



**Benemérita Universidad Autónoma de  
Puebla**

**Vicerrectoría de Investigación y Estudios de  
Posgrado**



**Facultad de Ingeniería Química**

---

## **Maestría en Ingeniería Química**

### **TESIS**

Título de Tesis:

**Desarrollo y caracterización de placas bioplásticas de almidón-celulosa**

presenta:

**I.Q. Erika Araceli Hernández Morales**

Tesis presentada para obtener el grado de:

**Maestría en Ingeniería Química**

Directora de tesis:

**Dra. Valeria Jordana González Coronel**

Asesora de tesis:

**Dra. Adriana Berenice Espinoza Martínez**

**H. Puebla de Z. a 23 de noviembre de 2023**

## Agradecimientos

Agradezco a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por la orientación invaluable proporcionada por su personal docente y por las facilidades otorgadas para el uso de laboratorios y equipos. Mi gratitud se extiende a la Facultad de Ingeniería Química por permitirme utilizar el FT-IR, a la Facultad de Ciencias Químicas por el uso del sonicador y al Ecocampus por el préstamo del microscopio electrónico. Además, quiero expresar mi agradecimiento al Centro de Investigación en Química Aplicada por facilitar el uso del reómetro de sólidos, el reómetro de torque y la máquina universal para pruebas mecánicas. También quiero expresar mi agradecimiento a mi directora de tesis, la Dra. Valeria Jordana González Coronel, a mi codirectora de tesis, la Dra. Adriana Berenice Espinoza Martínez, y a mis sinodales la Dra. Nancy Tepale Ochoa y el Dr. Jesús Guillermo Soriano Moro. Por su orientación invaluable en mi trabajo. Finalmente, agradezco al Dr. Juan José Benvenuta Tapia por su generosidad al compartir conmigo valiosos recursos de estudio de reología de polímeros, que abordan el tema de una manera particularmente accesible, que enriquecieron mi comprensión del tema y complementaron de manera significativa la orientación que he recibido durante mi investigación.

Doy gracias a mi familia por su invaluable apoyo durante mis estudios de posgrado en Ingeniería Química y en los niveles anteriores: a mis padres Juan Antonio Hernández Barrando y Carina Morales Hernández, a mis hermanas Nallely Hernández Morales y Sarai Hernández Morales, a mis tías Ana Hernández Zambrano, María Hernández Zambrano, Yolanda Hernández Zambrano y Silvia Morales Hernández (y a su familia por su hospitalidad), a mis abuelas(os) Esther Soledad Hernández Zambrano, Esteban Morales Torres, Teresa Carreño Barranco y Fernando Rodríguez Reyes, y al resto de mis queridas(os) tías(os) y primas(os).

Igualmente agradezco la amistad y apoyo brindado por Jorge Fortoul Corona, Cristel Valderrabano Gallardo, Agustín Nava Cozatl, Jonathan González Moreno, José Eduardo Rojas Espinoza, Nalleli Ramírez Torrez, Ricardo Antonio Corro Hernández, Rosario Juárez Cortero, Natalie de la Rosa Trevizo, Jenni Martínez Hernández y Karla Paola Cuautle Perdomo.



## CONTENIDO

Índice de abreviaturas.....	vii
Índice de figuras.....	ix
Índice de tablas.....	xii
Resumen .....	1
Abstract.....	1
Palabras clave .....	2
Key words .....	2
1. Capítulo I. Antecedentes.....	3
1.1. Introducción .....	3
1.2. Justificación .....	5
1.3. Hipótesis .....	7
1.4. Objetivos.....	7
1.4.1. Objetivo general .....	7
1.4.2. Objetivos específicos.....	7
2. Capítulo II. Marco teórico .....	8
2.1. Biopolímeros .....	8
2.1.1. Polímeros derivados del almidón .....	10
2.1.2. Polímeros derivados de la celulosa .....	17
2.1.3. Obtención de celulosa de la cáscara de naranja.....	19
2.2. Polímeros compuestos.....	22
2.3. Caracterización de materia prima y materiales poliméricos.....	22
2.3.1. Espectroscopía de absorción en el Infrarrojo (FT-IR).....	23
2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	27
2.3.3. Propiedades mecánicas .....	28

2.3.4.	Pruebas reológicas .....	30
2.4.	Procesamiento de bioplásticos .....	32
2.4.1.	Mezclado de los componentes del ATP .....	33
2.5.	Estado del arte .....	34
3.	Capítulo III. Desarrollo experimental .....	40
3.1.	Materia prima, material de laboratorio y equipo .....	40
3.2.	Extracción de celulosa .....	40
3.3.	Obtención de ATP y generación de membranas o películas .....	42
3.3.1.	Vaciado .....	42
3.3.2.	Reómetro de torque Brabender .....	46
3.4.	Caracterización de materiales y ATP .....	47
3.4.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	47
3.4.2.	Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).....	47
3.4.3.	Pruebas reológicas .....	47
3.4.4.	Pruebas mecánicas (tensión) .....	48
4.	Capítulo IV. Resultados y discusión .....	50
4.1.	Extracción de celulosa .....	50
4.2.	Obtención de ATP y generación de membranas o películas .....	50
4.2.1.	Vaciado .....	50
4.2.2.	Reómetro de torque Brabender .....	53
4.3.	Caracterización de materiales y ATP .....	54
4.3.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	54
4.3.2.	Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).....	57
4.3.3.	Pruebas reológicas .....	66
4.3.4.	Pruebas mecánicas (tensión) .....	67

5. Capítulo V. Conclusiones .....	70
6. Referencias.....	73

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

<b>ABREVIATURA</b>	<b>SIGNIFICADO</b>
ATP	Almidón termoplástico
CIQA	Centro de Investigación en Química Aplicada
CN	Cáscara de naranja
CNF	Nanofibras de celulosa (por sus siglas en inglés)
$C_w$	Porcentaje de conversión en peso
DMA	Análisis Mecánico Dinámico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EPS	Poliestireno expandido (por sus siglas en inglés)
FT-IR	Espectroscopía infrarroja
GEI	Gases de Efecto Invernadero
GPC	Cromatografía de permeación en gel (por sus siglas en inglés)
HPMC	Hidroxipropil-metil-celulosa
IP	Índice de polidispersidad
IR	Espectroscopia infrarroja
LDPE	Polietileno de baja densidad (por sus siglas en inglés)
MF	Microfibrillas
MOAR	Microscopía electrónica de alta resolución
PA	Poliamida
PBAT	Polibutirato o Poli(Butilén Adipato-co-Tereftalato)
PBS	Polibutilensuccinato
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno

PEA	Poliadipato de etileno
PEAD	Polietileno de alta densidad
PEBD	Polietileno de baja densidad
PET	Polietileno tereftalato
PHA	Polihidroxialcanoatos
PHB	Polihidroxibutirato
PMMA	Polimetilmetacrilato
PLA	Poliácido láctico
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTT	Tereftalato de politrimetileno
PUR	Poliuretano
PVC	Policloruro de vinilo
SEC-MALS	Cromatografía: por exclusión de tamaño con dispersión de luz de ángulo múltiple
SBP	Starch Based Polymer (Polímero basado en almidón)
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
TPS	Almidón termoplástico
XRD	Difracción de rayos X

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama que ilustra que tanto los materiales de origen natural como los sintéticos pueden ser biodegradables o no. PA, poliamidas; PBAT, polibutirato; PBS, polibutilensuccinato; ATP, almidón termoplástico; PCL, policaprolactona; PE, polietileno; PET, tereftalato de polietileno; PHA, polihidroxialcanoatos; PLA, ácido poliláctico; PP, polipropileno; PTT, tereftalato de politrimetileno. ....	9
Figura 2. Toneladas de bioplásticos producidas globalmente en Europa en 2019 y 2020 y estimaciones hasta 2025. ....	12
Figura 3. Artículos científicos publicados por Sciencedirect entre enero de 2011 y diciembre de 2016 sobre materiales compuestos de matriz polimérica sintética reforzados con fibras celulósicas. ....	17
Figura 4. Estructura química de la celulosa. ....	18
Figura 5. Pared celular y composición química de la celulosa. ....	18
Figura 6. Pasos del tratamiento de fibras para obtención de celulosa. ....	19
Figura 7. Estructuras químicas de: a) pectina, b) hemicelulosa y c) lignina. ....	20
Figura 8. Dos métodos para la obtención de celulosa: a) Método Kraft y b) Método alternativo. ....	22
Figura 9. Espectro FT-IR de almidón de arracacha nativo (AN) y oxidado (AO)...	24
Figura 10. Espectro FT-IR de almidón de maíz, abreviado como CST y representado por la línea color negro. ....	24
Figura 11. Espectro FT-IR de fibras de fique con y sin tratamiento de alcalinización. ....	26
Figura 12. Espectro FT-IR de celulosa de cáscara de naranja recuperada del ensayo de Kraft. ....	26
Figura 13. Micrográficas SEM de: (a) partículas de almidón y (b) superficie de fractura en tensión de un ATP. ....	28
Figura 14. Zonas del diagrama esfuerzo-deformación. ....	30

Figura 15. Dependencia de la viscosidad de distintos polímeros respecto a la temperatura: PMMA, PVC rígido, LDPE, PP y PA.....	31
Figura 16. Curva de flujo típica de polímeros fundidos para análisis reológico.....	32
Figura 17. Partículas de cáscara de naranja tratada y molida. ....	41
Figura 18. Reómetro de torque Brabender en el CIQA.....	46
Figura 19. Reómetro marca Physica modelo MCR501.....	48
Figura 20. Probetas de ATP reforzado moldeado en equipo Brabender para prueba de tensión con composición 65% almidón- 35% glicerina, y adicionalmente 50% de agua más el siguiente porcentaje de celulosa: a) 0%, b) 1%, c) 2% y d) 3%.....	49
Figura 21. Muestras obtenidas como resultado de corrida de plastificación de almidón con 5% extra de celulosa: a) S50G50C5W, b) S60G40C5W, c) S70G30C5W, d) S80G20C5W y e) S90G10C5W. ....	51
Figura 22. Pasos de la plastificación de ATP. Experimento número 51 “Sy65G75C1W70(5)” .....	53
Figura 23. Plastificación en equipo Brabender de muestras con el código Sy65G35W, Sy65G35C1W, Sy65G35C3W y Sy65G35C5W, en orden de izquierda a derecha.....	54
Figura 24. Micrografías SEM de: a) Almidón y b) Celulosa. ....	55
Figura 25. Micrografías de la película con el código S70G30W50C1 con a) Magnificación 1.15 kv y b) Magnificación 5.77 kx. ....	56
Figura 26. Micrografías SEM de placas de ATP plastificadas en Brabender: detalle del corte transversal y ampliación de a) Placa con 2% de celulosa (Magnificación 55) y b) Placa con 3% de celulosa (Magnificación 30). ....	57
Figura 27. Espectro FT-IR de almidón de yuca .....	58
Figura 28. Espectro FT-IR de cáscara de naranja tratada con método alternativo y pulverizada. ....	60
Figura 29. Espectros FT-IR de CN tratada, mezcla de glicerina 89% - CN 11% sonicada y sin sonicar.....	62

Figura 30. Espectros FT-IR de mezcla de glicerina 94% - celulosa 6% sonicada y sin sonicar.....	62
Figura 31. Espectros FT-IR de mezcla almidón 60% - glicerina 40% sin sonicar y sonicada. ....	64
Figura 32. Espectros FT-IR de mezcla de almidón 70% - glicerina 30% sonicada y sin sonicada.....	65
Figura 33. Viscosidad compleja vs frecuencia angular en el análisis de reología en fundido de la muestra Sy60G40W200C1. ....	66
Figura 34. Variación de los módulos de conservación $G'$ y pérdida $G''$ vs frecuencia angular en el análisis de reología en fundido de la muestra Sy60G40W200C1....	67
Figura 35. Gráfica comparativa de esfuerzo a la cedencia, elongación y módulo de elasticidad promedio de cada formulación. ....	68

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Empresas productoras de SBP a nivel mundial y principales características de su producto. ....	13
Tabla 2. Relación de amilosa y amilopectina en almidón de diferentes especies vegetales. ....	16
Tabla 3. Comparación de asignación de señales de espectros FT-IR de almidón de arracacha y de maíz.....	25
Tabla 4. Análisis de grupos funcionales presentes en las muestras de celulosa extraída de cáscara de naranja recuperadas del ensayo del método Kraft. ....	27
Tabla 5. Porcentajes de almidón, glicerina, agua y celulosa en mezclas plastificadas en la primera serie experimental. ....	44
Tabla 6. Porcentajes de almidón, glicerina, agua y celulosa en mezclas plastificadas en la segunda serie experimental para realizar membranas analizadas por reología. ....	44
Tabla 7. Porcentajes de almidón, glicerina, agua y celulosa en mezclas plastificadas en la tercera serie experimental para realizar membranas analizadas por reología, variando porcentaje de agua.....	45
Tabla 8. Muestras S60G70C1W50 y S70G70C1W50 con y sin sonicación previa al moldeo. ....	52
Tabla 9. Asignación de los grupos funcionales para las bandas FT-IR del almidón de yuca. ....	58
Tabla 10. Comparación entre las señales obtenidas en espectro FT-IR de almidón de yuca y señales FT-IR de almidón de arracacha y de maíz respectivamente. ...	59
Tabla 11. Asignación de los grupos funcionales para las bandas FT-IR de la cáscara de naranja tratada y pulverizada. ....	60
Tabla 12. Comparación entre las señales obtenidas en espectro FT-IR de CN y señales FT-IR de celulosa tratada de fibras de fique y de CN.....	61

Tabla 13. Señales en los espectros FT-IR de mezcla de a) glicerina 89% - celulosa 11% sonicada y sin sonicar y b) glicerina 94% - celulosa 6% sonicada y sin sonicar.  
..... 63

## RESUMEN

Recientemente se han elaborado diferentes bioplásticos a partir de almidón debido a que sus propiedades mecánicas, químicas y de procesamiento son similares a las de algunos termoplásticos sintéticos de uso comercial. Estos bioplásticos se pueden reforzar con celulosa, un polímero formado por glucosa que se encuentra en la pared celular de plantas, para mejorar su resistencia térmica y mecánica.

Se realizó el moldeo de placas de almidón termoplástico (ATP) reforzado con celulosa de cáscara de naranja utilizando glicerina como plastificante en presencia de agua. La formulación óptima para la producción de este material consistió en una proporción en peso del 65% de almidón y 35% de glicerina, con un adicional 50% de agua y 3% de celulosa. Cabe destacar que todos los componentes mencionados son biodegradables. El proceso de producción se llevó a cabo a una temperatura controlada de 115°C con agitación mecánica constante, lo que resultó en la producción de un material termoplástico con las siguientes características: el esfuerzo a la cedencia del ATP reforzado con 3% de celulosa fue de 1.1 N/mm<sup>2</sup>, ligeramente superior al del ATP sin refuerzo, que fue de 0.82 N/mm<sup>2</sup>. Este incremento en la resistencia puede atribuirse a la contribución de la resistencia mecánica de la celulosa que se debe a su compleja estructura molecular. Además, se observó una mayor elongación a la ruptura en el ATP reforzado con 3% de celulosa, alcanzando un 115%, en comparación con el 82.5% ATP sin refuerzo, que puede deberse a la buena adhesión interfacial de la celulosa en la matriz de almidón del ATP reforzado y a la similitud química de ambas sustancias.

## ABSTRACT

Different bioplastics have recently been made from starch because their mechanical, chemical, and processing properties are like those of some commercially-used synthetic thermoplastics. These bioplastics can be reinforced with cellulose, a glucose-based polymer found in plant cell walls, to improve their thermal and mechanical resistance.

The molding of thermoplastic starch (TPS) plates reinforced with orange peel cellulose was carried out using glycerin as a plasticizer in the presence of water. The optimal formulation to produce this material consisted of a weight ratio of 65% starch and 35% glycerin, with an additional 50% water and 3% cellulose. It is worth noting that all mentioned components are biodegradable. The production process was carried out at a controlled temperature of 115°C with constant mechanical agitation, resulting in the production of a thermoplastic material with the following characteristics: the yield stress of TPS reinforced with 3% cellulose was 1.1 N/mm<sup>2</sup>, slightly higher than that of unreinforced TPS, which was 0.82 N/mm<sup>2</sup>. This increase in strength can be attributed to the contribution of cellulose's mechanical resistance due to its complex molecular structure. Additionally, greater elongation at break was observed in TPS reinforced with 3% cellulose, reaching 115%, compared to 82.5% in unreinforced TPS, which may be due to the good interfacial adhesion of cellulose in the TPS starch matrix and the chemical similarity of both substances.

#### PALABRAS CLAVE

Almidón de yuca, cáscara de naranja, fibras de celulosa, bioplástico reforzado, moldeo por vaciado.

#### KEY WORDS

Cassava starch, orange peel, cellulose fibers, reinforced bioplastic, cast molding.

## 1. CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

### 1.1. INTRODUCCIÓN

En el último siglo, los “plásticos” han tenido una relevancia especial, dadas sus posibilidades de aplicación, pero también debido a las consecuencias medioambientales relacionadas a su elevada producción. Se calcula que tan sólo en el 2018 se produjeron en el mundo 360 millones de toneladas de plástico y que nueve millones de toneladas son arrojadas al mar cada año, aunque se espera que la cantidad incremente en los próximos lustros. Aproximadamente el 39.9% de la producción mundial estuvo destinada al mercado de los envases(1), cuya disposición final suelen ser vertederos, calles o mares; debido en gran parte a la dificultad para su reuso o reciclaje y falta de políticas públicas inherentes. Se estima que sólo el 9% del total de plásticos que se han producido en el mundo hasta la fecha ha sido reciclado(2). En cifras locales, hasta el año 2018, en México se producían 300 millones de toneladas de plástico al año, de las cuales sólo se recicló el 3%(3). Para mitigar este problema se han emprendido diferentes alternativas que buscan reducir su impacto ambiental; por ejemplo, existen diferentes líneas de investigación enfocadas en la producción de polímeros biodegradables; tal es el caso de los generados a partir de almidón, celulosa o microorganismos. Las principales líneas se han centrado en los derivados del almidón, debido a que el almidón posee un carácter renovable, disponibilidad amplia y precio bajo(4). Para mejorar la procesabilidad del almidón, que se ve dificultada por algunas de sus características, se le incorporan sustancias que actúan como plastificantes. De esta manera, se logra obtener almidón termoplástico, también conocido como ATP o TPS en inglés. Entre los plastificantes disponibles, se utilizan habitualmente alcoholes polivalentes como glicerina (también conocido como glicerol), sorbitol, xilitol y etilenglicol. De ellos la glicerina es el plastificante más popular debido a que es incoloro, inodoro y no es tóxico(5).

Aunque los plastificantes en el ATP son necesarios, cabe resaltar que suelen tener un impacto negativo en sus propiedades mecánicas; por ejemplo, las películas con plastificantes pueden resultar quebradizas y tener baja elongación a la ruptura. En

este sentido, sería ideal desarrollar un ATP que, a pesar de la adición de estas sustancias, conserve o incluso incremente su resistencia a la tensión y su elongación a la ruptura(5).

Una de las opciones para mejorar la resistencia a la tensión de un plástico es crear un ATP compuesto, resultado de aditivar la formulación de la mezcla a procesar con reforzantes, también llamados refuerzos, que pueden ser de origen vegetal. De ellos, comúnmente se utilizan fibras naturales para el caso de los bioplásticos (6). En específico, las fibras de celulosa son las más empleadas como reforzantes por su gran abasto, ya que están presentes en las paredes vegetales de árboles, plantas y frutos, entre ellos, la naranja.

La naranja es una fruta muy consumida en México y diversas partes del mundo. La forma en la que más se consume es en jugo. En ese caso, la cáscara y el bagazo que queda adherido a la pared de la naranja no suele tener algún aprovechamiento; por lo que en este trabajo se propone la extracción de celulosa de la cáscara de naranja para ser empleada como reforzante de ATP, ya que se optimizaría el aprovechamiento de recursos disponibles sin disminuir el suministro alimenticio.

Por otra parte, el ATP, reforzado o no, puede obtenerse en varias presentaciones para su estudio o comercialización; por ejemplo, como placas o películas. La presentación de placas es la más reportada en los últimos artículos sobre ATP reforzado; por su parte, la obtención de películas termoplásticas de ATP, aunque menos estudiada, es particularmente relevante debido a que las bolsas comerciales de un solo uso se producen a partir de películas. La producción de estas bolsas a partir de un material biodegradable facilitaría su descomposición, evitando su acumulación en el ecosistema.

En cuanto a la preparación de películas de ATP, existen dos procesos generales: húmedo y seco. El proceso húmedo es más utilizado a nivel laboratorio, pero consume mucho tiempo, lo que lo hace inadecuado para una producción a gran escala. En contraste, el proceso de formación de película seca, extrusión por soplado, es el más utilizado debido a que requiere de un equipo de producción

común, implica una baja inversión y permite una producción continua con ajuste de las dimensiones de la película. Este método podría facilitar la producción a gran escala de películas de ATP; sin embargo, aún representa un desafío debido a que la tenacidad del ATP fundido suele ser insuficiente, lo que puede causar dificultades en el soplado de la película.

Con este contexto, en el presente trabajo de investigación se encontraron formulaciones convenientes y reproducibles para obtener ATP reforzado con celulosa de cáscara de naranja, se compararon diferentes parámetros del ATP reforzado con los del ATP sin refuerzos, además se analizó la viabilidad de la producción de una película del material mencionado con las características necesarias para ser soplada por extrusión. Esta investigación representa un paso importante hacia la superación de los desafíos asociados con la producción a gran escala de películas de ATP.

## 1.2. JUSTIFICACIÓN

La producción de ATP a partir de almidón de yuca y cáscara de naranja presenta varias ventajas. Primero, es conveniente usar almidón como materia prima debido a su biocompatibilidad, degradabilidad, disponibilidad, corto ciclo de regeneración, bajo costo y facilidad para ser convertido en un material termoplástico(7). En ese sentido, Ortega-Toro reporta que el almidón permite obtener películas continuas y homogéneas y con baja permeabilidad al oxígeno, en comparación con otros biopolímeros(8). No obstante, las películas de almidón termoplástico presentan también desventajas, como alta sensibilidad a la humedad, pobres propiedades mecánicas y baja temperatura de degradación en comparación con los polímeros sintéticos.

Para superar estas limitaciones, una estrategia prometedora es la adición de agentes reforzantes a las placas o películas de ATP, como las fibras de celulosa provenientes de diversas especies reportadas en diferentes estudios(8).

Usar fibras de celulosa como agentes reforzantes puede ser una opción beneficiosa dado que es uno de los polímeros naturales más abundantes en la Tierra y posee

características frecuentemente buscadas en un material polimérico, entre ellas, su inmiscibilidad en agua, que suele ser importante en las películas plásticas(9).

Es favorable la obtención de celulosa de la cáscara de naranja ya que México es el quinto país productor en el mundo de naranja por lo que hay una gran generación de residuos de su cáscara (10) que hoy en día tienen un aprovechamiento nulo prácticamente. Además, hablando localmente, contribuiría a disminuir la cantidad de materia que se destina al relleno sanitario de la ciudad de Puebla.

El estudio de ATP reforzado con celulosa representa un punto de partida para su análisis y aplicación como material de empaque, opción favorable para el medio ambiente ya que el área de envasado es la principal aplicación de los polímeros petrobasados convencionales y una de las mayores fuentes de contaminación por plástico. En específico en el área de empaques de comida, el ATP posee características ventajosas como su biodegradabilidad, propiedades de barrera y biocompatibilidad con los productos alimenticios.

### 1.3. HIPÓTESIS

La incorporación de fibras de celulosa a una matriz polimérica de almidón de yuca mediante el proceso de extrusión por soplado producirá un ATP reforzado que tendrá una buena adhesión interfacial debido a la biocompatibilidad de sus componentes y presentará una mayor resistencia a la tensión, una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) más alta y una mayor elongación a la ruptura en comparación con la matriz sin refuerzo.

### 1.4. OBJETIVOS

---

#### 1.4.1. OBJETIVO GENERAL

Producir y caracterizar películas y placas a base almidón de yuca reforzadas con celulosa obtenida de cáscaras de naranja.

---

#### 1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Preparar compuestos de almidón termoplástico-celulosa para estudiar el efecto de las diferentes relaciones de composición.
2. Determinar el método de moldeo más adecuado para placas o películas de almidón termoplástico-celulosa.
3. Caracterizar la morfología de los compuestos obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).
4. Estudiar el comportamiento reológico de los compuestos.
5. Estudiar las propiedades de resistencia a la tensión y porcentaje de elongación de las placas o películas obtenidas.

## 2. CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

### 2.1. BIOPOLÍMEROS

Los polímeros cuya materia prima proviene del petróleo han tenido gran auge desde inicios del siglo pasado, muestra de ello es que en la actualidad ocupan el tercer lugar en el uso de este hidrocarburo, después de la energía y el transporte(11); sin embargo, la escases y encarecimiento del petróleo, el daño ambiental generado por los plásticos y el aumento en las regulaciones medioambientales, han actuado de forma sinérgica para promover el desarrollo de nuevos materiales que cumplan con las características que actualmente ofrecen los plásticos convencionales y que al mismo tiempo brinden mayores beneficios ambientales y posiblemente económicos a largo plazo, haciendo uso de la biotecnología y los recursos renovables. Asimismo, ha cobrado relevancia la terminología para éstos polímeros; por ejemplo, aquella que hace alusión a su origen o fin de ciclo de vida, como biobasado, bioplástico, biopolímero, polímero verde, biomaterial, biopolímero sintético o polímero artificial.

El término biobasado describe la parte de un material o producto cuya materia prima proviene de la biomasa obtenida de recursos renovables.

Por otra parte, la Asociación Europea de Productores de BioPlásticos (EuBP) define bioplástico como aquel plástico que es biobasado, biodegradable o ambos(12).

Los polímeros biodegradables son aquellos que pueden ser atacados por los organismos vivos química o físicamente, principalmente por microorganismos tales como hongos, bacterias y algas, y que cumplen con criterios científicos recogidos en normas de biodegradabilidad(13). Los plásticos biodegradables pueden degradarse y convertirse en composta siempre y cuando sean recogidos adecuadamente y tratados junto con los residuos orgánicos. La norma de la American Society for Testing and Materials (ASTM) D 5488-944 define la biodegradabilidad como la capacidad de un material para descomponerse en dióxido de carbono, metano, agua y componentes orgánicos o biomasa, en el cual

el mecanismo predominante es la acción enzimática de microorganismos que puede ser medida por pruebas estándar, en un periodo de tiempo específico(14).

La Figura 1 muestra la diferencia entre los bioplásticos, que representan las tres regiones verdes del gráfico, y los plásticos convencionales, en color gris. En la figura se ilustra que un material puede ser biobasado y biodegradable como es el caso del ácido poliláctico; o bien biodegradable pero no biobasado, como es el caso del polibutirato; biobasado pero no biodegradable, por ejemplo el polietileno biobasado que puede producirse a partir de azúcares o aceites vegetales (15); o simplemente que no es biobasado ni biodegradable como es el caso de los plásticos convencionales como el polietilentereftalato.

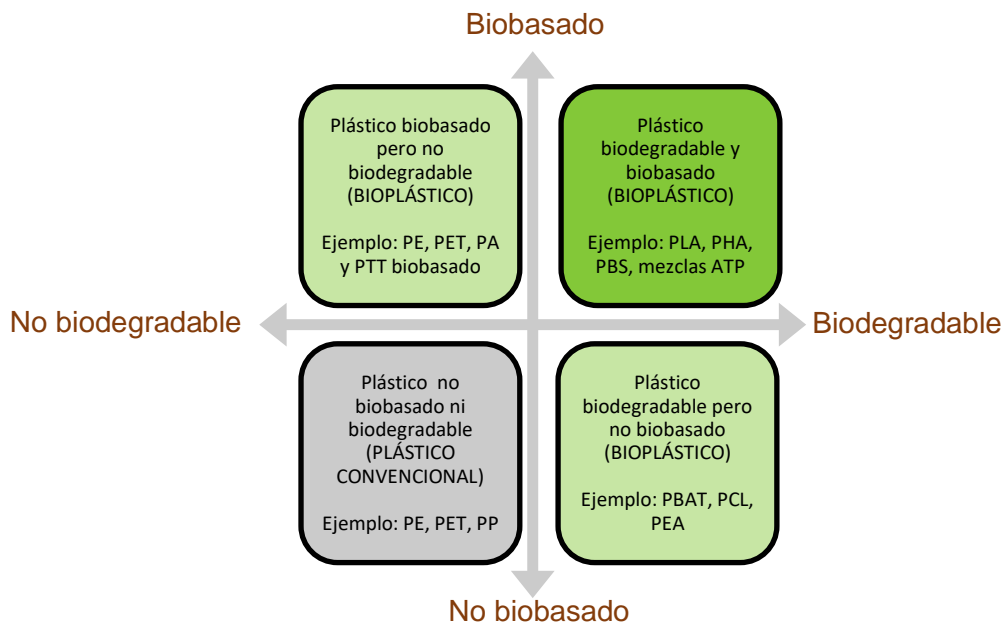


Figura 1. Diagrama que ilustra que tanto los materiales de origen natural como los sintéticos pueden ser biodegradables o no. PA, poliamidas; PBAT, polibutirato; PBS, polibutilensuccinato; ATP, almidón termoplástico; PCL, policaprolactona; PE, polietileno; PET, tereftalato de polietileno; PHA, polihidroxialcanoatos; PLA, ácido poliláctico; PP, polipropileno; PTT, tereftalato de politrimetileno.

(12) (16)

Con respecto al vocabulario relacionado con los bioplásticos, la norma ASTM D-6400–04, define a los polímeros compostables como aquellos plásticos que se degradan biológicamente bajo condiciones de compostaje. Durante este proceso generan dióxido de carbono, agua, compuestos inorgánicos y biomasa, a una

velocidad semejante a la de otros materiales compostables conocidos y no dejan residuos distinguibles visualmente ni tóxicos(17).

Por otro lado, los bioplásticos ofrecen varias ventajas:

- a) Reducen la dependencia de fuentes de energía fósiles, que se espera sean significativamente más costosas en las próximas décadas.
- b) Disminuyen las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), con el objetivo de tener una huella de carbono neutral al consumir materia vegetal que, al quemarse, libera carbono en forma de CO<sub>2</sub>. Este carbono puede ser capturado nuevamente por la planta al crecer, un proceso que no ocurre con el carbono acumulado en sustancias como el petróleo durante millones de años(18).
- c) Los campos de aplicación para los materiales bioplásticos están en constante crecimiento.

Las principales aplicaciones de los bioplásticos se tienen las siguientes (12): empaque y embalaje, agricultura/horticultura, sector automotriz, bienes de consumo y aparatos electrodomésticos, artículos electrónicos y material médico.

En general, las propiedades de los materiales biodegradables deben adaptarse a diversas aplicaciones. Estas propiedades pueden mejorarse mediante diferentes estrategias, como modificaciones físicas o químicas, o mezclado con otros componentes y aditivos(19).

---

### 2.1.1. POLÍMEROS DERIVADOS DEL ALMIDÓN

Los polímeros derivados del almidón, materiales termoplásticos, son resultado del procesamiento de almidón natural ya sea por medios químicos, térmicos o mecánicos y en la literatura en inglés suelen abreviarse con las letras SBP (del inglés “starch based polymers”)(13).

El almidón se puede tratar de tres formas para obtener sus polímeros derivados:

- a) Polímeros derivados de almidón puro.- El almidón es secado, sin fermentación o tratamiento químico, y posteriormente, por extrusión o por una combinación de pasos de extrusión y mezclado, se convierte en un material termoplástico. Los polímeros termoplásticos derivados enteramente del almidón tienen vida corta debido a su gran hidrofilia y pobres propiedades mecánicas.
- b) Polímeros derivados de almidón parcialmente fermentado.- Para su producción se utiliza el fluido de desecho de la papa que proviene de la industria alimenticia. Dicho fluido consiste en 72% de almidón, 12% de proteínas, 3% de grasas, 10% de componentes inorgánicos y 3% de celulosa. Este fluido es almacenado por dos semanas para que se estabilice y fermente parcialmente, donde una parte del almidón se convierte en ácido láctico por medio de las bacterias. El producto se seca y extruye para que obtenga sus propiedades termoplásticas. Para mejorar estas propiedades, durante la extrusión se le agregan aceites y aditivos tales como dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) y carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ). Finalmente, el material se estabiliza mediante secado.
- c) Polímeros derivados de almidón modificado.- Estos son producidos a partir de almidón que ha sido modificado químicamente para conferirle características que permiten su óptimo almacenamiento y procesamiento, superando así las capacidades del almidón termoplástico(20).

Actualmente los SBP son los biopolímeros más producidos y usados; dominan el mercado de biopolímeros donde abarcan un 70 a 80% de la producción mundial. La Figura 2 muestra una gráfica de barras con una proyección de la Asociación Europea de Bioplásticos de la producción mundial de plásticos biodegradables y biobasados esperada hasta 2025, realizada antes de la pandemia derivada del SARS COV 19; mismo que posiblemente haya influido en una disminución de las cantidades estimadas; en la gráfica, los plásticos biodegradables están representados con el color verde y los biobasados con amarillo. La misma proyecta un crecimiento anual en la producción de bioplásticos; y en específico de biobasados en mayor proporción (60%) que biodegradables (%40).

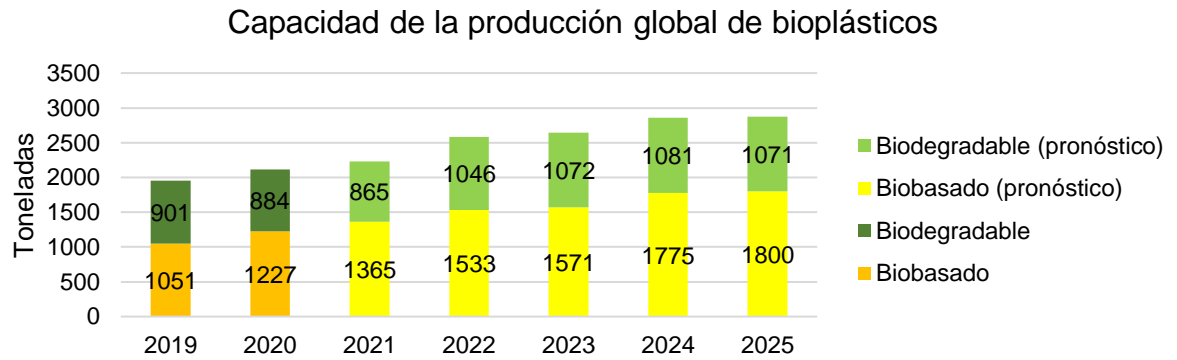


Figura 2. Toneladas de bioplásticos producidas globalmente en Europa en 2019 y 2020 y estimaciones hasta 2025.  
(21)

Por otra parte, para complementar la información sobre la producción de bioplásticos mundial, la Tabla 1 muestra algunos de los productores de SBP más importantes establecidos en el mercado como Novamont, DuPont, Biotec y Rodenburg (22)(23).

**Tabla 1. Empresas productoras de SBP a nivel mundial y principales características de su producto.**

<b>Empresa</b>	<b>Ubicación</b>	<b>Características del producto bioplástico</b>	<b>Nombre comercial</b>
Resirene	Tlaxcala, México	Resinas híbridas de almidón y poliestireno o polipropileno	Biorene
Biotec	Alemania	Materiales termoplásticos que contienen más de 50% de contenido biobasado (almidón de patata)	Bioplast
DuPont	EE.UU.	Gama de termoplásticos que contienen entre 20% y 37% (en peso) de un material renovable derivado del maíz	Sorona y Hytrel
Novamont	Italia	Termoplástico, derivado principalmente de almidón de maíz, trigo y patata, que es completamente biodegradable	Mater-Bi
BIOP Biopolymer Technologies	Alemania	Gama de biopolímeros (biobasados, biodegradables o ambos) elaborados a partir de diferentes tipos de almidones	BIOPar
Biotec	Alemania	Resinas termoplásticas 100% biodegradables que contienen elevadas proporciones de polímeros de origen biológico	Bioplast
Japan Cornstarch Co.	Japón	Resinas biodegradables basadas en almidón de maíz	Evercorn
Rodenburg Biopolymers	Canadá	Resinas termoplásticas biobasadas y biodegradables hechas a base de almidón de papa	Solanyl
MGP Ingredients, Inc	EE.UU.	Resinas que contienen hasta 65% de material renovable (como trigo y maíz)	Terratek
Vegeplast S.A.S.	Francia	Resinas que en su mayoría son biodegradables y que contienen almidón	Vegemat
Cereplast	EE.UU.	Resinas cuyo contenido proviene, en al menos 30%, a partir de recursos renovables, como almidones de maíz, trigo, tapioca y patata. Algunas son biodegradables.	Cereplast Compostables y Cereplast Sustainables
UL IDES	Francia	Termoplástico que contiene almidón y copoliéster, 100% biodegradable y con hasta 50% de contenido renovable.	Terraloy
NatureWorks LLC	EE.UU.	Resinas que se fabrican a partir del azúcar de almidón de maíz	Ingeo

En cuanto a las aplicaciones de los SBP, se encuentra principalmente el embalaje y también la fabricación de papel, algodón y fibras naturales. Su buen desempeño mecánico y biodegradabilidad los hacen ideales para empaque, compitiendo con los productos hechos de poliestireno expandido (EPS por abreviatura en inglés). Debido a que el ATP puede ser un material muy flexible o rígido tiene potencial de sustitución parcial de PEAD, PEBD, PP, PS y PUR ya que puede brindar características similares a las requeridas en algunas de sus aplicaciones como son las películas o envases(13).

El ATP tiene una buena capacidad para formar películas debido a que la matriz polimérica que forma es homogénea y transparente, además de que tiene propiedades de barrera al oxígeno y dióxido de carbono(16). También es muy sensible a la humedad, lo que, en parte, limita sus aplicaciones; pero en cambio, ofrece propiedades de permeabilidad al oxígeno moderadas. Propiedades como ésta pueden ser moduladas al modificar a los grupos hidroxilo libres, que pueden ser sustituidos por otros grupos funcionales, o al combinar al ATP con otros polímeros biodegradables, como el PLA(24), PHB(25) o PCL(26), o con otros aditivos, tal es el caso de la celulosa como refuerzo(27).

Una de las propiedades más atractivas del almidón es que es 100% biodegradable, según la normativa europea EN 13432, cuestión que es beneficiosa para el medio ambiente en términos de biodegradabilidad para plásticos generados a partir de él; sin embargo, sus propiedades mecánicas, como resistencia, elongación, dureza, y térmicas suelen ser inferiores a las de los plásticos petrobasados. Para contrarrestar esta característica, se han empleado técnicas para mejorar, por ejemplo, su resistencia térmica al mezclar al ATP con otros biopolímeros en estado amorfo o igualmente al adicionarle agentes reforzantes(8).

Pese a su vulnerabilidad a la degradación, los SBP, con las características adecuadas, se pueden procesar por métodos convencionales de moldeo de termoplásticos como la extrusión(13) pero es importante destacar que sus propiedades de procesamiento son mucho más complejas que las de los polímeros convencionales(28), como resultado de que el almidón es un polisacárido natural con grupos polihidroxi con fuertes interacciones inter- e intra- moleculares entre los enlaces de hidrógeno y, debido a ello, su degradación térmica sucede a una temperatura más baja que la de su fusión. Esto significa que el almidón no puede fluir ya que no llega al punto de fusión sin antes descomponerse y por ello no se puede procesar directamente por fundido; para lograrlo es necesario destruir la interacción entre los enlaces de hidrógeno en el almidón.

El almidón se puede transformar en ATP por medio de la gelatinización, que mejora su procesabilidad(19). La gelatinización se da en un medio acuoso y se ve

beneficiada con la adición de un plastificante. Un plastificante suele ser una molécula pequeña con similitud química a la del polímero(16). Durante el procesamiento térmico a temperatura alta y fuerza de corte elevada, el plastificante, que comunmente es glicerina, puede introducirse en las moléculas del almidón. En el proceso, los grupos hidroxilo de la glicerina interactúan con los del almidón; en consecuencia, se reduce la interacción entre las moléculas de almidón lo que mejora la capacidad de movimiento de sus cadenas, que a su vez permite que pueda fundirse a una temperatura más baja que la de su descomposición y, por tanto, se favorece la procesabilidad termoplástica del almidón(5).

---

#### 2.1.1.1. COMPOSICIÓN DEL ALMIDÓN







El almidón es un polisacárido (carbohidrato polimérico) producido principalmente por plantas de orden superior como medio para almacenar energía(28) y puede encontrarse en raíces, frutos, semillas, tubérculos, hojas e incluso en bacterias, que lo generan como mecanismo de defensa ante situaciones de amenaza presentes en su medio. Es, junto con la celulosa, la mayor reserva mundial de carbohidratos. En su estado natural, el almidón está presente en forma de gránulos esféricos semicristalinos(19) de 2-100 nm de diámetro(28) que consisten en estructuras macromoleculares ordenadas en capas y cuyas características varían en cuanto a composición, cantidad y forma. Aunque todavía se están dilucidando las microestructuras detalladas de los diferentes almidones(28), se ha establecido que en general los gránulos de almidón forman un material heterogéneo compuesto por dos polisacáridos de peso molecular elevado llamados amilosa y amilopectina, dispuestos en capas externas e internas(14) y también contienen pequeñas cantidades de lípidos y proteínas. Las capas externas están compuestas de amilopectina, sustancia insoluble en agua; y las capas internas, de amilosa, sustancia soluble en agua. Los grupos hidroxilo libres de ambas sustancias le confieren al almidón higroscopia y baja barrera al vapor de agua, mientras que la estructura altamente ramificada de la amilopectina le brinda pobres propiedades mecánicas y fragilidad elevada(16).

La amilosa es un polímero lineal formado por cadenas de glucosa unidas por enlaces  $\alpha$  1-4. Por su parte, la amilopectina es un polisacárido semicristalino, altamente ramificado, con un esqueleto de enlaces  $\alpha$  1-4 y 4-5% de puntos de ramificación  $\alpha$  1-6, y es el componente clave para la cristalización en la mayoría de los almidones. La amilopectina es una molécula de mayor tamaño que la amilosa(29). Los dos polisacáridos están conformados por unidades glucosídicas; es decir, por moléculas formadas por una gran cantidad de moléculas de glucosa que se repiten(30).

Una de las características más importantes del almidón es su región cristalina ya que de ella dependen la resistencia mecánica y la flexibilidad del ATP. Las características de la región cristalina dependen a su vez de la relación de amilosa y amilopectina, por lo tanto, del tipo de planta de origen(31). La proporción de amilosa/amilopectina depende de la fuente de la que provenga el almidón, como da cuenta la Tabla 2, de la edad del mismo y puede variarse mediante el proceso de extracción empleado. En la Tabla 2 se puede apreciar que el almidón de yuca tiene los porcentajes más elevados de amilopectina y es por ello que fue seleccionado para este trabajo de investigación, ya que eso facilitará la cristalización en el ATP.

Tabla 2. Relación de amilosa y amilopectina en almidón de diferentes especies vegetales.

(32)

Especie vegetal		Contenido en peso (%)	
		Amilosa	Amilopectina
	Arroz	19	81
	Papa	20	80
	Yuca o mandioca	20	80
	Maíz	25	75
	Trigo	25	75
	Maíz de alta amilosa	55 - 90	45 - 10

## 2.1.2.POLÍMEROS DERIVADOS DE LA CELULOSA

Los polímeros derivados de la celulosa han adquirido un renovado interés en los últimos años debido a su potencial biodegradación. Con el surgimiento de los materiales compuestos, en los últimos años la celulosa ha hecho incursión en campos como el de transporte, elementos de construcción o empaques, gracias a su incorporación en matrices poliméricas tanto de tipo termoplástico como termorrígido. En este punto las variaciones de los reforzantes a base de celulosa incluyen un amplio espectro de formulaciones que pueden ir desde fibras vegetales de menor nivel de comercialización en el mundo como el fique, hasta las más tradicionales en el mercado como el lino o el algodón. Existen numerosos elementos que tienen presencia de compuestos reforzados con celulosa que han sido diseñados para diferentes marcas de vehículos de todo tipo de gamas. En la Figura 3 se muestran algunos ejemplos en la literatura científica de sistemas de materiales compuestos con celulosa con base de matriz plástica que fueron reportados en un lapso de tiempo muy corto (de enero de 2011 a diciembre de 2016), lo que da muestra del uso, crecimiento y novedad de la temática en los últimos años(33).

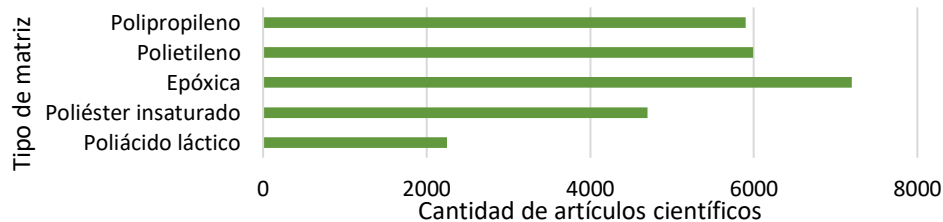


Figura 3. Artículos científicos publicados por Sciencedirect entre enero de 2011 y diciembre de 2016 sobre materiales compuestos de matriz polimérica sintética reforzados con fibras celulósicas.

(33).

### 2.1.2.1. COMPOSICIÓN DE LA CELULOSA

La estructura de la celulosa, que se muestra en la Figura 4, está formada por largas cadenas en las que moléculas de  $\beta$ -D glucosa están unidas por enlaces O-glucosídicos  $\beta$ -1-4 mediante puentes de hidrógeno, formando microfibrillas semicristalinas, que tienen regiones cristalinas y amorfas, y que agrupadas constituyen la celulosa. Las fibras de la celulosa componen la pared secundaria de

las células vegetales, aportándoles rigidez y resistencia(34), como se observa en la Figura 5.

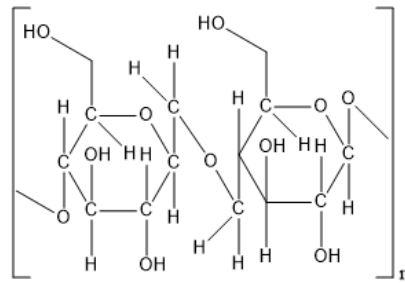


Figura 4. Estructura química de la celulosa.

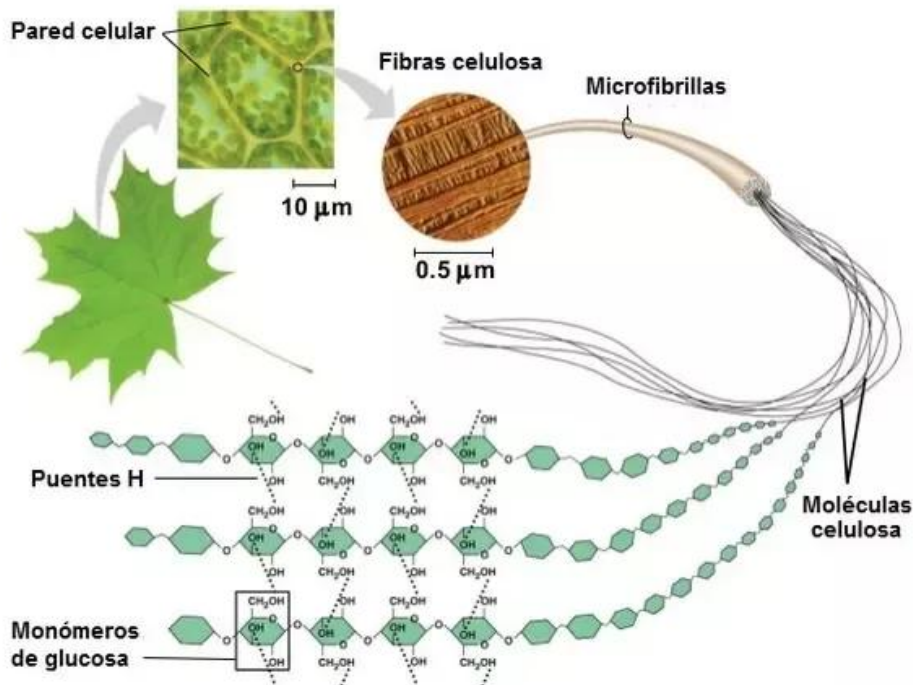


Figura 5. Pared celular y composición química de la celulosa.

(35)

Entre las fuentes de fibras de celulosa está, como se mencionó anteriormente, la cáscara de naranja, desecho abundante del comercio y la industria agroindustrial en México(36).

La obtención de microfibras de celulosa provenientes de residuos agroindustriales, para ser usadas como reforzantes, se suele conseguir mediante una serie de tratamientos químicos donde se busca principalmente purificar la celulosa. El primer paso *consiste en poner en contacto la muestra con una solución alcalina [...]* para

provocar la *disrupción de las uniones de los grupos hidroxilo (-OH), [...] ionizando las fibras para conseguir cambios en su estructura física, dimensiones, morfología y propiedades mecánicas, y también para purificar las fibras de celulosa mediante la eliminación parcial de la hemicelulosa, mayoritariamente, lignina, pectinas y ceras, esto gracias a que gracias a que la hemicelulosa es una sustancia soluble en bases fuertes. En el segundo paso, las muestras tratadas previamente con un álcali; por ejemplo, una solución de clorito de sodio (NaClO<sub>2</sub>), son puestas en contacto con un medio ácido para eliminar la lignina. En este ejemplo, el clorito de sodio puede convertirse en dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>), que oxida la lignina y abre el anillo aromático, lo que facilita su separación de las fibras de celulosa. Además, el ClO<sub>2</sub> también oxida la hemicelulosa y las pectinas remanentes que no se separaron con el tratamiento alcalino (19). Los pasos anteriormente descritos para tratar las fibras de celulosa se resumen en la Figura 6.*

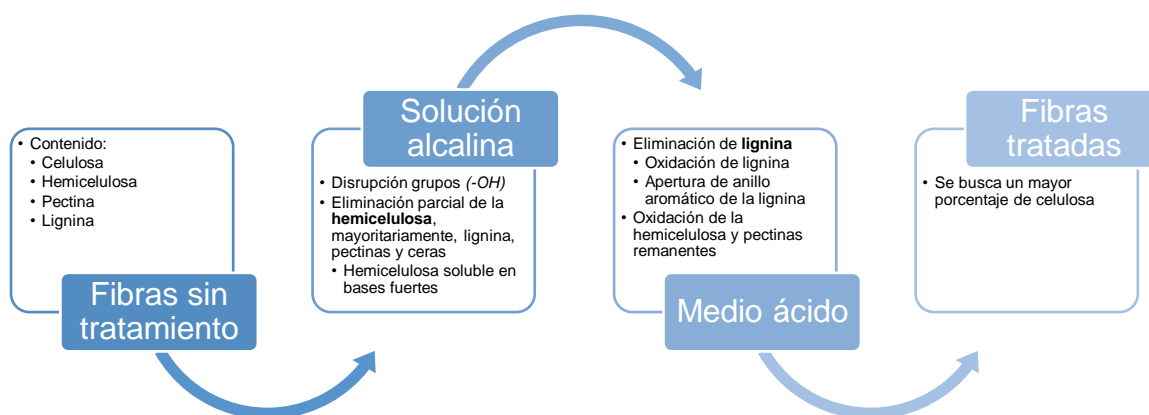


Figura 6. Pasos del tratamiento de fibras para obtención de celulosa.

### 2.1.3. OBTENCIÓN DE CELULOSA DE LA CÁSCARA DE NARANJA

El 14.27% de porcentaje en peso de la naranja es cáscara(37). La composición de la cáscara de naranja (CN) varía de acuerdo con la especie y a las condiciones de su cultivo. La CN contiene agua (75-85% peso), azúcares simples (glucosa, fructosa, sacarosa; 6-8% peso), polisacáridos (carbohidratos: pectina, celulosa y hemicelulosa; 1.5% peso)(38). También se caracteriza por tener una importante cantidad de aceite esencial constituido principalmente por sustancias de naturaleza terpénica (monóterpenos y aldehídos), de entre los cuales el limoneno es el componente más abundante (76-94.5% en peso). Asimismo, se puede encontrar

linanol y mirceno en concentraciones elevadas, y seguido de ellos, otros monoterpenos carbonilos, que son producto de la oxidación ácida del limoneno,  $\alpha$ -terpineol y valenceno, contenidos en la cera cuticular. Entre los aldehídos se puede encontrar octanal, decanal y nonanal, cuyas concentraciones aumentan con el estado de madurez de la fruta(39).

La CN seca mantiene los carbohidratos que forman casi el 70% en peso; sus distribuciones aproximadas son: pectina (29.8% en peso), celulosa (18.7%) y hemicelulosa (20.9%)(37). Se sabe que la cáscara también contiene lignina(40). Las estructuras químicas la pectina, hemicelulosa y lignina se presentan en la Figura 7.

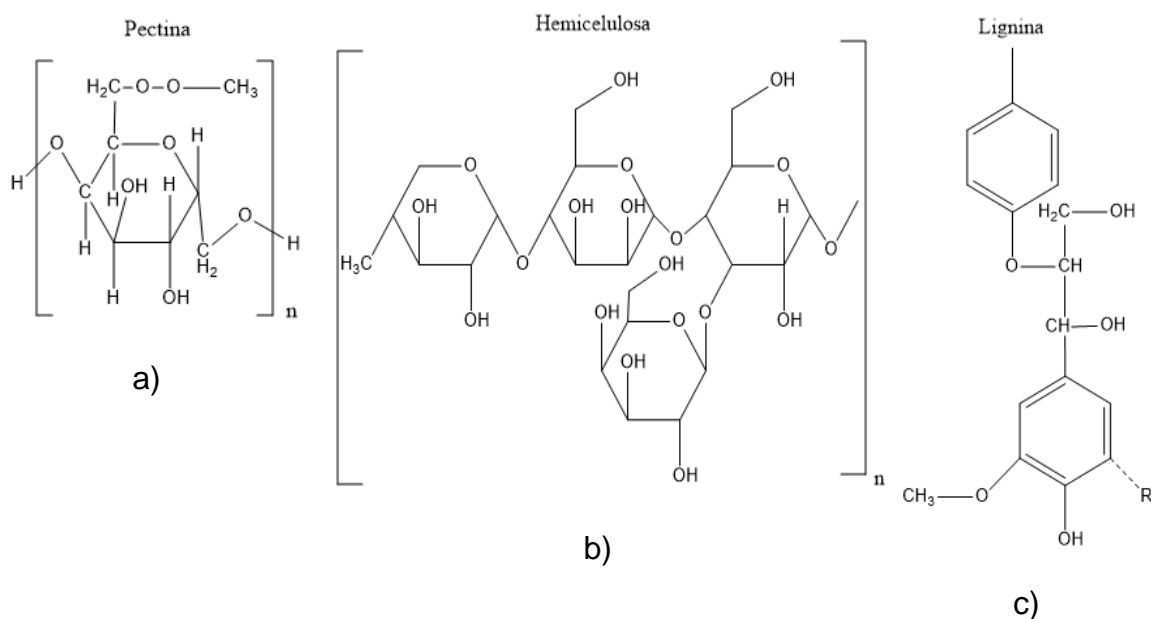


Figura 7. Estructuras químicas de: a) pectina, b) hemicelulosa y c) lignina.

Por si fuera poco, la CN posee compuestos bioactivos, como fenólicos, vitamina C y vitamina E. Particularmente la CN dulce contiene altas concentraciones de fenoles, en especial flavonoides. Asimismo, los estudios han encontrado que la CN tiene los niveles más altos de vitaminas C y E, seguida de la pulpa y el jugo(41). La composición de la CN es la permite que pueda usarse como materia prima en la generación y modificación de materiales poliméricos (42) (43).

En cuanto a obtención de celulosa a partir de CN, Geovany Criollo la extrajo de la naranja *Citrus Sinensis* de la variedad valencia usando el método Kraft y un método

alternativo. A través de este último se obtienen fibras más blancas y de mayor resistencia. Los pasos del método Kraft se muestran en la Figura 8 a). El método alternativo se diferencia del método Kraft en que requiere una mayor cantidad de reactivos y de tiempo de digestión además de que adiciona un tampón de solución de bicarbonato de sodio a medida que se producen los ácidos orgánicos derivados de la sulfonación de la lignina en ácidos sulfónicos para mantener el pH neutro. Los pasos generales del método alternativo se muestran en la Figura 8 b) y el procedimiento a detalle realizado por Criollo se comenta a continuación. Se tomó una muestra representativa del total de cáscaras de naranja recolectadas, mismas que fueron troceadas, pesadas y puestas a secar durante 5 días una temperatura promedio de 26 ° C durante 9 horas al día, para luego ser tratadas como residuos sólidos. Posteriormente fueron lavadas y desengrasadas con el fin de remover aceites esenciales, como el limoneno, que pueden interferir en el proceso de extracción de la celulosa. Esto se realizó con un equipo de extracción continua de grasas y aceites esenciales (Soxhlet) empleando hexano como disolvente de extracción. Posteriormente se realizaron los dos métodos para obtención de celulosa. El trabajo concluye que para recuperar la mayor cantidad de celulosa se requiere una concentración de NaOH de 25% y de Na<sub>2</sub>S en 20% en relación peso/volumen, a una temperatura de 45 - 50°C, tiempo de digestión de 60 min y agitación ligera; después del lavado, tres etapas de blanqueo con 50 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en concentraciones de 2%, 10%, 20%, con un tiempo de secado entre cada una de ellas de 3 horas en una estufa a 35°C, y un lavado final hasta obtener una muestra con pH de 7 – 8. Este procedimiento sirvió de referencia para la extracción de celulosa en el presente trabajo, aunque su empleo produciría residuos químicos que necesitarían tratamiento para su disposición final.

Criollo obtuvo mayor cantidad de celulosa con el método Kraft (24.9%) que con el método alternativo (14%) que propuso. También reportó que el porcentaje de celulosa obtenida a partir de CN es de 25%, en comparación con el 40% que se puede extraer de materias como maderas, bagazo de caña y algodón; y que la celulosa recuperada posee las mismas características que la de dichos materiales.

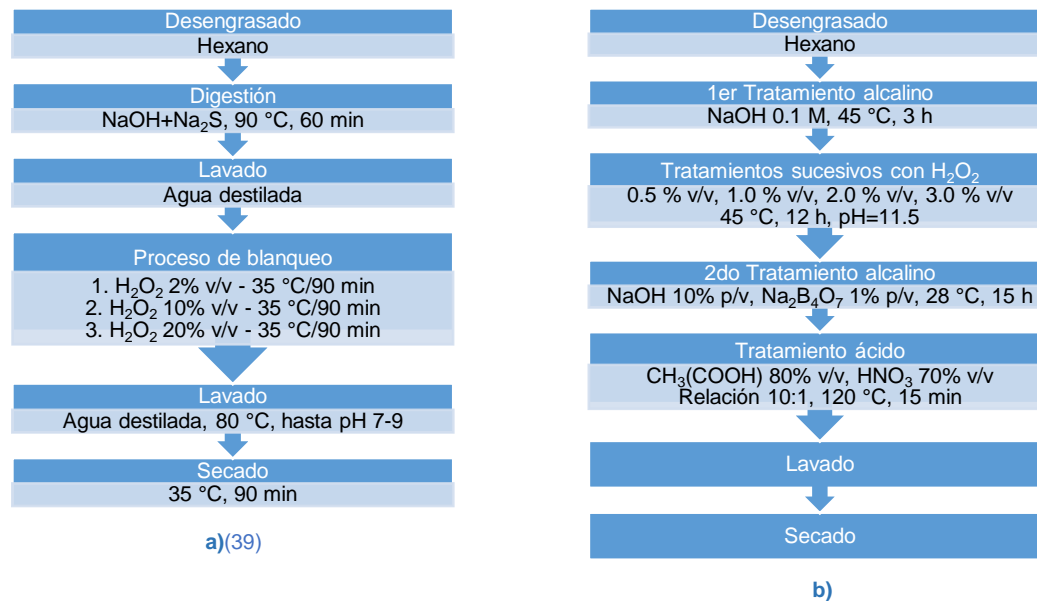


Figura 8. Dos métodos para la obtención de celulosa: a) Método Kraft y b) Método alternativo.

(39)

## 2.2. POLÍMEROS COMPUESTOS

Los materiales compuestos están conformados por tres fases: el refuerzo, que aporta resistencia y rigidez; la matriz, que es el material que se desea reforzar; y la interfase, que es la responsable de la adecuada compatibilidad entre la matriz y el refuerzo. La calidad de la interfase determina las propiedades finales del material permitiendo una correcta adhesión fibra-matriz polimérica, lo cual transfiere tensión de la matriz a la fibra(44).

Las placas propuestas de ATP reforzado con celulosa para este trabajo hicieron las veces de un polímero compuesto, donde el ATP constituyó la matriz; y las fibras de la cáscara de naranja, el refuerzo.

## 2.3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA Y MATERIALES POLIMÉRICOS

Existen algunas características y parámetros relevantes en el estudio de materiales poliméricos, como son: distribución molecular, longitud de la cadena, grado de polimerización, resistencia a la tensión y elongación, estabilidad y comportamiento térmico, morfología microscópica de la superficie y de fractura, transparencia y

color, permeabilidad al vapor de agua, contenido de humedad e hinchazón en el agua. Para medirlos contamos con diversas técnicas analíticas y pruebas como son: la espectroscopía infrarroja (FT-IR), resonancia magnética nuclear (RMN), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM), pruebas reológicas y pruebas mecánicas como la resistencia a la tensión y medición de la elongación.

---

### 2.3.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO (FT-IR)

La base de la espectroscopía infrarroja (IR) es que la mayoría de las moléculas absorben luz en la región infrarroja del espectro electromagnético y la transforman en vibración molecular. Esta absorción es característica de la naturaleza de los enlaces químicos presentes en una muestra. Un espectrómetro ayuda a calcular esta absorción como una función de la longitud de onda. El resultado es un espectro IR que ofrece una "huella digital molecular" característica que se puede usar para identificar muestras orgánicas e inorgánicas. La obtención de espectros FT-IR es mucho más rápida que la de los instrumentos dispersivos convencionales. Además, estos espectros muestran una significativamente mejor relación señal-ruido y tienen una precisión de longitud de onda mucho mayor(45).

---

#### 2.3.1.1. ALMIDÓN

En la caracterización usando la técnica FT-IR del almidón nativo y oxidado de arracacha, reportada por Pardo, se observan las señales mostradas en la Figura 9(46) para el almidón nativo, es decir sin tratamiento alguno: 3300, 2924, 1338, 1149, 1078 y 1007  $\text{cm}^{-1}$ .

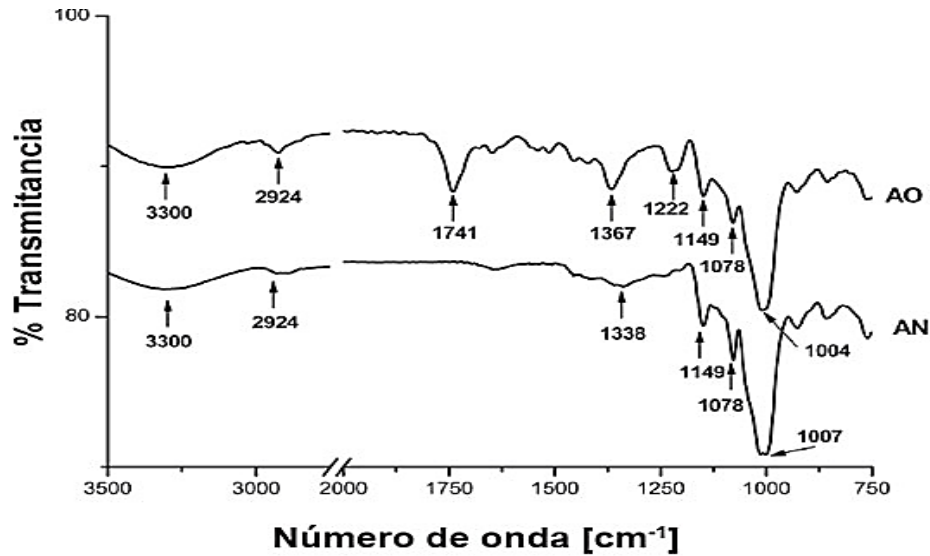


Figura 9. Espectro FT-IR de almidón de arracacha nativo (AN) y oxidado (AO).

(46).

Por otra parte, Yun et. al. reportaron el espectro FT-IR de almidón de maíz mostrado en la Figura 10, donde se observan las señales 1026, 1085, 1163 y 1654. El pico más ancho, de 3600 a 3100  $\text{cm}^{-1}$  fue relacionado a la presencia de grupos hidroxilo; el de 3000 a 2800 y 1650~1640  $\text{cm}^{-1}$ , a vibraciones de estiramiento del grupo C-H y a agua retenida en el almidón; 1163, 1085, and 1026  $\text{cm}^{-1}$ , a enlace de estiramiento C-O(47).

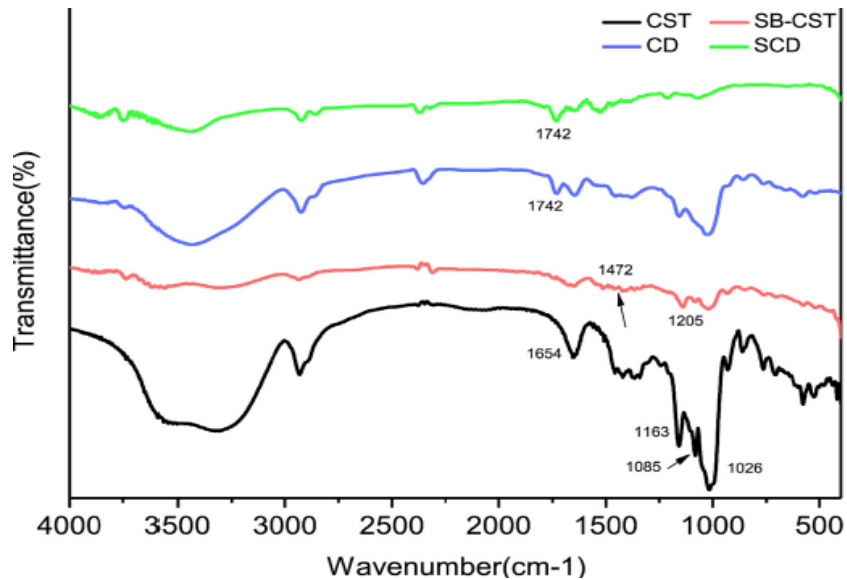


Figura 10. Espectro FT-IR de almidón de maíz, abreviado como CST y representado por la línea color negro.

(47).

Como se puede apreciar en la Tabla 3, son similares las señales obtenidas para el almidón de arracacha y de maíz.

Tabla 3. Comparación de asignación de señales de espectros FT-IR de almidón de arracacha y de maíz.

Arracacha		Maíz	
Señales detectadas espectro de arracacha [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Asignación de señal	Señales detectadas espectro de maíz [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Asignación de señal
3300	Sin asignación	3600-3100	-OH
2924	“	3000-2800	v -CH
1338	“	1650~1640	v -CH
1149	“	1163	v C-O
1078	“	1085	v C-O
1007	“	1026	v C-O
1004	“	-	-

### 2.3.1.2. CELULOSA

Con respecto a la caracterización de celulosa, utilizando la técnica de FT-IR, por infrarrojo se encontró escasa literatura. Se buscaron las señales típicas de este material y se encontraron las siguientes: OH ( $3433 \text{ cm}^{-1}$ ), CH ( $2916, 1433, 1382 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_2$  ( $1470-1445 \text{ cm}^{-1}$ ), C-O-C t (dialquil) ( $1300-1000 \text{ cm}^{-1}$ )(48).

En la Figura 11, referenciada por Mina, se observan los principales enlaces característicos de la celulosa, lignina y hemicelulosa que son, como se describió anteriormente, los principales carbohidratos de los que están compuestas las fibras; en este caso, para fibras de fique con y sin tratamiento de alcalinización.

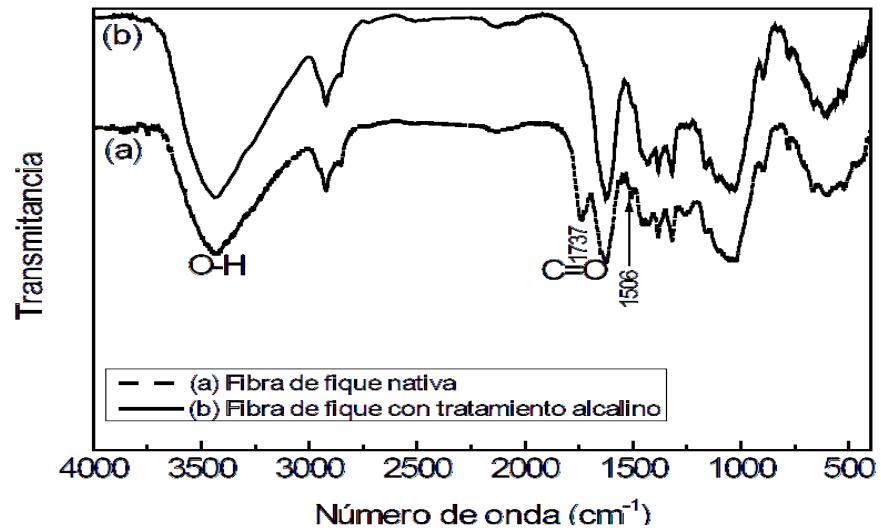


Figura 11. Espectro FT-IR de fibras de fique con y sin tratamiento de alcalinización. (48).

Por otra parte, Criollo reportó el espectro infrarrojo realizado a la muestra de celulosa obtenida de cáscara de naranja que recuperó del ensayo de KRAFT junto con el análisis de grupos funcionales presentes como se muestra en la Figura 12 y Tabla 4.

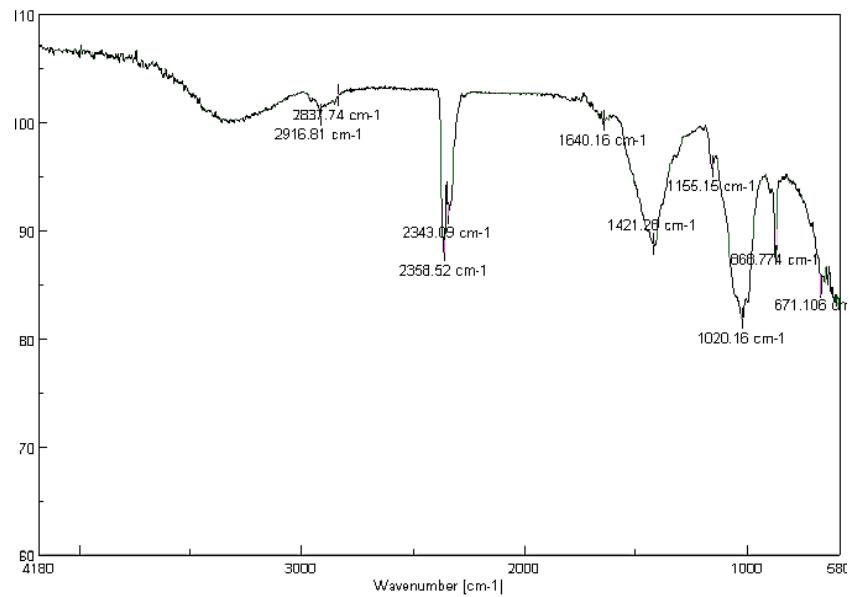


Figura 12. Espectro FT-IR de celulosa de cáscara de naranja recuperada del ensayo de Kraft. (39).

Tabla 4. Análisis de grupos funcionales presentes en las muestras de celulosa extraída de cáscara de naranja recuperadas del ensayo del método Kraft.

(39).

Grupo funcional	Presentes en	Rango de longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Longitud de onda en la muestra (cm <sup>-1</sup> )
-OH	Oximas	3420-3250	3440
-CH <sub>3</sub> y -CH <sub>2</sub>	Compuestos alifáticos	2990-2850	2916
-CH <sub>3</sub>	Atado a N u O	2850-2700	2837
C-O-C	Éteres alifáticos	1150-1070	1550
	Anillo de carbono en compuestos cíclicos	1030-950	1020
O-OH	Peróxido de hidrógeno	860-840	860
C-OH	Alcoholes	680-620	671

### 2.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La Microscopia Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés), ofrece imágenes de gran resolución y profundidad de campo con una calidad tridimensional. Los principales requerimientos que deben presentar las muestras para ser observadas mediante SEM son: ser compatible con operaciones bajo vacío y tener conducción eléctrica(49).

La SEM puede servir para: analizar la morfología de la materia prima; por ejemplo, el almidón o la celulosa, y ver su deformación al ser termoplastificada(48); comprobar la plasticidad del ATP o describir cambios después del tratamiento de las fibras(19).

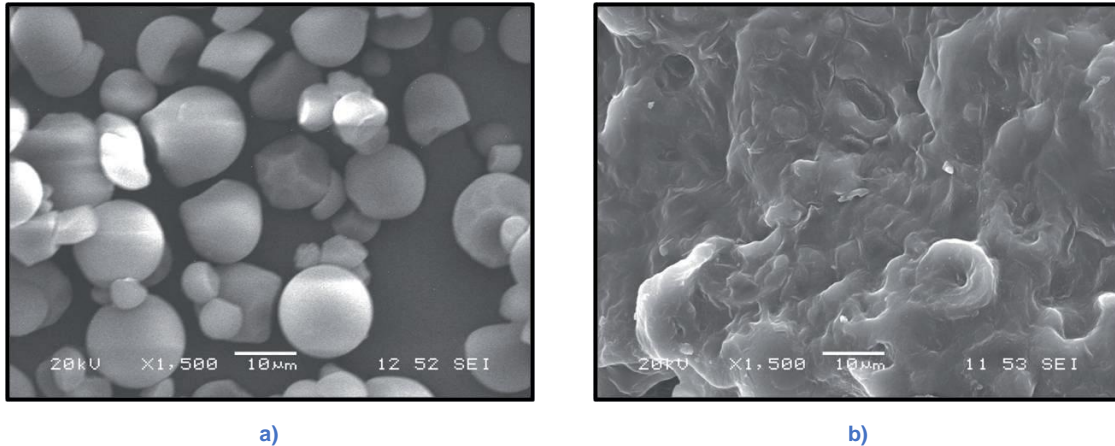


Figura 13. Micrografías SEM de: (a) partículas de almidón y (b) superficie de fractura en tensión de un ATP. (48).

También se ha observado: la morfología del ATP, por ejemplo al relacionar las cantidades de componentes en la formulación con las protuberancias, orificios o aglomeraciones en su superficie(5), con los cambios en el módulo de Young o el alargamiento a la rotura; si el proceso de plastificación se completó en la muestra; y fracturas criogénicas(6) o por pruebas de tensión(48) para analizar la interacción química entre la matriz de ATP y el reforzante.

### 2.3.3. PROPIEDADES MECÁNICAS

En cuanto a la medición de propiedades mecánicas hay algunos términos que se usaron en este trabajo, por lo que se describen a continuación:

- Esfuerzo.- Es la relación entre la cantidad de fuerza aplicada a un material y el área de sección transversal del material sobre el cual se aplica la fuerza. Las letras  $\sigma$  (sigma) y  $\tau$  (tau) son usadas habitualmente para representar esfuerzo y en el Sistema Internacional (SI) la unidad designada para expresarlo es Newton por centímetro cuadrado [ $N/cm^2$ ] o megapascuales [MPa], donde  $1 MPa=100 N cm^{-2}$ , aunque la unidad psi (libras por pulgada cuadrada) es encontrada ampliamente en la literatura. El factor de conversión es  $1 N/cm^2=1.450 psi$ .

$$\text{Esfuerzo } (\sigma) = \frac{\text{Fuerza}}{\text{Área}}$$

Ecuación 1

- Elongación/Deformación.- Las cadenas poliméricas son flexibles y se mueven cuando se les aplican fuerzas. Se alinean en la dirección de la fuerza y se vuelven menos aleatorias. Las moléculas poliméricas comenzarán a moverse o a fluir mientras se les siga aplicando fuerza. Cuando se les aplica calor este proceso se vuelve más fácil y requiere menos fuerza. Este movimiento es llamado deformación ( $\epsilon$ ). Este término se define como el cociente entre el cambio de longitud ( $l$ ) o alargamiento experimentado y su longitud inicial ( $l_0$ ). No tiene unidades, es por ello que a veces se utiliza el porcentaje de alargamiento.

$$\text{Deformación } (\epsilon) = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Ecuación 2

Donde:

$\Delta l$ = Diferencia entre el cambio de longitud ( $l$ ) y su longitud inicial ( $l_0$ ).

$$\% \text{ Deformación} = \epsilon [\%] = \frac{\Delta l}{l_0} (100)$$

Ecuación 3

Las pruebas mecánicas de los materiales plásticos requieren de la aplicación de fuerza o energía a un material y de observar sus respuestas. Éstas pueden ser instantáneas, dependientes del tiempo o resultar en un cambio de estado del material. En esencia, las pruebas físicas implican flexión, tracción, torsión, prensado, calentamiento y otras. En todos los casos, se aplican las fuerzas y se mide la respuesta de los materiales midiendo la variación en sus propiedades. Muchas propiedades de los polímeros, como la resistencia a los solventes y químicos, la resistencia eléctrica y la permeabilidad a los gases son importantes para la determinación del uso de un polímero en una aplicación específica; sin embargo, la principal consideración para determinar la utilidad general de un polímero es su comportamiento mecánico, es decir, su deformación y características

de flujo bajo esfuerzo. El comportamiento mecánico de un polímero puede caracterizarse por propiedades de tensión-deformación, lo que implica el análisis del comportamiento del polímero como el esfuerzo a la tensión que se aplica con el fin de alargarlo hasta el punto donde se rompa. Los resultados se tabulan y generalmente se muestran como una gráfica de tensión (esfuerzo) contra elongación (deformación) como la que se muestra en la Figura 14.

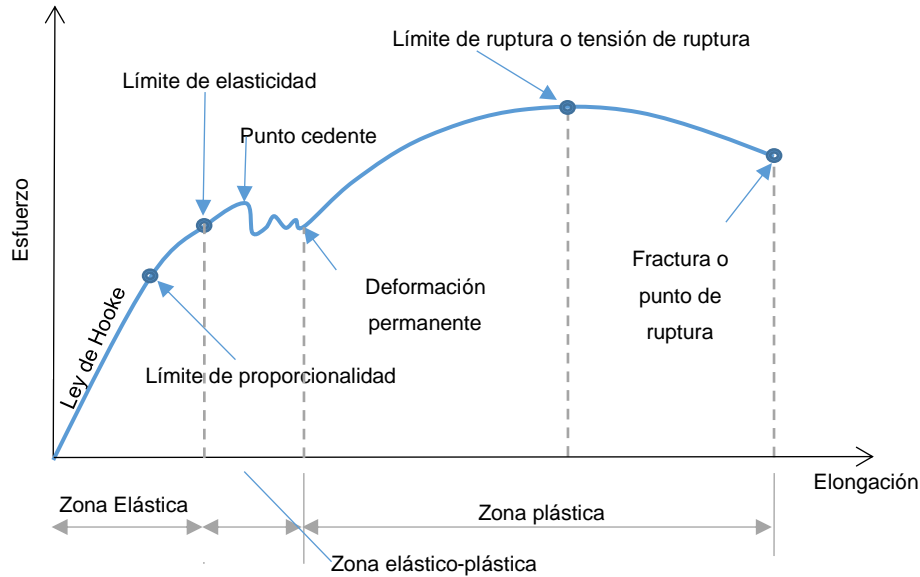


Figura 14. Zonas del diagrama esfuerzo-deformación.

#### 2.3.4. PRUEBAS REOLÓGICAS

La reología es la ciencia que estudia cómo se deforma la materia cuando se le aplica una fuerza. En el caso de los polímeros esas dos palabras, fuerza y deformación, tienen una relevancia particular ya que es importante conocer el comportamiento de los materiales durante su procesamiento(50). Éstos presentan un comportamiento mecánico enteramente dominado por su carácter viscoelástico. Los sólidos viscoelásticos muestran características de líquido y sólido, con marcadas desviaciones del comportamiento Hookeano o Newtoniano. Los polímeros presentan un comportamiento newtoniano sólo en un intervalo relativamente estrecho de velocidades de cizalla, y en el caso de tiempos de cizalla largos, también se presentan desviaciones de dicho comportamiento. En los fluidos no

newtonianos la viscosidad no es constante, suele denominarse coeficiente de viscosidad y se representa por la letra griega  $\eta$  en lugar de  $\mu$ (51).

A continuación, se escriben algunas relaciones en el campo de la reología relevantes para este estudio.

#### 2.3.4.1. VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA TEMPERATURA

La viscosidad depende fuertemente de la temperatura. En la mayoría de los materiales la viscosidad se ve disminuida exponencialmente conforme aumenta la temperatura. Para el caso de los polímeros dicha dependencia está en función de la estructura y del tipo de polímero y puede representarse generalmente por la ecuación de Arrhenius  $\eta = Ae^{B/T}$ , donde  $\eta$  es la viscosidad,  $T$  es la temperatura absoluta y  $A$  y  $B$  son constantes del material en específico. A manera de ejemplo se muestra la gráfica de la Figura 15 donde se visualiza la dependencia de la viscosidad respecto a la temperatura de algunos polímeros.

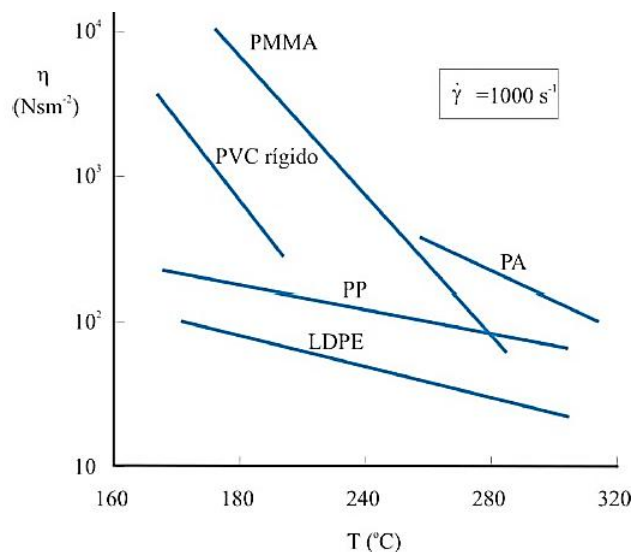


Figura 15. Dependencia de la viscosidad de distintos polímeros respecto a la temperatura: PMMA, PVC rígido, LDPE, PP y PA.

(51).

#### 2.3.4.2. CURVAS DE FLUJO EN POLÍMEROS

Una curva de flujo típica para un polímero es la de la viscosidad en escala logarítmica contra la velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ) también en graduación logarítmica como se muestra en la Figura 16. En ella puede observarse una zona newtoniana

a velocidades de cizalla bajas (con viscosidad inicial  $\eta_0$ ) hasta que se alcanza una velocidad de cizalla crítica,  $\dot{\gamma}_c$ , a partir de la cual se da un descenso paulatino de la viscosidad. A velocidades de cizalla muy elevadas se puede observar una nueva zona newtoniana con una viscosidad final mínima ( $\eta_\infty$ ) en algunas ocasiones.

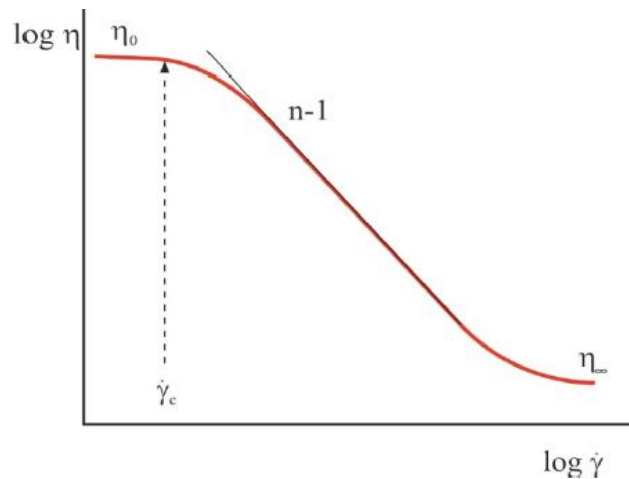


Figura 16. Curva de flujo típica de polímeros fundidos para análisis reológico.

(51).

## 2.4. PROCESAMIENTO DE BIOPLÁSTICOS

En general, los bioplásticos pueden moldearse por los métodos convencionales para los plásticos comunes como son extrusión, extrusión por soplado, termoformado o inyección; sin embargo, por sus características son vulnerables a la degradación durante el proceso de moldeo. Debido a que muchos de los polímeros biodegradables son sintetizados con polimerización por apertura de anillo, se establece un equilibrio termodinámico entre la reacción de polimerización y la reacción inversa que resulta en la formación de monómero. Si el procesamiento durante el moldeo o el proceso de extrusión se realiza a temperaturas muy elevadas es posible que el equilibrio se desplace hacia la formación de monómero. Este suceso tiene mucha importancia ya que el monómero en exceso puede actuar como plastificante, cambiando las propiedades mecánicas del material resultante y alterar, a su vez, la cinética de degradación(52). Muchos bioplásticos tienen la característica de ser higroscópicos, por lo que es importante remover la humedad que contengan

para prevenir la degradación hidrolítica del polímero y daños corrosivos en la maquinaria(52).

La extrusión es especialmente relevante para el moldeo de bioplásticos ya que a través de ella se pueden plastificar diferentes formulaciones y realizar mezclas entre diferentes polímeros. A través de este proceso se pueden obtener láminas y películas, que fueron de particular interés en un inicio para el presente trabajo. Es importante hacer la precisión de que el término lámina u hoja, material que sirve para fabricar cristales de ventanas y material para termoformado, se refiere a espesores entre 0.5 mm y 12.5 mm. El término película refiere espesores de menos de 0.5 mm, y es una presentación que sirve como material de empaque, cubiertas y revestimientos(53).

El procesamiento por extrusión de SBP implica múltiples reacciones químicas y físicas que dan lugar a diferentes transiciones multifásicas, por ejemplo: difusión de agua, expansión de gránulos, gelatinización, descomposición, fusión y cristalización(28). Debido a ello, tanto las microestructuras formadas como las propiedades mecánicas de los materiales moldeados dependen en gran parte de los métodos y condiciones de procesamiento. Cuando los gránulos de almidón de papa se moldean por compresión se obtienen materiales relativamente frágiles, ya que los cristales de amilopectina permanecen casi intactos ante la ausencia de fuerza de corte y presión moderada. Por su parte, la fabricación de películas a partir de geles acuosos provocó la desintegración de la estructura original de los gránulos de almidón y la formación de una nueva estructura semicristalina, constituida principalmente por moléculas de amilosa cristalizada. Los materiales obtenidos por inyección de almidón nativo tuvieron un aumento de la fase amorfa y, en consecuencia, de las propiedades mecánicas(28).

---

#### 2.4.1. MEZCLADO DE LOS COMPONENTES DEL ATP

Previamente al procesamiento del ATP es importante realizar un buen mezclado de los componentes para lograr una absorción/impregnación correcta de los líquidos en los sólidos. Éstos se pueden mezclar de forma mecánica, mediante agitación

manual o utilización de una mezcladora, si es que se trata de una producción mayor. A nivel laboratorio, y para estudiar la interacción de las moléculas de los componentes, algunos artículos reportan la utilización de la sonicación como un método práctico para el proceso de dispersión de las partículas. Sonicación es el proceso mediante el cual se aplica la energía del sonido, generalmente ultrasonido, para agitar las partículas de una muestra(54). El método puede ser particularmente conveniente en los materiales compuestos producidos a pequeña escala, pues es importante la dispersión del reforzante en lo que conformará la matriz polimérica después de la plastificación(55).

## 2.5. ESTADO DEL ARTE

En 2001 Curvelo *et al.* prepararon placas de ATP, proveniente de maíz, con glicerol como plastificante reforzado con fibras de celulosa de eucalipto (16% p/p) para mejorar sus propiedades mecánicas. El ATP reforzado tuvo un incremento del 100% de resistencia a la tensión y del 50% del módulo de elongación respecto a los materiales sin reforzamiento. La microscopía electrónica de la superficie del ATP, fracturada, al ser sumergida en nitrógeno líquido, reveló una buena adhesión de entre las fibras y la matriz(56).

En 2009, Luna, Villada y Velasco sinterizaron ATP de almidón nativo de yuca reforzado con fibras cortas de fique en una proporción del 10, 15 y 20% de porcentaje peso de fibra, al cual se le aplicaron pruebas mecánicas y térmicas y también fue analizado mediante microscopía óptica de alta resolución (MOAR). Se concluyó que se alcanzó un mayor esfuerzo de 12.01 MPa (12.01 N/mm<sup>2</sup>) y una mayor elongación, de 2.01%, para la mezcla con 10% de fibra en comparación con las otras proporciones de fibra (15%: 10.11 MPa, 1.17% y 20% fibra: 8.86 MPa, 1.22%) y también para el ATP sin reforzante. Por su parte, la temperatura de transición vítrea de las mezclas fue menor que la de la matriz termoplástica sin refuerzo. A través de la técnica MOAR se concluyó que los contenidos del 15% y 20% de fibra interfieren con la disrupción del gránulo de almidón y por lo tanto afectan negativamente la fusión del almidón durante el procesamiento, a diferencia del ATP con 10% de fibra que muestra una superficie lisa(44).

En 2011, Echeverri *et al.* realizaron películas de almidón de papa reforzadas con microfibras de celulosa bacteriana (a proporciones 2.5%, 5% y 7.5%) con glicerol como plastificante, caracterizadas mediante pruebas mecánicas de tensión, análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FT-IR). El análisis mecánico mostró un incremento en la resistencia a la tensión para los ATP con microfibrillas: ATP sin reforzante, 3.054 MPa; ATP-2.5% de microfibrillas (MF), 4.9 MPa; ATP-5% MF, 7.8 MPa; ATP-7.5% MF, 9.3 MPa. El módulo de elasticidad tuvo un comportamiento similar, incrementando 2.8 veces para la mezcla con 2.5% MF; 5.2 veces para 5% MF; y 10 veces para 7.5% de MF. La mejora en las propiedades mecánicas se vinculó a la similitud química entre las estructuras químicas del almidón y la celulosa. Por otro lado, los materiales mostraron la misma temperatura de degradación máxima con y sin reforzante(57). En cuanto a la estructura química, se observaron bandas características del almidón y celulosa.

En 2012 Mina analizó la factibilidad de reforzar una matriz de ATP con fibras de fique, para ello obtuvo un ATP y sometió fibras de fique a un tratamiento alcalino. El ATP estuvo compuesto por almidón de yuca (amilosa 24% en promedio, amilopectina 76% en promedio) y glicerol como componentes base, y fue plastificado por extrusión reactiva. El ATP y las fibras con y sin tratamiento fueron analizadas mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Mecánico Dinámico (DMA). También se les aplicó el ensayo de tensión como prueba mecánica. En el análisis FT-IR de las fibras de celulosa con y sin tratamiento alcalino, se observaron los principales enlaces característicos de la celulosa, lignina y hemicelulosa, que son las sustancias de las que están constituidas primordialmente las fibras, y que también se observó que después del tratamiento los espectros de las fibras mostraron corrimientos despreciables. Uno de los corrimientos consistió en la desaparición del pico a  $1736\text{ cm}^{-1}$  relacionado con el enlace  $\text{-C=O}$  de la hemicelulosa, lo que sugirió la remoción superficial de este componente en la fibra. Las bandas reportadas en el artículo coinciden con los espectros reportados en la literatura para fibras de la misma familia. Por otra parte, en las micrografías

reportadas del almidón termoplastificado se aprecian algunos gránulos que no pudieron ser totalmente fragmentados mediante el mezclado en el extrusor en presencia del plastificante, lo que indica que es posible mejorar las condiciones de procesamiento del material. En las micrográficas de la celulosa se puede apreciar la una mayor porosidad en las fibras tratadas, misma que contribuye a la absorción de humedad. Respecto a la prueba de resistencia mecánica que mostró el ATP, se alcanzó un valor máximo de 1,418 MPa de resistencia a la tensión; en el caso de las fibras sin tratamiento se obtuvieron 261.8 MPa y con tratamiento, 340.3 MPa(48); lo que quiere decir que la alcalinización tuvo un efecto positivo en la resistencia de las fibras.

De forma similar, Rodrigo Ortega-Toro *et al.* produjeron películas de almidón de maíz con glicerina a las que se les añadió hidroxipropil-metil-celulosa (HPMC) y ácido cítrico (CA) en el año 2014. Los resultados mostraron que las películas reforzadas presentaban separación de fases, aunque el análisis de la temperatura de transición vítrea señaló que existía miscibilidad parcial entre el almidón y la celulosa, misma que se acentuó con la adición de ácido cítrico. La incorporación de las fibras y el CA influyó en que la disminución de la permeabilidad al vapor de agua del material a la par de un ligero incremento en la permeabilidad al oxígeno. El aumento de la cantidad de CA en la película mostró un incremento en el valor del módulo de elasticidad y una disminución en la elongación de las películas, lo que concuerda con el efecto de entrecruzamiento. En cuanto al análisis de las propiedades ópticas, las películas mostraron una menor compactación del material conforme aumentó la presencia de CA, lo que causó una mayor transparencia de las películas(8).

Por otro lado, en el año 2019 Alata *et al.* reportaron la preparación de películas hechas a partir de cáscara de naranja, pectina (como agente entrecruzante), glicerina (como plastificante) y celulosa bacteriana (como refuerzo) mediante el método de vaciado(37). En su estudio se halló una formulación apropiada para la producción del material que obtuvo una resistencia al quiebre de 5.53 N/mm<sup>2</sup>, elongación al quiebre de 51.6% y permeabilidad al vapor de agua de 0.0273

g.mm/(h.kPa.m<sup>2</sup>). La incorporación de la celulosa bacteriana contribuyó a aumentar la resistencia a la tensión de la película; al mismo tiempo, la elongación y la permeabilidad al vapor de agua se vieron disminuidas, situación que puede ser favorable para algunas aplicaciones.

Dos años más tarde, S. Yaradoddi y su equipo de trabajo produjeron películas plásticas con cáscara de naranja, una solución 0.1 N de ácido clorhídrico y glicerina(43). El principal logro de este trabajo fue hallar una formulación adecuada para producir películas de ATP. Mediante el análisis FT-IR se concluyó que el material no contiene sustancias peligrosas, por lo cual es seguro para el medio ambiente.

En 2020, Cermeño realizó películas de almidón termoplástico de yuca (manihot esculenta) reforzado con microfibras de celulosa extraída de la estopa del coco y reportó haber obtenido materiales con deformación completamente elástica. El aumento de celulosa en el material tuvo una relación directamente proporcional con el incremento en el módulo de elasticidad, retardación de la degradación del material en un medio acuoso pero nula influencia en la tensión a la ruptura(9).

También en 2020, Menzel creó películas de ATP por compresión con almidón de papa, glicerol y celulosa extraída de semillas de girasol(7). Además, adicionó ácido cítrico como agente compatibilizante de las fase polimérica y reforzante y extracto antioxidante. Llevó a cabo la caracterización por Cromatografía por exclusión de tamaño con dispersión de luz de ángulo múltiple (SEC-MALS), SEM, con un espectrocolorímetro (para medir transparencia y color), permeabilidad al vapor de agua, contenido de humedad e hinchamiento en agua, propiedades mecánicas mediante la norma ASTM D882, TGA, difracción de rayos X (XRD) y actividad antioxidante in-vitro. Encontró que las películas incrementaron 3 veces su módulo de Young al incorporar la celulosa y que la adición de ácido cítrico junto con el pretratamiento del almidón influyó en el cambio de distribución de la longitud de cadena.

Por su parte, igualmente en 2020, Liu *et al.* sinterizaron películas de almidón de mandioca, glicerol y nano-SiO<sub>2</sub> como agente reforzante, por extrusión-soplado, que fueron caracterizadas mediante TGA, DSC, SEM, XRD y sus propiedades mecánicas fueron medidas siguiendo la norma ASTM D638(5). Encontraron que la elongación a la ruptura de película ATP con 40% glicerol incrementó en un 108%. Después de la adición de 1% de SiO<sub>2</sub> la resistencia a la tensión incrementó alrededor de 95%. La estabilidad térmica incrementó con el aumento de glicerol y de nano-SiO<sub>2</sub>, mientras que la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) no varió significativamente.

Por otra parte, la mayoría de los estudios recientes sobre reología del ATP se han centrado principalmente en el estudio de mezclas de ATP con otros polímeros petrobasados o biodegradables y reforzadas con celulosa (58).

En 2012 Xie *et al.* publicaron un estudio de diferentes técnicas y modelos reológicos diseñados especialmente para el análisis del comportamiento del ATP ya que durante su procesamiento las estructuras del almidón son altamente sensibles al tratamiento termomecánico (59). Concluyeron que para tal fin son preferibles los métodos que minimizan la pérdida de humedad y manejan eficazmente la alta viscosidad de estos materiales. También indicaron que los polímeros de almidón muestran comportamientos de adelgazamiento por cizallamiento y extensión, y presentan fuertes propiedades elásticas. El estudio también menciona que es importante tener en cuenta la disipación de calor viscoso, especialmente en los polímeros de almidón con una viscosidad relativamente alta, ya que puede verse afectada por la reología de procesamiento. Por último, el artículo recalca la importancia de comprender la reología de procesamiento de los polímeros de almidón, ya que no solo nos permite determinar el método y las condiciones de procesamiento óptimos, sino que también nos ayuda a controlar mejor la calidad de los productos al vincular la reología con varias de sus propiedades físicas.

En 2021, Fourati *et al.* estudiaron el comportamiento reológico en fundido de mezclas de PBAT/ATP reforzadas con nanofibras de celulosa (CNF) (58). La medición del módulo de almacenamiento, la pérdida de módulo y la viscosidad

compleja de las mezclas y nanocompositos condujo a una función de frecuencia dentro del rango de 0.01 a 100 Hz a 150 °C. Antes de cada medición se determinó la región viscoelástica lineal utilizando un barrido de amplitud que abarcó un rango de deformación del 0.1 al 100%, a frecuencias de 1 y 50 rad/s. Se investigó la reología en estado fundido de las mezclas de PBAT-ATP con diferentes contenidos de CNF a 150 °C. En la mezcla PBAT-TPS no reforzada, la propiedad elástica predominó sobre el carácter viscoso. Sin embargo, al agregar un 4% de CNF, se observó una ligera disminución en la propiedad elástica. Con un 8% y un 15% de CNF, la viscosidad superó a la elasticidad, y la propiedad elástica se redujo aún más, acercándose a la del PBAT puro. Esto indica que cuando la mezcla de PBAT-TPS superó el 8% de contenido de CNF cambió de un material dominado por una respuesta elástica a un material viscoso. Para la mezcla con un 15% de CNF, las propiedades se asemejaron a las del PBAT, con una pequeña desviación en las frecuencias bajas, probablemente debido a una elasticidad adicional causada por la deformación de las gotas de TPS.

En 2022, Ragoubi *et al.* reportaron un estudio cuyo objetivo fue formular mejor las mezclas basadas en almidón biobasado(60). Utilizaron un mezclador termomecánico RMX para favorecer el flujo de elongación, lo cual es un concepto innovador, ya que contribuye a aumentar en gran medida la eficiencia de los mecanismos de dispersión de las mezclas multifásicas y permite el desarrollo y la medición directa de sus propiedades reológicas. Según su metodología, una tasa de cizallamiento del 50% y 6 ciclos de mezcla son los parámetros adecuados para una mezcla de TPS/lino, ya que se realizó un análisis reológico y viscoelástico que mostró un efecto directo de dichos parámetros en la procesabilidad de estas mezclas. Se observó un comportamiento de alta rigidez del ATP en la región vítrea, así como una buena dispersión de ambas fases (ATP y lino). También que la fase cristalina del ATP se vio afectada tanto por el cizallamiento ejercido por el RMX como por la adición de lino. Además, que la estabilidad térmica del TPS mejoró con la adición de lino.

### 3. CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1. MATERIA PRIMA, MATERIAL DE LABORATORIO Y EQUIPO

Se utilizaron dos tipos de almidones: de maíz y de yuca. El almidón de maíz empleado fue de tipo comercial marca Maizena, con un contenido promedio de 27% de amilosa y 73% de amilopectina. El almidón de yuca fue de la marca Amaru y tiene un contenido de amilosa de 20% y 80% de amilopectina. El almidón se trabajó en forma de partículas semicristalinas con forma esférica y diámetro promedio de 100  $\mu\text{m}$ .

La glicerina utilizada fue de grado industrial marca Mednatural, con una pureza de 98% y se utilizó con las características de origen.

Las fibras de celulosa se obtuvieron directamente de las cáscaras de naranja que pasaron por un tratamiento ácido, usando vinagre blanco, y después de blanqueo, utilizando agua oxigenada, mismo que se describirá a detalle en “3.2 *Extracción de celulosa*” y que consistió en un procedimiento sencillo con utensilios caseros, debido al confinamiento por contingencia sanitaria. Tanto el vinagre blanco como el agua oxigenada fueron comerciales. El agua oxigenada tuvo grado técnico de 6% de concentración en volumen (20 volúmenes).

En las siguientes secciones se describen los materiales y equipos utilizados.

#### 3.2. EXTRACCIÓN DE CELULOSA

Se tomó una muestra de cáscaras de naranja y se les desprendió el bagazo adherido. En seguida fueron cortadas en tiras de aproximadamente 2 cm de ancho y pesadas (832.3 g).

**Desengrasado:** Después se lavaron con detergente con el fin de retirar partículas no deseadas y remover parte de aceites esenciales, como el limoneno, que pueden interferir en el proceso de extracción de celulosa.

**Digestión:** Luego se les sumergió en 200 mL vinagre blanco durante un día y con agitación manual intermitente ligera.

**Lavado:** Posteriormente fueron enjuagadas con agua y se dejaron escurrir hasta el día siguiente.

**Proceso de blanqueo:** Aún humedecidas se sumergieron durante veinticuatro horas con agitación manual intermitente ligera en 200 mL de agua oxigenada, tiempo después del cual fueron retiradas del líquido

**2do lavado:** Los trozos fueron enjuagados con agua del grifo.

**Secado:** Los trozos lavados fueron colocados en una charola para que se secan expuestos al sol y en interior en caso de lluvia, a temperatura ambiente ( $\pm 23^{\circ}\text{C}$ ) de 12 a 15 días, dependiendo de la humedad. Los trozos secos fueron pesados nuevamente (300 g). Se observó que las cáscaras aún eran flexibles y su color era casi del mismo tono que antes del tratamiento en la mayoría de los trozos y más oscuro en algunas partes, quizá debido a la oxidación de la superficie.

Las variables tomadas en cuenta durante el proceso fueron: peso inicial [g], concentración de reactivos (ácido acético, agua oxigenada) [% en volumen], volumen de reactivos [mL], tiempo de contacto [h], temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ], peso recuperado [g], porcentaje de celulosa recuperada [% en peso].

Posteriormente se trituraron los trozos de cáscara para disminuir el tamaño de partícula de las fibras y se pudieran incorporar mejor en la matriz termoplástica. El peso obtenido de la cáscara molida fue de 286 g, y su apariencia se muestra en la Figura 17. Las partículas de la CN tratada y triturada se tamizaron a través de cribas con diferente tamaño de diámetro de poro (1, 0.5 y 0.3 mm) para uniformar su tamaño.



Figura 17. Partículas de cáscara de naranja tratada y molida.

Se observó que la molienda casera de las cáscaras secas es complicada debido a que el aceite contenido en la cáscara más el calor generado por la fricción provoca que las partículas se aglomeren. Se recomienda realizar la molienda en un contenedor de vidrio o en una superficie antiadherente a la celulosa ya que de lo contrario se dificulta la recuperación del material pulverizado y la limpieza del equipo.

Se procedió a la caracterización de la materia prima, el almidón y las cáscaras de naranja tratadas y tamizadas por FT-IR y SEM con los parámetros que se describen más adelante.

### 3.3. OBTENCIÓN DE ATP Y GENERACIÓN DE MEMBRANAS O PELÍCULAS

#### 3.3.1. VACIADO

##### 3.3.1.1. MEZCLA ALMIDÓN-GLICERINA

Se intentó plastificar sólo almidón y glicerina en las proporciones 50%-50%, 60%-40% y 70%-30% en peso. Cabe mencionar que todas las proporciones de mezclas siguientes que se mencionan en adelante fueron en porcentaje peso.

##### 3.3.1.2. MEZCLA ALMIGÓN-GLICERINA-AGUA

Posteriormente se realizó un barrido para observar las proporciones almidón-glicerina adecuadas para la plastificación del ATP: 50-50, 60-40, 70-30, 80-20 y 90-10; adicionando 50% extra de agua a la mezcla sobre una parrilla a 120 °C con agitación intermitente.

##### 3.3.1.3. MEZCLA ALMIDÓN-GLICERINA-AGUA-CELULOSA

Se realizó una prueba para verificar la viabilidad en la termoplastificación de una mezcla de almidón, glicerina, cáscara de naranja tratada y agua durante la primera serie de experimentos, para ello se eligió una formulación semejante a la que se reportó por Cermeño, D.(9) Se mezclaron 17.3 g de almidón y 8.5 g de glicerina en un vaso de precipitado. Se agregaron 69.2 g de agua y 5 g de cáscara de naranja

tratada y molida. La mezcla se calentó a 80 °C en una parrilla eléctrica con agitación constante. Transcurrieron aproximadamente 40 minutos sin notar visualmente un cambio en la consistencia de la mezcla por lo que se incrementó la temperatura de calentamiento primero a 100 °C, luego 120 °C y a 135 °C. Pasados 20 minutos aproximadamente se notó un cambio en la viscosidad de la mezcla. Se siguió calentando y agitando durante 8 minutos más para uniformar la consistencia. Se retiró de la parrilla, se vació y esparció sobre una película de aluminio que se dejó secar durante cuatro días.

Después de esa primera prueba se realizó un barrido para analizar la incorporación de la celulosa de CN en la matriz polimérica en el que se usó 5% extra de celulosa en las siguientes proporciones de almidón-glicerina: 50-50, 60-40, 70-30, 80-20 y 90-10.

Posteriormente se realizó la termoplastificación de las mezclas 60-40 y 70-30 con 1% extra de celulosa y 50% extra de agua.

A partir de los resultados se buscó conocer la influencia del mezclado en la plastificación del ATP mediante la sonicación de dos mezclas con las proporciones 60-40 y 70-30 con 1% extra de celulosa y 50% extra de agua durante 1 h a temperatura ambiente.

Los porcentajes utilizados en las todas las mezclas plastificadas en la primera serie de experimentos se muestran en la Tabla 5, donde se indica el número de experimento realizado en la primera columna bajo el símbolo "#". El código de las muestras se formó con la letra del componente seguido de su porcentaje en la mezcla, teniendo a S para nombrar al almidón, G para la glicerina, C para la celulosa y W para el agua. Se tomó como el 100% de la mezcla el porcentaje sumado por el almidón y la glicerina y como el porcentaje de la celulosa y el agua como peso extra. Algunas muestras se plastificaron más de una vez, para las cuales se colocó entre paréntesis el número de repetición.

**Tabla 5. Porcentajes de almidón, glicerina, agua y celulosa en mezclas plastificadas en la primera serie experimental.**

#	Código de muestras	% en peso de almidón (S)	% en peso de glicerina (G)	% en peso extra de celulosa (C)	% en peso extra de agua (W)
1	S60G40C5W	67	33	19	268
2	S50G50W	50	50	0	50
3	S60G40W	60	40	0	50
4	S70G30W	70	30	0	50
5	S80G20W	80	20	0	50
6	S90G10W	90	10	0	50
7	S50G50C5W	50	50	5	50
8	S60G40C5W	60	40	5	50
9	S70G30C5W	70	30	5	50
10	S80G20C5W	80	20	5	50
11	S90G10C5W	90	10	5	50
12	S60G40W (2)	60	40	0	50
13	S70G30W (2)	70	30	0	50
14	S60G40C1W	60	40	1	50
15	S70G50C1W	70	30	1	50

**Nomenclatura: S= Starch (almidón), G=Glicerina, C=Celulosa, W=Water (agua). Entre paréntesis se coloca el número de repetición en la plastificación de una mezcla.**

Se prosiguió a realizar membranas por vaciado para pruebas de reología en fundido de las mezclas S60G40C1W y S70G50C1W. Se usó almidón de maíz y de yuca para comparar el material que se puede obtener y también se plastificaron las mezclas con y sin sonicación previa. Esta segunda serie de mezclas se enlistan en la Tabla 6. En la nomenclatura usada se añadió junto a la letra S una “y” para nombrar al almidón de yuca y una letra “m” para el almidón de maíz.

**Tabla 6. Porcentajes de almidón, glicerina, agua y celulosa en mezclas plastificadas en la segunda serie experimental para realizar membranas analizadas por reología.**

#	Código de muestras	% en peso de almidón (S)	% en peso de glicerina (G)	% en peso extra de celulosa (C)	% en peso extra de agua (W)
16	Sy60G40C1W	60	40	1	50
17	Sm60G40C1W	60	40	1	50
18	Sy70G30C1W	70	30	1	50
19	Sm70G30C1W	70	30	1	50
20	Sy60G40C1W (2)	60	40	1	50
21	Sy70G30C1W (2)	70	30	1	50
22	Sy60G40C1W*	60	40	1	50
23	Sy70G30C1W*	70	30	1	50

**Sy= Almidón de yuca, Sm=Almidón de maíz, G=Glicerina, C=Celulosa, W=Water (agua). Entre paréntesis se coloca el número de repetición en la plastificación de una mezcla, \*= Mezcla sonicada previo al moldeo. Entre paréntesis se coloca el número de repetición en la plastificación de una misma mezcla.**

Debido a que algunas muestras no plastificaron homogéneamente se realizó una tercera serie de experimentos enlistados en la Tabla 7. Se buscó reproducir la termoplastificación exitosa de “Sy70G30C1W sin sonicar”, con mayores cantidades de material para optimizar tiempos. Para lograr plastificaciones homogéneas se analizó el impacto de la variación en la cantidad de agua y la sonicación previa al moldeo de la mezcla.

**Tabla 7. Porcentajes de almidón, glicerina, agua y celulosa en mezclas plastificadas en la tercera serie experimental para realizar membranas analizadas por reología, variando porcentaje de agua.**

#	Código de muestras	% en peso de almidón (S)	% en peso de glicerina (G)	% en peso extra de celulosa (C)	% en peso extra de agua (W)
24	Sy60G40C1W50	60	40	1	50
25	Sy70G30C1W50	70	30	1	50
26	Sy60G40C1W70	60	40	1	70
27	Sy70G30C1W70	70	30	1	70
28	Sy60G40C1W30	60	40	1	30
29	Sy70G30C1W30	70	30	1	30
30	Sy60G40C1W50*	60	40	1	50
31	Sy70G30C1W50*	70	30	1	50
32	Sy60G40C1W70*	60	40	1	70
33	Sy70G30C1W70*	70	30	1	70

En los experimentos subsiguientes, se modificó la secuencia de incorporación de los ingredientes. Por ejemplo, se probó impregnar la celulosa con glicerina primero, añadiendo luego el almidón y el agua. También se intentó que el almidón absorbiera la glicerina antes de incorporar la celulosa y el agua. A estas variaciones se añadió la agitación mecánica de la mezcla durante la plastificación para lograr una distribución de calor más uniforme. Sin embargo, el orden de adición de las sustancias no pareció tener un impacto significativo en la eficacia de la plastificación del ATP.

La agitación mecánica en el laboratorio presentó desafíos, ya que después del proceso de formación del gel, la masa aumenta significativamente su viscosidad. Esto dificulta la prevención de la aglomeración de la masa y su adherencia al agitador.

El factor que sí resultó ser determinante fue el aumento de la temperatura de reacción en combinación con la agitación mecánica, lo que favoreció una

distribución de calor más homogénea. Los parámetros óptimos se detallan en el capítulo de Resultados. No se incluye la lista de experimentos, ya que las proporciones de las pruebas fueron similares a las de las tablas anteriores y el aspecto más importante fue la temperatura del proceso.

Una vez que se obtuvo una formulación y unas condiciones de moldeo reproducibles para obtener placas de ATP por el método de vaciado, se cortaron membranas para analizarlas por reología y se cortaron probetas de tensión de dimensiones semejantes a las especificadas por la norma ASTM D638.

---

### 3.3.2. REÓMETRO DE TORQUE BRABENDER

Una vez que se obtuvo una formulación viable para ser plastificada como resultado de la primera serie de experimentos, se procedió a moldear la misma composición en el reómetro de torque Brabender que se encuentra en el Centro de Investigación en Química Aplicada, cuya imagen se muestra en la Figura 18, que cuenta con una cámara y dos rotores donde el plástico recibió una fuerza de cizalla elevada a una temperatura de 190°C. Se plastificó una muestra de referencia con almidón y glicerina y tres formulaciones con relación almidón-glicerina 65-35 con 1%, 3% y 5% extra en peso de celulosa. La formulación con 1% de celulosa se dejó en la cámara durante 5 minutos, tiempo en el cual se observó un cambio muy notorio en la viscosidad de la mezcla y en la coloración del material obtenido relacionado a la degradación del plástico, por lo cual se decidió moldear las proporciones restantes, con 3% y 5% de celulosa sólo durante un minuto y medio (Figura 23).



Figura 18. Reómetro de torque Brabender en el CIQA.

El material plastificado en el equipo Brabender fue vaciado en bandejas para formar placas de ATP con un espesor aproximado de 3 mm, a partir de las cuales también se obtuvieron probetas para realizarles pruebas mecánicas.

## 3.4. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES Y ATP

### 3.4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Se analizó la morfología y tamaño promedio (en nm) de las partículas de almidón y de celulosa sin plastificar en un microscopio electrónico de barrido marca TESCAN modelo VEGA TS-5136SB operado entre 1 y 10 keV. También se observaron fragmentos de las placas obtenidas por vaciado tanto plastificadas de forma manual como en el Brabender en el microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JCM6000 operado entre 1 y 15 keV.

### 3.4.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR)

Las muestras de los gránulos de almidón de yuca y de la cáscara se evaluaron con un equipo de espectrofotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR), marca Perkin Elmer utilizando la técnica ATR. El análisis fue realizado con un barrido y una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4.3. PRUEBAS REOLÓGICAS

En este trabajo se utilizaron dos tipos de reómetro. Un reómetro de torque para procesar el ATP, que ya fue descrito anteriormente, y otro para realizar reología en fundido y analizar las características reológicas de las placas formadas por vaciado en el laboratorio. Éste último fue un reómetro marca Physica modelo MCR50, cuya imagen se muestra en la Figura 19. Se utilizaron placas circulares de 2 cm de diámetro y 2 mm de espesor de la muestra Sy60G40C1W200 (sin sonicar) y Sy60G40C1W200 (sonicada) de ATP para realizar esta prueba. Se hicieron dos análisis por duplicado con las siguientes condiciones:

- 1) Viscosidad ( $\eta$ ) contra temperatura (T), de 25 °C a 150 °C (este análisis se realizó dos veces).

- 2) Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y módulo de pérdida ( $G''$ ) contra frecuencia angular ( $\omega$ ),  $\omega$  de 1 a 100/s, con esfuerzo cortante ( $\sigma$ ) igual a 1 Pa a la temperatura siguiente:
- 90 °C (2 veces).
  - 110 °C (2 veces).
  - 130 °C (2 veces).



Figura 19. Reómetro marca Physica modelo MCR501.

---

#### 3.4.4. PRUEBAS MECÁNICAS (TENSIÓN)

Las propiedades mecánicas de las probetas de ATP se determinaron con pruebas de tensión programadas en una máquina universal de pruebas mecánicas MTS de acuerdo con la norma ASTM D638 a temperatura ambiente. En cada prueba se utilizaron 5 especímenes a una velocidad de tensión de 50.8 mm/min. Se realizó la prueba a ATP con una proporción almidón-glicerina 65%-35% con 0%, 1%, 2% y 3% en peso extra de celulosa. Antes de la medición de las propiedades mecánicas, las probetas mostradas en la Figura 20 estuvieron sometidas a acondicionamiento conforme a la norma.

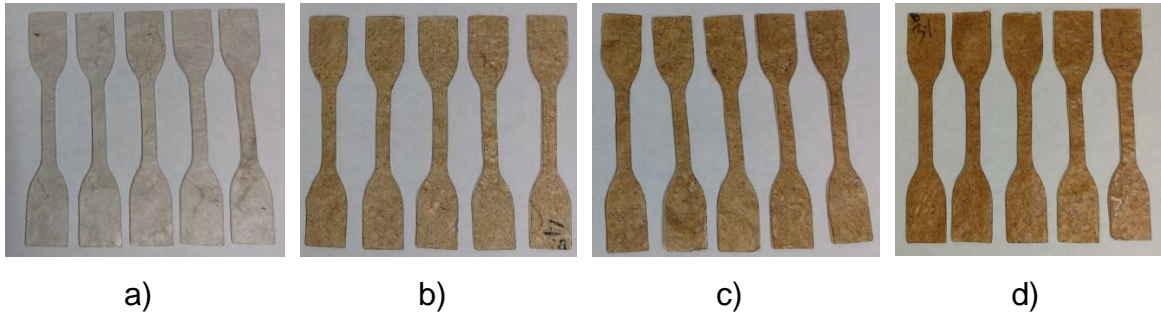


Figura 20. Probetas de ATP reforzado moldeado en equipo Brabender para prueba de tensión con composición 65% almidón- 35% glicerina, y adicionalmente 50% de agua más el siguiente porcentaje de celulosa: a) 0%, b) 1%, c) 2% y d) 3%.

## 4. CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. EXTRACCIÓN DE CELULOSA

El porcentaje de pérdida de peso entre las cáscaras frescas y las cáscaras secas fue de aproximadamente el 64%. Ese porcentaje representa los compuestos volátiles que se evaporaron de la cáscara de naranja, dentro de los cuales figura principalmente el agua.

El rendimiento entre la CN fresca y la tratada, seca, molida y tamizada fue del 34%.

### 4.2. OBTENCIÓN DE ATP Y GENERACIÓN DE MEMBRANAS O PELÍCULAS

#### 4.2.1. VACIADO

##### 4.2.1.1. MEZCLA ALMIDÓN-GLICERINA

En el experimento se observó que la mezcla de almidón y glicerina no se plastificó adecuadamente. En el material resultante, se podían apreciar partículas aglomeradas de almidón impregnado con glicerina. Este resultado demostró que para llevar a cabo el proceso de termoplastificación del almidón en el laboratorio, es necesario realizarlo “en húmedo”. De esta manera, se pueden producir las reacciones químicas y cambios físicos necesarios, como la expansión de los gránulos de almidón y su gelatinización, para obtener el compuesto deseado (28).

##### 4.2.1.2. MEZCLA ALMIDÓN-GLICERINA-AGUA

Las relaciones donde se obtuvo una mejor plastificación con almidón-glicerina- agua fueron: 60-40 y 70-30, donde se formó la plasta blancuzca semirrígida y semitransparente.

##### 4.2.1.3. MEZCLA ALMIDÓN-GLICERINA-AGUA-CELULOSA

Se obtuvo una placa amarillenta semitransparente de almidón termoplástico reforzado con un espesor de 3 mm que se fragmentó en pequeños pedazos después de secarse a la intemperie durante 3 días como resultado de la primera

plastificación de una mezcla almidón-glicerina-agua-celulosa en la primera serie de experimentos.

Se observó que no se logró la plastificación con ninguna proporción en el barrido utilizando un 5% extra de celulosa, incluidas las 60-40 y la 70-30, como se muestra en la Figura 21, probablemente porque se utilizó una cantidad excesiva de celulosa.

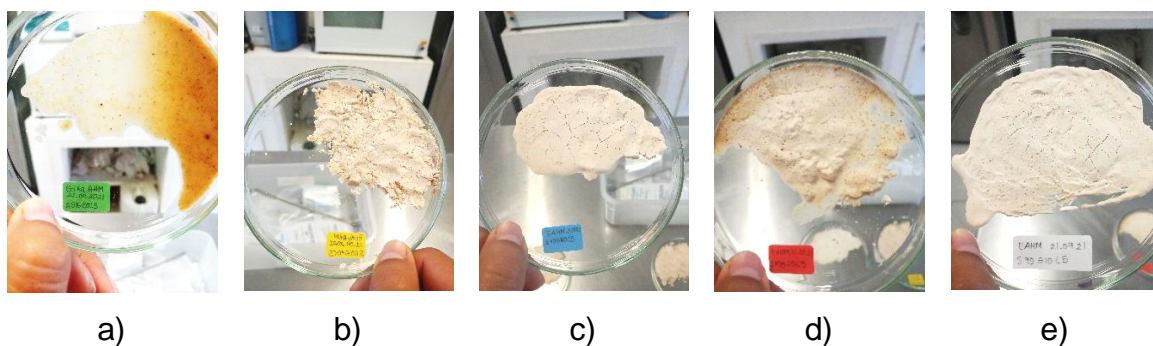


Figura 21. Muestras obtenidas como resultado de corrida de plastificación de almidón con 5% extra de celulosa: a) S50G50C5W, b) S60G40C5W, c) S70G30C5W, d) S80G20C5W y e) S90G10C5W.


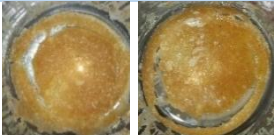

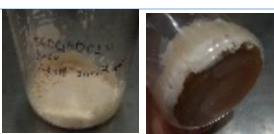
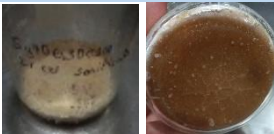
Se apreció que las mezclas almidón-glicerina 60-40 y 70-30 con 50% extra de agua y 1% extra de celulosa se plastificaron. De ellas la que obtuvo una mejor consistencia plástica fue la S70G30C1W50. Las muestras tenían un color menos amarillento que las que contenían 5% extra de celulosa.

Se observó que las composiciones que fueron sonicadas previo a su plastificación tuvieron una mejor apariencia en cuanto a brillo, homogeneidad de la superficie y maleabilidad.

Como resultado de esta primera serie de experimentos se obtuvo una formulación viable para ser plastificada posteriormente en el reómetro de torque Brabender.

Algunas fotografías de las muestras para obtener las membranas para el estudio de reología, que representan la segunda serie de experimentos, se presentan en la Tabla 8, con el fin de exponer las diferencias encontradas entre ellas.

Tabla 8. Muestras S60G70C1W50 y S70G70C1W50 con y sin sonicación previa al moldeo.

% Almidón	Origen almidón	% Glicerina	% extra Celulosa	% extra Agua	Agitación	Fotografías
60	Yuca	40	1	50	Manual	
70	Yuca	30	1	50	Manual	
70	Maíz	30	1	50	Manual	
60	Yuca	40	1	50	Sonicada	
70	Yuca	30	1	50	Sonicada	

En el caso de las producidas con almidón de yuca y sonicadas previo al moldeo, las muestras no plastificaron homogéneamente, la superficie tenía una consistencia polvosa mientras que en la base sí era plástica. Esto pudo deberse a que se duplicó la cantidad de material a moldear y no se dio una distribución de calor homogénea. En las membranas con base de almidón de maíz proliferaron hongos en la superficie.

Después de variar los parámetros para lograr una plastificación homogénea en la tercera serie de experimentos, se apreció que la variación del orden de adición de los ingredientes no tuvo un impacto visible en la plastificación del ATP.

Como resultado de las primeras plastificaciones de la tercera serie de experimentos, se obtuvieron membranas no plastificadas o semiplastificadas.

La plastificación mejoró cuando se aumentó la temperatura de la mezcla moldeada a 115°C y se logró una distribución más homogénea del calor gracias a la agitación

mecánica en la prueba número 51 “Sy65G75C1W70(5)”, cuyo proceso se llevó a cabo durante cerca de dos horas y media y se muestra en la Figura 22, donde también pueden apreciarse los cambios en la consistencia y apariencia de la mezcla que se dan durante una plastificación típica de almidón. En la primera imagen que forma parte de la Figura 22 se observa el proceso de sonicación de la mezcla realizado durante hora y media. Posteriormente, la imagen número 2 ilustra la apariencia de la mezcla a plastificar transcurridos 15 minutos de calentamiento cuando comenzaba a apreciarse el efecto gel en la mezcla. En la tercera imagen, se observa la apariencia viscosa del material después de 25 minutos de calentamiento; se observa una coloración más oscura producto de la degradación que comienza a sufrir el material como resultado de su procesamiento. La cuarta imagen muestra la muestra seca del material moldeado durante 60 minutos.

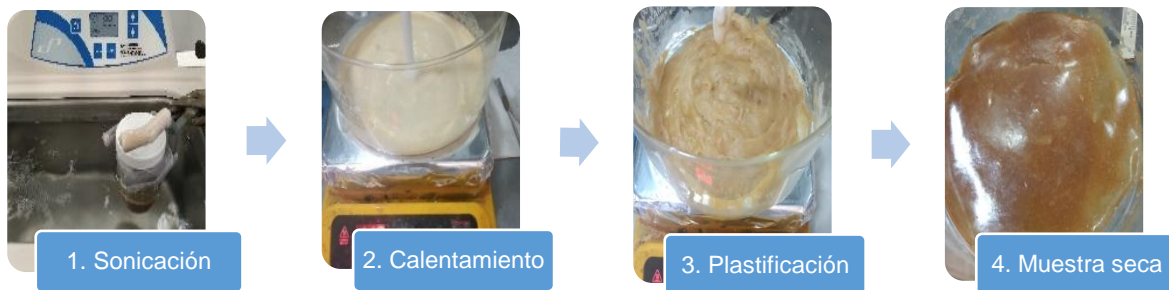


Figura 22. Pasos de la plastificación de ATP. Experimento número 51 “Sy65G75C1W70(5)”

En cuanto a la generación de probetas de tensión a partir de la placa de ATP, se experimentó que la técnica por vaciado no es la más adecuada pues la plastificación se da de manera parcial, lo que tiene como resultado que las propiedades mecánicas varíen en distintas zonas del material.

---

#### 4.2.2. REÓMETRO DE TORQUE BRABENDER

A partir del moldeo de ATP con composición 65% de almidón, 35% de glicerina y 1%, 3% o 5% de porcentaje extra de celulosa, se estableció que un tiempo adecuado para el procesamiento en el equipo es durante minuto y medio a 190°C.

La Figura 1 muestra la apariencia de las placas obtenidas con las composiciones mencionadas. La coloración de la placa con 5% extra de celulosa muestra una

degradación excesiva del ATP durante su procesamiento, por lo que parecen más viables las composiciones con 1% y 3% de celulosa.

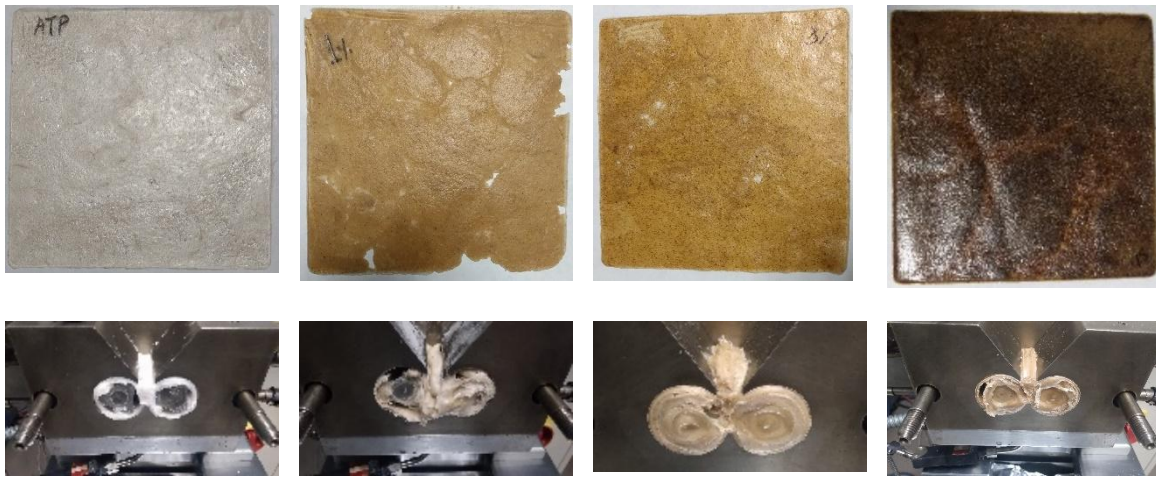


Figura 23. Plastificación en equipo Brabender de muestras con el código Sy65G35W, Sy65G35C1W, Sy65G35C3W y Sy65G35C5W, en orden de izquierda a derecha.

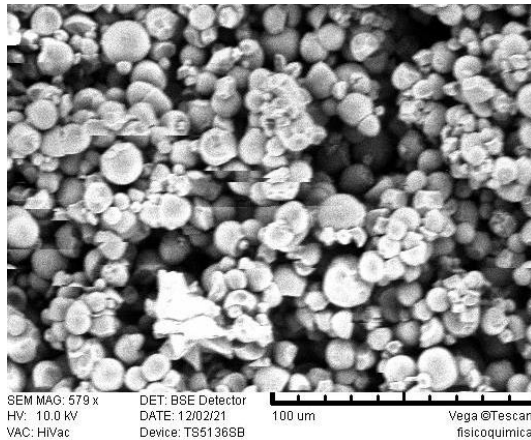
### 4.3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES Y ATP

#### 4.3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

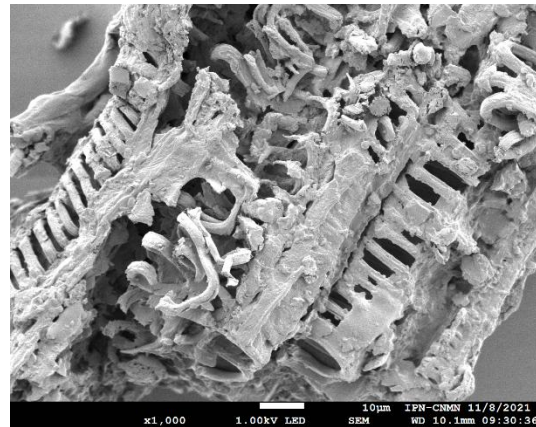
A continuación, se enlista lo que se observó en el análisis SEM:

- Morfología; por ejemplo, protuberancias u orificios. Esto puede indicar una plastificación incompleta en algunas zonas.
- Deformación/destrucción de los gránulos de almidón después del proceso de termoplastificación.
- Existencia de estructuras en capas, para relacionar la estructura con el contenido de celulosa.
- Residuos de plastificante (glicerina).
- Dispersión de las fibras en la matriz.
- Adhesión entre las fibras y la matriz polimérica.

En la Figura 24 se muestran las micrografías SEM con diferentes magnificaciones del almidón en la columna a) y de la celulosa b).



a) Almidón



b) Celulosa

Figura 24. Micrografías SEM de: a) Almidón y b) Celulosa.

En las micrografías de la columna a) puede apreciarse que el tamaño de los gránulos de almidón de yuca es más o menos uniforme. También puede observarse que poseen una forma esférica como se reporta en la literatura, a diferencia de otras fuentes botánicas donde tienen una forma elíptica, lenticular o poligonal, tal como en las micrografías de almidón de yuca exhibidas en el artículo de Mina(48), donde los gránulos se recubrieron previamente con oro y muestran esa geometría. Tomando en cuenta las observaciones en la magnificación x579 se aprecia que el tamaño promedio de partícula es de 100 nm.

En el caso de las micrografías de CN, se observa una superficie porosa pero conforme aumenta el tamaño de la magnificación, se visualizan ciertas estructuras más o menos uniformes con forma semejante a una escalera. Esto concuerda con las diferentes geometrías igualmente uniformes reportadas en los artículos de fibras de otras especies. La porosidad continua que presentan las fibras contribuye a la absorción de los componentes líquidos de la mezcla como es la glicerina y el agua. Debido a la variabilidad en el volumen de las partículas es difícil establecer un tamaño de partícula, pero estima un tamaño promedio de 300 nm.

También se efectuaron micrografías SEM a una película del ATP producido de forma manual, que se muestran en la Figura 25 a) con magnificación 1.15 kx y Figura 25 b) con magnificación 5.77 kx. En éstas, que se encuentran en blanco y negro, se pueden apreciar ciertos puntos de un color más claro que a simple vista

eran de color amarillento y eran las partículas de celulosa más grandes que no se lograron dispersar bien en la matriz polimérica. También se muestran fragmentos de otras partículas que parecen ser gránulos de almidón que no se lograron termoplastificar, es decir que no se logró una plastificación homogénea y completa en algunas zonas, lo que es señal de que aún se pueden mejorar las condiciones de procesamiento del ATP.

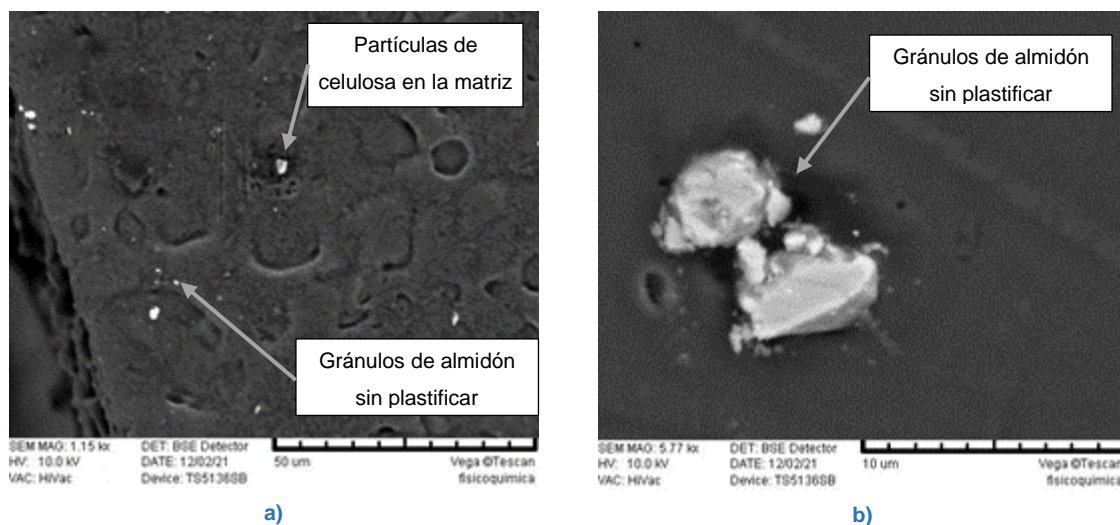


Figura 25. Micrografías de la película con el código S70G30W50C1 con a) Magnificación 1.15 kv y b) Magnificación 5.77 kv.

Por otro lado, se examinaron las placas moldeadas en el reómetro Brabender, como se muestra en la Figura 26. En ambas micrografías de las placas plastificadas con este equipo, se observaron partículas dispersas de almidón y celulosa en la superficie del ATP compuesto que no se incorporaron completamente a la matriz.

La Figura 26 a) muestra el corte transversal de una placa con un 2% de celulosa. La parte superior de la figura tiene una magnificación de 55, mientras que la parte inferior muestra la misma placa con una magnificación de 150. En esta última, se puede apreciar claramente la superficie rugosa de una partícula de celulosa.

La Figura 26 b) presenta el corte transversal de una placa con un 3% de celulosa. La parte superior de la figura tiene una magnificación de 30, mientras que la parte inferior muestra la misma placa con una magnificación de 100.

El tamaño de partícula estimado de 300 nm coincide con las partículas más grandes visibles en la matriz de ATP de las placas. Al comparar las imágenes a) y b) de la Figura 26, se observa que los aglomerados de la placa con 2% de celulosa son de mayor tamaño que los de la placa con 3% de celulosa y que ésta última también presenta una superficie más uniforme, lo que indica una buena adhesión interfacial con 3% de fibra.

Las micrografías revelan una mejor dispersión de las partículas de celulosa y una mayor adhesión interfacial entre el refuerzo y la matriz polimérica en las muestras procesadas en el equipo Brabender, en comparación con las moldeadas manualmente.

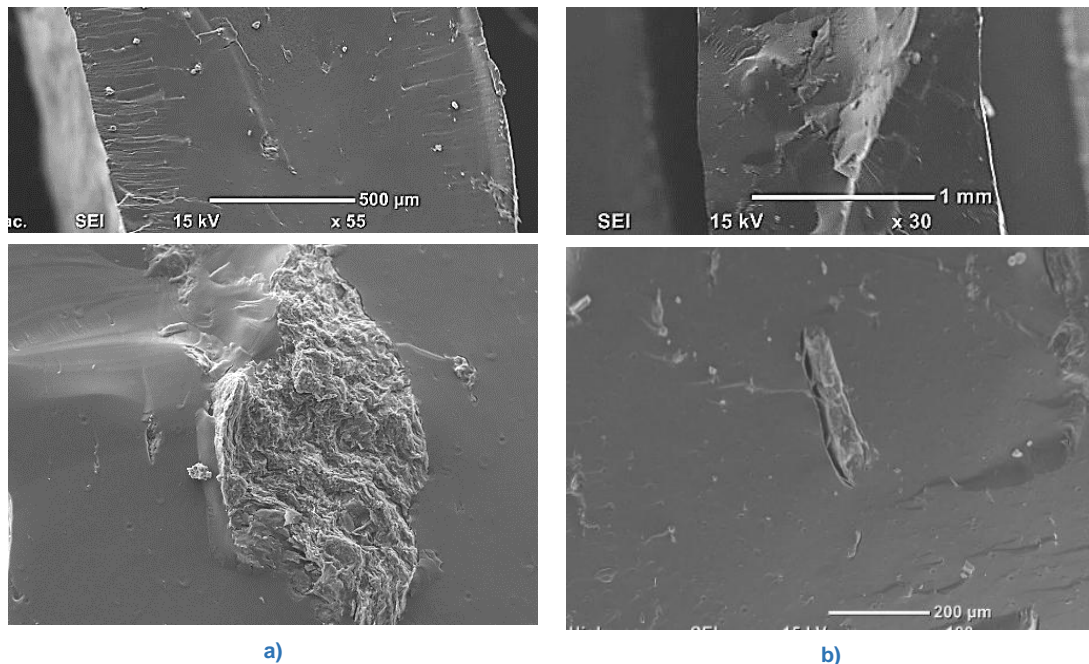


Figura 26. Micrografías SEM de placas de ATP plastificadas en Brabender: detalle del corte transversal y ampliación de a) Placa con 2% de celulosa (Magnificación 55) y b) Placa con 3% de celulosa (Magnificación 30).

## 4.3.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR)

### 4.3.2.1. ALMIDÓN

El espectro FT-IR del almidón de yuca se presenta en la Figura 27, y la asignación correspondiente a las bandas registradas se muestra en la Tabla 9, donde las señales más intensas se colocaron en negritas.

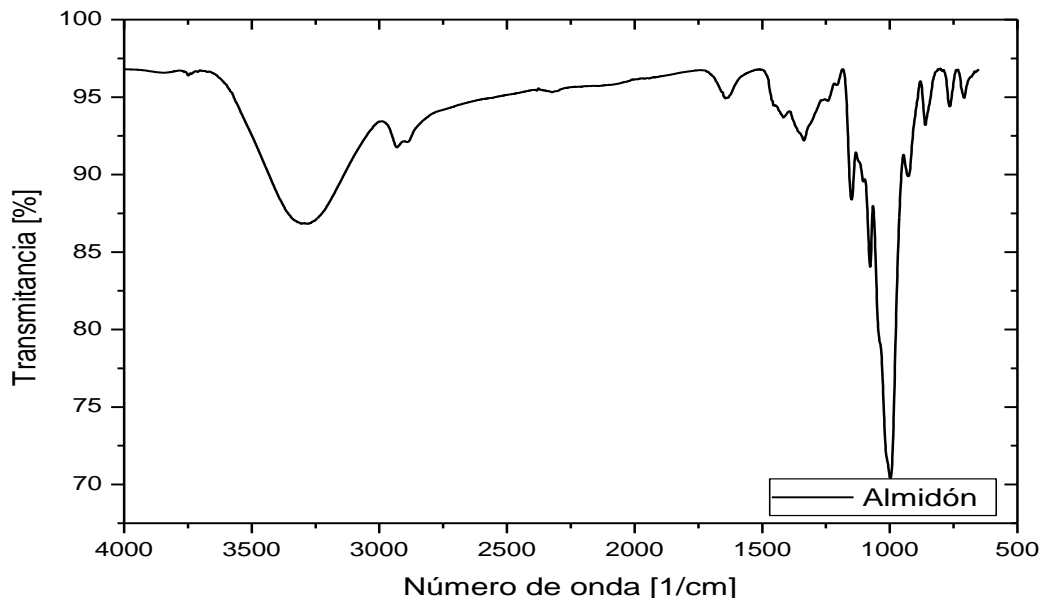


Figura 27. Espectro FT-IR de almidón de yuca

Tabla 9. Asignación de los grupos funcionales para las bandas FT-IR del almidón de yuca.

Número de onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Transmitancia	Enlace correspondiente
<b>3304.4</b>	86.831	Estiramiento $\nu$ del enlace O-H primario y secundario.
2930.8	91.755	Estiramiento $\nu_{\text{as}}$ del enlace $-\text{CH}_2-$ .
2323.4	95.311	Estiramiento $\nu$ del enlace O-H del grupo carboxilo.
1643.8	94.917	$\text{H}_2\text{O}$ absorbida. Estiramiento $\nu$ del enlace H-O-H.
1336.9	92.192	Torsión $\delta_{\text{s}}$ CH.
1149.5	88.391	Vibraciones de estiramiento del enlace C-OH.
<b>997.6</b>	70.383	Torsión $\delta$ $\text{CH}_2$ .
860.8	93.196	Torsión $\delta$ de balanceo ( $-\text{CH}_2-$ ).
765.3	94.406	Torsión $\delta$ de balanceo ( $-\text{CH}_2-$ ), donde $n \geq 4$ .
708.5	94.946	Vibración de torsión del enlace C-OH. Torsión de tijera $\text{CH}_2$ .

Este espectro permite observar que las señales obtenidas se corresponden con las bandas características de almidones (46), ya que, como se muestra en la Tabla 9, aparecen las señales  $\approx 3300$ , 2930, 1336.9, 1149.5 y 997.61  $\text{cm}^{-1}$  que son muy cercanas a las que han sido detectadas en otros tipos de almidones como de arracacha o de maíz, tal como señala la Tabla 10.

Tabla 10. Comparación entre las señales obtenidas en espectro FT-IR de almidón de yuca y señales FT-IR de almidón de arracacha y de maíz respectivamente.

Almidón de yuca (este estudio)		Almidón de arracacha(46)		Almidón de maíz(47)	
Señales detectadas [cm <sup>-1</sup> ]	Asignación de señal	Señales detectadas [cm <sup>-1</sup> ]	Asignación de señal	Señales detectadas [cm <sup>-1</sup> ]	Asignación de señal
<b>3304.4</b>	v O-H	3300	Sin asignación	3600-3100	-OH
2930.8	v -CH <sub>2</sub> -	2924	“	3000-2800	v -CH
2323.4	v O-H	-	“	-	
1643.8	v H-O-H	-	“	1650~1640	v -CH
1336.9	δ -CH	1338	“	-	
1149.5	v C-OH	1149	“	1163	v C-O
<b>997.6</b>	δ CH <sub>2</sub>	1078	“	1085	v C-O
-		1007-1004	“	1026	v C-O
860.8	δ -CH <sub>2</sub> -	-	-	-	
765.3	δ -CH <sub>2</sub> -	-	-	-	
708.5	δ C-OH,δ CH <sub>2</sub>	-	-	-	

#### 4.3.2.2. CELULOSA

El espectro de la celulosa obtenida de cáscara de naranja tratada con el método descrito en el desarrollo experimental se presenta en la Figura 28; y la asignación correspondiente a las bandas registradas, en la Tabla 11, donde las señales más intensas se colocaron en negritas.

En la Figura 28 se observa la concordancia de señales que corresponden a la composición de la celulosa: 3333.1, 2917.4, 1416.7, 1320.3 y 1029.5 cm<sup>-1</sup> (48); pero también la probable presencia de otros enlaces correspondientes a la lignina, hemicelulosa, pectina, u otras sustancias presentes en la cáscara de naranja.

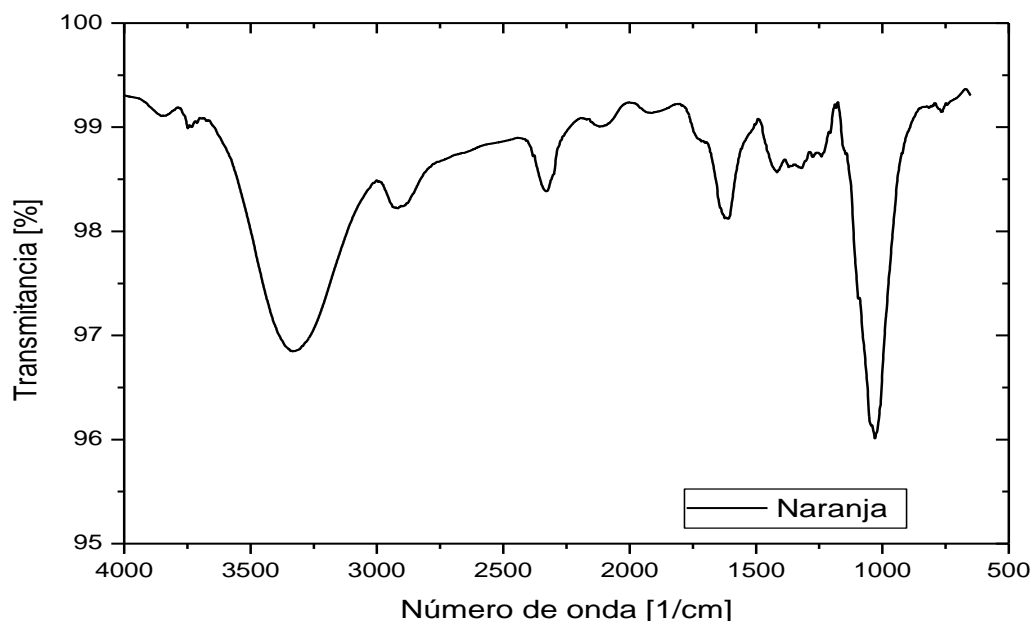


Figura 28. Espectro FT-IR de cáscara de naranja tratada con método alternativo y pulverizada.

Tabla 11. Asignación de los grupos funcionales para las bandas FT-IR de la cáscara de naranja tratada y pulverizada.

Número de onda [cm <sup>-1</sup> ]	Transmitancia	Enlace correspondiente
3853.0	99.107	Vibraciones de estiramiento del enlace O-H.
3748.2	98.990	Vibraciones de estiramiento del enlace O-H. Estiramiento del enlace -CH <sub>3</sub> .
<b>3333.1</b>	96.847	Enlace O-H.
2917.4	98.220	v <sub>as</sub> -CH <sub>2</sub> -, enlace C-H de alcano.
2330.7	98.385	Torsión CH
2118.5	99.004	Sobretono vibraciones C-H anillo aromático.
1913.6	99.137	Sobretono de las flexiones fuera del campo C-H y combinaciones.
1608.4	98.122	Vibraciones C=C del anillo aromático, v C=C conjugado del alqueno.
1416.7	98.566	Tijera C-H alquenos.
1320.3	98.607	Tijera -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> . C-O-C t (dialquil)
<b>1029.5</b>	96.010	Vibraciones de estiramiento del enlace C-OH primario. C-O-C t (dialquil).
766.6	99.146	Sustituciones en aromáticos.

Las señales del espectro FT-IR de la celulosa se compararon con las señales reportadas para otros tipos de celulosa como muestra la Tabla 12. El objetivo de

esta comparación fue establecer una correlación más precisa entre las sustancias presentes y las señales correspondientes en el espectro.

Tabla 12. Comparación entre las señales obtenidas en espectro FT-IR de CN y señales FT-IR de celulosa tratada de fibras de fique y de CN.

Cáscara de naranja (este estudio)		Cáscara de naranja(39)		Fibras de fique(48)	
Señales detectadas [cm <sup>-1</sup> ]	Asignación de señal	Señales detectadas [cm <sup>-1</sup> ]	Asignación de señal	Señales detectadas [cm <sup>-1</sup> ]	Asignación de señal
3853.0	v O-H.				
3748.2	v O-H v -CH <sub>3</sub>				
3333.1	O-H	3440	-OH	3433	OH
2917.4	v <sub>as</sub> -CH <sub>2</sub> -, C-H de alcano	2916	-CH <sub>3</sub> y -CH <sub>2</sub>	2916	CH
	δ CH	2837	-CH <sub>3</sub>		
2330.7	C-H anillo aromático				
2118.5	δ C-H y combinaciones				
1913.6	C=C del anillo aromático, v C=C conjugado del alqueno				
1608.4	Tijera C-H alquenos	1550	C-O-C	1470-1445	CH <sub>2</sub>
1416.7	Tijera -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> . C-O-C t (dialquil)			1433	CH
1320.3	v C-OH primario. C-O-C t (dialquil).			1382	CH
1029.5	Sustituciones en aromáticos.	1020	C-O-C	1300 - 1000	C-O-C t (dialquil)
766.6	Sustituciones en aromáticos.	860	O-OH		
		671	C-OH		

Ahmed *et al* (61) mencionan que las vibraciones carbono-carbono generalmente ocurren en el rango 1400-1600 cm<sup>-1</sup> y que la vibración fuerte de ese enlace en el anillo de benceno comienza en 1500 cm<sup>-1</sup>. En el espectro obtenido en este estudio la señal más fuerte aparece en 1608.4 cm<sup>-1</sup>. Ahmed *et al.* también indican que en la vitamina C (ácido ascórbico), el enlace simple carbono-carbono vibra a 1327.92 y 1454.92 cm<sup>-1</sup> en los métodos de Densidad Funcional (DFT por su nombre en inglés). En el análisis se obtuvieron señales cercanas, en 1320.3 y 1416.7 cm<sup>-1</sup>. La vibración C=C se observa en el rango 1742.69 al 1787.18 cm<sup>-1</sup> (de acuerdo con DFT).

#### 4.3.2.3. MEZCLAS GLICERINA-CELULOSA

Se obtuvieron los espectros de la mezcla de glicerina con celulosa, antes y después de sonicarse. Su comparación se muestra en la Figura 29 para la proporción 89%

glicerina – 11% celulosa; y en la Figura 30 para la combinación 94% glicerina – 6% celulosa. Las señales de dichos espectros se enlistan en la Tabla 13.

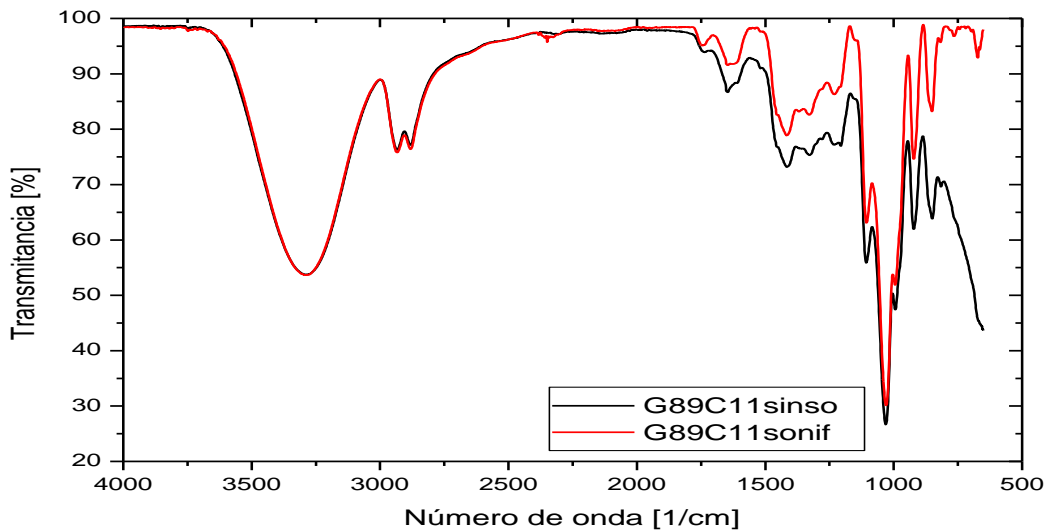


Figura 29. Espectros FT-IR de CN tratada, mezcla de glicerina 89% - CN 11% sonicada y sin sonicar.

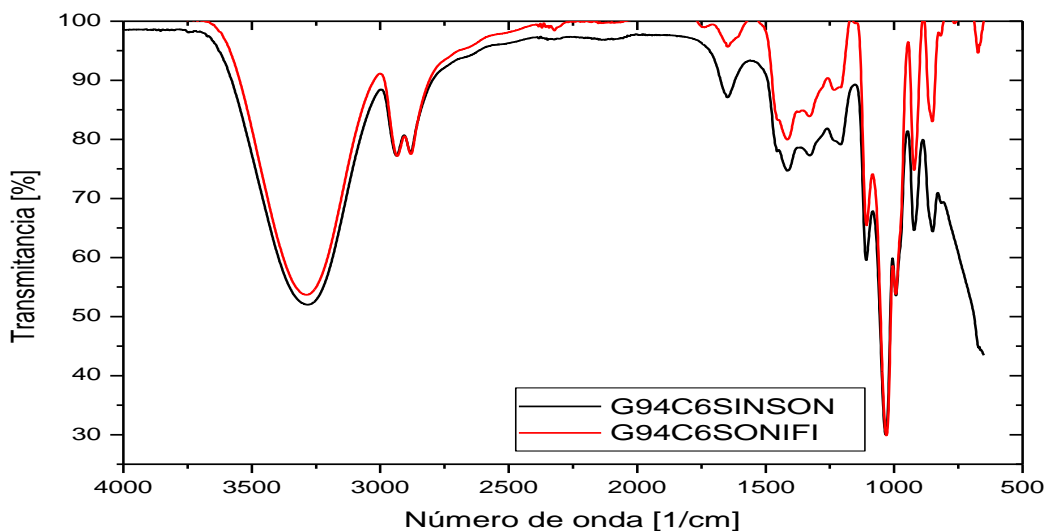


Figura 30. Espectros FT-IR de mezcla de glicerina 94% - celulosa 6% sonicada y sin sonicar.

Tabla 13. Señales en los espectros FT-IR de mezcla de a) glicerina 89% - celulosa 11% sonicada y sin sonicar y b) glicerina 94% - celulosa 6% sonicada y sin sonicar.

a)

Señales en el espectro IR mezcla de glicerina 89% - celulosa 11% sin sonicar		Señales en el espectro IR mezcla de glicerina 89% - celulosa 11% sonicada	
Número de onda [cm <sup>-1</sup> ]		Número de onda [cm <sup>-1</sup> ]	
3285.1		3292.2	
2933.8		2933.6	
2881.4		2881.2	
1646		1645.5	
1416.1		1416.8	
1327.8		1329.2	
1206		1231.5	
1107.1		1106	
1031		1029.9	
922.14		922.06	
849.88		851.09	

b)

Señales en el espectro IR mezcla de glicerina 94% - celulosa 6% sin sonicar		Señales en el espectro IR mezcla de glicerina 94% - celulosa 6% sonicada	
Número de onda [cm <sup>-1</sup> ]		Número de onda [cm <sup>-1</sup> ]	
3280.6		3292.2	
2936.9		2934	
2882.2		2880.6	
1648.8		1645.5	
1415.8		1415.7	
1328.2		1330.3	
1208.1		1232.1	
1108.6		1107.4	
1032.5		1030.2	
922.38		922.23	
850.01		851.09	
		673.39	

Tanto en la Figura 29 como en la Figura 30 se puede observar que la mezcla de glicerina y CN sonicada muestra bandas con la misma longitud de onda, pero con una mayor transmitancia en la muestra después de la sonicación, excepto aproximadamente en la zona de 850 cm<sup>-1</sup> a 600 cm<sup>-1</sup>, zona en la que aparece una mayor cantidad de señales también para la mezcla sin sonicar. Esto puede indicar que se produjo poca o ninguna modificación química/estructural en los componentes y que el aumento de intensidad en la transmitancia puede relacionarse con un aumento de la superficie específica de las partículas de celulosa

después de someterse al proceso de sonicación(55). Lo que podría estar ocurriendo es que las partículas de CN, que generalmente se encuentran aglomeradas cuando se mezclan con glicerina, quedan más dispersas como resultado de la sonicación y por lo tanto su superficie queda más expuesta lo que permite que las atraviese una mayor cantidad de energía durante el análisis FT-IR.

#### 4.3.2.4. MEZCLAS GLICERINA-ALMIDÓN

Como se mencionó previamente la mezcla de almidón con glicerina sonicada y sin sonicar fue analizada para verificar cómo este procedimiento contribuía a la plastificación del ATP. Los espectros de ambas muestras, en las proporciones almidón 70% - glicerina 30% y almidón 60% - glicerina 40%, se muestran en la Figura 31 y Figura 32 respectivamente.

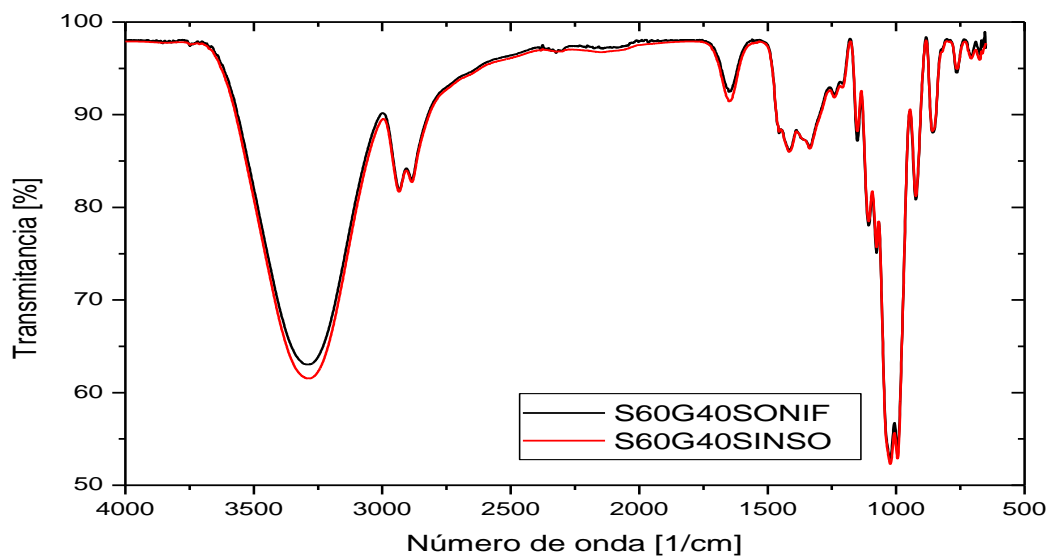


Figura 31. Espectros FT-IR de mezcla almidón 60% - glicerina 40% sin sonicar y sonicada.

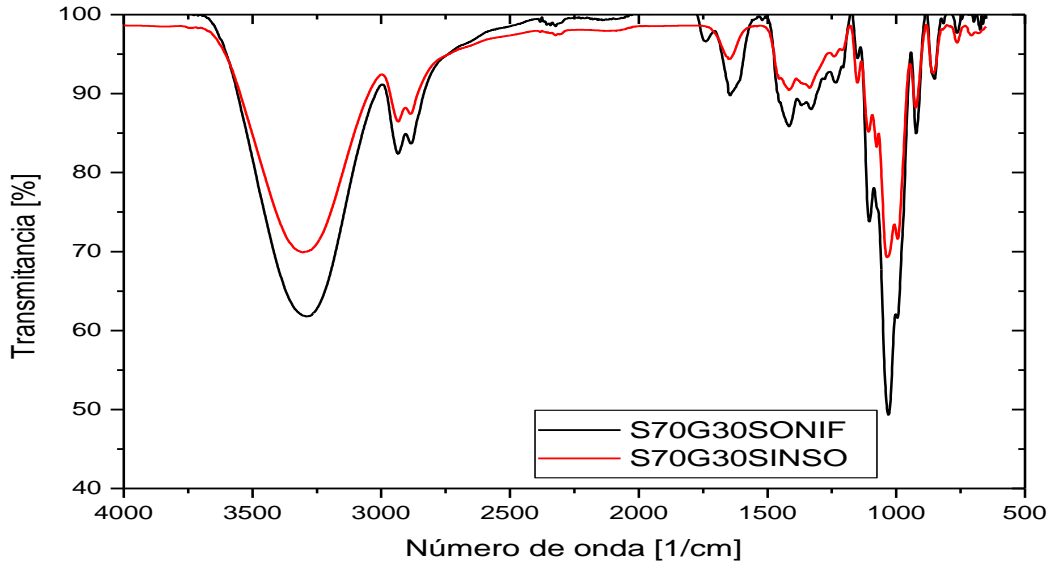


Figura 32. Espectros FT-IR de mezcla de almidón 70% - glicerina 30% sonicada y sin sonicada.

Tras la sonicación, la mezcla de glicerina y almidón en proporción 70-30 (Figura 32) exhibió una transmitancia ligeramente menor. Esto podría atribuirse a la aglomeración de las partículas de almidón causada por la impregnación de glicerina, lo que dificulta la transmisión de energía a través de estos aglomerados. Las partículas de almidón no tienen áreas huecas por las que pueda atravesar la energía en el análisis FT-IR a diferencia de las partículas de celulosa, como se apreció en el análisis SEM; además la esfericidad y homogeneidad en la forma de las partículas de almidón provoca que haya menos espacios vacíos entre una y otra partícula si se encuentran aglomeradas, en cambio la forma de las partículas de celulosa varía, lo que permite que pueda haber más espacios disponibles para que la energía se desplace entre ellas (5).

En el caso de la proporción 60-40 (Figura 31), no se notó un desplazamiento de las bandas entre uno y otro espectro, pero sí una breve disminución en la transmitancia entre la señal entre 3000 y 3600  $\text{cm}^{-1}$  de la muestra sonicada, que puede deberse a que el aumento en la cantidad de la glicerina provoca que las partículas se encuentren menos aglomeradas.

### 4.3.3. PRUEBAS REOLÓGICAS

Se llevó a cabo un estudio preliminar de las placas en fundido de la muestra Sy60G40C1W200 sonicada y sin sonicar. Se observó que las placas tanto del material sonicado como el no sonicado no alcanzaron a fundirse homogéneamente a la temperatura propuesta, que fue de 150 °C.

La Figura 33 muestra el resultado de la variación de la viscosidad compleja contra la frecuencia angular. Dicha medición se realizó en estado oscilatorio o reología lineal. Cabe mencionar que el ATP sonicado y sin sonicar mostraron valores idénticos, por lo que no se hace una distinción en la gráfica entre ambos materiales. De esta observación se infiere que la sonicación previa al moldeo del ATP no tiene un impacto significativo en sus propiedades reológicas. La Figura 33 indica que hay disminución del valor de la viscosidad compleja conforme aumenta la temperatura en el análisis, lo cual es consistente ya que se trata de compuestos termoplásticos. Por otra parte, también puede apreciarse que el ATP reforzado tiene una mayor viscosidad a velocidades de corte bajas, como suele ser el caso para los polímeros rellenos (62), ya que a velocidades de corte más elevadas decrece el efecto del reforzante y dominan las contribuciones de la matriz polimérica.

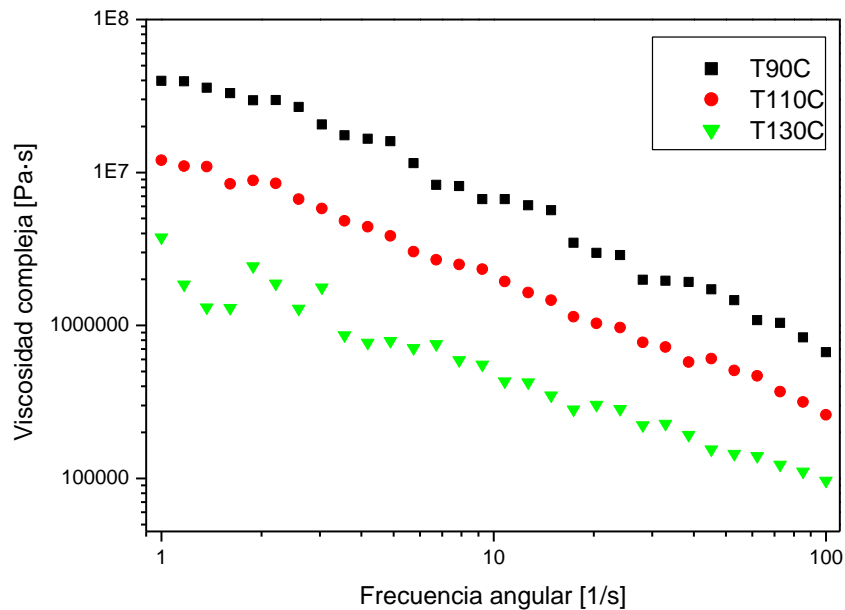


Figura 33. Viscosidad compleja vs frecuencia angular en el análisis de reología en fundido de la muestra Sy60G40W200C1.

La Figura 34 muestra la variación de los módulos de almacenamiento y pérdida contra la frecuencia angular a las temperaturas 90, 110 y 130 °C. Como se mencionó no se logró buen fundido; sin embargo, a 90 y 110 °C se observa una tendencia al cruce del módulo de almacenamiento  $G'$  y el módulo de pérdida  $G''$ , lo cual es característico de un comportamiento en el modelo de Maxwell. El mencionado entrecruzamiento entre ambos módulos también es un indicador de variaciones en la distribución del peso molecular en la muestra, lo cual se puede atribuir a que las membranas analizadas fueron obtenidas por moldeo manual y vaciado, lo que dificulta una plastificación homogénea del material. La figura también exhibe que el ATP reforzado presenta mayor elasticidad a temperaturas más bajas (90°C) que a temperaturas mayores (130°C) ya que el gráfico muestra que a temperaturas menores la muestra tiene un mayor módulo de almacenamiento.

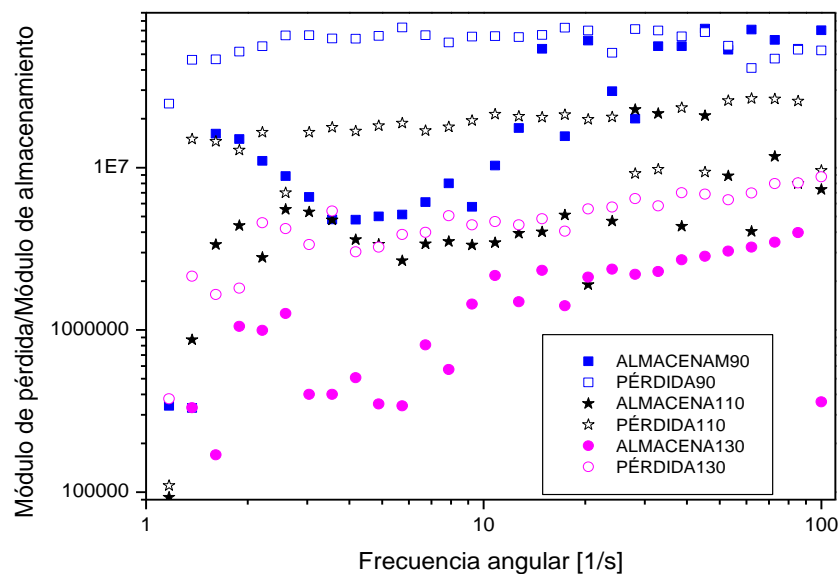


Figura 34. Variación de los módulos de conservación  $G'$  y pérdida  $G''$  vs frecuencia angular en el análisis de reología en fundido de la muestra Sy60G40W200C1.

#### 4.3.4. PRUEBAS MECÁNICAS (TENSIÓN)

A continuación, se muestran los resultados de las pruebas de tensión realizadas a probetas obtenidas de las placas de ATP hechas con las formulaciones que se plastificaron en el mezclador Brabender. En las pruebas se midió el esfuerzo a la cedencia, la elongación y el módulo de elasticidad de cada probeta. Los datos se muestran en la Figura 35.

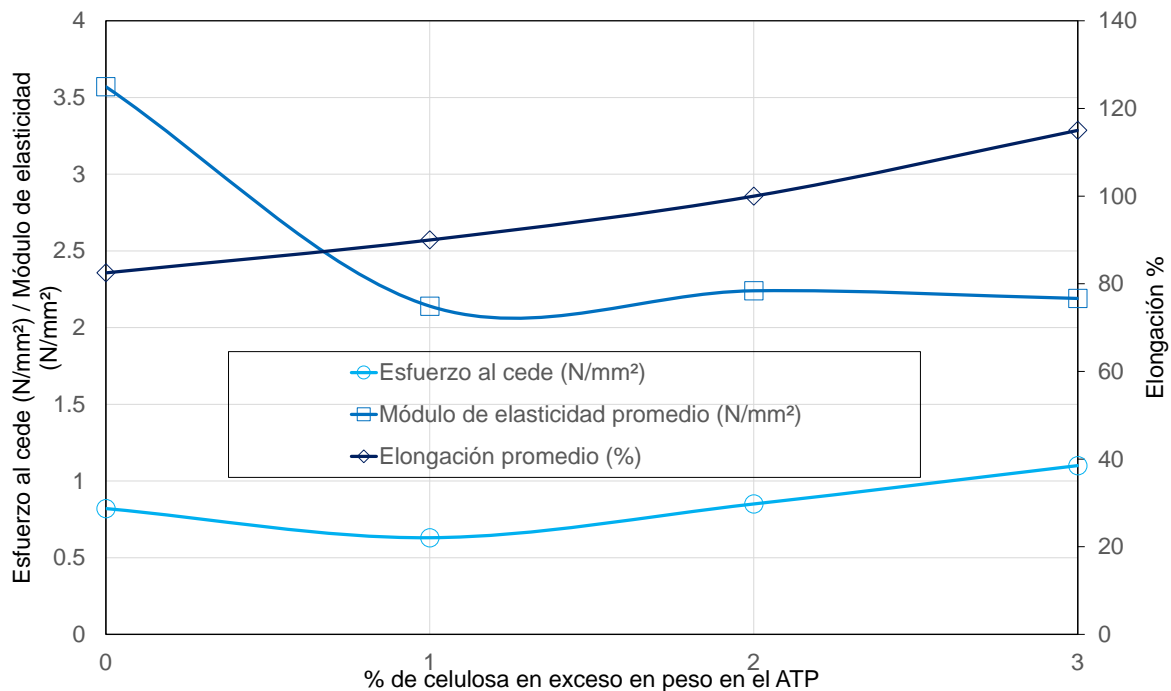


Figura 35. Gráfica comparativa de esfuerzo a la cedencia, elongación y módulo de elasticidad promedio de cada formulación.

Se encontró que el esfuerzo a la cedencia presenta una pequeña disminución con 1% en peso en exceso de celulosa, que dicho valor tiene incrementos conforme aumenta el porcentaje de celulosa en la muestra y que llega a ser mayor con el 3% de celulosa que con el ATP sin reforzante. Esto indica que hay compatibilidad entre las fibras de celulosa de cáscara de naranja y la matriz de ATP. Por otra parte, el máximo valor de esfuerzo a la cedencia obtenido (1.1 N/mm<sup>2</sup>) es bajo comparado con los datos de otros ATP reforzados descritos en la sección “Estado del arte” de esta tesis.

También se observa que existe una disminución del 39% en el valor del módulo de elasticidad conforme se incrementa la cantidad de celulosa en el ATP (3.57 N/mm<sup>2</sup> con 0% de celulosa a 2.19 N/mm<sup>2</sup> con 3% de celulosa). El módulo de elasticidad es un parámetro que caracteriza el comportamiento elástico de un material, y es la relación entre la fuerza que se aplica sobre el material y la deformación alcanzada; entre menor sea su valor quiere decir que se aplica una menor fuerza sobre el material y se logra una mayor elongación (deformación), o sea que el material es más elástico. Se esperaría que el comportamiento elástico del material disminuyera

con la adición del reforzante, pero se apreció lo contrario. Este comportamiento se atribuye también a que hay una buena compatibilidad química entre las fibras de celulosa y la matriz del ATP.

En el caso de la elongación, la Figura 35 muestra un incremento directamente proporcional al aumento de la presencia de celulosa, lo que es beneficioso ya que el material no pierde su elasticidad pese a que tenga una mejor resistencia mecánica gracias al reforzante, resultado contrario a los reportados en algunos artículos sobre ATP reforzados que tuvieron una disminución de la elongación conforme aumentó la presencia de reforzante(44). El máximo valor de incremento en el porcentaje de elongación (115%) es alto si se compara con los valores reportados en los trabajos referidos en el “Estado del arte”.

## 5. CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

Se realizó el moldeo de placas de almidón termoplástico (ATP) reforzado con celulosa de cáscara de naranja utilizando glicerina como plastificante en presencia de agua. La formulación óptima para la producción de este material consistió en una proporción en peso del 65% de almidón y 35% de glicerina, con un adicional 50% de agua y 3% de celulosa. El proceso de producción se llevó a cabo a una temperatura controlada de 115°C con agitación mecánica constante, lo que resultó en la producción de un material termoplástico con las siguientes características: el esfuerzo a la cedencia del ATP reforzado con 3% de celulosa fue de 1.1 N/mm<sup>2</sup>, ligeramente superior al del ATP sin refuerzo, que fue de 0.82 N/mm<sup>2</sup>. Este incremento en la resistencia puede atribuirse a la contribución de la resistencia mecánica de la celulosa que se debe a su compleja estructura molecular. Además, se observó una mayor elongación a la ruptura en el ATP reforzado con 3% de celulosa, alcanzando un 115%, en comparación con el 82.5% ATP sin refuerzo, que puede deberse a la buena adhesión interfacial de la celulosa en la matriz de almidón del ATP reforzado y a la similitud química de ambas sustancias.

Se produjeron placas de ATP mediante moldeo manual y utilizando el equipo Brabender en lugar de películas extruídas debido a las características reológicas del ATP que dificultan su procesamiento por extrusión-soplado. Se determinó que el moldeo mecánico del ATP reforzado con celulosa de cáscara de naranja es más conveniente que el moldeo manual debido a que las fuerzas de cizalla elevadas evitan la formación de aglomerados y facilitan una distribución más homogénea del calor. La revisión bibliográfica sugiere que el método más adecuado para la obtención de placas es la compresión, ya que permite una mejor compactación del material y propiedades más uniformes en sus diferentes regiones.

En lo referente a la morfología observada, las micrografías obtenidas mediante SEM de los compuestos producidos mostraron una diferencia en el tamaño de partícula entre la celulosa (300 nm) y los gránulos de almidón (100 nm), lo que permitió analizar la integración del reforzante en la matriz polimérica. Al comparar las micrografías del ATP producido manualmente y mediante el equipo Brabender, se

observó una mejor integración en el material producido por moldeo mecánico debido a un mejor trabajo de cizallamiento y mezclado, así como una distribución de calor más uniforme durante la plastificación. De los materiales generados, el ATP reforzado con 3% de celulosa presentó una superficie más uniforme. En las muestras analizadas de dicho material se observaron fragmentos de gránulos de almidón y celulosa, lo que sugiere que se pueden mejorar aún más las condiciones de procesamiento para lograr una mayor unificación de los materiales.

La caracterización estructural por FT-IR del almidón y la celulosa para moldear el ATP reforzado reveló que el material contiene sustancias adicionales presentes en la cáscara de naranja además de la celulosa, como hemicelulosa, lignina, pectina y ácido ascórbico. Además, el incremento en algunas señales en los espectros FT-IR de las mezclas glicerina-almidón y glicerina-celulosa demostró que un proceso de mezclado adecuado previo y durante la plastificación tiene un impacto positivo en lograr un moldeo más uniforme.

El comportamiento viscoelástico del material fue analizado mediante las pruebas de reología en fundido, y se encontró que el ATP reforzado con celulosa de cáscara de naranja probablemente tiene un punto de fusión superior a 150°C. Esta temperatura es más elevada que la de muchos bioplásticos, lo que indica una mayor resistencia térmica.

El estudio de las propiedades mecánicas de los materiales producidos mostró que el ATP reforzado con 3% de celulosa presentó un mayor esfuerzo a la cedencia y una mayor elongación en comparación con el ATP con 0%, 1% y 2% de celulosa. Esto indica que existe compatibilidad entre las fibras de celulosa de cáscara de naranja y la matriz de ATP. Aunque se esperaba una disminución en la elongación debido a la resistencia de las fibras, se observó lo contrario, lo que sugiere una buena incorporación química.

En conclusión, para trabajos futuros relacionados con el tema de esta tesis, se recomienda realizar la caracterización estructural del material. Además, el análisis por FT-IR de la celulosa sugiere que el método de tratamiento alternativo para la

extracción de celulosa podría mejorarse para remover otras sustancias. Alternativamente, se podría comparar su eficacia con la del método Kraft.

## 6. REFERENCIAS

1. Chen Y, Awasthi AK, Wei F, Tan Q, Li J. Single-use plastics: Production, usage, disposal, and adverse impacts. *Sci Total Environ*. 2021 Jan.
2. Geyer R, Jambeck JR, Law KL. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv*. 2017 Jul.
3. Santillán ML. Una vida de plástico. DGDC UNAM. 2018 Nov.
4. Costes L, Laoutid F, Brohez S, Dubois P. Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection. *Mater Sci Eng R Reports*. 2017 Jul.
5. Liu W, Wang Z, Liu J, Dai B, Hu S, Hong R, et al. Preparation, reinforcement and properties of thermoplastic starch film by film blowing. *Food Hydrocoll*. 2020 Nov.
6. Avérous L, Fringant C, Moro L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. Elsevier. 2000 Jan.
7. Menzel C. Improvement of starch films for food packaging through a three-principle approach: Antioxidants, cross-linking and reinforcement. *Carbohydr Polym*. 2020 Dec.
8. Ortega-Toro A, Talens OP, Chiralt BA, R. JM. Films de almidón termoplástico. Influencia de la incorporación de hidroxipropil-metil-celulosa y ácido cítrico. *Biotechnol en el Sect Agropecu y Agroindustrial*. 2014 Jan.
9. Cermeño DR. Elaboración y caracterización de una película de almidón termoplástico de yuca (*Manihot esculenta*) reforzado con microfibras de celulosa extraída de la estopa del coco (*Cocos nucífera*) a escala laboratorio. Vol. Ingeniera, Escuela de Ingeniería Química. Universidad de San Carlos de Guatemala; 2020 Jul.
10. Sagarpa. México, quinto productor mundial de naranja. Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural. Ciudad de México; 2017 Feb.

11. Vilchez M. Aproximación a la refinación del petróleo. *Acalán Rev la Univ Autónoma del Carmen*. 2019 Jan.
12. Işıtan A, Gök C, Sulak M, Kirmizi F, Onar V, Kutlubay RÇ. Biyoplastikler / Biyopolimerler: Ne Kadar Farkındayız? *Eur J Sci Technol*. 2022 Jun.
13. Jayakumar A, Radoor S, Siengchin S, Shin GH, Kim JT. Recent progress of bioplastics in their properties, standards, certifications and regulations: A review. *Sci Total Environ*. 2023 Jun.
14. Demicheli M. Biodegradable Plastics from Renewable Sources. 2005 Aug.
15. Dolza C, Fages E, Gongga E, Gomez-Caturla J, Balart R, Quiles-Carrillo L. Development and Characterization of Environmentally Friendly Wood Plastic Composites from Biobased Polyethylene and Short Natural Fibers Processed by Injection Moulding. *Polymers (Basel)*. 2021 May.
16. Koch K. Starch in Food. 1st ed. Eliasson A-C, editor. Vol. 1, Structure, Function and Applications. Cornwall: Woodhead Publishing Limited; 2018 Mar.
17. American Society for Testing and Materials (ASTM). Adaptado de: Standard Specification for Compostable Plastics. Designation:D6400–04. American Society for Testing and Materials (ASTM). 2004 Feb.
18. Benavides PT, Lee U, Zarè-Mehrjerdi O. Life cycle greenhouse gas emissions and energy use of polylactic acid, bio-derived polyethylene, and fossil-derived polyethylene. *J Clean Prod*. 2020 Dec.
19. Ferrer S. Obtención de fibras de celulosa de cascarilla de arroz y café e incorporación a films de almidón termoplástico. Universitat Politècnica de València; 2018 Jan.
20. Hong M, Chen EY-X. Future Directions for Sustainable Polymers. *Trends Chem*. 2019 May.

21. Visco A, Scolaro C, Facchin M, Brahim S, Belhamdi H, Gatto V, et al. Agri-Food Wastes for Bioplastics: European Prospective on Possible Applications in Their Second Life for a Circular Economy. *Polymers (Basel)*. 2022 Jul..
22. Ojogbo E, Ogunsona EO, Mekonnen TH. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Mater Today Sustain*. 2020 Mar.
23. Falua KJ, Pokharel A, Babaei-Ghazvini A, Ai Y, Acharya B. Valorization of Starch to Biobased Materials: A Review. *Polymers (Basel)*. 2022 May.
24. Ogunrinola TM. Production of Cassava Starch Bioplastic Film Reinforced with Poly-Lactic Acid (PLA). *Int J Eng Res Adv Technol*. 2018 Mar.
25. Lai S-M, Don T-M, Huang Y-C. Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/poly(hydroxy butyrate) blends. *Appl Polym*. 2006;100(3):2371–9.
26. Piñeros-Guerrero N, Marsiglia-Fuentes R, Ortega-Toro R. Improvement of the physicochemical properties of composite materials based on cassava starch and polycaprolactone reinforced with sodium montmorillonite. *Rev Mex Ing Química*. 2021 Jun.
27. Behera A, Manna S, Das N. Effect of soy waste/cellulose on mechanical, water sorption, and biodegradation properties of thermoplastic starch composites. *Starch-Stärke*. 2022 Sep.
28. Liu H, Xie F, Yu L, Chen L, Li L. Thermal processing of starch-based polymers. Elsevier. 2009 Apr.
29. Bernal L, Martinez E. Una nueva visión de la degradación del almidón. *Redalyc*. 2006 Jul.
30. Durán VM, Yusti LR; J MG. Formulación para la obtención de un polímero biodegradable a partir de almidón de yuca, variedad MBRA 383. *Rev Científica Guillermo Ockham*. 2005 May.

31. Khatefov EB, Goldstein VG, Krivandin AV, Wasserman LA. Main Characteristics of Processed Grain Starch Products and Physicochemical Features of the Starches from Maize (*Zea mays* L.) with Different Genotypes. *Polymers* (Basel). 2023 Apr 21.
32. Mendoza G, Ricalde R. Alimentación de ganado bovino con dietas altas en grano. 2nd ed. Vol. 1. Distrito Federal: Universidad Autónoma Metropolitana; 2016 Aug.
33. Gañán P, Zuluaga R, Castro C, Restrepo-Osorio A, Velázquez J, Osorio M, et al. Celulosa: un polímero de siempre con mucho futuro. *Rev Colomb Mater*. 2017 Oct.
34. Johar N, Ahmada I, Dufresne A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Elsevier*. 2012 Dec.
35. Castaños E. Los polisacáridos. *Cienciadelux*. Burgos; 2015 Oct.
36. Gil-Horán RH, Domínguez-Espinosa RM, Pacho-Carrillo JD. Bioproducción de ácido láctico a partir de residuos de cáscara de naranja: Procesos de separación y purificación. *Tecnol Ciencia, Educ*. 2008 Nov.
37. Alata E, Cuadros Y, Miranda L, Medina E. Biopelículas producidas con cáscara de naranja y reforzadas con celulosa bacteriana. *Rev la Soc Química del Perú [online]*. 2019 Sep.
38. Calabrò PS, Paone E, Komilis D. Strategies for the sustainable management of orange peel waste through anaerobic digestion. *J Environ Manage*. 2018 Apr.
39. Criollo G, Moreno M. Extracción de celulosa de cáscara de naranja, estudio del método y aplicaciones. Vol. Ingeniero, Facultad de Ciencias. [Riobamba]: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo; 2018 Aug.
40. Cortes WG, Ibla JF, Calderon LM, Herrera AF. Cuantificación de azúcares reductores en las cáscaras de naranja y banano. *Rev Technol*. 2013 Dec.

41. Pourhossein Z, Qotbi AAA, Seidavi A, Laudadio V, Centoducati G, Tufarelli V. Effect of different levels of dietary sweet orange (*Citrus sinensis*) peel extract on humoral immune system responses in broiler chickens. *Anim Sci J*. 2015 Jan.
42. Arévalo K, Alemán ME, Rojas MG, Morales LA. Películas biodegradables a partir de residuos de cítricos: propuesta de empaques activos. *Rev Latinoam Biotecnol Ambient y Algal*. 2010 Jun.
43. Yaradoddi JS, Banapurmath NR, Ganachari S V, Soudagar MEM, Sajjan AM, Kamat S, et al. Bio-based Material from Fruit Waste of Orange Peel for Industrial Applications. Elsevier. 2022 May.
44. Luna H, Velasco RG. Almidón termoplástico de yuca reforzado con fibra de fique: preliminares. *DYNA*. 2009 Apr.
45. Novi SL, Roberts E, Spagnuolo D, Spilsbury BM, Price DC, Imbalzano CA, et al. Functional near-infrared spectroscopy for speech protocols: characterization of motion artifacts and guidelines for improving data analysis. *Neurophotonics*. 2020 Jan.
46. Pardo OH, Velasco R. Propiedades fisicoquímicas y mecánicas de películas obtenidas a partir de almidón nativo y oxidado de arracacha. *ION*. 2012 Mar.
47. Yun L, Liu C, Li K, Deng L, Li J. Structure and properties of corn starch synthesized by using sulfobetaine and deoxycholic acid. *Int J Biol Macromol*. 2021 Jul.
48. Mina JH. Caracterización físico-mecánica de un almidón termoplástico (TPS) de yuca y análisis interfacial con fibras de fique. *Biotecnol en el Sect Agropecu y Agroindustrial*. 2012 Oct.
49. Ledea O, Castro H, González R, Farina M, Linhares A, De Oliveira M. Aplicación de la Microscopia Electrónica de Barrido en la Caracterización de la Poliapatita. *CENIC Ciencias Químicas*. 2010 Jun.

50. García J. Tema 1. Introducción. Reología. 2007 Feb.
51. Beltrán M, Marcilla A. Tecnología de Polímeros. Procesado y materiales. 1st ed. Vol. 1. Alicante: Publicaciones de la Universidad de Alicante; 2012 Jun.
52. Gonzalez AC. Polímeros biodegradables con aplicaciones en suturas quirúrgicas. [Cataluña]: Universidad Politécnica de Cataluña; 2004 Feb.
53. La Fuente CI, do Val Siqueira L, Augusto PE, Tadini CC. Casting and extrusion processes to produce bio-based plastics using cassava starch modified by the dry heat treatment (DHT). *Innov Food Sci Emerg Technol*. 2022 Jan.
54. Pandey T, Sandhu A, Sharma A, Ansari MJ. Recent advances in applications of sonication and microwave. In: *Ultrasound and Microwave for Food Processing*. Elsevier; 2023 Feb.
55. Osman AF, Siah L, Alrashdi AA, UI-Hamid A, Ibrahim I. Improving the Tensile and Tear Properties of Thermoplastic Starch/Dolomite Biocomposite Film through Sonication Process. *Polymers (Basel)*. 2021 Jan.
56. Curvelo AAS, Carvalho JAM, Agnelli AJF. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. Elsevier. 2001 Jun.
57. Montoya R, Castro C, Gañán P, Echeverri NU. Películas de almidón de papa reforzadas con celulosa bacteriana. *Rev Re Ci Tel A*. 2011 Apr.
58. Fourati Y, Tarrés Q, Delgado-Aguilar M, Mutjé P, Boufi S. Cellulose nanofibrils reinforced PBAT/TPS blends: Mechanical and rheological properties. *Int J Biol Macromol [Internet]*. 2021 Jul.
59. Xie F, Halley PJ, Avérous L. Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials. *Prog Polym Sci [Internet]*. 2012 Apr.
60. Ragoubi M, Terrié C, Leblanc N. Physico-Chemical, Rheological, and Viscoelastic Properties of Starch Bio-Based Materials. *J Compos Sci*

[Internet]. 2022 Dec.

61. Ahmed L, Omer R. Spectroscopic properties of Vitamin C: A theoretical work. *Cumhur Sci J*. 2020 Dec.
62. Vlachopoulos J, Polychronopoulos ND. Uunderstanding rheology and technology of polymer extrusion. *Polydynamics Inc*. 2019 Feb.