente.

Tabla 3. Cantidades utilizadas para las formulaciones de los BNCs Almidón/OGf (0, 0.1, 0.3, 0.5 y 1% en peso de OGr) con 30% en peso de glicerol y Almidón/grafito (1% en peso de grafito).

% peso OGf/Almidón	Almidón (g)		OGr (g)	Grafito (g)	Glicerol (g)	Agua (g)
	Ceroso	Normal				
0	52	22.28	----------	----------	31.84	49.52
0.1	52	22.28	0.07	----------	31.84	49.52
0.3	52	22.28	0.22	----------	31.84	49.52
0.5	52	22.28	0.37	----------	31.84	49.52
1	52	22.28	0.74	----------	31.84	49.52
1	52	22.28	----------	0.74	31.84	49.52

A continuación, se llevó a cabo el mezclado en estado fundido de las formulaciones preparadas utilizando una cámara de mezclado (ATR) marca Brabender, con las siguientes condiciones: temperatura de 100 °C durante un período de tiempo de 20 min a una velocidad de 60 rpm. Las mezclas obtenidas (con consistencia parecida a una masa) se cortaron en pequeños trozos y se colocaron en charolas de aluminio para su posterior secado en una estufa de vacío con el objetivo de eliminar el exceso de humedad generado por el material dentro de la estufa, a una temperatura entre 80 y 100 °C por 24 h. Posteriormente, para obtener partículas con distribución de tamaño más pequeño, las muestras secas se trituraron en un molino de cuchillas marca Brabender TYP 510/9. Seguido a esto, se elaboraron placas de 15x15 cm con 1 mm de espesor, a condiciones de 160 °C de temperatura, a una presión de 20 Ton durante 10 min, y a continuación se enfriaron a temperatura ambiente. Finalmente, las placas se codificaron para su fácil manejo, se acondicionaron a 50% de humedad durante 10 días y se prepararon en una fresadora utilizando moldes de probetas tipo 1 (CEF-82) para su posterior caracterización.

Siguiendo la misma metodología, de igual forma se prepararon BNCs de almidón 70:30 con y sin OGf, variando el porcentaje de glicerol, esto con el fin de observar el efecto que tiene el agente plastificante sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales. La Tabla 4 muestra las cantidades calculadas para la obtención de los BNCs al 20 y 40 % en peso de glicerol.

Tabla 4. Cantidades utilizadas para las formulaciones de los BNCs de almidón sin OGf y Almidón/ OGf al 1 % en peso de OGr.

% Glicerol	% peso OGf/Almidón	Almidón (g) Ceroso	Almidón (g) Normal	OGf (g)	Glicerol (g)	Agua (g)
20%	**0**	60.64	25.92	------	21.63	57.76
	1	60.64	25.92	0.86	21.63	57.76
40%	**0**	43.74	18.74	------	41.6	41.6
	1	43.74	18.74	0.62	41.6	41.6

En la Figura 20 se muestra en manera de esquema la metodología para la preparación de los BNCs de Almidón 70:30/ OGf, incluyendo las especificaciones y condiciones a las cuales se llevaron a cabo.

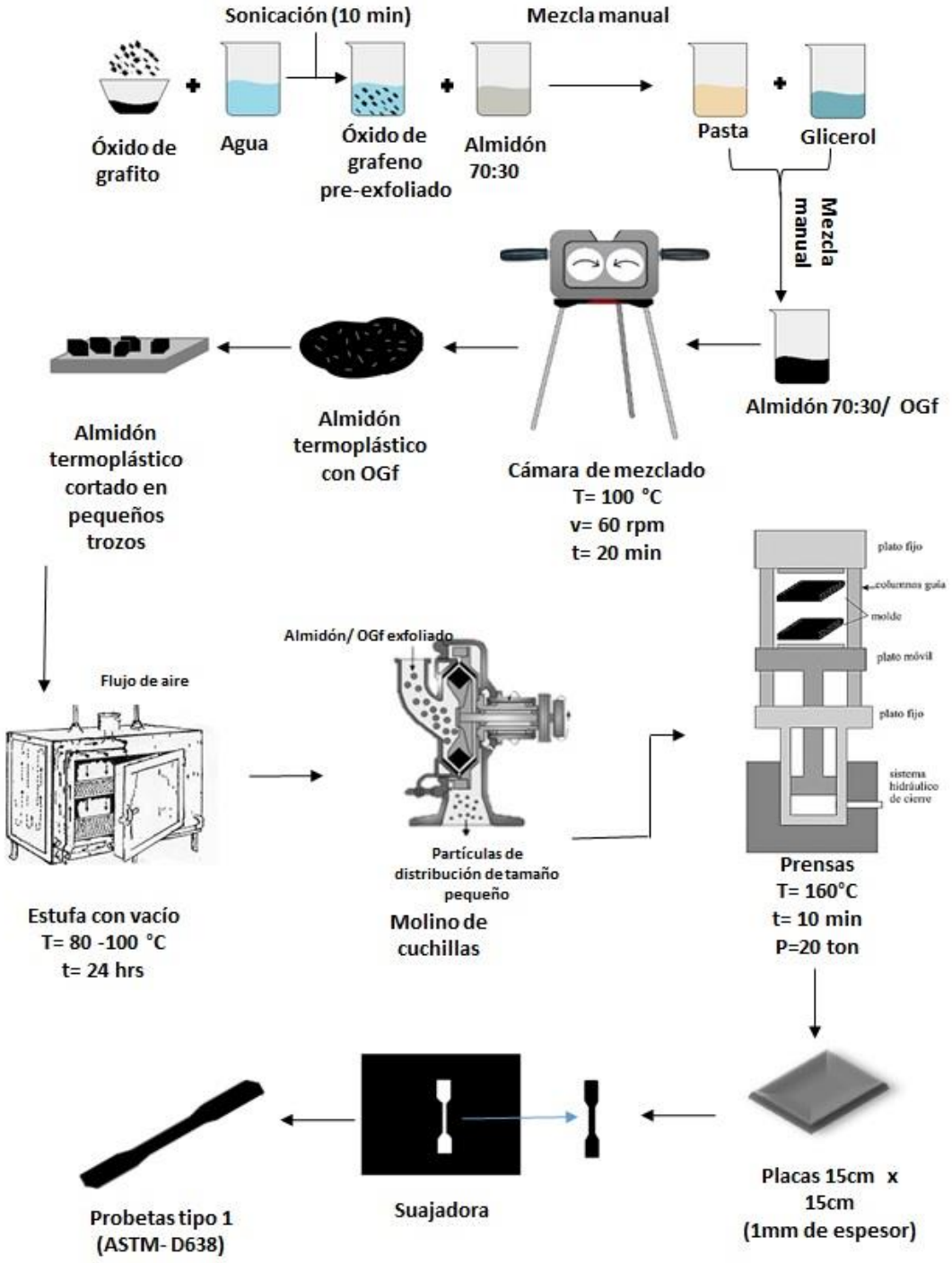

Figura 20. Esquema del proceso de preparación de los BNCs.

En la Figura 21 se observa con la ayuda de imágenes, la secuencia de los cambios que muestra el almidón en el proceso de la preparación de los BNCs.

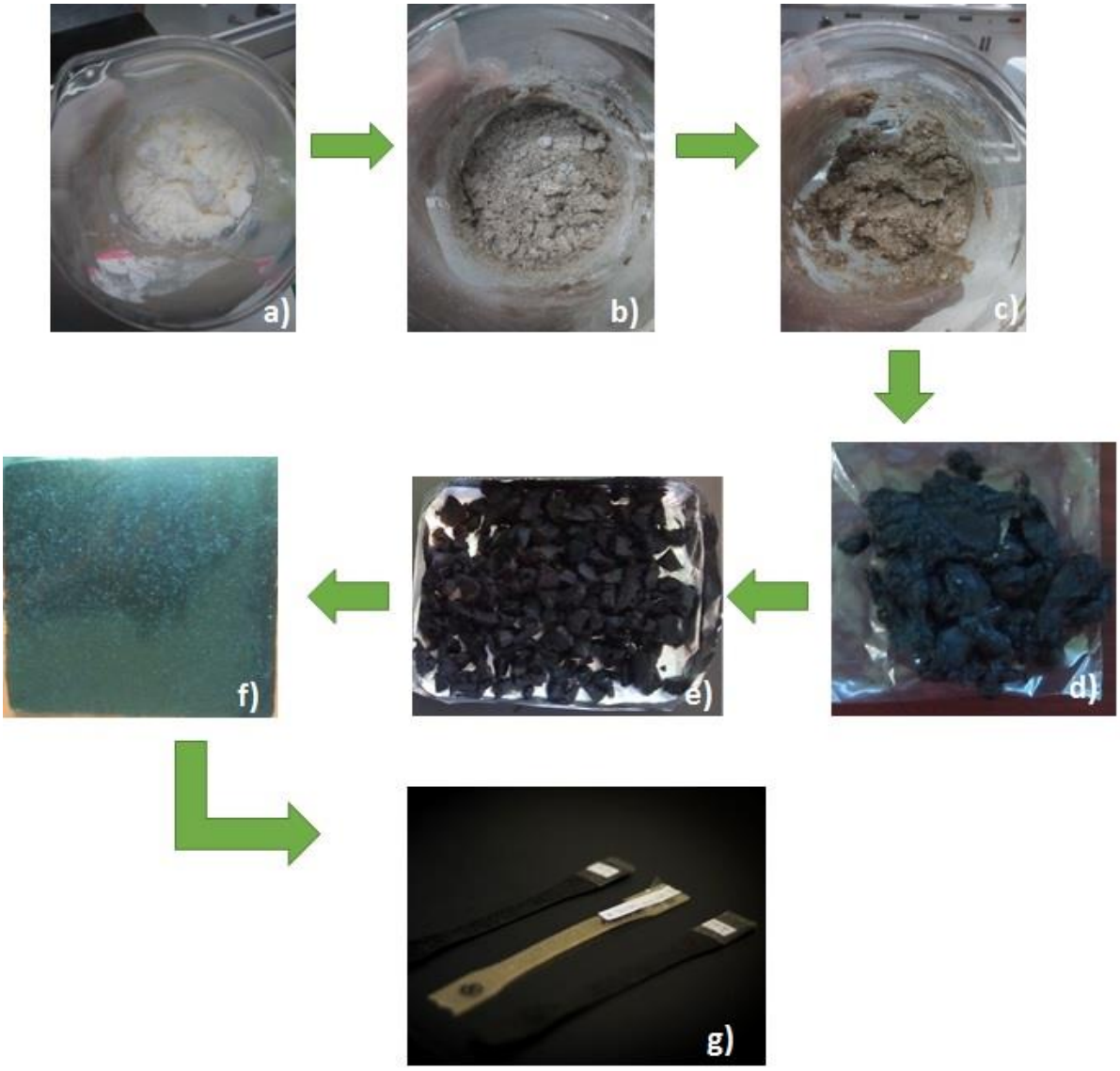

Figura 21. Secuencia de cambios que presenta el almidón durante la preparación de los BNCs. a) Mezcla de almidones (70% ceroso y 30% normal). b) Almidón 70:30 con el OGr pre-exfoliado. c) Adición del glicerol a la mezcla de almidón 70:30 con el OGf. d) TPS. e) TPS en pequeños trozos. f) Ejemplo de placa del bio-nanocompuesto. g) Ejemplos de probetas de los BNCs.

6.3. Técnicas de caracterización

El grafito, el OGr, los almidones y los BNCs desarrollados durante el presente trabajo, se caracterizaron por medio de diferentes técnicas, para determinar los grupos funcionales presentes (espectroscopía de infrarrojo ,FTIR por sus siglas en inglés), la estructura cristalina (difracción de rayos X), su morfología (Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, SEM; y Microscopía electrónica de transmisión, TEM, por sus siglas en inglés), sus propiedades térmicas (Análisis calorimétrico, DSC; y Análisis termogravimétrico, TGA, por sus siglas en inglés), sus propiedades mecánicas (ensayo tensión-deformación) y su análisis reológico (reómetro).

6.3.1. Análisis por espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

Para la obtención de los espectros de infrarrojo del OGr y grafito se utilizó un espectrómetro (Nicolet Magna 550) con un aditamento de ATR en un intervalo de longitud de onda de 4000 a 500 cm^{-1}.

6.3.2. Análisis morfológico

6.3.2.1. Difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X se realizó en un equipo marca SIEMENS modelo D5000, de 5 a 30° en 2θ con un paso de 0.02 en un intervalo de 6 s, con un voltaje de 40KV. Las muestras en polvo de grafito y OGr se colocaron en un portamuestras, mientras que los BNCs se colocaron directamente pequeños fragmentos de las probetas.

Las muestras de los BNCs Almidón/OGf se analizaron después de 30 días de su preparación y después de su acondicionamiento a 50 % de humedad por 48 h. A continuación, dichas muestras se secaron en una estufa a una temperatura

de 100° C para eliminar la humedad y se volvieron a analizar para posteriormente comparar las muestras húmedas con las muestras secas y así diferenciar los cambios en los patrones de difracción.

6.3.2.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

La caracterización de las muestras por medio de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), se realizaron en un JEOL modelo JSM-7041F. Las muestras del grafito y del OGr, se prepararon dispersando el OGr y grafito en agua con ayuda de ultrasonido durante 10 min. Posteriormente se depositaron las muestras sobre rejillas y se analizaron. La mezcla de almidones se evaluó directamente en forma de gránulos. Los BNCs fueron fracturados criogénicamente para observar la morfología de fractura así como la dispersión y/o exfoliación del OGr en el almidón. Las condiciones de operación del equipo fueron: distancia de trabajo de 8 mm y voltaje de aceleración de 5KV. Las imágenes fueron obtenidas con un detector de electrones secundarios. Las muestras fueron previamente recubiertas con Au-Pd.

6.3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para determinar la morfología de los BNCs, especialmente la del OGf, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca FEI, modelo Titan 300 KV. Las muestras fueron preparadas mediante corte criogénico en un ultamicrotomo se cortaron criogénicamente en un micrótomo, y las imágenes fueron procesadas con el programa Digital Micrograph 3.7.0.

6.3.3. Análisis térmico

6.3.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

El comportamiento de degradación térmica de los materiales se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA) utilizando un equipo de TA Instruments modelo TGA Q500 con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera inerte (N_2) de 0 a 600 °C y en seguida se introdujo oxígeno hasta los 800 °C para la favorecer la oxidación del material.

6.3.3.2. Análisis Calorimétrico (DSC)

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó en un calorímetro TA instruments MDSC-2920, de 0 a 200°C para procesos de calentamiento-enfriamiento-calentamiento con una rampa de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno (N_2).

6.3.4. Ensayo tensión-deformación

Las pruebas mecánicas de tensión-deformación se realizaron bajo el lineamiento de la norma ASTM-D 638 a una velocidad de 2 in/min utilizando una celda de 1000 lb. Estos ensayos se realizaron en una máquina universal marca Instron modelo 4301 obteniendo los pares de datos del análisis y determinando las propiedades de módulo de Young, resistencia máxima, resistencia de cedencia y porcentaje de deformación.

6.3.5. Análisis reológico

El estudio reológico se llevó a cabo en un reómetro modular y compacto de oscilación MOD PHYSICA MCR 301 acoplado a un baño de calentamiento marca Julabo F 25. Se eligió la geometría plato-plato 25-1 debido a que ésta es la más recomendada para muestras planas. El estudio se realizó en régimen estacionario.

El análisis de las muestras con el reómetro se llevó a cabo a una temperatura de medición 170 °C (se realizaron pruebas preliminares a menores temperaturas, pero las muestras no fluyeron hasta esta temperatura, y no se realizaron a temperaturas mayores debido a que el almidón tiende a degradarse) y a un intervalo de medición de velocidades de corte de 0.001 a 1000 s^{-1}.

6.3.6. Codificación de las muestras

Se acondicionaron 6 probetas de cada una de las muestras. Los BNCs al 30% en peso de glicerol fueron codificados con los siguientes nombres: AC sin OGf, A5050 sin OGf, A7030 sin OGf, A7030 (0.1), A7030 (0.3), A7030 (0.5), A7030 (1) y A7030G (1) (almidón/grafito). Así mismo, los códigos de los BNCs al 20% en peso de glicerol fueron: A7030 sin OGf 20%G y A7030(1) 20%G; y la codificación para los bio-nanocmpuestos al 40% en peso de glicerol fue: A7030 sin OGf 40%G y A7030(1) 40%G. En la Figura 22 se muestra un ejemplo de un código para conocer el significado de estos.

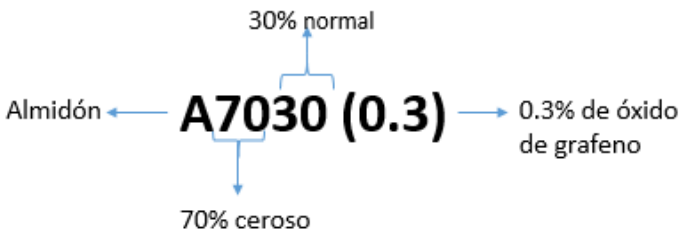

Figura 22. Descripción de la codificación de las muestras obtenidas en el presente trabajo.

7. Resultados y discusiones

En ésta sección se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo, comenzando con la caracterización del OGf y posteriormente se describen los resultados de las propiedades de los BNCs Almidón/OGf.

7.1. Caracterización del grafito, OGr y almidón

7.1.1. Análisis por espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

El análisis por medio de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se utilizó para la determinación de los grupos funcionales presentes en el grafito y del OGr; cuyos espectos se muestran en la Figura 23. Como puede observarse, el grafito presenta un par de señales en 1086 cm^{-1} y 1613 cm^{-1}, las cuales se relacionan a los grupos C-O y a la vibración de alargamiento de los enlaces O-H, respectivamente. El oxígeno que se ancla al grafito usualmente se encuentra en los extremos de las láminas y provienen de la atmósfera o el medio donde se sintetiza. Sin embargo, el OGr presenta varias señales: en 3404 cm^{-1} se encuentra una señal ancha que corresponde al estiramiento del enlace O-H de grupos fenólicos o alcoholes del OGr; la señal ubicada en 1722 cm^{-1} se identifica como el estiramiento del grupo carbonilo C=O del COOH que se sitúan en los bordes de las láminas; el pico en 1630 cm^{-1} pertenece a la vibración de enlaces O-H, grupos epoxi y vibraciones de los anillos de carbono que conforman el grafito; por último, la señal en 1072 cm^{-1} se asocia al estiramiento de los grupos C-O. La presencia de los grupos funcionales mencionados (carbonilo, epoxi e hidroxi) en el OGr facilita el carácter hidrófilo que hace que el OGr sea fácilmente dispersado en agua [70, 71].

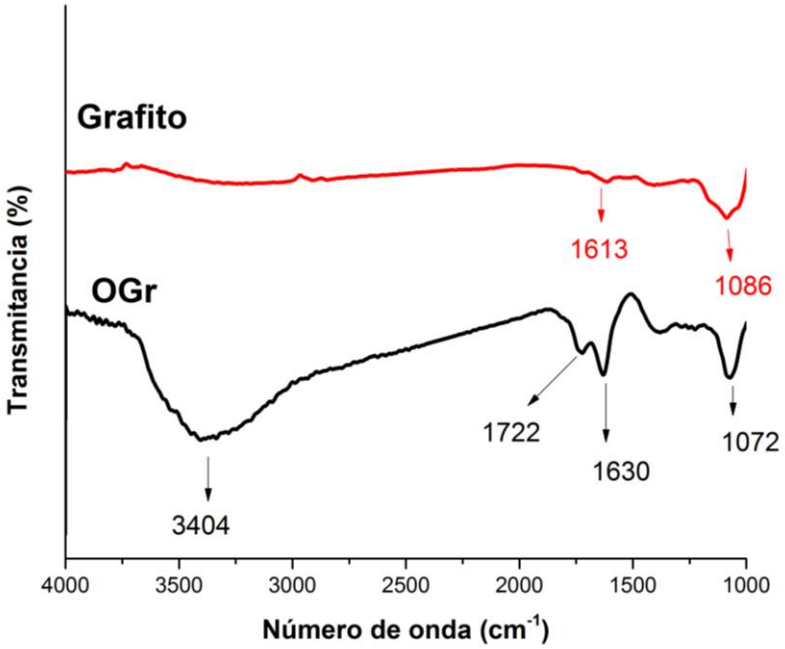

Figura 23. Espectros de infrarrojo del grafito y OGr.

7.1.2. Análisis morfológico

7.1.2.1. Difracción de rayos X

. En la Figura 24 se muestran los patrones de difracción de rayos X del grafito y del OGr. El grafito presenta una señal estrecha en un ángulo de 26.3° en 2θ. De acuerdo a la literatura, se identifica como el plano (002) del ordenamiento cristalino característico del grafito asociado a la distancia interlaminar, y que de acuerdo a la ley de Bragg ($2d\text{sen}\theta=n\lambda$) corresponde a una distancia de 3.37 Å. Este ordenamiento cristalino indica la separación interlaminar que hay entre las capas de grafito la cual es muy similar a otros materiales grafíticos (tales como como nanotubos de carbono de paredes múltiples y nanofibras de carbono).

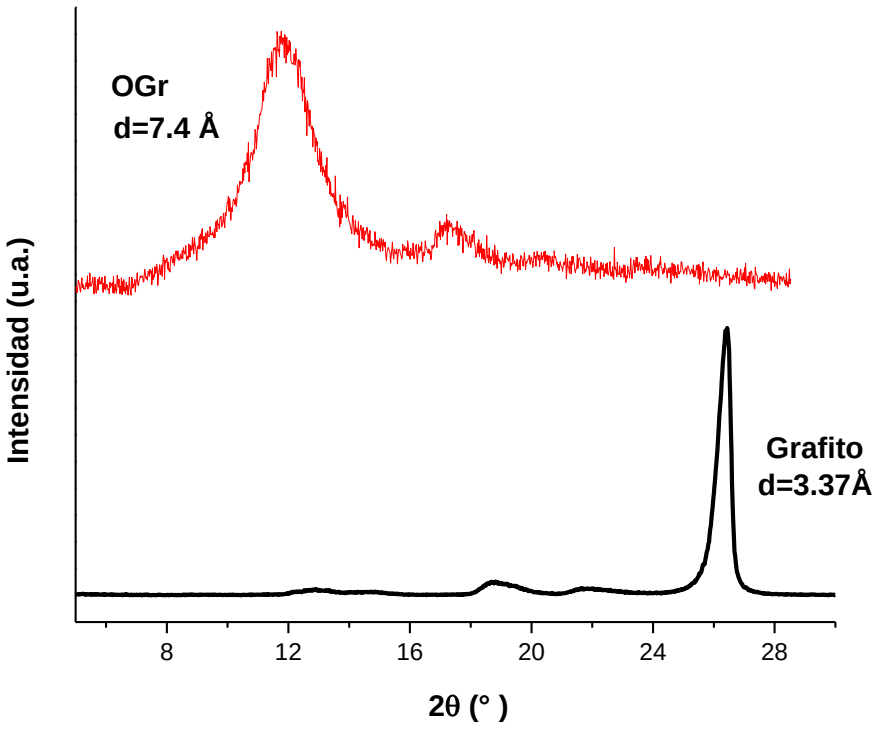

Figura 24. Difractogramas del OGr y grafito.

La señal de difracción del OGr aparece en un ángulo de 11.96°, que corresponde a un espaciamiento interlaminar de 7.4 Å[70]. Esta señal es más ancha que la señal del grafito y es característico de los óxidos debido a que presentan una distribución más amplia de distancias interlaminares. Este desplazamiento indica que la presencia de los grupos funcionales en el OGr promueve un incremento en la distancia interlaminar del plano (002), cuyos valores concuerdan con lo reportado en la literatura. El OGr tiende a absorber humedad debido a la presencia de los grupos funcionales que contiene, lo cual se refleja en un incremento del espacio interlaminar, con variaciones de entre 6 a 10 Å, dependiendo del contenido de humedad[72]. El OGr utilizado en el presente trabajo se secó previamente y por esa razón se obtuvo este valor intermedio en la distancia interlaminar.

7.1.2.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

Por medio de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) se observó la morfología del grafito a bajas y altas magnificaciones, las cuales presentan una estructura laminar en un intervalo de tamaño aproximado de 2.86µm a 6.87µm, como se representa en la Figura 25 [73, 74].

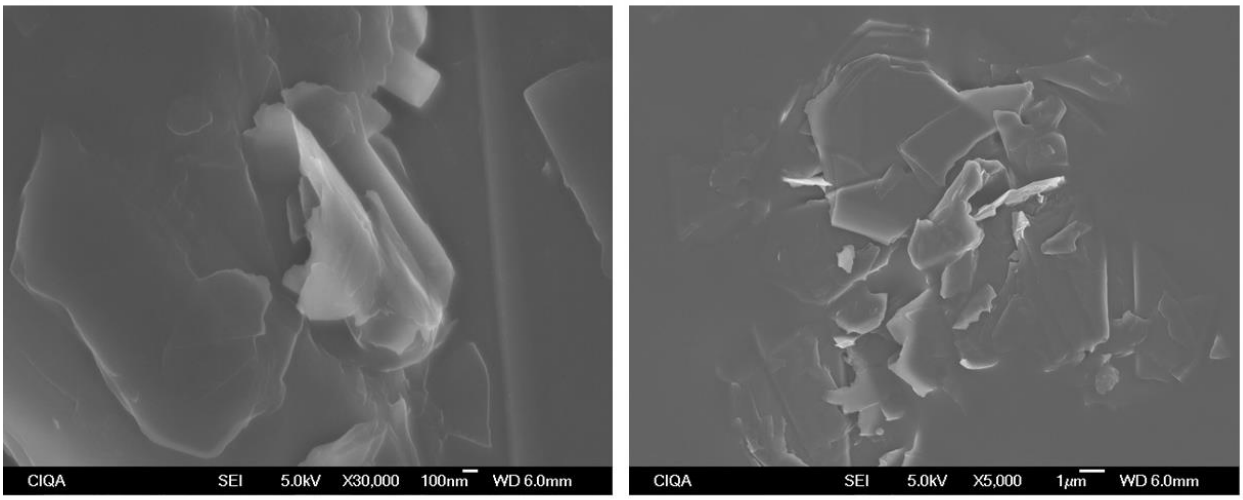

Figura 25. Micrografía de grafito obtenida mediante FE-SEM.

Las micrografías correspondientes al OGf se muestran en la Figura 26. Se puede observar con claridad diversas plaquetas de OGr con una forma circular en varias de ellas y otras con formas hexagonales, con dimensiones de diámetro entre 2.11 µm a 3.29 µm aproximadamente.

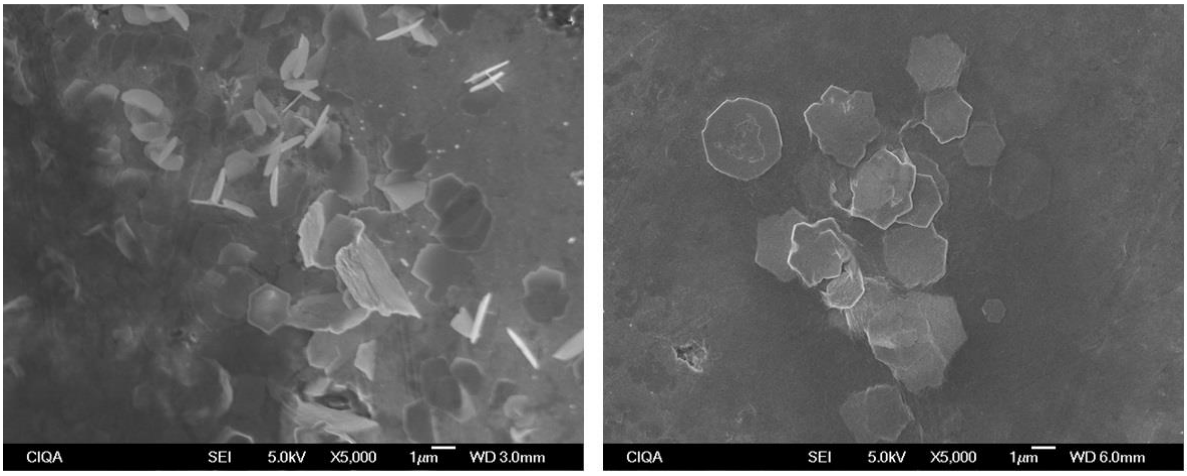

Figura 26. Micrografías de SEM del OGr.

Por otra parte, la micrografía de la Figura 27 muestra la morfología granular de la mezcla del almidón ceroso y normal en una relación de 70:30. Es posible observar diversas morfologías, de las cuales las formas poligonales caracterizan al almidón normal, mientras las formas ovaladas y de menor tamaño pertenecen al almidón ceroso [75, 76]. Para el caso de las partículas del almidón normal, en la superficie de dichas partículas se pueden apreciar orificios los cuales son conductos típicos de los gránulos de almidón que facilitan la modificación del almidón y también tienen efecto en las propiedades fisicoquímicas del almidón[77].

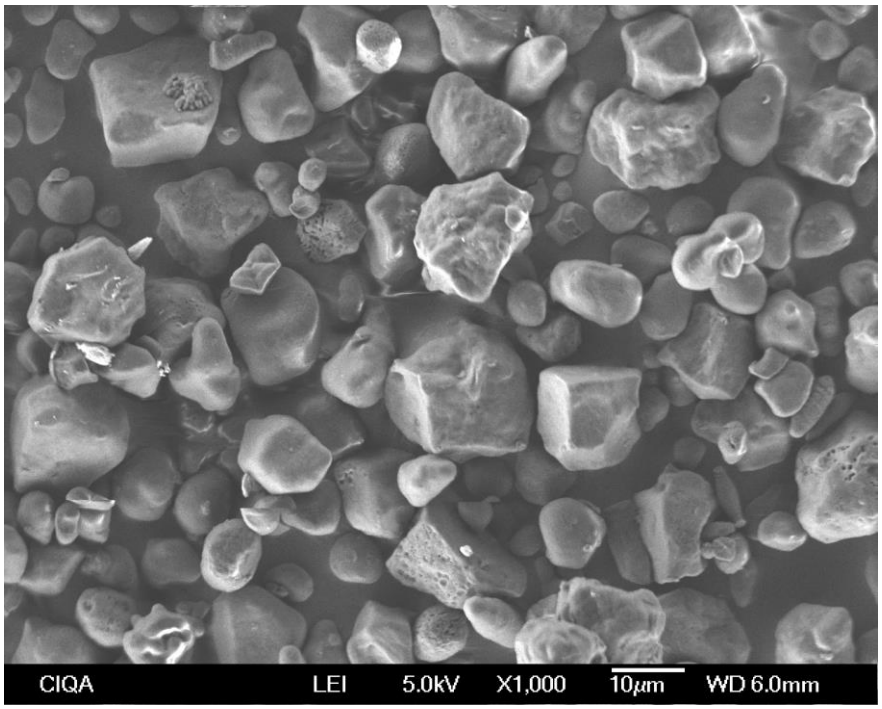

Figura 27. Micrografía correspondiente a la mezcla de almidón ceroso y normal en una relación 70:30.

También se analizó la muestra del almidón granular al que se le adicionó la suspensión de OGf y en la Figura 28 se presentan un par de micrografías del almidón granular con el OGf. En estas imágenes se puede observar que las láminas de OGf se encuentran depositadas sobre la superficie de los gránulos de almidón y cuya forma es corrugada característica del OGf. Las láminas de OGf se encuentran adheridas a los gránulos debido a que los grupos OH de la amilosa y amilopectina presentan interacciones con los grupos funcionales del OGf. Los depósitos de las láminas de OGf sobre los gránulos es posible debido a que previamente el OGr se exfolia previamente en una solución acuosa y al momento de agregar esta solución en los gránulos de almidón las láminas permanecen exfoliadas y depositadas sobre los gránulos de almidón. El agua de la solución es absorbida por los gránulos de almidón y durante este proceso las láminas de OGf no se vuelven apilar debido a que se quedan adheridas a la superficie de los

gránulos, ya que a su vez los gránulos de almidón generan un efecto barrera que inhibe el proceso de apilado de las láminas de OGf.

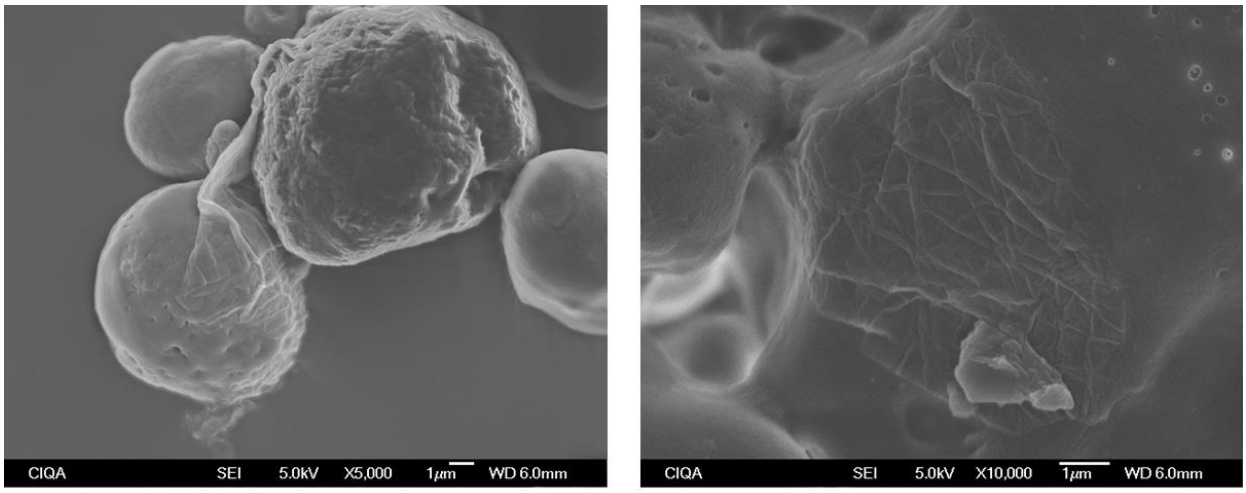

Figura 28. Micrografías de SEM de almidón granular (70:30) con láminas de OGf.

7.1.3. Análisis térmico

7.1.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Mediante el análisis termogravimétrico (TGA) es posible determinar la estabilidad térmica y el porcentaje de pérdidas en peso aproximado de los materiales utilizados en el presente trabajo. En la Figura 29 a, se muestran los termogramas del grafito y del OGr. En el termograma del grafito se muestra que en el intervalo de temperatura entre 50 a 650°C, no hay pérdida de peso indicando que este material es estable en este intervalo de temperatura; aun cuando se introduce oxígeno a los 600°C. La alta estabilidad térmica del grafito se ha explicado debido a su bajo contenido de grupos oxidativos sobre su superficie externa e interna y también debido a su morfología laminar que forma plaquetas. El grafito utilizado como referencia en el presente trabajo presenta una temperatura media de degradación de 785.9°C (Figura 29 b).

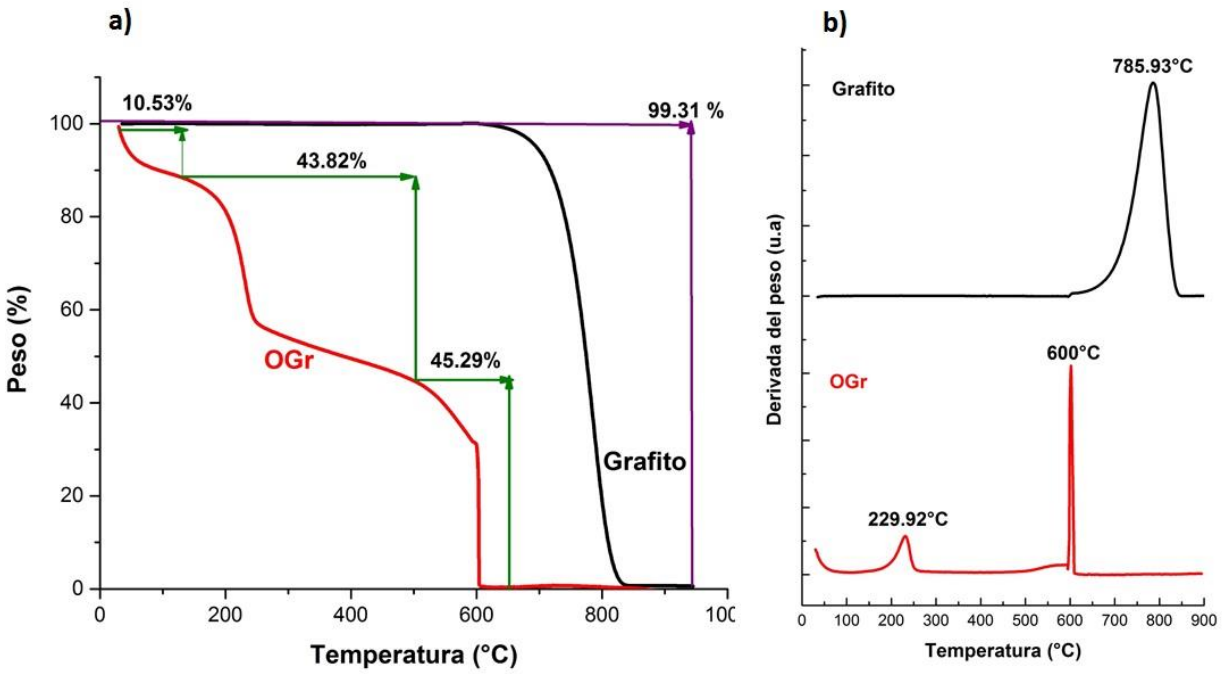

Figura 29. a) Análisis termogravimétrico del grafito y OGr. b) Derivada de la pérdida de peso del grafito y del OGr.

El comportamiento térmico del OGr causa una reducción en la estabilidad térmica del material debido a la presencia de los átomos de oxígeno, y esto se manifiesta con la presencia de tres pérdidas en peso durante el calentamiento del OGr. La primera pérdida de peso se encuentra por debajo de 130°C, la cual equivale a un 10.5% y está relacionada con la evaporación del agua adsorbida entre las láminas del OGr. La segunda pérdida se ubica en 230 °C y se atribuye al desprendimiento de los grupos funcionales de oxígeno que se encuentran anclados en las láminas. En esta segunda descomposición existe una generación de especies gaseosas como subproductos (CO, CO_2 y vapor de agua), lo cual da como resultado una pérdida de masa de 43.8% y que normalmente se utiliza este porcentaje para indicar el grado de funcionalización del OGr. La tercera pérdida se observa en 600°C, lo cual equivale un 45.2%, y es producida por la oxidación del residuo de carbono que es generada por el cambio de una atmósfera inerte a una

atmósfera oxidativa (debido a que en el análisis se introduce oxígeno a los 600°C). Ésta pérdida se atribuye a la destrucción de la red hexagonal de átomos de carbono[78, 79], generando CO y CO_2 principalmente. De acuerdo a estos resultados hay claramente una diferencia significativa en el comportamiento térmico del grafito y del OGr debido a diferencias morfológicas, estructurales y químicas entre estos dos materiales. La temperatura de 200 ºC es una temperatura límite a la cual se puede utilizar el OGr sin que se generen cambios significativos que afecten su estructura y composición, aunque esto depende del medio (solución, polímero fundido) en donde se utilice este material.

7.2. Caracterización de los bio-nanocompuestos

7.2.1. Morfología

7.2.1.1. Difracción de rayos X

Como se mencionó en el apartado anterior, las muestras de los BNCs Almidón/OGf se analizaron después de 30 días de su preparación y después de su acondicionamiento a 50 % de humedad por 48 h. Posteriormente las muestras se secaron en una estufa a una temperatura de 100° C para eliminar la humedad y se volvieron a analizar para comparar las muestras húmedas con las muestras secas y así diferenciar los cambios en los patrones de difracción. En la Figura 30 se muestran los difractogramas de las muestras secas de almidón granular y A7030 sin OGf. Se observa que el almidón granular presenta un polimorfismo tipo A característico de los cereales con las principales reflexiones en 2θ=15.3°, 17.5° y 23.13°[80]. Por otra parte, en la muestra A7030 prácticamente se observa la desaparición de todas las señales de difracción, debido a que se destruye la estructura cristalina de los gránulos de almidón durante el proceso de termoplastificado en el estado fundido. Solamente una señal pequeña en 17° aparece después de 30 días indicando que el TPS tiende a retrogradar aún por la presencia del glicerol. El grado de retrogradación para estas muestras es bajo,

debido a que la señal en 17 º es tenue e incluso es indetectable cuando se analiza la muestra por DSC.

Se ha encontrado que los almidones plastificados con glicerol recristalizan en el polimorfismo tipo B, este cambio en el polimorfismo del almidón después de su plastificación es complicado de explicar debido a que puede atribuirse a distintos factores tales como, el contenido de humedad en las muestras y en el ambiente, el contenido de plastificante, preparación de las muestras, entre otros[81].

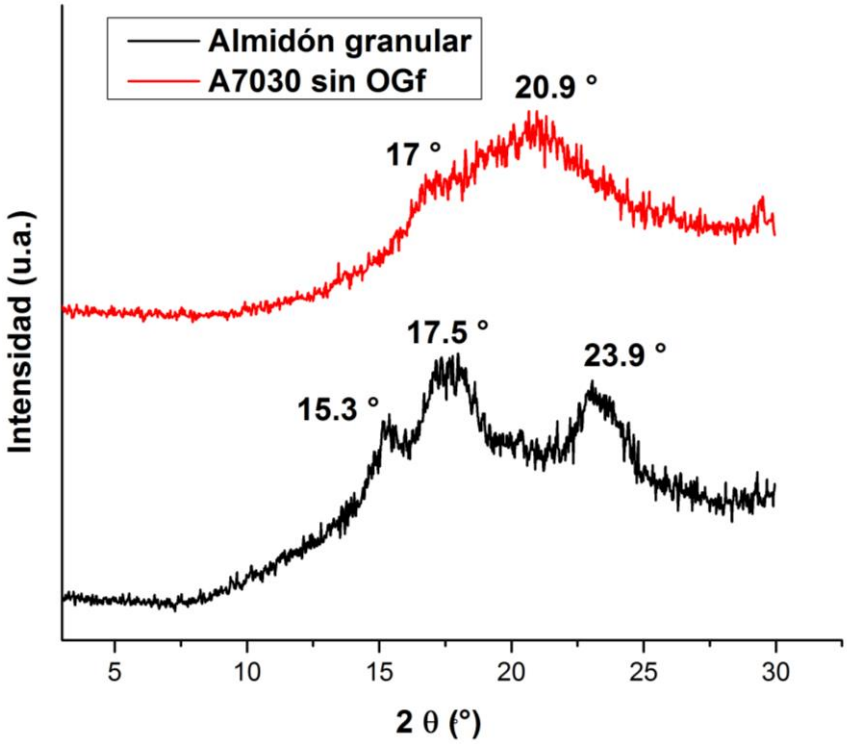

Figura 30. Patrones de difracción de las muestras de almidón granular y A7030 sin OGf (muestras secas).

En lo referente a la morfología del OGr en el TPS, en la Figura 31 se presentan los rayos X de los compuestos al 1 % en peso de OGf y grafito respectivamente. En la muestra A7030G(1) (compuesto adicionado con grafito) presenta la señal del plano [002] en 2θ = 26.8°, lo cual es una señal esperada, ya que indica que las láminas del grafito permanecen apiladas y que las moléculas del almidón no lograron intercalarse entre dichas láminas debido principalmente a la diferencia de polaridades entre ambas fases. Sin embargo, para la muestra A7030 (1) (compuesto con OGf), la señal típica del óxido que aparece normalmente en un ángulo de 11.96°, desaparece en el difractograma, indicando que el OGf se encuentra delaminado o exfoliado en la matriz. Tampoco se observa otra señal a menores ángulos en 2θ, infiriendo que la exfoliación del óxido se llevó a cabo durante la preparación del bio-nanocompuesto. Cabe señalar que la señal en 17º asociada a la retrogradación del almidón es mayormente intensa para la muestra que contiene grafito, mientras que es muy tenue para la muestra que contiene OGf indicando que la presencia de éste último tiende a inhibir la retrogradación del almidón. En otras palabras, las interacciones entre las láminas del OGf con las moléculas de almidón son lo suficientemente fuertes que no permiten que las moléculas de almidón se reorganicen nuevamente.

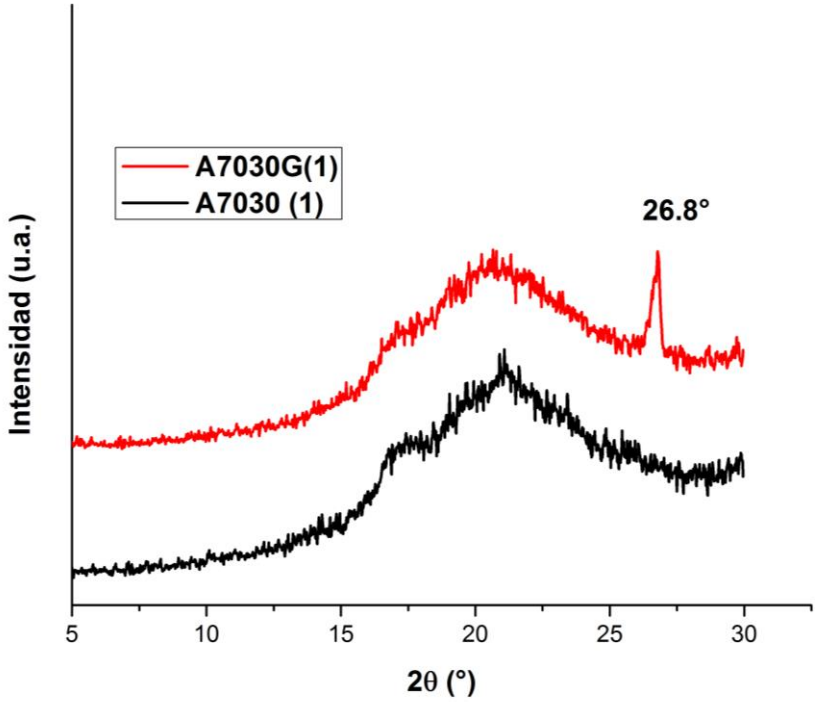

Figura 31. Patrones de difracción de las muestras A7030(1) Y A7030G(1), (muestras secas).

Se ha comprobado en estudios anteriores que el TPS es completamente amorfo después de su procesamiento en el estado fundido, pero si se sobrepasa de su temperatura de transición vítrea, el TPS se cristaliza en la estructura tipo B, con una señal característica a 16.8° (2θ)[82]. Esta estructura se forma preferentemente por la cristalización de las cadenas exteriores cortas de amilopectina. En la Figura 32 se muestran los difractogramas de las muestras secas de los BNCs de almidón a diferentes concentraciones del OGf al 30% de glicerol. Se colocaron las muestras secas debido a que no se encontraron diferencias en los patrones de difracción al compararlos con las muestras húmedas. Se puede observar que en todas las muestras aparece una señal de baja intensidad en un ángulo de 17° de muestras analizadas después de (30 días) de su preparación. Las muestras comienzan a absorber humedad del ambiente,

comenzando a recristalizar debido a que, probablemente, el OGf ya no provee efecto alguno en ellas, y por lo tanto comienzan a retrogradar[83]. Existen diferentes hipótesis con las cuales se trata de explicar el cambio en los polimorfismos. La primera señala que la movilidad que proporciona el glicerol a las cadenas de amilopectina facilita su reacomodo y por consiguiente la formación de estructuras cristalinas; la segunda se relaciona a la formación de complejos glicerol/almidón debido a la compatibilidad entre ambos componentes; y la tercera se refiere a que el glicerol, al ser un material higroscópico absorbe y/o retiene una mayor cantidad de agua, lo cual genera la formación de estructuras cristalinas [65]. De tal manera, se puede explicar que la aparición de zonas cristalinas en 17° es un indicio de una alta atracción del almidón hacia el glicerol, por lo que se reducen las interacciones entre el almidón y el OGf.

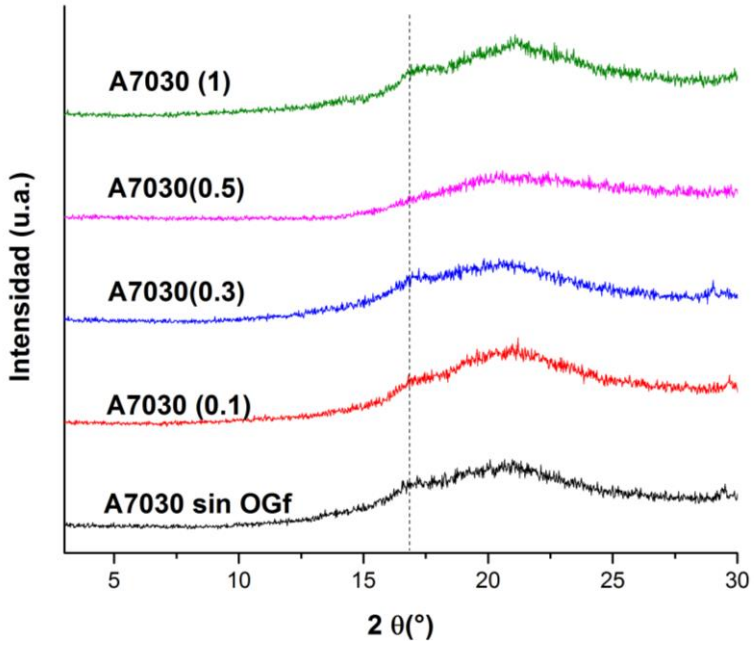

Figura 32. Patrones de difracción de los bio-nancompuestos almidón/OGf (muestras secas) después de 30 días de su preparación.

Los principales factores que provocan que la estructura del TPS cambie son el tiempo, la temperatura y, sobre todo, la humedad; y, por consiguiente, éstos cambios presentan la mayor limitación para la adopción de TPS en aplicaciones comerciales. Al ser higroscópico, el TPS absorbe humedad del medio ambiente. Existe una histéresis de contenido de agua, dependiendo de si la humedad está aumentando o disminuyendo, debido a la desorción o adsorción de los enlaces de hidrógeno del agua. Al igual que el contenido de humedad, los plastificantes en el TPS pueden ser extraídos. Las moléculas del glicerol pueden migrar a la superficie con la transferencia de agua o ser extraídas por los otros materiales que se utilizan en la mezcla, aunque son no volátiles, relativamente[84]. En la Figura 33 se observa la comparación de las únicas muestras, húmedas (50% de humedad) y secas, que presentaron un cambio en sus patrones de difracción. En ambas muestras húmedas se encuentra la señal en un ángulo de 12° en 2θ, lo cual indica la recristalización en ambas muestras. Es importante recalcar que las muestras se analizaron después de 30 días desde su preparación, por lo cual el tiempo (como se mencionó anteriormente) también influyó en la retrogradación.

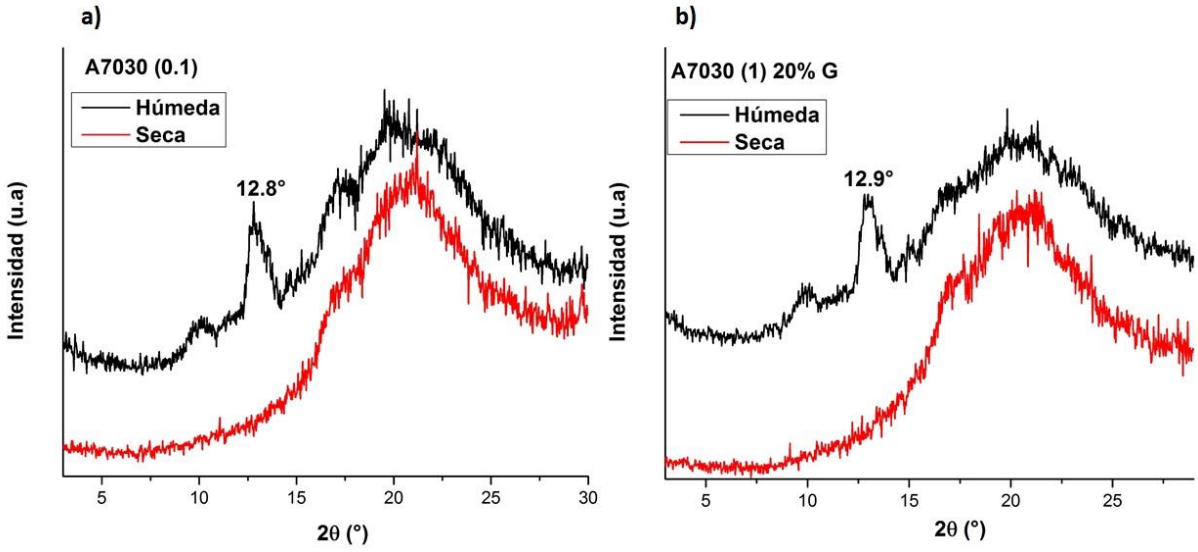

Figura 33. a) Patrones de difracción de las muestras A7030(0.1) y b) A7030(1) 20%G (acondicionadas con 50% de humedad y secas).

7.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

En la Figura 34 se presentan las micrografías a diferentes magnificaciones del bio-nanocompuesto al 1% en peso de grafito puro con 30% de glicerol. En la primera imagen (a), se aprecia a bajas magnificaciones (500X) una dispersión homogénea de las partículas del grafito en la superficie de la fractura, presentando dimensiones que varían entre 5 a 20 µm. Cabe señalar que la razón por la cual las partículas se pueden observar es que mantienen una estructura apilada, lo cual explica la señal de difracción de rayos X de la Figura 31. En la Figura 34 b, la imagen de SEM se muestra a una mayor magnificación (5000X), en dónde se puede apreciar que la interface se encuentra separada, lo cual es un indicativo de la falta de compatibilidad que existe entre el grafito y el TPS. Como se ha mencionado anteriormente, la diferencia de polaridades que presentan estos materiales es la causa de la ausencia de interacciones entre ambas fases.

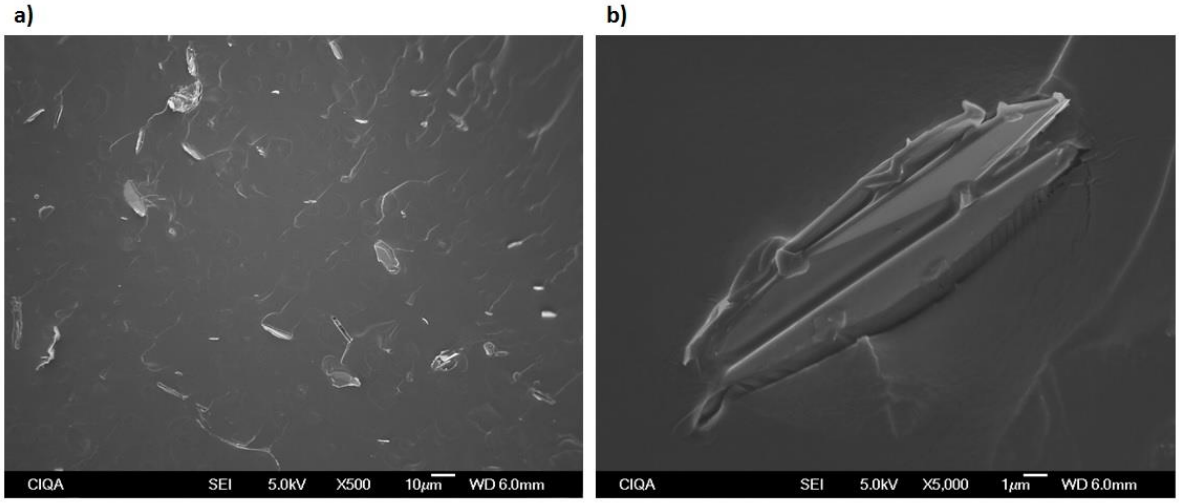

Figura 34. Micrografías obtenidas por FE-SEM del bio-nanocompuesto A7030G(1).

Por otra parte, las micrografías del bio-nanocompuesto al 1% en peso de OGf se presentan en la Figura 35, en donde se observa que la superficie de

fractura presenta ductilidad y tiene una textura irregular, debido a la presencia de las láminas del OGf, en la cual no se logran observar partículas a bajas magnificaciones como en la muestra que contiene grafito. Esta morfología se induce posiblemente por las interacciones interfaciales que existen entre las fases. A mayores magnificaciones (15,000X) es posible identificar algunos extremos de las láminas del OGf, los cuales se encuentran embebidos dentro de la matriz (TPS). Cabe destacar que debido a la compatibilidad que hay entre el OGf con el almidón, este último puede embeber fácilmente las láminas de OGf. Esta morfología desarrollada en el nanocompuestos TPS y OGf explica que estos materiales presenten un mayor desempeño mecánico con respecto a la muestra que contiene grafito.

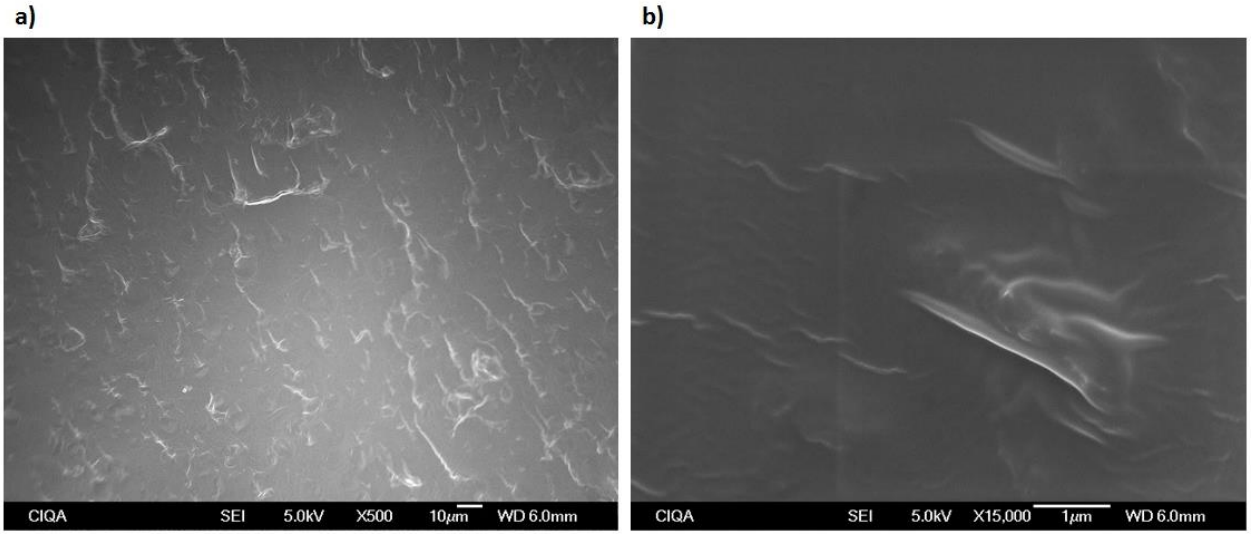

Figura 35. Micrografías obtenidas por FE-SEM del bio-nanocompuesto A7030(1).

7.2.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Así mismo se obtuvieron imágenes por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las muestras al 0.5 y 1% en peso de OGf, las cuáles se

muestran en la Figura 36. Cabe señalar que los cortes criogénicos de estas muestras no fue fácil realizarlos debido a la alta flexibilidad de estos materiales especialmente a bajas concentraciones (inferiores al 0.3 % en peso del OGf), por esta razón solamente se presentan las imágenes al 0.5 y 1 % de OGf en el nanocompuesto. Para la muestra al 0.5% en peso (Figura 36 a) se observa una zona donde hay un aglomerado de OGr que no se delaminó, sin embargo, es posible identificar algunas láminas dispersas a los alrededores. Por otro lado, en la imagen de la muestra al 1% en peso (Figura 43 b) se observa una mayor cantidad de láminas del OGf dispersas en la matriz, lo cual corrobora los resultados obtenidos por difracción de rayos X indicando la exfoliación del OGr en el TPS.

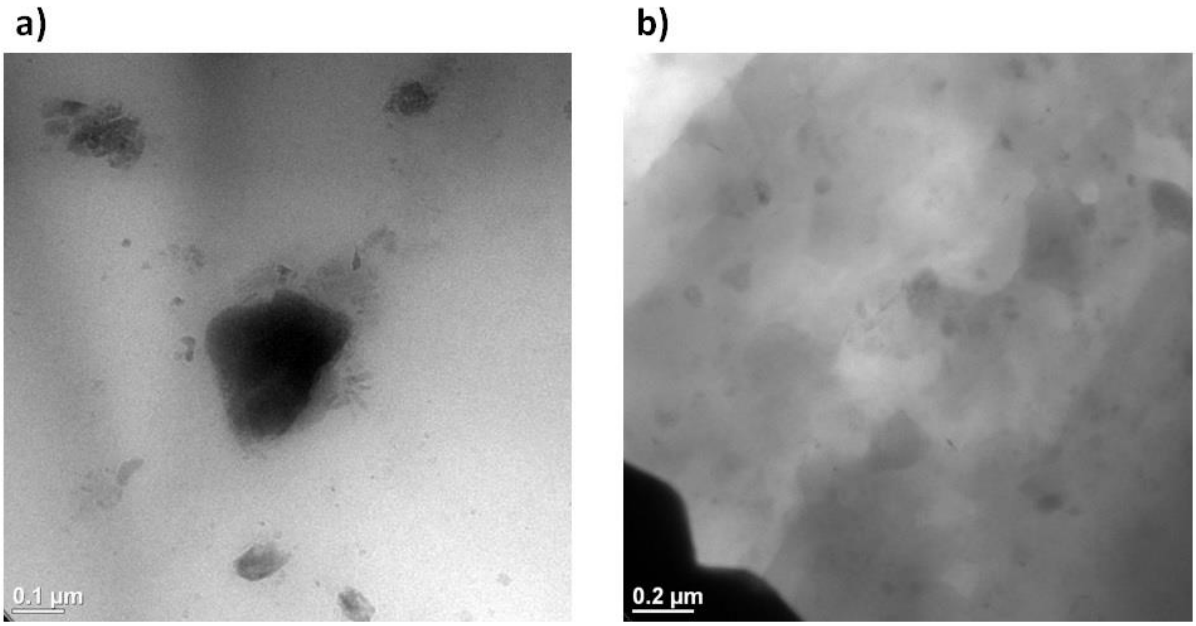

Figura 36. Micrografías obtenidas por TEM de las muestras a) A7030(0.5) y b) A7030(1) al 30% en peso de glicerol.

7.2.2. Análisis térmico

7.2.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Los termogramas del grafito, OGr, almidón (70:30) granular y glicerol, se muestran en la Figura 37, junto con sus respectivas derivadas. Como ya se mencionó anteriormente el grafito es estable térmicamente en un intervalo de 50 a 700°C, lo cual se atribuye a su estructura laminar apilada (aun cuando se introduce oxígeno a 600°C) y posee una temperatura media de degradación en 786 °C. Otro factor que propicia la estabilidad térmica del grafito es que presenta una baja concentración de grupos funcionales que contienen oxígeno. Por otro lado, el OGr presenta tres pérdidas de peso: la primera de 10.56% que se asocia a la evaporación de agua en 120 ºC; la segunda de 48.32% a una temperatura media de 229.9°C debida a la degradación de grupos funcionales (carbonilos, hidroxilos y epóxidos) que se encuentran en la superficie y bordes de las láminas; y la tercera de 45.2% en una temperatura media de 600°C atribuida a la degradación de carbono por el cambio de atmósfera inerte a oxidativa. De igual manera, el almidón (70:30) granular presenta tres pérdidas de peso: la primera de 10.96% producida por la pérdida de humedad a 100°C, cuyo porcentaje absorbido depende de la humedad relativa y la temperatura de la atmósfera en la que se ha almacenado (se ha reportado en la literatura que la mayoría de los almidones nativos comerciales contienen de 10 a 20% de humedad bajo condiciones atmosféricas normales[85]). Después de la primera pérdida, el almidón se mantiene estable hasta aproximadamente los 280°C, y después se presenta la segunda pérdida de peso de 77.9% a 318.7°C, la cual corresponde a la degradación de cadenas poliméricas de la mezcla de almidones. Finalmente la tercer pérdida de peso aparece en 9.6% a 608.4°C que está asociada a la oxidación térmica del carbón residual provocada por el cambio de atmósfera[27, 86]. A su vez, el glicerol presenta pérdidas en 6.8% aproximadamente a 75°C la cual se atribuye a la pérdida de humedad; y pierde 92.2% en peso a una temperatura 257.8°C, atribuida a la degradación del glicerol.

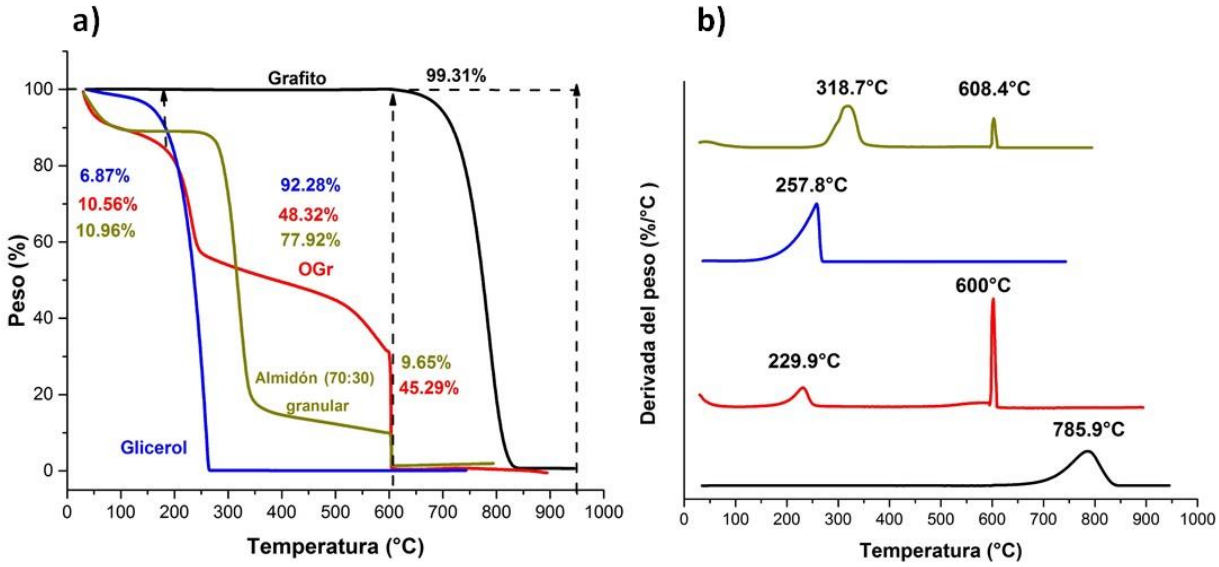

Figura 37. a) Termogramas del grafito, OGr, almidón (70:30) granular y glicerol. b) Derivadas de la pérdida de peso del grafito, OGr, almidón (70:30) granular y glicerol.

En la Figura 38 se muestra el efecto que tiene el glicerol sobre la estabilidad térmica de la mezcla de almidones. La pérdida de peso asociada a la humedad para el almidón (70:30) granular es de 10.96%, mientras que un 16.6% es para la muestra A7030 sin OGf (TPS). Esta diferencia en la absorción de humedad es atribuida a que el glicerol aumenta la absorción de agua debido a su carácter hidrofílico, además de que la termoplastificación. La segunda pérdida de peso para el almidón (70:30) granular es de 77.92% y se presenta en 318°C, la cual se debe a la degradación de las moléculas de la mezcla de almidones. El TPS presenta dos señales en el intervalo de 200 a 400°C. La primera en 252°C se asocia a la degradación del glicerol y la segunda en 324°C a la degradación de la mezcla de almidones. Lo anterior puede explicar que la presencia del glicerol incrementa sólo un poco la temperatura de degradación de la mezcla de almidones. La temperatura de degradación provocada por el cambio de atmósfera

(de nitrógeno a oxígeno a 600°C) aparece en 607°C y 608°C para el TPS y el almidón (70:30) granular, respectivamente.

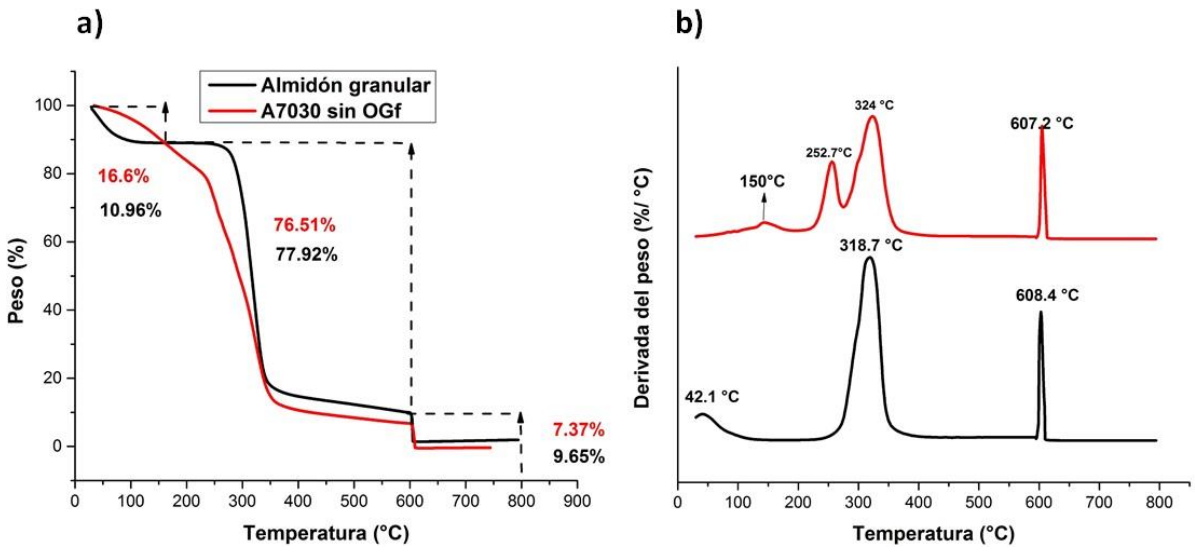

Figura 38. a) Termogramas del almidón (70:30) granular y A7030 sin OGf (TPS) con 30% de glicerol. b) Derivada de la pérdida de peso del almidón (70:30) granular y A7030 sin OGf (TPS) con 30% de glicerol.

La estabilidad térmica de los BNCs A7030 sin OGf, A7030(1) y A7030 G (1), se presentan en la Figura 39. De manera general se pueden observar tres pérdidas de peso en la Figura 39 a. La primera es atribuida al contenido de agua en las muestras, en donde el bio-nanocompuesto que no contiene OGf presenta una mayor perdida en 16.6% en peso, la muestra A7030(1) pierde 11.46% y la muestra que contiene grafito que presenta una pérdida de 10.58%. En porcentaje la adición del OGf y grafito reducen el 30.1 y 36 %, respectivamente. Este comportamiento es esperado ya que los almidones junto con el glicerol son materiales altamente hidrófilos; mientras que la adición de los compuestos reforzantes disminuye la absorción de humedad en el TPS. La segunda pérdida se encuentra alrededor de los 300°C para las tres muestras, la cual corresponde a la degradación de la mezcla de almidones. Cerca de los 600°C se encuentra la

tercera pérdida, la cual es atribuida a la degradación de almidones residuales que no se degradaron a 300°C.

Al analizar detalladamente la derivada de la pérdida de peso (Figura 39 b) se observa que en el intervalo de temperatura de 200 a 400°C existen dos señales que se relacionan con la degradación del glicerol y de la mezcla de almidones. La muestra A7030 sin OGf presenta una degradación del glicerol en una temperatura de 252°C mientras que la degradación del glicerol puro es de 257°C (Figura 37), lo cual indica que hay un ligero decremento en la temperatura de volatilización del agente plastificante debido quizá a que las interacciones moleculares entre el glicerol y almidón(70:30) no son fuertes; sin embargo al adicionar el grafito al TPS se observa que la temperatura de volatilización del glicerol disminuye aún más y en esta muestra aparece en 248°C. Esto indica que la presencia del grafito fomenta una disminución en la temperatura de volatilización del glicerol y la falta de compatibilidad puede facilitar este proceso. En el caso de la muestra que contiene OGf la temperatura de volatilización del glicerol aparece en 283ºC cuyo valor es 30ºC (equivalente a un 12 % mayor) superior en relación a la muestra de TPS. Este incremento significativo en la degradación del glicerol para esta última muestra está asociado a la interacción que presenta el glicerol con el almidón, el óxido y el efecto barrera que presentan las láminas del óxido para que difunda el glicerol y se evapore. En este aspecto se puede inferir que la presencia del OGf en el TPS incrementa la estabilidad del TPS ya que mantiene a una mayor temperatura el glicerol en la muestra.

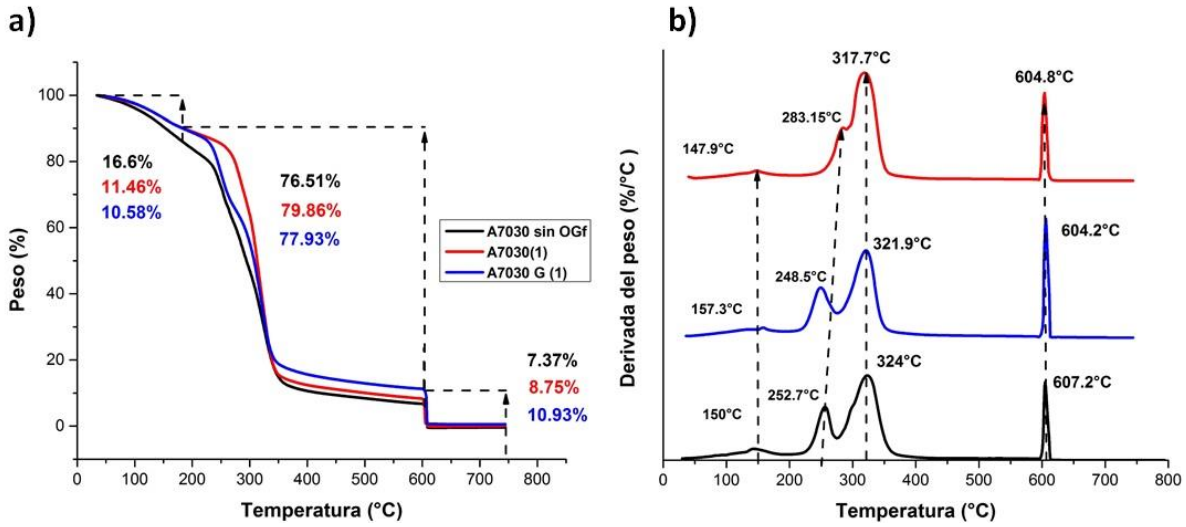

Figura 39. a) Termogramas de las muestras A7030 sin OGf, A7030(1) Y A7030 G(1), con 30% de glicerol. b) Derivada de la pérdida de peso de las muestras A7030 sin OGf, A7030(1) Y A7030 G(1), con 30% de glicerol.

En la Figura 40 se muestran los termogramas de las muestras que contienen 1% de OGf, variando el contenido de glicerol. Las muestras presentan tres pérdidas en peso (Figura 40 a): la primera se atribuye al contenido de humedad en las muestras, en donde el bio-nanocompuesto al 30% en peso de glicerol presenta la mayor pérdida de 11.46%; siguiéndole la muestra al 40% en peso de glicerol con 11.36%, y finalmente la menor pérdida de 6.39% pertenece a la muestra con 20% de glicerol. Esto indica que existe una mejor interacción entre la mezcla de almidones, el glicerol y el OGf, con un 30% en peso de agente plastificante, por lo que los materiales se comportan con un mayor carácter hidrofílico. La segunda pérdida se encuentra en aproximadamente 300 °C y que corresponde con la degradación de la mezcla de almidones. La tercera pérdida a 600°C se atribuye a la degradación de almidón residual no degradado a 300°C. En cuanto a la derivada de la pérdida de peso (Figura 40 b) se observa de igual forma que en el intervalo de temperatura entre 200 y 400°C hay dos señales las cuales se relacionan a la degradación del glicerol y del almidón. La degradación del

glicerol en la muestra A7030(1) 40%G es de 250°C; y al compararla con la degradación del glicerol puro (257°C), se observa que no existe una diferencia significativa como la que existe entre degradación de la muestra con 30% de glicerol y la degradación del agente plastificante, lo cual indica que, a un mayor contenido de glicerol en los compuestos, la temperatura de volatilización del glicerol en estos se va acercando a la temperatura de volatilización del glicerol puro.

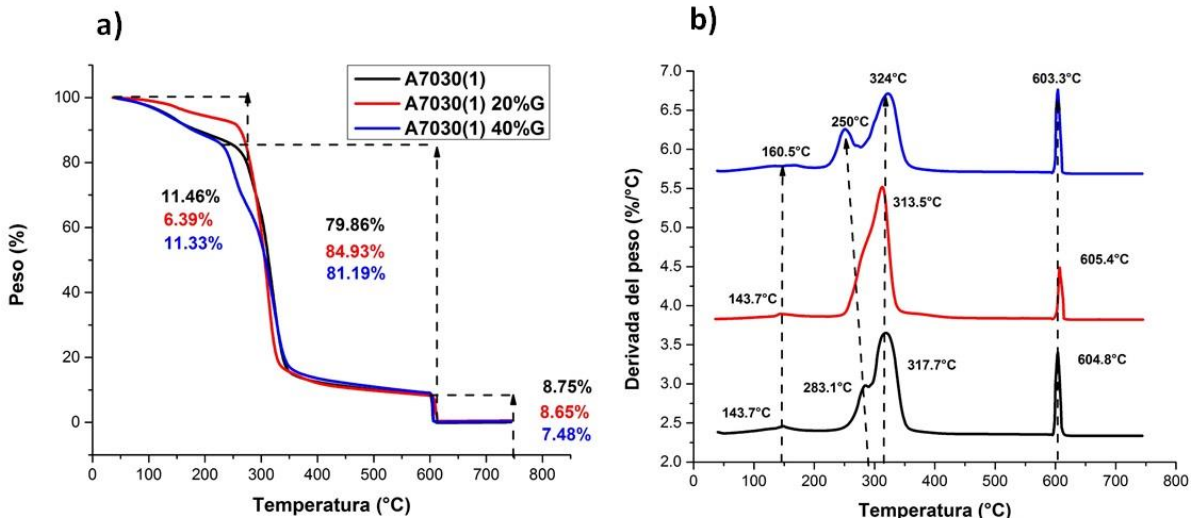

Figura 40. a) Termogramas de las muestras al 1% de OGf con 20%, 30% y 40% de glicerol. b) Derivada de la pérdida de peso de las muestras al 1% de OGf con 20%, 30% y 40% de glicerol.

En la Tabla 5 se muestra de manera resumida los porcentajes en peso de las pérdidas de los BNCs elaborados en el presente trabajo. La muestra A7030 sin OGf 20%G no se agregó debido a que no pudo analizarse probablemente al poco porcentaje de glicerol.

Tabla 5. Recopilación de los porcentajes de las pérdidas de cantidad de humedad, glicerol, almidón, almidón residual y porciento residual de los BNCs, acondicionados con 50% de humedad.

Muestra	Humedad (%)	Glicerol (%)	Almidón (%)	Almidón residual (%)	Residual (%)
A7030 Granular	10.96	---	77.92	9.65	---
AC sin OGf	11.58	15.70	65.06	7.18	0.46
A5050 sin OGf	11.51	23.71	56.80	8.03	---
A7030 sin OGf	16.60	20.76	55.75	7.37	---
A7030 (0.1)	11.96	22.01	56.51	9.38	0.13
A7030 (0.3)	10.91	20.88	59.19	9.03	---
A7030 (0.5)	12.01	21.44	58.21	8.40	---
A7030 (1)	11.46	19.02	60.84	8.75	---
A7030 sin OGf 20% G	---	---	---	---	---
A7030 (1) 20% G	6.39	19.87	65.03	8.24	0.41
A7030 sin OGf 40% G	8.16	17.41	62.71	11.54	0.17
A7030 (1) 40% G	11.33	26.12	55.07	7.32	0.16
A7030 G(1)	10.58	24.13	53.80	10.93	0.55

7.2.2.2. Análisis calorimétrico (DSC)

Por medio del análisis de calorimetría diferencial de barrido, se estudiaron algunos de los BNCs con el propósito de determinar si las muestras presentaban señales de alguna transición de fase. En la Figura 41 se muestran los termogramas del TPS y la muestra que contiene 1% de OGf. Es posible observar que durante el primer calentamiento las curvas presentan una endoterma que se encuentra en el intervalo de 120 a 180 °C, la cual puede corresponder al cambio de fase del agua (líquido a vapor), y se verifica al observar el porcentaje de humedad liberado en los termogramas de dichas muestras en la Figura 39. A su

vez se muestra que durante el enfriamiento y segundo calentamiento no se observa ninguna señal que indique la cristalización o fusión del material. Es importante mencionar que la endoterma del primer calentamiento no se asocia a la gelatinización de la mezcla de almidones, debido a que en reportes anteriores se ha mencionado que la endoterma asociada a éste fenómeno aparece en un intervalo de 80 a 100 °C[87].

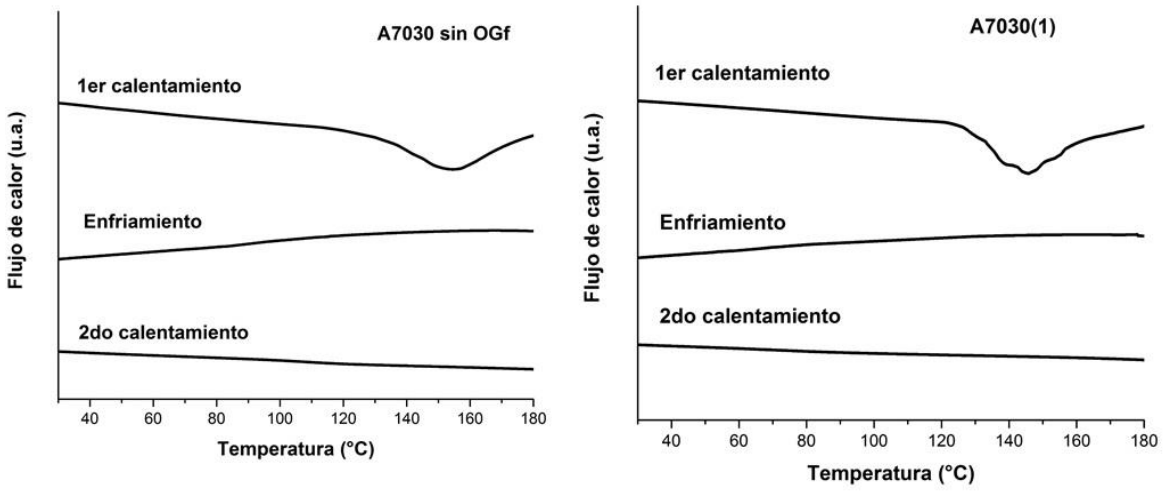

Figura 41. Análisis calorimétrico de las muestras A7030 sin OGf y A7030(1).

En la Figura 42 se observan las curvas de DSC analizadas hasta una temperatura de 180°C y las derivadas de pérdida de peso obtenido a partir de los TGA, con el fin de correlacionar la endoterma que presentan los BNCs que se muestran en la Figura 41 con la humedad de los materiales. En la Figura 42 a, se puede observar que ambas muestras presentan una señal en un intervalo de 120-180°C, y que de acuerdo a la derivada de la pérdida de peso (Figura 42 b) ocurre la evaporación del agua en ese mismo intervalo, por lo que se puede concluir que la endoterma que muestran los BNCs durante el primer calentamiento está asociada al cambio de fase del agua (líquido a vapor).

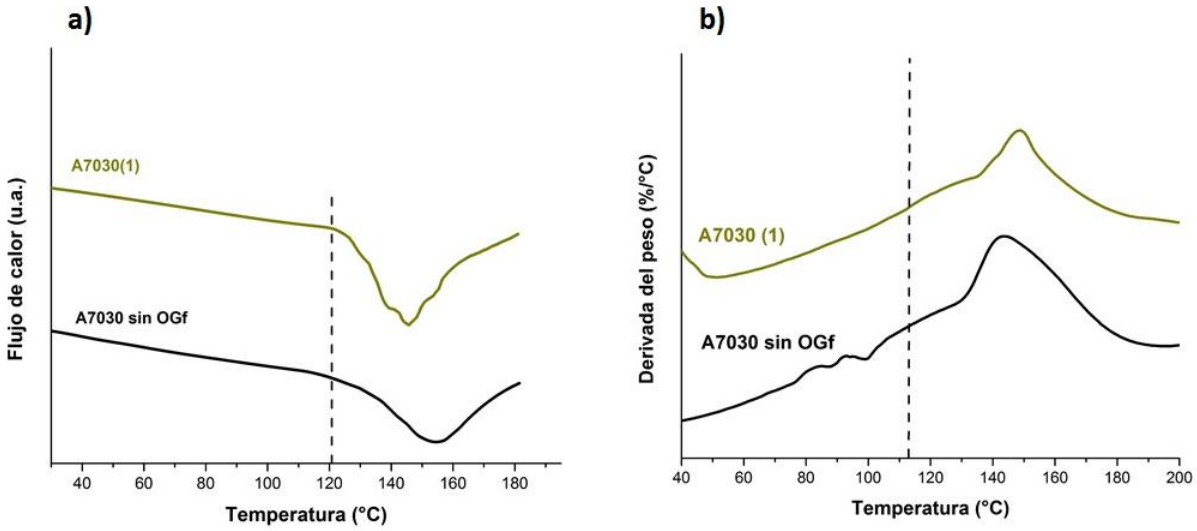

Figura 42. a) Termogramas de DSC. b) Derivada de la pérdida de peso de las muestras A7030 sin OGf y A7030(1).

7.2.3. Ensayo tensión-deformación

Las propiedades mecánicas del TPS están influenciados por el origen botánico del almidón, el tipo y concentración de plastificante, y la proporción de amilosa y amilopectina. Los materiales obtenidos a partir de almidón de trigo, de maíz y de papa, presentan una tensión a la rotura por encima de un material a base de almidón de maíz ceroso (rico en amilopectina)[88]. De acuerdo a estudios anteriores se ha encontrado que existe una diferencia en el comportamiento tensil en películas fabricadas con amilosa y amilopectina. Los materiales a base de amilopectina pura presentan una mayor ductilidad (alta deformación a la rotura), mientras que los materiales a base de amilosa pura tienen un comportamiento típico de un material frágil. El efecto de los plastificantes en las películas generalmente conduce a una disminución en el módulo y en la tensión a la rotura, y un aumento en la deformación a rotura[88].

En la Figura 43 se presentan los diagramas esfuerzo-deformación de los BNCs que no contienen OGf (AC= almidón ceroso, A5050 = 50% en peso almidón ceroso y 50% en peso de almidón normal, y A7030= 70% en peso de almidón ceroso y 30% en peso de almidón normal) al 30% en peso de glicerol, los cuales muestran la curva típica de los materiales plásticos hechos a base de almidón, y específicamente para almidones de maíz ceroso[88]. No se pudo realizar el análisis de la muestra con almidón de maíz normal debido a que al realizar las placas presentaron alta fragilidad, por lo que no se pudo tratar para realizar probetas. La muestra AC presenta un mayor porcentaje de deformación a bajos esfuerzos, debido al contenido de amilopectina que presenta el almidón maíz ceroso, sin embargo, al realizar las mezclas de almidones (normal y ceroso), donde el contenido de amilopectina y amilosa se ve incrementado, se observa una mayor resistencia a la rotura con porcentajes de deformación que no se diferencian mucho del que presenta la muestra AC. Al comparar las muestras A5050 y A7030, se observa que la última presenta mayor ductilidad con menor esfuerzo, por lo que ésta relación de almidones se seleccionó para posteriormente realizar los BNCs con OGf.

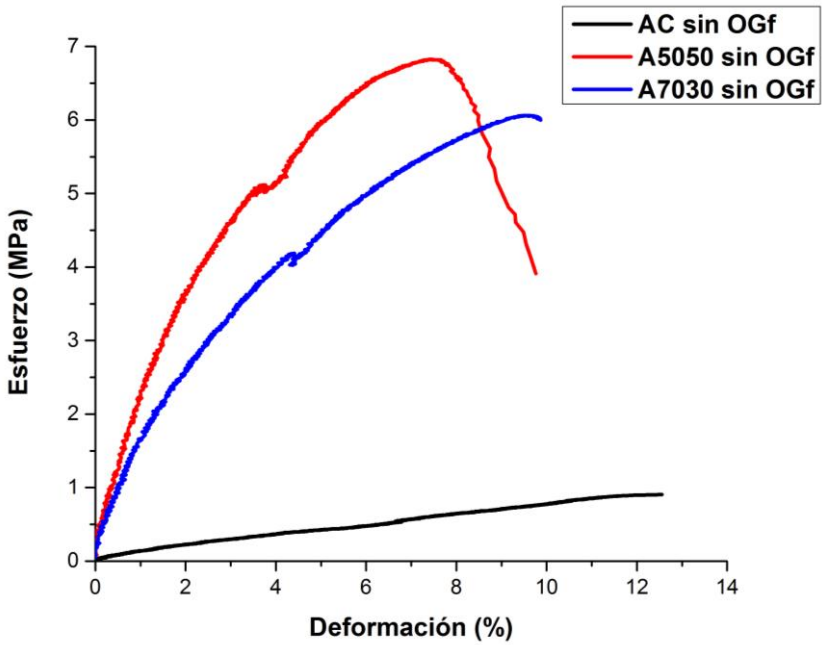

Figura 43. Diagrama esfuerzo-deformación de las muestras AC, A5050 y A7030.

Por otra parte, para estudiar el efecto que tiene el agente plastificante sobre las propiedades mecánicas de los BNCs, se realizó el análisis tensión deformación para las muestras al 20% y 40% en peso de glicerol. Tomando como base que la anti-plastificación en películas a base de almidón depende del nivel de concentración del plastificante[89], se presentan en la Figura 44 los diagramas de esfuerzo-deformación que pertenecen a las muestras que no contienen OGf, en donde se observa que a medida que aumenta la concentración de glicerol, disminuye la resistencia a la tracción y aumenta la flexibilidad. Es así como la muestra que contiene 20% en peso de glicerol presenta un bajo porcentaje de deformación con un mayor esfuerzo (incluso más alto que para las muestras con mayor % de glicerol), considerándose un material frágil. Comparando la muestra A7030 sin OGf 20%G con la muestra A7030 sin OGf, se observa que el aumento de la concentración de glicerol mejora la ductilidad y flexibilidad de la película, lo cual se manifiesta por su mayor % de deformación antes de fracturarse. Por otra parte, la muestra que contiene 40% de glicerol presenta un menor % de

deformación que la muestra al 30% de agente plastificante. Esto puede explicarse debido a que se observa el efecto de anti-plastificación a mayores concentraciones de plastificante (40% en peso). Tal fenómeno de anti-plastificación a una mayor concentración de glicerol se asocia fuertemente a las interacciones entre el agente plastificante y las moléculas del almidón (amilosa /amilopectina), las cuales obstaculizan la movilidad macromolecular. De acuerdo a Zhang *et al*., la anti-plastificación de las películas a base de TPS se produce cuando la cantidad de moléculas del plastificante aumenta por encima del valor crítico. Por consiguiente, las interacciones entre los polímeros a base de almidón se vuelven más débiles y la fuerza cohesiva de las cadenas poliméricas se reduce, lo que resulta en una disminución en los valores de % de elongación[89, 90]. Laohakunjit *et al*., indicó que las películas de TPS fuera del rango de 20% - 40% en peso de contenido de plastificante, eran demasiado frágiles (≤ 20% en peso) o demasiado pegajosas (≥ 40% en peso)[89, 91].

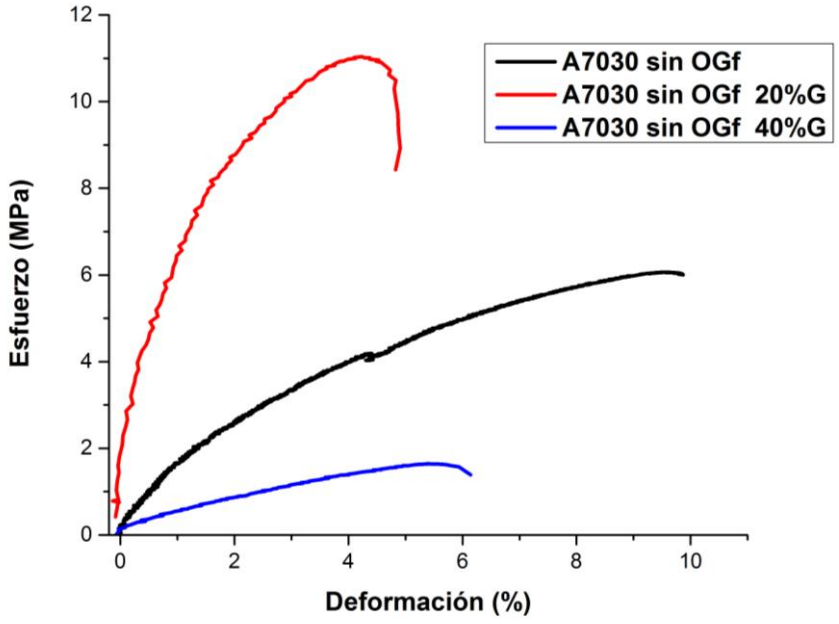

Figura 44. Diagrama esfuerzo-deformación del TPS con diferentes contenidos de glicerol.

La disminución que se observa en el % de elongación también puede atribuirse a la formación de zonas ricas en glicerol y en almidón, debido a la migración del glicerol a partir de la matriz de la película. La migración de glicerol desde la matriz de la película permite que las moléculas de almidón interactúen fuertemente una vez más y, por tanto, se reduce el % de elongación de la película. Este fenómeno ocurre cuando la concentración de plastificante es mayor que su límite de compatibilidad, causando posteriormente la separación de fases, la cual puede justificar el posible alto valor en su viscosidad [89].

En la Figura 45 se muestran el diagrama esfuerzo- deformación de las muestras al 20%, 30% y 40% en peso de contenido de glicerol, con OGf al 1% en peso. La curva que pertenece al bio-nanocompuesto con 30% en peso de glicerol presenta un mayor % de deformación al compararlo con las muestras al 20% y al 40% en peso de glicerol, señalando una mayor flexibilidad del material. De igual forma, se destaca que la muestra A7030(1) posee una mayor resistencia a la tensión ya que presenta un valor de 1.28 MPa, por encima de los valores de 0.4 MPa de la muestra A7030(1) 20%G y 0.7 MPa de la muestra A7030(1) 40%G.

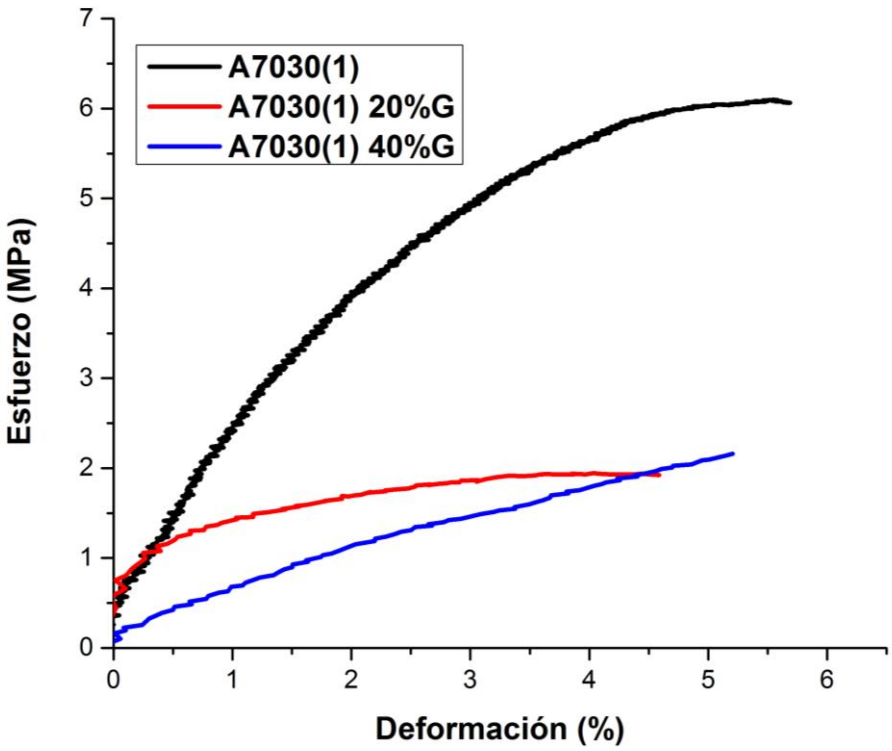

Figura 45. Diagrama esfuerzo-deformación de las muestras A7030(1), A7030(1) 20%G y A7030(1) 40%G.

Los diagramas esfuerzo-deformación de los BNCs que contienen OGf se presentan en la Figura 46 y como referencia también se incluye la muestra A7030 sin OGf. En estas curvas se puede apreciar que para los compuestos que contienen una concentración de OGf del 0.1, 0.3 y 0.5 presentan una curva inferior al blanco y que podría estas atribuido a que estos compuestos una vez preparados en el estado fundido presentaron una mayor concentración de glicerol con respecto al blanco (ver resultados de cuantificación por TGA resumido en la Tabla 5). Esta mayor concentración de glicerol (aunque originalmente se adicionó 30 % respecto al almidón) en estas muestras puede ser atribuido a que durante el proceso de preparación de los compuestos en la cámara (100 ºC) y durante la preparación de las placas (180 ºC) hubo una pérdida de glicerol en mayor medida para el blanco y la muestra que contiene 1 % de OGf. Así entonces, las

propiedades de estos últimos materiales presentan un mayor desempeño que aquellos compuestos a concentraciones inferiores al 0.5 %.

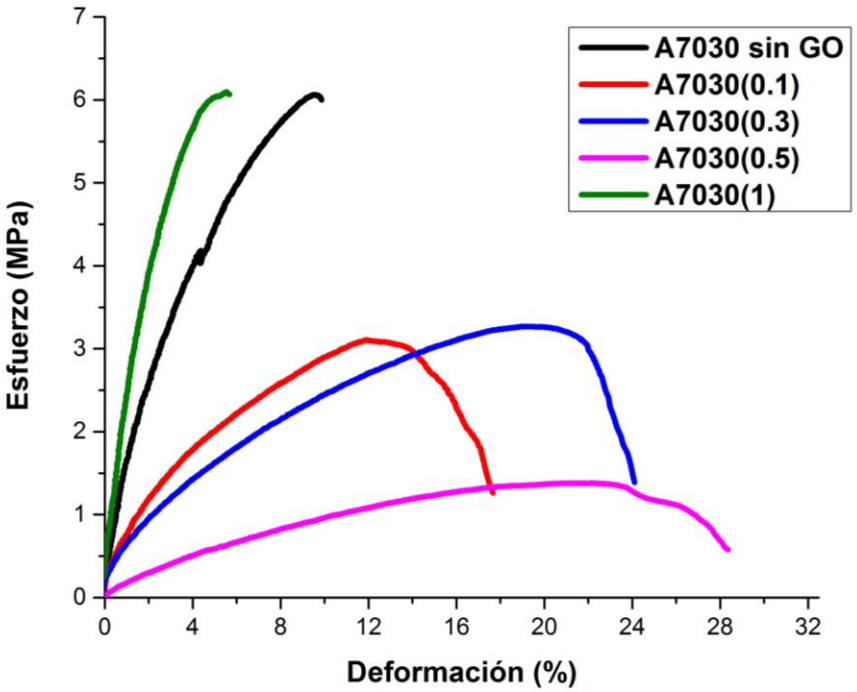

Figura 46. Diagrama esfuerzo-deformación de las muestras almidón 70:30 con OGf.

En la Figura 47 se muestra el comportamiento de las curvas esfuerzo-deformación de los biocompuestos que contienen 1% de OGf y 1% en peso de grafito. De estas curvas se puede deducir que el OGf imparte un alto grado de reforzamiento en el TPS debido a que se fomentan las interacciones interfaciales entre las moléculas de almidón y los grupos funcionales del OGf exfoliado en la matriz; mientras que el grafito debido a la ausencia de estos grupos funcionales no interaccionan con el almidón lo cual se ve reflejado en bajas propiedades mecánicas. Otro aspecto relevante que se observa en el diagrama esfuerzo-deformación de la muestra A7030(1) es el incremento en la pendiente de la zona

elástica indicando que el módulo de Young se incrementa significativamente debido al reforzamiento del OGf a la matriz de TPS. Sin embargo, la deformación del compuesto al 1% en peso de grafito, presenta una mayor deformación a la rotura indicando que el material presenta una mayor flexibilidad.

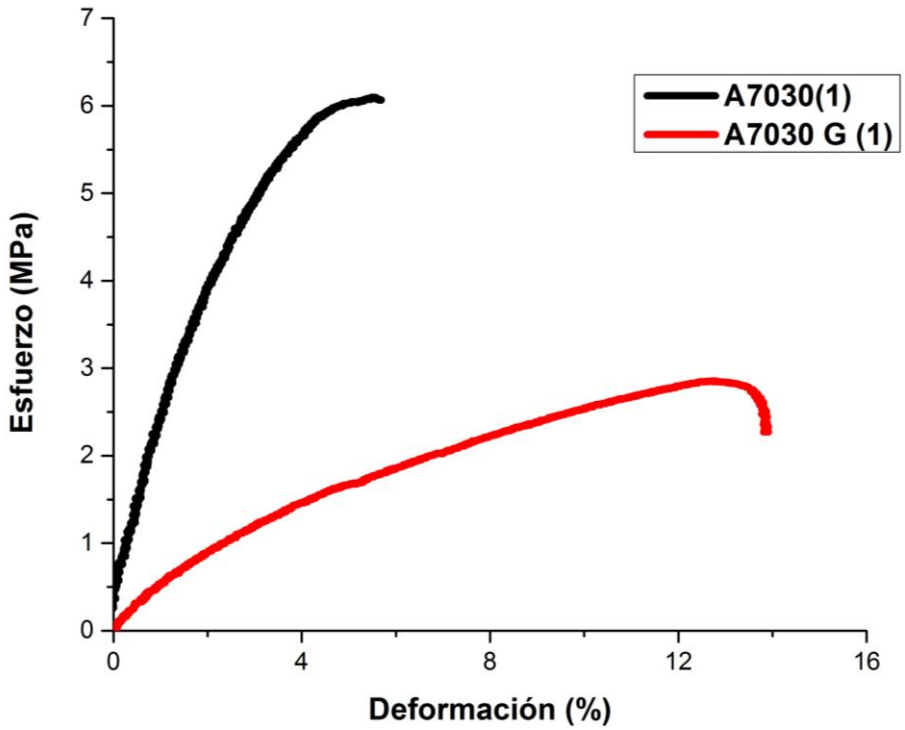

Figura 47. Diagramas esfuerzo-deformación de las muestras A7030(1) y A7030G(1).

Además del incremento en el módulo de Young de la muestra que contiene OGf, también se incremente de manera significativa la resistencia máxima del material en relación al compuestos que contiene grafito[92], siendo 6 MPa y 2.8 MPa para las muestras A7030(1) y A7030G(1).

De manera más específica los valores del módulo de Young de los compuestos que contienen OGf y grafito se muestran gráficamente en la Figura 48, en dónde puede observarse que la muestra que contiene 1% de OGf presenta un valor de 21.8 MPa, mientras que la muestra de grafito solamente tiene un valor de 6 MPa y la muestras que no contiene partículas presenta un valor de 15.1 MPa.

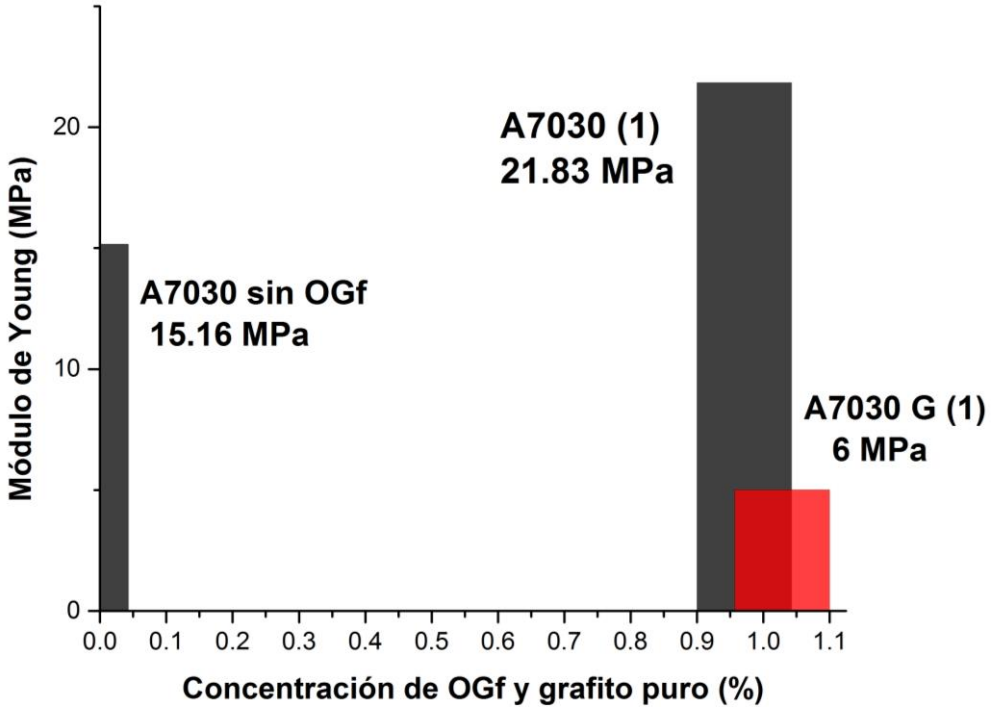

Figura 48. Módulo de Young de muestras que contienen OGf, grafito y blanco.

De manera resumida en la Tabla 6 se muestran las propiedades mecánicas extraídas del análisis de tensión-deformación.

Tabla 6. Resumen de las propiedades obtenidas de los ensayos tensión-deformación de los BNCs.

Formulación	Resistencia Máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Tensión a la ruptura (MPa)	Elongación (%)
AC sin OGf	0.91	10.14	0.52	11.3
A5050 sin OGf	1.17	20.14	0.78	6.24
A7030 sin OGf	1.03	15.16	0.72	8.5
A7030(0.1)	0.65	5.16	0.28	15.33
A7030(0.3)	0.58	4.5	0.25	16.13
A7030(0.5)	0.32	1.75	0.15	23.53
A7030(1)	1.28	21.83	1	5.85
A7030G(1)	0.7	5	0.56	14.48

***Muestras al 30% en peso de glicerol y acondicionadas al 50% de humedad.**

Como se puede observar, la resistencia máxima de la muestra A7030 (1) se ve incrementada en comparación con la muestra A7030 sin OGf, debido a la adición del OGf [92]. Sin embargo, debido al incremento en el módulo de la muestra A7030 (1) se puede apreciar una disminución en el % de elongación, ya que existe una pérdida de ductilidad. Las muestras A7030 (0.1), A7030 (0.3) y A7030 (0.5) presentan una disminución tanto en la resistencia mecánica como en el módulo de Young en comparación con A7030 sin OGf, y como se explicó anteriormente, esto puede deberse a que las muestras absorbieron mayor humedad al momento de acondicionarlas.

7.2.4. Análisis reológico

Se realizaron pruebas preliminares para determinar la temperatura a la cual los BNCs reblandecían en el reómetro, se encontró que 170°C es la temperatura adecuada. En la Figura 49 se muestra el análisis reológico de los BNCs al 30% de

glicerol, en donde se puede observar que a bajas velocidades de corte (~0.001 s^{-1}) las muestras que contienen 0.1 y 0.3% peso de OGf presentan una menor viscosidad que las muestras con 1% peso de OGf y sin OGf respectivamente. Esto puede ser debido a que cuando el OGf se somete a una temperatura mayor de 160°C, los grupos funcionales del OGf se desprenden térmicamente dichos grupos de las láminas de OGf. Esta reducción puede provocar incompatibilidad entre las láminas de grafeno con el TPS y por consiguiente se promueve una menor viscosidad debido a la falta de interacciones interfaciales entre ambas fases. Otro factor que puede contribuir a la baja viscosidad de las muestras al 0.1 y 0.3 % en peso es la posible generación de hidrólisis del almidón generada durante el proceso de mezclado en fundido del TPS; debido a que los grupos ácidos carboxílicos presentes en el OGf promueven este fenómeno tal como ha sido reportado previamente en la literatura[93]. Es común que algunos polímeros sufran una degradación durante el proceso de preparación en el estado fundido, y como consecuencia de una serie de acciones combinadas que incluyen factores tales como: temperaturas empleadas en el proceso, cantidad de humedad (presente y absorbida durante el procesado) y la acción de corte en el material fundido[93]. Pillin *et al.,* reportaron que el ácido poli-láctico (el cual contiene ácidos carboxílicos en su estructura), presenta una sensibilidad muy alta a la degradación durante el procesado en el estado fundido, ya que su estabilidad depende en gran medida de concentración de monómero residual, agua, oligómeros y compuestos órgano-metálicos; siendo todas las anteriores responsables de la reducción de la longitud de las cadenas polímericas, bajo reacciones de hidrólisis y alcohólisis [93, 94].

De una manera similar, las propiedades reológicas de los nanocompuestos de TPS con OGf del presente trabajo pueden estar afectadas por el peso molecular final del almidón termoplastificado, los grupos funcionales del OGf, la cantidad de humedad presente durante la preparación y la concentración del glicerol, temperatura y esfuerzo de corte. El proceso en el estado fundido del TPS

en presencia de ácidos carboxílicos da lugar a una pérdida de su peso molecular, ya que la humedad residual en la mezcla es inducida por una hidrólisis en las cadenas del polisacárido [95], y por ende la viscosidad tiende a disminuir.

Para la muestra que contiene OGf al 1% peso probablemente presente una reducción parcial de los grupos funcionales remanentes ya que presentan una buena interacción con la matriz y por lo tanto desarrollan una mayor viscosidad. A velocidades de corte entre 3 hasta 100 s^{-1} se puede observar que el valor de la viscosidad de los BNCs es superior en relación al TPS. Este fenómeno se debe a que a estas frecuencias hay una mayor resistencia de los nanocompuestos a fluir debido a las interacciones interfaciales que hay entre el TPS y las láminas de OGf. Al inicio de las mediciones reológicas, las láminas del óxido crean una barrera que inhibe el flujo del material, por lo que existe una mayor viscosidad; a medida que el esfuerzo de corte aumenta, las láminas comienzan a orientarse en un mismo sentido, provocando que la viscosidad disminuya.

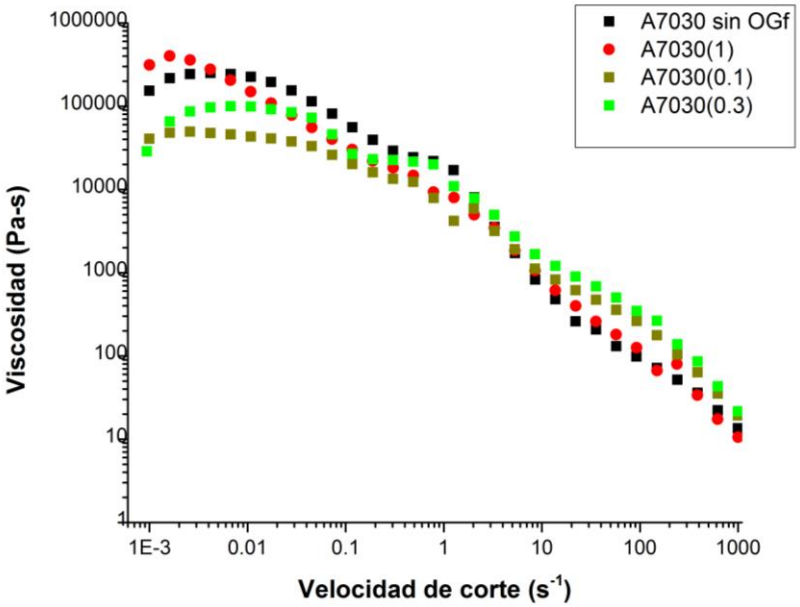

Figura 49. Análisis reológico de los BNCs al 30%en peso de glicerol.

En la Figura 50 se muestran los BNCs al 1% de OGf variando el contenido de glicerol. Se puede observar que a bajas velocidades de corte (~0.001-0.01 s^{-1}) las muestra A7030(1) 40G presenta una disminución en la viscosidad, esto indica que la viscosidad (η) de dicha muestra depende del contenido de glicerol, ya que un incremento en el contenido del agente plastificante resulta en una reducción de la viscosidad. En un estudio anterior se realizaron mezclas de TPS/ LDPE, en donde inicialmente se realizaron suspensiones de almidón, agua y diferentes concentraciones de glicerol (29-40% en peso), las cuales se alimentaron a una extrusora doble husillo, y el LDPE fundido se añadió a través de un extrusor de tornillo a la mitad de la extrusora [44]. Se encontró que la viscosidad de cizallamiento del TPS (en velocidades de corte~ 130 s^{-1}) disminuía en un 20% cuando el contenido de glicerol se incrementaba. La reducción en la consistencia del TPS se atribuyó al efecto plastificante del glicerol, debido a que la viscosidad de éstos materiales depende del contenido de plastificante [44].

El comportamiento de la muestra A7030(1) 20G sigue un comportamiento inesperado, ya que, al tener una menor concentración del agente plastificante, su viscosidad debería sería mayor que las muestras al 30 y 40% en peso de glicerol. Sin embargo, revisando el porcentaje real del glicerol después de la preparación de los nanocompuestos (se calentaron durante la preparación a 100 °C y 160 °C) mostrados en la Tabla 5 en el apartado 7.2.2.1; se observa que la muestra A7030(1) 20G presenta un contenido de 19.87% de glicerol, el cual es un valor intermedio entre 19.02% de la muestra A7030(1) y 26.12% de la muestra A7030(1) 40G. Esto explica por qué la muestra al 20% en peso de glicerol presenta una menor viscosidad que la muestra al 30% en glicerol, en velocidades de corte entre 0.001 a 0.01 s^{-1}. De acuerdo a estos contenidos de glicerol en las muestras, los nanocompuestos al 30 y 40% en peso, muestran una pérdida significativa en el contenido de glicerol, lo cual explica los valores de viscosidad obtenidos. De

acuerdo a esta tendencia, las muestras con un contenido de glicerol del 30 y 40% en peso son las que presentan una pérdida del plastificante durante el proceso de preparación de los nanocompuestos; y eso puede deberse a que, en estas concentraciones, el glicerol satura al sistema y por lo tanto tiene una mayor facilidad de migrar a la superficie del material durante la preparación.

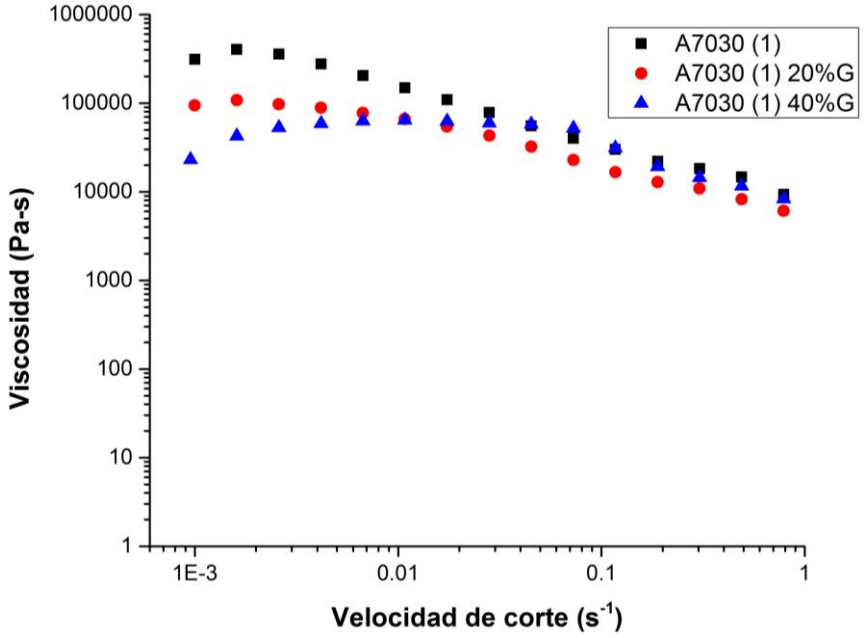

Figura 50. Análisis reológico de los BNCs con 1% en peso de OGf al 20%, 30% y 40% en peso de glicerol.

8. Conclusiones

Se obtuvieron bio-nanocompuestos de TPS reforzados con óxido de grafeno exitosamente mediante la metodología planteada. Se demostró que en la adición de la suspensión de OGf/agua en el almidón granular, las láminas de OGf permanecen delaminadas y sobre la superficie de los gránulos almidón. Se encontró un buen desempeño del TPS obtenido con una mezcla de almidones de maíz con una relación 70:30 ceroso/normal el cuál además fue fácilmente manejable. Para los bio-nanocompuestos de TPS reforzados con OGf se encontró para la muestra que contiene OGf al 1% en peso, presentó el mejor desempeño en sus propiedades de tensión-deformación en comparación con la muestra sin OGf; así como un aumento en su viscosidad por medio de su análisis reológico. Sin embargo, los bio-nanocompuestos con menor porcentaje de OGf (0.1, 0.3 y 0.5) presentaron un descenso en dichas propiedades (mecánicas y reológicas). Se encontró que la adición del OGf no afecta el fenómeno de retrogradación del TPS.

Aunque los resultados derivados del presente trabajo han mostrado que la adición del OGf al almidón termoplástico mejora las propiedades fisicomecánicas, aún persiste el reto de disminuir la sensibilidad a la humedad y poder atrasar el fenómeno de retrogradación. Por ello, es necesario seguir realizando más estudios sobre este sistema y/o explorar otras vías para obtener un TPS que sustituya a algunos polímeros sintéticos como las poliolefinas.

9. Trabajo a fututo

Uno de los principales retos a futuro se encuentra en disminuir la sensibilidad a la humedad y en retardar los procesos de retrogradación en este tipo de materiales, lo cual disminuirá las limitaciones en el uso de estos precursores en diversas aplicaciones. Por ello, se requieren más estudios sobre mezclas de almidón y plastificantes en el desarrollo de TPS que se enfoquen en disminuir la absorción de agua y retardar los diferentes procesos de recristalización del material para evitar la fragilidad o rigidez desarrollada durante el almacenamiento. Así mismo, preparar nanocompuestos de almidón proveniente de diferentes fuentes y/o relaciones amilosa-amilopectina; y a su vez escalar el proceso utilizando extrusores doble husillo en continuo y/o mezcladores intensivos para obtener los nanocompuestos.

10. Referencias bibliográficas

1. Lourdin, D.B., H.; Colonna,P, *¨Antiplasticization¨ in starch-glycerol films? .* Journal of Applied Polymer Science, 1997. **63** (8): p. 1047-1053.
2. Corn Refiners Association, I., *Corn starch*. 11 ed. 2006. 1-39.
3. Meneses, J.C., C. M.; Valencia, G, M. F, *Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca.* EIA, 2007 **8**: p. 57-67.
4. Zobel, H.F.Y., S.N.; Rocca, L.A, *Starch Gelatinization: An X-ray Diffraction Study.* American Association of Cereal Chemists, 1988. **65**(6): p. 443-446.
5. Kumar, A.P.S., R.P, *Biocomposites of cellulose reinforced starch: Improvement of properties by photo-induced crosslinking.* Bioresource Technology, 2008. **99**(18): p. 8803-8809.
6. Lilichenko, N.M., R.; Zicans, J.; Merijs, R.; Plume, E, *A biodegradable polymer nanocomposite: Mechanical and barrier properties.* Mechanics of Composite Materials, 2008. **44**(1): p. 45-56.
7. Tharanathan, R.N., *Biodegradable films and composite coatings: past, present and future.* Trends in Food Science & Technology, 2003. **14**(3): p. 71-78.
8. Li, R.L., C.; Ma, J, *Studies on the properties of graphene oxide-reinforced starch biocomposites.* Carbohydrate Polymers, 2011. **84**(1): p. 631-637.
9. Ma, T., *The composites based on plasticized starch and graphene oxide/reduced graphene oxide.* Carbohydrate Polymers, 2013. **94**(1): p. 63-70.
10. Josmin, P.J.S., K. M.; Sabu, T.; Kuruvilla, J.; Koichi, G.; Meyyarappallil, S. S, *Polymer composites.* 2012. **1**: p. 727.
11. Dietrich, A.B., *Materiales Compuestos*. 2005. 132.
12. Ilie, N.H., R, *Macro-, micro- and nano-mechanical investigations on silorane and methacrylate-based composites.* Dental Materials, 2009. **25**(6): p. 810-819.
13. Avila, A.F.R., P, C. M.; Santos, D. B.; Faria, A. C. A, *A dual analysis for recycled particulate composites: linking micro- and macro-mechanics.* Materials Characterization, 2003. **50**: p. 281-291.
14. Pulickel, M.A.S., L.S.; Braun, P.V, *Nanocomposite Science and Technology*. 2006. 239.
15. Pokropivny, V.V. and V.V. Skorokhod, *Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science.* Materials Science and Engineering: C, 2007. **27**: p. 990-993.
16. Mohanty, A.M., M.; Drzal, L. T, *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. 2005 896.
17. Sabu, T.A., P. M, *Advances in Natural Polymers: Composites and Nanocomposites*. 2012. 426.
18. Suvorova, A.I.T., I. S.; Trufanova, E. I, *Biodegradable polymeric materials based on starch.* Uspekhi Khimii, 2000. **5**: p. 494-503

19. Tovar, B.T., *Caracterización morfológica y térmca del almidón (Zea mays) obtenido por diferentes métodos de aslamiento* 2008, Universidad Autónoma de Estado de Hidalgo Pachuca de Soto.
20. Waterschoot, J., et al., *Starch blends and their physicochemical properties.* Starch - Stärke, 2015. **67**(1-2): p. 1-13.
21. Aceituno, B., F. J.; López, S, J. A, *Caracterización morfológica de almidones de los géneros Triticum y Hordeum en la Península Ibérica.* Trabajos de Prehistoria. **69**: p. 332-348.
22. Company, A.D.M., *Corn Starch*. 2006.
23. Casarrubias, C., M. G.; Méndez, M, G.; Rodríguez, A, S. L.; Sánchez, R, M. M.; Bello, P, L. A, *Agrociencia* 2012. **46**: p. 455-466.
24. Wilson, J., et al., *Automated classification of starch granules using supervised pattern recognition of morphological properties.* Journal of Archaeological Science, 2010. **37**(3): p. 594-604.
25. Jobling, S., *Improving starch for food and industrial applications.* Current Opinion in Plant Biology, 2004. **7**(2): p. 210-218.
26. Jenkins, P.J.C., R. E.; Donald, A. M.; Bras, W.; Derbyshire, G. E.; Mant, G. R.; Ryan, A. J., *In situ simultaneous small and wide angle x-ray scattering: A new technique to study starch gelatinization.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1994. **32**(8): p. 1579–1583.
27. Avilés, G.R., *Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca.* Ingeniería y Ciencia-ing. cienc, 2006 **2**(4): p. 5-28.
28. Buléon, A., et al., *Starch granules: structure and biosynthesis.* International Journal of Biological Macromolecules, 1998. **23**(2): p. 85-112.
29. Rappenecker, G.Z., P. , *Detailed refinement of the crystal structure of Vh-amylose.* Carbohydrate Research 1981. **89**(1): p. 11-19.
30. Eberstein, K.H., R.; Konieczny, K.; Janda, G.; Stute, R., *Starch* Stärke, 1980. **32**: p. 397-404.
31. Torres, M., K, *Optimización de la etapa de hidrólisis ácida en el proceso de fosfatación de almidón por extrusión para la encapsulación de aceite esencial de naranja* in *Química en Alimentos* 2007, Universidad Autónoma del Estado de Hidálgo: Pachuca de Soto, Hidalgo.
32. Aguilar , C., *Optimización del proceso de modificación del almidón de maíz ceroso por extrusión y el uso de mezclas de almidones modificados con mucílago de nopal para la encapsulación de aceite esencial de naranja empleando el secado por aspersión* in *Química en Alimentos* 2007, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo: Pachuca de Soto, Hidalgo.
33. Róz, A.L.D.C., A. J. F.; Gandini, A.; Curvelo, A. A. S, *The effect of plasticizers on thermoplastic starch composition obtained by melt processing.* Carbohydrate Polymers, 2006. **63**(3): p. 417-424.
34. Stagner, J.D., A, V.; Narayan, R.; Beleia, A *Thermoplasticization of High Amylose Starch by Chemical Modification Using Reactive Extrusion.* Polym Environ, 2011. **19**: p. 589-597.

35. Kaseem, M.H., K.; Deri, F, *Thermoplastic Starch Blends: A Review of Recent Works.* Polymer Science, 2012. **54**: p. 165-176.
36. Zhang, Y. and J.H. Han, *Crystallization of High-Amylose Starch by the Addition of Plasticizers at Low and Intermediate Concentrations.* Journal of Food Science, 2009. **75**(1): p. N8-N16.
37. Chung, H.J.L., E. J.; Lim, S. T, *Comparison in glass transition and enthalpy relaxation between native and gelatinized rice starches.* Carbohydrate Polymers, 2002. **48**(3): p. 287-298.
38. Zeleznak, K.L.H., R. C. , *The Glass Transition in Starch.* Cereal Chemistry 1987. **64** (2): p. 121–124.
39. Stepto, R.F.T.T., I., Chimia 1987. **41**(3): p. 76-81.
40. Liu, P.Y., L.; Liu, H.; Chen, L.; Li, L, *Glass transition temperature of starch studied by a high-speed DSC.* Carbohydrate Polymers 2009. **77**(2): p. 250-253.
41. Ahmed, J.T., Brijesh,K.; Imam, S,T.; Rao,M,A, *Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites : Chemistry, Processing, and Applications*. 2012. 355.
42. Eerlingen, R.J., H.; Block, K.; Delcour, J, *Effects of hydrothermal treatments on the rheological properties of potato starch.* Carbohydrate Research, 1997. **297**(4): p. 347-356.
43. Liu, Q., *Understanding Straches and Their Role in Foods In " Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties and Applications"* 2005. 311-349.
44. Rodriguez, G., F. J., B.A. Ramsay, and B.D. Favis, *Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content.* Carbohydrate Polymers, 2004. **58**(2): p. 139-147.
45. Falcao, E., H. L.; Wudl, F, *Carbon allotropes: beyond graphite and diamond.* Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2007. **82**(6): p. 524-531.
46. Méndez, M., M. G, *Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono. .* Acta Universitaria 2012 **22**: p. 20-23.
47. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, *The rise of graphene.* Nat Mater, 2007. **6**(3): p. 183-191.
48. Novoselov, K.S.G., A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A. A. , *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.* Science, 2004 **306** (5696): p. 666-669.
49. Zhu, Y.M., S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J.; Ruoff, R, *Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications.* Advanced Materials, 2010. **22**: p. 3906-3924.
50. González, C., J.; Vozmediano, J., *Electrónica del grafeno.* Investigacion y Ciencia, 2010. **49**: p. 42-49.
51. Allen, M.T., V.; Kaner, R, *Honeycomb Carbon: A Review of Graphene.* Chemical Reviews 2010. **110**: p. 132-145.
52. Soldano, C.M., A.; Dujardin, E, *Production, properties and potential of graphene.* Carbon, 2010. **48**(8): p. 2127-2150.

53. Dreyer, D.P., S. B.; Ruoff, C.; Rodney, S, *The chemistry of graphene oxide.* Chemical Society Reviews, 2010. **39**(1): p. 228-240.
54. McAllister, M.J.L., J.L.; Adamson, D, H.; Schniepp, H.C.; Abdala, A. A.; Liu, J.; Herrera, Alonso, M.; Milius, D. L.; Car, R.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A, *Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite.* Chemistry of Materials, 2007. **19**(18): p. 4396-4404.
55. Giraldo, A.V., *EL GRAFENO.* Revista Colombiana de Materiales, 2011. **1**.
56. Zhu, Y.J., D.; James, M, *New Routes to Graphene, Graphene Oxide and Their Related Applications.* Advanced Materials, 2012. **24**(36): p. 4924-4955.
57. Martínez, G.S., H, J., *Nanocompuestos poliméricos a partir de grafeno.* Revista de Plásticos Modernos 2010. **646**: p. 336-345. .
58. Wang; Li, Y.W., Z; Li, Y.; Lin, Y.; Yuehe, *Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology.* Trends in Biotechnology, 2011. **29**(5): p. 205-212.
59. Gordillo, C., *Nanocompuestos a base de polímeros dispersos y nanofibras de carbono. .* Revista Iberoamericana de Polímeros 2013. **14**(3): p. 108-116.
60. Dávila, J.L.G., S.; Guerrero, V. H.; Pontón, P.; Rosas, N. M.; Sotomayor, V.; Valdivieso, C, *Nuevos Materiales; Aplicaciones estructurales e Industriales Quito,Ecuador.* . Primera edición ed. 2011.
61. Peregrino, P., et al., *Thermal and electrical properties of starch graphene oxide nanocomposites improved by photochemical treatment.* Carbohydrate Polymers, 2014. **106**(0): p. 305-311.
62. Ashori, A., *Effects of graphene on the behavior of chitosan and starch nanocomposite films.* Polymer Engineering & Science, 2014. **54**(10): p. 2258-2263.
63. Zheng, P., Ma, T., Ma, X., *Fabrication and Properties of Starch-Grafted Graphene Nanosheet/PlasticizedStarch Composites.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(39): p. 14201-14207.
64. Rodríguez, C., Martínez, H, A. L., Castaño, V. M., Kharissova, O., Ruoff, R. S., Velasco,S ,C, *Polysaccharide nanocomposites reinforced with graphene oxide and keratingrafted graphene oxide.* Industrial & Engineering Chemistry Research 2012. **51**(9): p. 3619-3629.
65. Zamora, G., D. , *Preparación y caracterización de bionanocompuestos almidón/óxido de grafeno para aplicaciones automotrices.* , in *Programa de Ingeniería en Biotecnología.* . 2014, Universidad Politécnica de Pachuca.: Zempoala, Hidalgo.
66. Estrada, A., F. I., *Preparación y Caracterización de Bionanocompuestos de almidón con óxido de grafeno en el estado fundido.* , in *Programa de Ingeniería en Biotecnología.* 2015, Universidad Politécnica de Pachuca Ingeniero en Biotecnología.: Zempoala, Hidalgo.
67. Ray, S.M., P.; Okamoto, M.; Yamada, K.; Ueda, K. , *New polylactide/layered silicate Nanocomposites. 1. Preparation, characterization and properties.* Macromolecules., 2002. **35.**: p. 3104-3110.

68. Chiou, B.Y., E.; Glenn, G. M.; Orts, W. J., *Rheology of starch–clay nanocomposites.* Carbohydrate Polymers, 2005. **59**(4): p. 467-475.
69. Hermogenes, F., W.; Andrade, C, T, *Characterization of glycerol-plasticized starch and graphene oxide extruded hybrids.* Industrial Crops and Products, 2015. **77**: p. 684-690.
70. Nethravathi, C. and M. Rajamathi, *Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide.* Carbon, 2008. **46**(14): p. 1994-1998.
71. Hao, T., J. Z.; Chen,T, *"Electrochemical reduction of graphene oxide and its electrochemical capacitive performance."* J Solid State Electrochemistry 2013. **17**: p. 2857-2863
72. Jeong, H.K.L., Y. P.; Lahaye, R. J. W. E.; Park, M. H.; An, K. H.; Kim, I. J.; Yang, C. W.; Park, C. Y.; Ruoff, R, S.; Lee, Y. H, *Evidence of Graphitic AB Stacking Order of Graphite Oxides.* Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(4): p. 1362-1366.
73. Obraztsov, A., N.; Pavlovsky, I.; Volkov, A, P.; Petrov, A, S.; Petrov, V, I.; Rakova, E, V.; Roddatis, V, V., *Electron field emission and structural properties of carbon chemically vapor-deposited films.* Diamond and Related Materials, 1999. **8**: p. 814-819.
74. Chen, G., et al., *Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique.* Carbon, 2004. **42**(4): p. 753-759.
75. Casarruvias, C., M, G, *Diferencias estructurales y reológicas entre almidones de frutas y cereales. .* Agrociencia, 2012 **46**: p. 455-466.
76. Xie, X., Q. Liu, and S. Cui, W., *Studies on the granular structure of resistant starches (type 4) from normal, high amylose and waxy corn starch citrates.* Food Research International, 2006. **39**(3): p. 332-341.
77. Baldwin, P., M.; Adler,J.; Davies, M.; Melia, C, *Holes in Starch Granules: Confocal, SEM and Light Microscopy Studies of Starch Granule Structure.* Starch, 1994. **46**(9): p. 341-346.
78. Shen, J.H., Y.; Shi, M.; Li, N.; Ma, H.; Ye, M, *One Step Synthesis of Graphene Oxideâˆ'Magnetic Nanoparticle Composite.* The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(3): p. 1498-1503.
79. Herrera, A., M.; McAllister, M. J.; Aksay, I. A.; Prud'homme, R. K., *Bridged graphite oxide materials*. Google Patents.
80. Xie, X., Q. Liu, and S.W. Cui, *Studies on the granular structure of resistant starches (type 4) from normal, high amylose and waxy corn starch citrates.* Food Research International, 2006. **39**(3): p. 332-341.
81. Van S, J., J, G.;, et al., *Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity.* Carbohydrate Polymers, 1996. **29**(3): p. 225-232.
82. Corradinia, E., et al., *Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch/Zein Blends.* Materials Research, 2007. **10**(3): p. 227-231.
83. Ma, X. and J. Yu, *The plastcizers containing amide groups for thermoplastic starch.* Carbohydrate Polymers, 2004. **57**(2): p. 197-203.

84. Shanks, R. and I. Kong, *Thermoplastic Starch, Thermoplastic Elastomers.* 2012: InTech. 416.
85. Swinkels, J., *Composition and properties of commercial native starches.* Starch-Stärke, 1985 . **37**(1): p. 1-5.
86. Rath, S. and R. Singh, *On the characterization of grafted and ungrafted starch, amylose, and amylopectin.* Journal of Applied Polymer Science., 1998. **70.**(9.): p. 1795-1810. .
87. Zhou, X., *Retrogradation of waxy and normal corn starch gels by temperature cycling.* Journal of cereal science, 2010. **51**(1): p. 57-65
88. Saiah, R.G., R.; Sreekumar, P, *Properties and Biodegradation Nature of Thermoplastic Starch, Thermoplastic Elastomers*. 2012: INTECH Open Access Publisher
89. Sanyang, M., L.; Sapuan, S, M.; Jawaid, M.; Ishak,M, R.; Sahari , J., *Effect of Plasticizer Type and Concentration on Tensile, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Sugar Palm (Arenga pinnata) Starch.* Polymers, 2015. **7**: p. 1106-1124.
90. Zhang, Y.R., C.; Liu, Q., *Thermoplastic Starch Processing and Characteristics- A Review.* Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2014. **54**(10): p. 1353-1370.
91. Laohakunjit, N.N., A., *Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. .* Starch. , 2004. **56**: p. 348–356. .
92. Ma, J.L., Ch.; Li, R.; Wang, J., *Properties and structural characterization of oxide starch/chitosan/graphene oxide biodegradable nanocomposites.* Appiled Polymer Science, 2012. **123**: p. 2933–2944.
93. Rojas, H.R., C.; González,C.; Perera,R.; Trujillo, M. , *Influencia de la degradación durante el procesado en las propiedades reológicas, térmicas y de tracción de compuestos de poli(ácido láctico).* Rev. LatinAm. Metal. Mat., 2014. **34.**(1.): p. 118-135.
94. Pillin, I.M., N.; Bourmaud, A.; Grohens, Y., *Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid).* Polymer Degradation and Stability., 2008. **93.**: p. 321-328.
95. Carvalho, A., J, F.; Zambon, M, D.; Curvelo, A,S.; Gandini, A., *Thermoplastic starch modification during melt processing: Hydrolysis catalyzed by carboxylic acids.* Carbohydrate Polymers., 2005. **62**: p. 387-390.