

**EFFECTO DEL QUITOSANO EN LA RESISTENCIA AL ENVEJECIMIENTO DE
PELÍCULAS DE BIOPOLÍMERO OBTENIDAS A PARTIR DE ALMIDÓN DE
YUCA REFORZADO CON ARCILLAS MODIFICADAS**

D.I. ALIRIO JOSÉ PINILLA PLATA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2011

**EFFECTO DEL QUITOSANO EN LA RESISTENCIA AL ENVEJECIMIENTO DE
PELÍCULAS DE BIOPOLÍMERO OBTENIDAS A PARTIR DE ALMIDÓN DE
YUCA REFORZADO CON ARCILLAS MODIFICADAS**

D.I. ALIRIO JOSÉ PINILLA PLATA

**TRABAJO DE INVESTIGACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE
MAGISTER EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

DIRECTOR:

Ph.D. GUSTAVO NEIRA ARENAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2011

DEDICATORIA

*La culminación de esta maestría
la dedico especialmente a mi amada Luisa Fernanda
por todo su apoyo y motivación durante esta etapa
y por ser éste otro paso importante en la búsqueda de nuestros sueños.*

AGRADECIMIENTOS

A mis amigos más cercanos y a mi familia, especialmente a César, a Luisa y a mi madre por su compañía y sabios consejos que facilitaron atreverme a emprender este reto y lograr culminarlo satisfactoriamente.

Al profesor Gustavo Neira por su orientación, apoyo y formación durante estos años de maestría.

A Olger Mendoza, Arley Villamizar, Laura Arenas, Mónica Caballero y Jhon Freddy Pabón, por su importante colaboración y compañía durante la ejecución de este proyecto en el grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente –GIMBA.

Al Proyecto de Investigación COLCIENCIAS – UIS: DESARROLLO Y APLICACION DE ORGANOARCILLAS BENTONITICAS COLOMBIANAS PARA LA OBTENCION DE NUEVOS MATERIALES POLIMERICOS Y FILTROS CERAMICOS. Código: 1102-332-18536 por el financiamiento aportado.

A los miembros y directivos de los laboratorios de Biomateriales, Difracción de Rayos X, Espectroscopía IR, CICEIPA y Termogravimetría de las escuelas de Ingeniería Metalúrgica, de Química y de Ingeniería Química de la UIS.

A mis demás compañeros y amigos de estudio, profesores y estudiantes que me acompañaron en partes de este camino por su aporte directo o indirecto a la culminación de este proyecto.

A Dios por poner en mi vida a todas las personas que hicieron posible lograr esta meta, y por darme la salud y la energía para salir adelante.

CONTENIDO

	pág.
1. INTRODUCCIÓN	17
2. HIPÓTESIS	21
3. MARCO TEÓRICO	22
3.1. POLÍMEROS BIODEGRADABLES	22
3.1.1. Almidones. (Polímeros de Almidón).....	25
3.1.2. Quitosano	33
3.2. COMPUESTOS POLÍMERO-ARCILLA	35
3.2.1. Arcillas	38
3.2.2. Arcillas como material de refuerzo en matrices poliméricas	39
3.3. ENVEJECIMIENTO DE MATERIALES POLIMÉRICOS.....	40
3.4. VERTIDO EN SOLUCIÓN (<i>SOLVENT CASTING</i>)	41
4. ANTECEDENTES	42
4.1. ESTADO DEL ARTE A NIVEL MUNDIAL.....	42
4.2. ESTADO DEL ARTE A NIVEL NACIONAL	44
4.3. PRODUCTOS COMERCIALES.....	45
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	47
5.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	47
5.2. ENSAYOS PRELIMINARES.....	48
5.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	48
5.3.1. Modificación De Arcilla Con Quitosano.....	48
5.3.2. Preparación de Películas de Almidón.	50
5.3.3. Preparación de Películas de Almidón Reforzadas con Arcilla.	51
5.4. CARACTERIZACIÓN	54
5.4.1. Caracterización de la Arcilla	54
5.4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS	55
6. RESULTADOS Y ANÁLISIS	60
6.1. MODIFICACIÓN DE ARCILLA CON QUITOSANO	60

6.1.1. Efecto de la Concentración de Quitosano y su Peso Molecular	61
6.1.2. Efecto del tiempo de agitación.....	70
6.2. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN REFORZADAS CON ARCILLA.....	73
6.2.1. Efecto del contenido de arcilla.....	74
6.2.2. Efecto del tipo de arcilla.....	76
6.2.3. Efecto del orden de mezclado	78
6.3. RESISTENCIA AL ENVEJECIMIENTO	83
6.3.1. Ensayos mecánicos.....	83
6.3.2. Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR):.....	86
6.3.3. Pérdida de peso:.....	87
6.3.4. Absorción de Agua:	88
7. CONCLUSIONES	90
8. RECOMENDACIONES.....	92
BIBLIOGRAFÍA.....	93
ANEXOS	98

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Clasificación de polímeros medioambientalmente degradables.	24
Tabla 2. Contenido de amilosa y tamaño del gránulo de varios almidones	26
Tabla 3. Pruebas empleadas para la caracterización del Quitosano.	34
Tabla 4. Técnicas de caracterización de compuestos polímero/arcilla	37
Tabla 5. Composición Química típica de la montmorillonita.	40
Tabla 6. Mezclas de Arcilla Modificada.....	49
Tabla 7. Composición de Películas de Almidón.....	50
Tabla 8. Mezclas de Películas de Almidón Reforzadas con Arcilla.....	52
Tabla 9. Condiciones de envejecimiento de las películas.....	59
Tabla 10. Composición de las muestras analizadas.....	60
Tabla 11. Composición de las muestras analizadas y tiempo de agitación.....	70
Tabla 12. Grupos funcionales identificados por FTIR.....	72
Tabla 13. Identificación de las muestras (*porcentajes en peso).....	74
Tabla 14. Resultados promedio de los ensayos a tensión.....	75
Tabla 15. Identificación de las películas poliméricas.....	83

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Clasificación de los polímeros biodegradables.....	23
Figura 2. Estructura de la Amilosa.....	25
Figura 3. Estructura de la Amilopectina.....	26
Figura 4. Patrones de difracción de rayos X para almidones tipo A-, B- y Vh....	27
Figura 5. Organización molecular dentro de un gránulo de almidón.....	27
Figura 6. Diagrama general del proceso de extracción de almidón de yuca nativo y agrio.....	29
Figura 7. Gránulos de almidón de yuca nativo (izquierda) y agrio (derecha) (Alarcón, 1998).....	29
Figura 8. Micrografías SEM mostrando gránulos de almidón de (A) Maiz, (B) Yuca y (C) Papa.....	30
Figura 9. Esquema del proceso de gelatinización del almidón.....	31
Figura 10. Esquema del proceso de extracción de quitosano a partir de fuentes marinas.....	33
Figura 11. Patrones de difracción de rayos X de muestras de quitosano de langosta.....	35
Figura 12. Estructura de materiales compuestos Polímero/Arcilla.....	36
Figura 13. Estructura laminar de montmorillonita. (T: O: T.....	38
Figura 14. Clasificación de los Silicatos.....	39
Figura 15. Metodología Experimental.....	47
Figura 16. Proceso de Modificación de Arcillas con Quitosano.....	48
Figura 17. Apariencia de la arcilla modificada seca antes de macerar.....	49
Figura 18. Proceso de Obtención de Películas de Almidón.....	50
Figura 19. Vertido de la solución.....	51
Figura 20. Primera película obtenida de almidón sin refuerzo.....	51
Figura 21. Proceso de Obtención de Películas Compuestas de Almidón/Arcilla.....	52
Figura 22. Vertido de la solución.....	53

Figura 23. Lugar de almacenamiento de las muestras	53
Figura 24. Película de TPS/Arcilla durante el ensayo de tensión.....	56
Figura 25. Disposición de las películas en el horno para su acondicionamiento inicial.....	57
Figura 26. Películas suspendidas y sumergidas en agua.	57
Figura 27. Apariencia de las películas de almidón con distintos porcentajes de contenido de arcilla.	58
Figura 28. Disposición de las películas en horno para su envejecimiento térmico.	59
Figura 29. Patrones de DRX de Arcillas Modificadas con Quitosano de Alto Peso Molecular.	61
Figura 30. Patrones de DRX de Arcillas Modificadas con Quitosano de Bajo Peso Molecular.	62
Figura 31. Espectros IR de arcillas modificadas con quitosano de alto peso molecular.	64
Figura 32. Espectros IR de arcillas modificadas con quitosano de bajo peso molecular.	65
Figura 33. Termogramas de arcilla modificada con distintas concentraciones de quitosano	66
Figura 34. Termogramas de arcilla modificada con quitosano de distinto peso molecular.	67
Figura 35. Capacidad de intercambio catiónico (CIC) en función de la concentración y peso molecular del modificante en la arcilla.	68
Figura 36. Potencial Zeta de arcillas modificadas con distintas concentraciones de quitosano de alto peso molecular.	69
Figura 37. Potencial Zeta de arcillas modificadas con quitosano de alto y bajo peso molecular.....	69
Figura 38. Patrones de DRX de (a) Arcilla Natural; y Arcillas modificadas con Quitosano de Alto peso Molecular al 50% p/p con distintos tiempos de procesamiento: (b) 3 horas, (c) 6 horas y (d) 12 horas.	70

Figura 39. Espectros IR de (a) Arcilla Natural, (b) quitosano de alto peso molecular, y arcillas modificadas con este quitosano al 50% p/p con distintos tiempos de procesamiento: (c) 3 horas, (d) 6 horas, y (e) 12 horas.....	72
Figura 40. Influencia del tiempo de agitación en la capacidad de intercambio catiónico.....	73
Figura 41. Ensayo de tensión de las películas obtenidas con distintos porcentajes de arcilla.	75
Figura 42. Porcentaje de absorción de agua de las películas obtenidas con distintos porcentajes de AM.....	76
Figura 43. Ensayo de tensión para películas con refuerzo de arcilla natural y modificada.....	77
Figura 44. Porcentaje de absorción de agua para películas con refuerzo de arcilla natural y modificada.....	78
Figura 45. Ensayo de tensión de las películas obtenidas con distinto orden de mezclado.....	78
Figura 46. Porcentaje de absorción de agua de las películas obtenidas con distintos órdenes de mezclado.....	79
Figura 47. Transmitancias relativas de las películas obtenidas con distintos órdenes de mezclado.....	80
Figura 48. Películas de almidón obtenidas: a. Sin Refuerzo; b. Reforzada siguiendo el segundo orden; c. Reforzada siguiendo el primer orden.	81
Figura 49. Patrones de Difracción de Rayos X de la arcilla modificada y las películas con y sin refuerzo.....	81
Figura 50. Espectros de Infrarrojo de películas de almidón con y sin refuerzo.	82
Figura 51. Módulo de Young de películas envejecidas con o sin refuerzo.....	85
Figura 52. Resistencia máxima a tracción de películas envejecidas con o sin refuerzo.....	85
Figura 53. Elongación máxima de películas envejecidas con o sin refuerzo.	85

Figura 54. Espectros de IR para películas de almidón sin refuerzo envejecidas a 2, 4 y 16 días.	86
Figura 55. Espectros de IR para películas de almidón reforzadas con arcilla modificada y envejecidas a 2, 4 y 16 días.	87
Figura 56. Pérdida de peso durante el envejecimiento.	88
Figura 57. Absorción de agua de películas envejecidas.	89

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. FICHAS TÉCNICAS DE REACTIVOS UTILIZADOS	99
ANEXO B. OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE TPS/ARCILLA MEDIANTE EL PROCESO DE <i>SOLVENT CASTING</i>	102
ANEXO C. PROBETAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN	106
ANEXO D. MÉTODO DE ENSAYO A TENSIÓN SEGÚN ASTM D 882	107
ANEXO E. MÉTODO DE ENSAYO DE ABSORCIÓN DE AGUA - ASTM D570	108
ANEXO F. FORMULACIÓN Y PROCEDIMIENTO PARA LA MODIFICACIÓN DE ARCILLA CON QUITOSANO.....	109
ANEXO G. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS MECÁNICOS.....	110
ANEXO H. SELECCIÓN DEL CONTENIDO DE PLASTIFICANTE PARA LAS PELÍCULAS A ENVEJECER	112
ANEXO I. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS MECÁNICOS DURANTE EL ENVEJECIMIENTO.	113

RESUMEN

TÍTULO

EFFECTO DEL QUITOSANO EN LA RESISTENCIA AL ENVEJECIMIENTO DE PELÍCULAS DE BIOPOLÍMERO OBTENIDAS A PARTIR DE ALMIDÓN DE YUCA REFORZADO CON ARCILLAS MODIFICADAS*

AUTOR

ALIRIO JOSÉ PINILLA PLATA**

PALABRAS CLAVE

Arcilla, montmorillonita, quitosano, organobentonita, biopolímeros, almidón de yuca, materiales compuestos, envejecimiento.

DESCRIPCIÓN

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis de un polímero biodegradable, a partir de una materia prima renovable cómo es el almidón de yuca. Se estableció una metodología apropiada para la obtención de películas de almidón con y sin refuerzo de arcilla tipo montmorillonita modificada con quitosano, y se analizó el efecto de éste sobre el desempeño mecánico del material durante el envejecimiento térmico. Para la modificación de la arcilla se emplearon diferentes concentraciones de quitosano de bajo y alto peso molecular. Las muestras de arcilla modificada fueron analizadas mediante Difracción de Rayos X, Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), y Análisis Termogravimétrico (TGA) con el fin de identificar los posibles efectos del tratamiento de modificación sobre la estructura de la arcilla. Los resultados mostraron que la que la mayor influencia en el proceso de modificación procede del grado de agitación y la cantidad de agente modificante, sin que se apreciara una influencia significativa del peso molecular de este último. El análisis IR de la arcilla modificada evidenció la presencia en la estructura de grupos funcionales provenientes del quitosano, mientras el análisis TG sugirió un cierto grado de hidrofobicidad asociada a la presencia de quitosano, siendo estos aspectos de gran importancia para la aplicación de estos materiales como refuerzos de películas poliméricas biodegradables. Se obtuvo un material compuesto, en forma de películas uniformes, conformado por una matriz de almidón termoplástico de yuca y refuerzo de arcilla modificada, empleando la técnica de *solvent casting*. Los resultados obtenidos mediante FTIR, DRX, espectroscopía UV-vis y los ensayos de tensión, demostraron que existe una integración efectiva del mineral con el polímero y que la adición de este refuerzo al almidón aumenta la resistencia al envejecimiento térmico del material compuesto obtenido.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Director: Ph.D. Gustavo Neira Arenas.

ABSTRACT

TITLE

EFFECT OF CHITOSAN ON AGEING RESISTANCE OF BIOPOLYMER FILMS BASED ON CASSAVA STARCH REINFORCED WITH MODIFIED CLAY.*

AUTHOR

ALIRIO JOSÉ PINILLA PLATA**

KEYWORDS

Clay, montmorillonite, chitosan, biopolymers, cassava starch, composite materials, ageing.

DESCRIPTION

This work presents the results of a biodegradable polymer synthesis based on a renewable raw material like cassava starch. It was found a suitable methodology to obtain pristine thermoplastic starch and reinforced with chitosan-modified montmorillonite clay. The reinforcement effect on the mechanical performance during thermal ageing was analyzed. It was used different concentrations of low and high-molecular weight chitosan to modify clay. Samples of modified clay were analyzed by X-Ray Diffraction, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Thermogravimetric Analysis (TGA) in order to identify the possible effects of the modification treatment on the structure of the clay. The results showed that stirring degree and the amount of modifier have the higher influence on the modification process, and there was not an important influence of chitosan molecular weight. IR analysis of the modified clay made evident the presence of functional groups from the chitosan, while TG analysis suggested some degree of hydrofobicity linked to the presence of chitosan, these aspects being of great importance for the application of these materials as reinforcement in biodegradable polymeric films. Uniform films of a composite material were obtained by solvent casting; these ones were composed by a matrix of thermoplastic cassava starch and a reinforcement of modified clay. Results obtained by FTIR, XRD, UV-vis Spectroscopy and tensile tests showed an effective integration of mineral to polymer matrix and a rise in the thermal ageing resistance of the composite material obtained.

* Research Work

** Faculty of physical chemical engineering. School of metallurgical engineering and materials science. Master in materials engineering. Director: Ph.D. Gustavo Neira Arenas.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales biodegradables a partir de materia prima renovable, busca disminuir el impacto ambiental originado por la acumulación de residuos incompatibles con el medio ambiente y por la emisión de gases causantes del efecto invernadero que se generan durante su ciclo de vida principalmente por el elevado consumo de energía, y en particular por el uso de recursos fósiles.

Es así como, debido a su prolongado proceso de descomposición (entre 100 y 1000 años) y su origen a partir de derivados del petróleo, a los plásticos convencionales se les ha venido buscando alternativas que los reemplacen, de manera tal que su síntesis sea un proceso sostenible en el tiempo, que su periodo de descomposición sea el menor posible y que las sustancias en las cuales se transforma sean asimiladas nuevamente por la naturaleza para cerrar su ciclo de vida.

En la actualidad existen grandes avances en la utilización de polímeros biodegradables como el ácido poliláctico (PLA), los polihidroxicarbonatos (PHA), y otros materiales obtenidos a partir de recursos como almidones, celulosa o quitina, los cuales ya son aplicados, con resultados muy favorables, en productos como empaques para alimentos frescos, botellas para agua, lácteos y otras bebidas no carbonatadas, material de embalaje, películas para uso agrícola, fibras para textiles, utensilios desechables, material biomédico, entre muchos otros¹.

En el área específica de aplicación de plásticos en la agricultura, o plasticultura, los polímeros son utilizados para invernaderos, acolchados*, películas para almacenamiento, solarización y protección de suelos, geomembranas, bolsas para

* El acolchado o mulching es una práctica agrícola que consiste en cubrir el suelo con plástico o con un material orgánico (estiércol, compost, etc.), destinado a proteger el suelo y, eventualmente, a fertilizarlo. Se realiza fundamentalmente en horticultura y fruticultura.

protección de frutos, películas para cerramientos tipo túnel y sistemas de riego². Muchas de estas aplicaciones anteriormente nombradas requieren una renovación del material utilizado por cada ciclo de cosecha que se cumple. Esta rotación constante de plásticos requiere una solución que mantenga a muy bajos niveles la acumulación de residuos por la utilización de los mismos.

Una tendencia que se está dando es el uso de aditivos que ayuden a la descomposición del plástico agrícola convencional, por ejemplo el polietileno de baja densidad con aditivos pro-biodegradantes³. Sin embargo, los beneficios de este tipo de material modificado son discutibles, ya que además de seguir dependiendo de un recurso fósil, van a permanecer sustancias sintéticas en el entorno después de su degradación. Por tal razón es necesaria la investigación enfocada hacia la obtención de materiales que cumplan eficazmente su función, pero que además posean las siguientes características:

- Utilizar la menor cantidad de materia prima, y que sea preferiblemente de una fuente renovable.
- Exhibir propiedades mecánicas apropiadas para el uso propuesto, similares a las de un material plástico convencional.
- Degradarse en el menor tiempo posible una vez terminado su periodo útil, y descomponerse en sustancias que puedan ser asimiladas nuevamente por el ecosistema.

Como aporte básico a esta importante búsqueda antes mencionada, en la presente investigación se estudió la síntesis de un polímero biodegradable que potencialmente puede convertirse en una opción para ser utilizado en la producción de películas de uso agrícola, obteniéndolo a partir de una fuente renovable de materia prima como es el almidón de yuca. Este material fue analizado con la incorporación de un refuerzo de arcilla tipo montmorillonita

modificada con quitosano, y todo el proceso de investigación llevado a cabo se enfocó hacia el siguiente objetivo:

Determinar el efecto de un refuerzo de arcilla tipo montmorillonita modificada con quitosano en la resistencia al envejecimiento térmico de películas de biopolímero obtenidas a partir de almidón de yuca.

Los objetivos específicos planteados para el presente trabajo fueron:

Establecer los cambios estructurales y fisicoquímicos producidos en la arcilla bentonítica tipo montmorillonita por efecto de su modificación con quitosano de bajo y alto peso molecular.

Desarrollar un método apropiado a escala de laboratorio para la formulación y obtención de películas de biopolímero/arcilla modificada con quitosano, mediante la técnica de “vertido en solución”.

Analizar los cambios morfológicos y del comportamiento mecánico asociado al envejecimiento térmico de películas de biopolímero compuestas de almidón/quitosano/arcilla, obtenidas mediante el método desarrollado.

Con la culminación de este trabajo se logró un importante aporte también en el estudio de los procesos de modificación de arcillas al desarrollar una metodología a escala de laboratorio que permitiera la modificación de este mineral mediante la incorporación de un agente biodegradable como lo es el quitosano. Además se estableció también una metodología apropiada para la obtención del material

compuesto almidón/arcilla mediante la técnica de *Solvent Casting* o vertido en solución.

El trabajo aquí presentado fue posible gracias al apoyo financiero recibido del Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación COLCIENCIAS, a través del Proyecto “Desarrollo y Aplicación de Organoarcillas Bentoníticas Colombianas para la Obtención de Nuevos Materiales Poliméricos y Filtros Cerámicos” identificado con código 1102-332-18536.

2. HIPÓTESIS

La adición como refuerzo de arcilla bentonítica modificada con quitosano en películas poliméricas basadas en almidón, favorece la integración biopolímero-arcilla y aumenta la resistencia al envejecimiento térmico del material compuesto obtenido.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. POLÍMEROS BIODEGRADABLES

La “Biodegradabilidad” de un polímero se refiere a la susceptibilidad que presenta este material a la descomposición causada por organismos vivos o factores medio ambientales. Esta propiedad depende de la estructura química del material y de la constitución del producto final (espesores y geometría), y no únicamente de la materia prima utilizada para su producción. Por tal razón, los polímeros biodegradables se pueden obtener a partir de resinas naturales o sintéticas.⁴

Los **polímeros naturales biodegradables** son producidos de forma natural a partir de recursos renovables (como el almidón). Los **polímeros sintéticos biodegradables** pueden obtenerse tanto de recursos renovables como de recursos no renovables (Ej. derivados del petróleo). En la figura 1 se presenta una clasificación de los polímeros biodegradables según sea su fuente de materia prima: renovable o no renovable.

El prefijo “bio” se ha venido utilizando de forma excesiva en los últimos años, en cierta manera, debido al interés generalizado por actuar en contra del impacto ambiental que se ha ocasionado por las distintas actividades humanas. Sin embargo, estos conceptos recientes se emplean frecuentemente de forma equivocada, en algunos casos, porque no se ha llegado a un consenso o a una masiva divulgación sobre la definición y alcance de los mismos.

Algo similar sucede con el término “biodegradable”. Muchos polímeros que supuestamente son biodegradables, son en realidad *bioerosionables*, *hidro-biodegradables* o *foto-biodegradables*. Estas diferentes clases de polímeros están incluidas en una categoría más amplia denominada: **“Polímeros Medioambientalmente Degradables”**, y su diferencia se basa en el mecanismo

de degradación. En la tabla 1 se presenta en qué consiste cada una de estas clases de polímeros con sus respectivos mecanismos de degradación.⁵

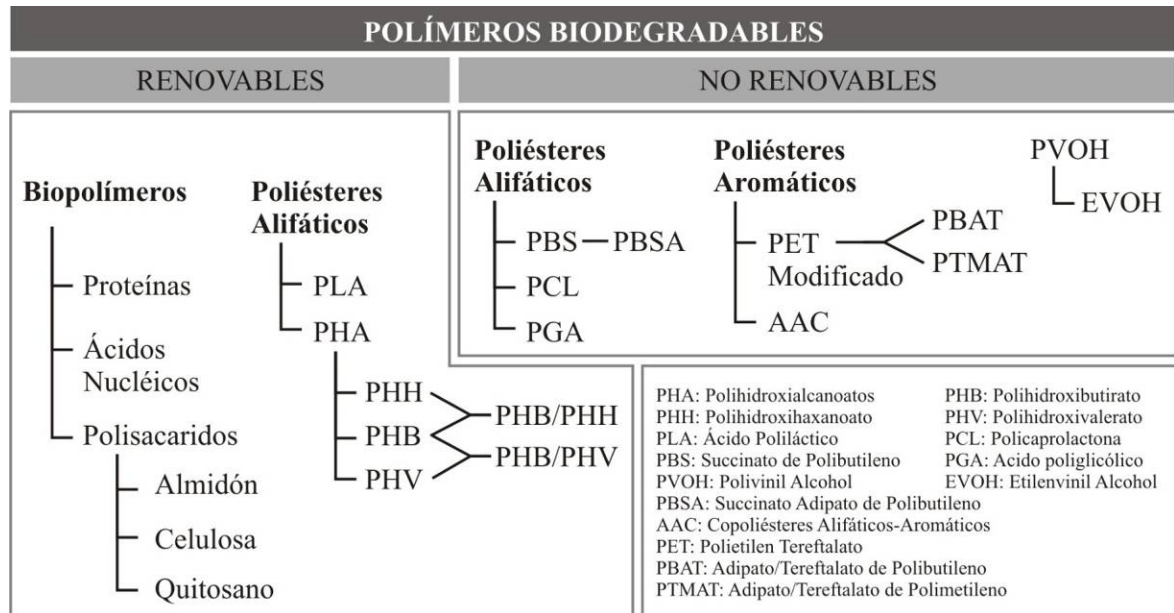


Figura 1. Clasificación de los polímeros biodegradables.

El desarrollo de polímeros medioambientalmente degradables tiene dos principales propósitos: Evitar el impacto ambiental por la permanencia prolongada de residuos en los sitios de disposición final de desechos y reducir la dependencia de los derivados del petróleo como fuente de materia prima al emplear recursos renovables como insumos alternativos para su obtención.

Una clase de polímeros basados en fuentes naturales y renovables son los llamados **Biopolímeros**, también conocidos como polímeros naturales o macromoléculas biológicas, los cuales se definen como aquellos que están contenidos en, y constituyen organismos vivos. Los principales polímeros de esta clase son las **proteínas**, los **ácidos nucleícos** y los **polisacáridos**. Los biopolímeros consisten en unidades estructurales repetitivas como ácidos aminos (proteínas), nucleótidos (ácidos nucleícos), y azúcar (polisacáridos), los cuales

están enlazados por deshidratación. La principal diferencia entre los biopolímeros y los polímeros sintéticos es que los primeros son polímeros isotácticos, exclusivamente, con estructuras moleculares bien definidas, y generalmente son polielectrolitos.⁶

Tabla 1. Clasificación de polímeros medioambientalmente degradables.

Clasificación	Mecanismo	Referencia
1. Biodegradable	Degradación resultante por la acción natural de microorganismos como bacterias, hongos y algas.	ASTM D6400 ASTM D 883
2. Compostable	Degradación resultante de procesos biológicos durante el compostaje en la que se produce CO ₂ , agua, compuestos inorgánicos y biomasa a una rata consistente con materiales compostables conocidos, y no deja residuos visibles, distinguibles o tóxicos.	ASTM D6400 ASTM D 883
3. Hidro-Biodegradable (Degradable Hidrolíticamente)	El polímero se descompone en un proceso de dos etapas: una hidrólisis inicial seguida por una posterior biodegradación.	ASTM D 883
4. Foto-Biodegradable	El polímero se descompone en un proceso de dos etapas: una descomposición inicial debida a la exposición a luz ultra violeta y seguida por una posterior biodegradación.	ASTM D 883
5. Bioerosionable (Oxo-Degradable)	Oxidación y degradación bajo condiciones ambientales (Envejecimiento)	ASTM D 883

3.1.1. ALMIDONES. (POLÍMEROS DE ALMIDÓN)

Los almidones son el mayor material de reserva de tejidos fotosintéticos y de muchos tipos de órganos de almacenamiento en plantas como semillas y tubérculos. Está presente en la naturaleza como gránulos insolubles en agua. Los gránulos de almidón están compuestos principalmente por dos polisacáridos, amilosa y amilopectina, con algunos componentes menores como lípidos y proteínas.⁷

La amilosa es esencialmente una molécula lineal que presenta una configuración helicoidal conformada por moléculas de α -D-Glucopiranosas unidas por enlaces α -1,4. Aunque puede presentar algunas ramificaciones por enlaces α -1,6. Normalmente las moléculas de amilosa tienen pesos moleculares que van desde los 10^5 a 10^6 g/mol. En la figura 2 se presenta la estructura de la amilosa.

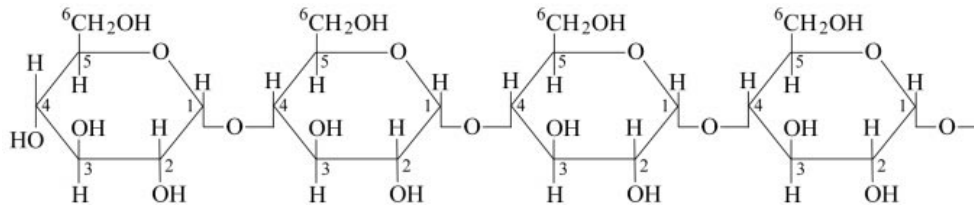


Figura 2. Estructura de la Amilosa.

La amilopectina es una molécula altamente ramificada compuesta por cientos de cadenas cortas de α -D-Glucopiranosas unidas por enlaces α -1,4, con ramificaciones en enlaces α -1,6. A pesar de tener pesos moleculares elevados (10^7 a 10^9 g/mol), su viscosidad intrínseca es muy baja (120-190 ml/g) debido a su estructura molecular tan ramificada⁸. La estructura de la amilopectina se presenta en la figura 3.

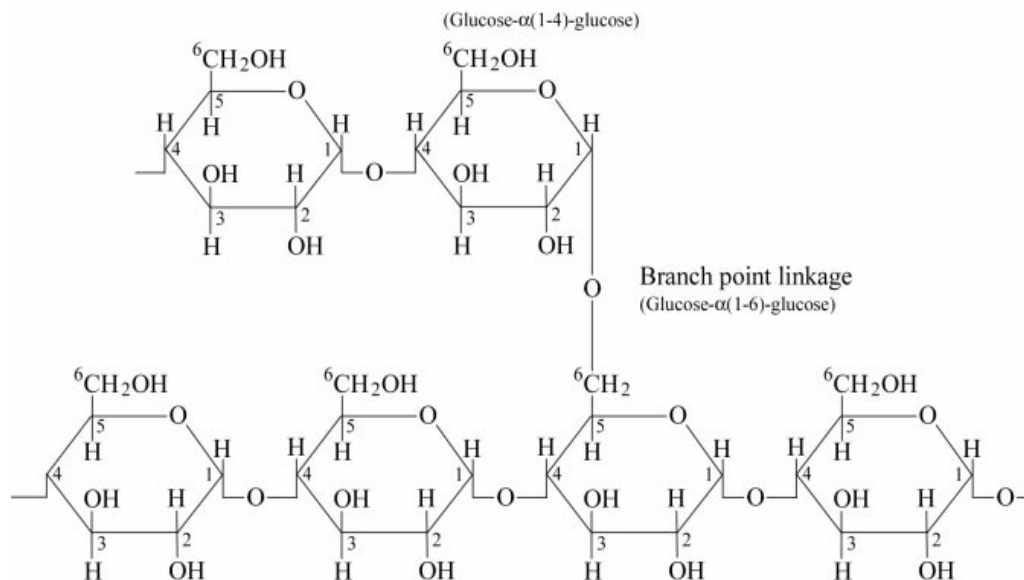


Figura 3. Estructura de la Amilopectina.

La composición del almidón y el tamaño de los gránulos varían de acuerdo a la fuente del mismo. En la tabla 2 se presentan algunos tipos de almidón con su contenido de amilosa y el tamaño de los gránulos.

Tabla 2. Contenido de amilosa y tamaño del gránulo de varios almidones

Fuente de Almidón	% Amilosa	Rango de tamaño del gránulo (µm)	Tamaño promedio (µm)
Maíz alta amilosa	70	4 - 20	10
Maíz	28	5 - 25	14
Yuca	17	3 - 30	14
Trigo	26	3 - 35	7 y 20
Sagú	26	15 - 50	33
Papa	20	10 - 100	36

CRISTALINIDAD

Existen tres tipos de cristalinidad en almidones como se observa en el patrón de difracción de rayos X (figura 4). Éstos son tipo “A” que se da principalmente en cereales como maíz, trigo y arroz; tipo “B” como en los almidones de tubérculos (papa, sagú) y tipo “C” el cual es un tipo intermedio de cristalinidad entre el tipo A

y B, encontrado normalmente en el frijol y otros almidones de raíces. Otro tipo de cristalinidad es el tipo “Vh”, el cual es característico de amilosa en complejos de ácidos grasos y monoglicéridos.

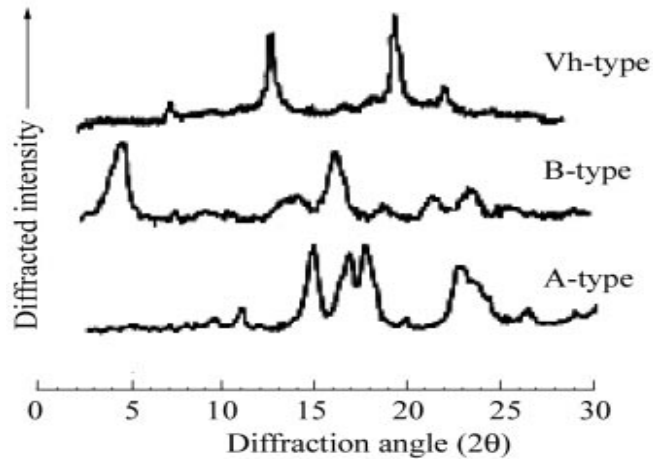


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X para almidones tipo A-, B- y Vh.

El modelo que ha sido mayormente aceptado sobre la organización molecular dentro de un gránulo de almidón es el mostrado en la figura 5.⁹ En los estudios se ha observado que los gránulos de almidón contienen capas o anillos de crecimiento alternadas amorfas y semicristalinas de 120 a 400 nm de espesor. Los anillos semicristalinos están compuestos de lamelas alternantes amorfas y cristalinas. La suma de una lamela amorfa y una cristalina es de aproximadamente 9 a 10 nm en tamaño.

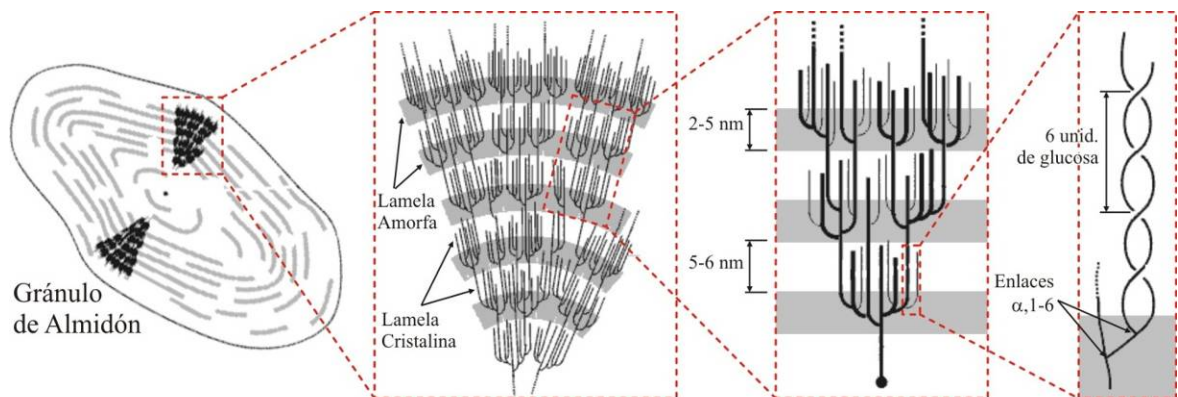


Figura 5. Organización molecular dentro de un gránulo de almidón.

Es claro que los almidones, a diferencia de la mayoría de los polímeros *commodity*, tienen interrelaciones moleculares y niveles macroscópicos de organización de la estructura de tal complejidad que deben ser entendidos antes de que sea posible el uso de estos materiales como precursores de polímeros biodegradables.

ALMIDÓN DE YUCA

La yuca (*Manihot esculenta Crantz*) es una de las fuentes de energía más importantes en las regiones tropicales del mundo, junto con el maíz, la caña de azúcar y el arroz. Originaria de América del Sur, se conoce también como *mandioca* o *cassava*, en inglés. Actualmente la yuca es el cuarto producto básico más importante después del arroz, el trigo y el maíz.¹⁰

La extracción del almidón de yuca comenzó en Colombia como actividad agroindustrial en los años 50. De igual manera que existen harinas de yuca normales y fermentadas, el almidón también puede presentarse sin fermentar o nativo, o bien fermentado o agrio. En la figura 6 se presenta un esquema del proceso de obtención de las dos clases de almidón de yuca. Y en la figura 7 se muestran imágenes obtenidas por microscopía electrónica de los gránulos de las dos clases de almidón; en los del almidón agrio se nota la acción erosiva de bacterias amilolíticas, las cuales son responsables de la fermentación.

La fermentación del almidón de yuca, aumenta el periodo de conservación del almidón en comparación con uno nativo, además de dar características especiales de sabor, textura, olor y expansión en el horneado, deseables en procesos de panificación.¹¹

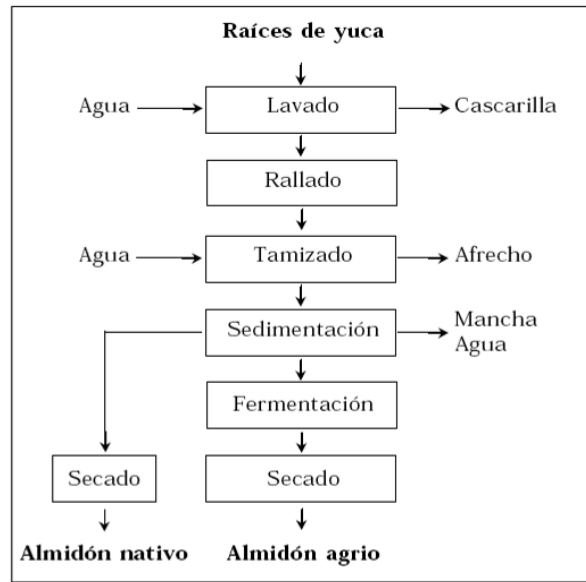


Figura 6. Diagrama general del proceso de extracción de almidón de yuca nativo y agrio.

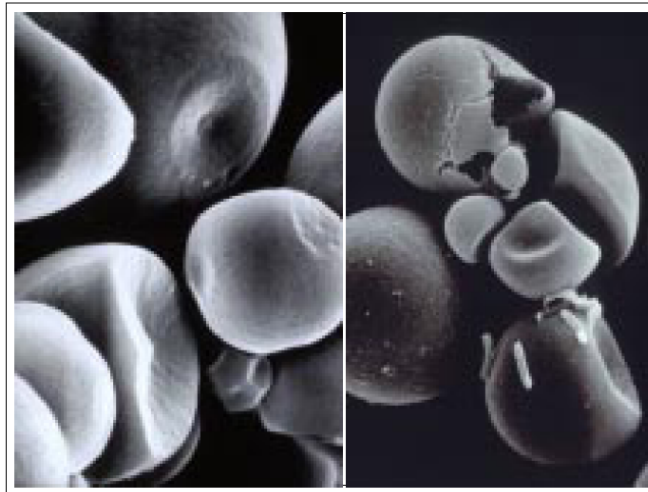


Figura 7. Gránulos de almidón de yuca nativo (izquierda) y agrio (derecha) (Alarcón, 1998)

Las características típicas del almidón de yuca son diferentes a las presentes en los almidones de maíz o de papa, lo que crea nichos en los que ciertos procesos industriales pueden preferir la utilización de una u otra clase de almidón. En la

figura 8 se muestra la apariencia microscópica de los gránulos de distintas clases de almidón.¹²

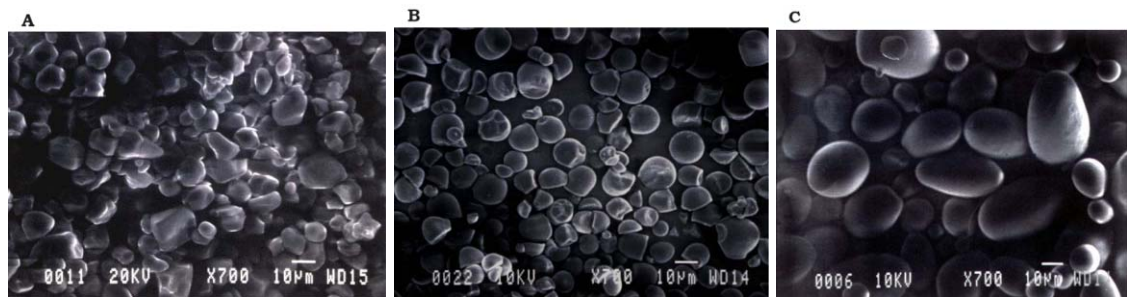


Figura 8. Micrografías SEM mostrando gránulos de almidón de (A) Maiz, (B) Yuca y (C) Papa.

ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO

Un almidón plastificado es esencialmente un almidón que ha sido modificado por la adición de plastificantes para permitir su procesamiento. Un almidón termoplástico (TPS, por su sigla en inglés: *Thermoplastic Starch*) es un almidón plastificado que ha sido procesado (normalmente empleando calor y presión) para destruir completamente la estructura cristalina del almidón y formar así un polímero amorfo.

El procesamiento de TPS's normalmente involucra una transición irreversible de orden-desorden denominada **gelatinización**. Esta transición se da por el calentamiento del almidón en presencia de agua, causando que éste pierda toda su cristalinidad e incremente su viscosidad; específicamente, este proceso tiene las siguientes etapas:

1. Pérdida de la cristalinidad en los gránulos (identificable por la pérdida de birrefringencia y por el patrón de difracción de rayos X)
2. Consumo de calor debido a que la conformación del almidón se ve alterada.
3. Hidratación del almidón acompañado por el hinchamiento de los gránulos.
4. Disminución en el tiempo de relajación de las moléculas de agua.

5. Pérdida del orden molecular (doble hélice)
6. Difusión de las moléculas lineales (Amilosa) debido a la ruptura de los gránulos.

En la figura 9 se representa el proceso de gelatinización del almidón según Halley (2005): (a) gránulos iniciales de almidón constituidos por amilosa (lineal) y amilopectina (ramificado); (b) la adición de agua interrumpe la cristalinidad y rompe las hélices de amilosa; (c) la adición de calor y más agua provoca el hinchamiento y la difusión de la amilosa hacia afuera del gránulo; (d) los gránulos, ahora compuestos principalmente por amilopectina, colapsan y se sostienen en una matriz de amilosa.

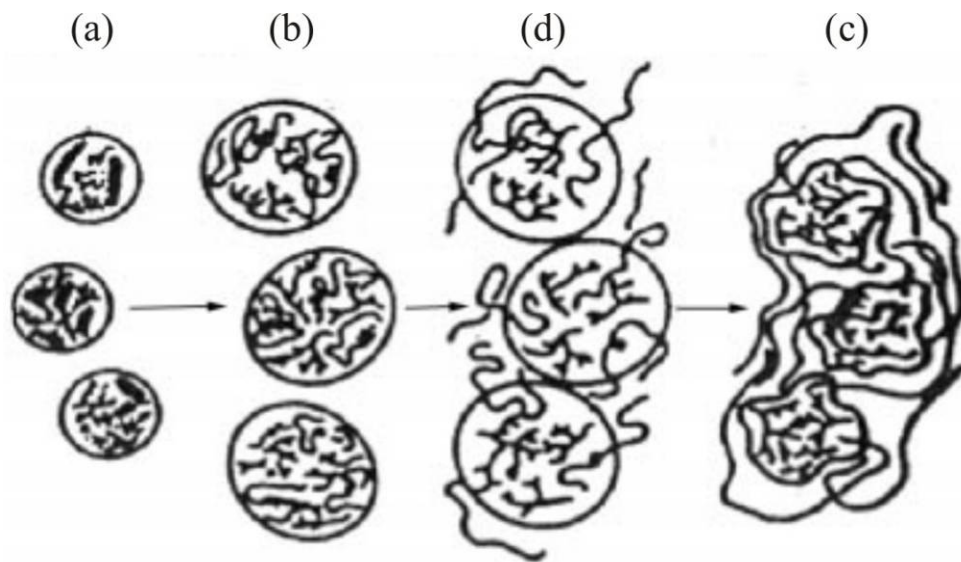


Figura 9. Esquema del proceso de gelatinización del almidón.

Al enfriarse, el almidón comienza a perder lentamente el agua y otras moléculas solventes, por tal razón tiende a **retrogradarse** o **recristalizarse**. La tasa y el grado de retrogradación dependen de la proporción de amilosa y amilopectina, del grado de polimerización de la amilosa, y de la presencia de lípidos. Esta recristalización o retrogradación con el tiempo se manifiesta en fragilidad del

producto final de almidón. El proceso de gelatinización no ocurre sin un plastificante, desde que las temperaturas de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m) del almidón seco y puro, sean ambas mayores que la temperatura de descomposición.

El plastificante que se ha utilizado de forma más común es el agua, sin embargo, su uso como único plastificante ha traído serias desventajas en plásticos de almidón, ya que ésta puede escapar rápidamente del producto, provocándole fragilidad. Otros plastificantes tales como glicoles, azúcares y amidas pueden ser empleados para disminuir la T_g y obtener un producto de almidón con comportamiento más “cauchoso”. Un plastificante eficiente generalmente tiene baja masa molar, un elevado punto de ebullición y baja viscosidad.

Aunque el almidón puede ser plastificado, los productos basados en almidón son sensibles a la humedad y son más frágiles, especialmente después de envejecerse, en comparación con plásticos sintéticos convencionales. Por ejemplo, con la gelatinización, el almidón puede ser usado para producir películas transparentes en ausencia de cualquier aditivo, pero tales películas tienen propiedades mecánicas relativamente bajas y son sensibles a la humedad.

Para obtener productos aceptables comercialmente, el almidón debe ser modificado o mezclado con otros materiales para mejorar sus propiedades físicas y minimizar su sensibilidad a la humedad. Investigadores han entrecruzado químicamente o mezclado almidón con otros biopolímeros o con polímeros sintéticos totalmente biodegradables para mejorar sus propiedades. Algunos de estos polímeros incluyen quitosano, pectina, celulosa, PHBV, PLA y PVOH entre otros. Estas mezclas han sido coladas (proceso de *casting*) como películas así como también extruidas y moldeadas por inyección para obtener varios productos. De igual manera también pueden mejorarse las propiedades mecánicas del almidón gracias al refuerzo con nanopartículas de arcilla montmorillonita, además

de mejorar la claridad de las películas debido a la interrupción de los cristales grandes por estas nanopartículas.

3.1.2. QUITOSANO

La quitina es el segundo material orgánico más abundante en la tierra después de la celulosa; está presente en crustáceos, moluscos e insectos, donde es el principal constituyente de los exoesqueletos, y también hace parte de las paredes celulares de ciertos hongos.

El principal derivado de la quitina es el quitosano (CS, por su nombre en inglés: *Chitosan*), un biopolímero policationico producido a partir de la desacetilación alcalina de la quitina. En la figura 10 se muestra un esquema del proceso de obtención del quitosano a partir de recursos marinos. El quitosano también se presenta naturalmente en algunos hongos, pero su ocurrencia es mucho menos frecuente que la de la quitina.

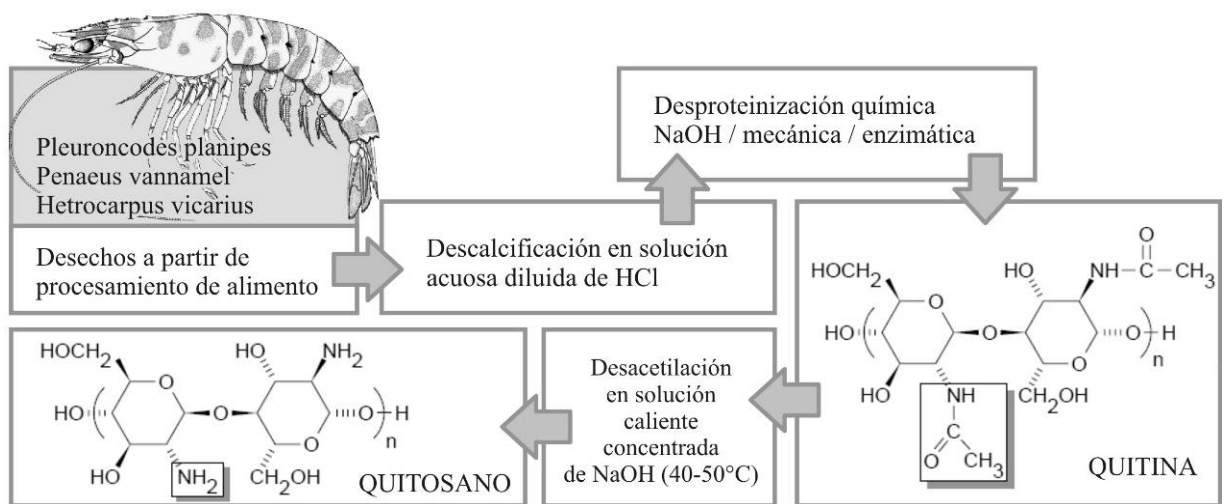


Figura 10. Esquema del proceso de extracción de quitosano a partir de fuentes marinas.

El quitosano es un copolímero de $\beta(1-4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranososa y 2-amino-2-desoxi-D-glucopiranososa. El quitosano puede ser caracterizado en términos de sus propiedades intrínsecas: pureza, masa molecular, viscosidad y grado de desacetilación (DD)*; este último influye directamente en las demás propiedades fisicoquímicas, por tal razón es uno de los parámetros más importantes.

Se ha encontrado que la técnica más apropiada para hacer una rápida caracterización y determinar el DD es la espectroscopía de IR.¹³ En la tabla 3 se presentan, en resumen, las pruebas empleadas para caracterizar el quitosano. El quitosano es comercializado actualmente en una gran variedad de grados de pureza, masa molecular y grado de desacetilación, presentándose con mayor frecuencia DD entre el 75% y el 80%.¹⁴

Tabla 3. Pruebas empleadas para la caracterización del Quitosano.

Descripción	Prueba
Pruebas Organolépticas	Apariencia, Color, Olor.
Grado de Desacetilación	Termogravimetría, Espectroscopía de IR.
Masa Molecular	Viscosimetría
Solubilidad	Solubilidad en ácido acético (3% v/v)
Humedad	30 min 105°C (Ohaus)
Solubilidad en Agua (Caliente/Frío)	ASTM D 1110-86
Contenido Grasas	ASTM D 1107-86. Extracción con Acetona
Contenido de Cenizas	ASTM D 1102-86
Contenido de Nitrógeno	Método de Kjeldahl
Coliformes Fecales	Fermentación Tubos Múltiples

* El grado de desacetilación (DD) corresponde a la fracción del total de unidades glucosídicas que no están acetiladas. La composición también se reporta en términos del grado de acetilación, DA (DA = 1 – DD). Normalmente se dan estos valores en porcentaje.

SOLUBILIDAD

El quitosano contiene grupos aminos con una acidez pK_a de aproximadamente 6.3. Si el pH es menor a pK_a la mayoría de los grupos aminos ($-NH_2$) son protonados formando grupos aminos catiónicos ($-NH_3^+$) y el quitosano se vuelve soluble en agua en forma de un polielectrolito catiónico¹⁵.

CRISTALINIDAD

De igual manera que la quitina, el quitosano en estado sólido también presenta regiones cristalinas inmersas en una fase amorfa. En la figura 11 se presentan los patrones de difracción de rayos X de distintas muestras de quitosano obtenido de langosta.¹⁶

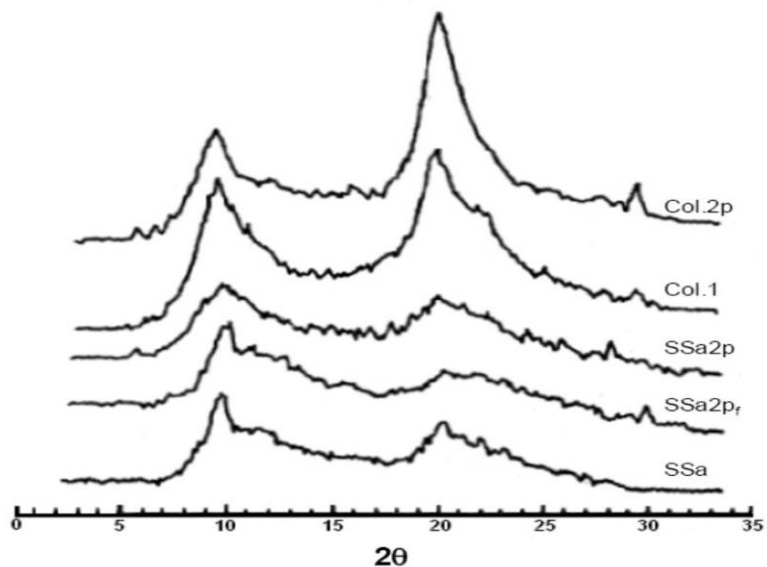


Figura 11. Patrones de difracción de rayos X de muestras de quitosano de langosta.

3.2. COMPUESTOS POLÍMERO-ARCILLA

La necesidad constante de mejorar las propiedades de los polímeros ha conducido a una investigación intensa en compuestos poliméricos reforzados con partículas, fibras o rellenos inorgánicos laminares (como las arcillas).

En los últimos años se ha evidenciado un especial interés en enfocar la investigación en rellenos inorgánicos laminares de escala nanométrica; específicamente aluminosilicatos. Los dos grandes pioneros en el campo de los nanocompuestos polímero/arcilla son: (i) Los estudios de Toyota en la obtención de un material de Nylon-6 reforzado con montmorillonita, el cual con cargas muy pequeñas de esta arcilla presentó un incremento significativo en sus propiedades térmicas y mecánicas; (ii) lo reportado por Giannelis y colaboradores acerca de la posibilidad de mezclar polímeros con arcillas al fundirlos sin necesidad de usar solventes orgánicos.¹⁷

De acuerdo a la integración que se logre de la matriz polimérica con la arcilla utilizada como material de refuerzo, se pueden obtener distintas clases de compuestos. En la figura 12 se presenta una ilustración esquemática de la terminología utilizada para describir compuestos formados por polímero/arcilla.¹⁸

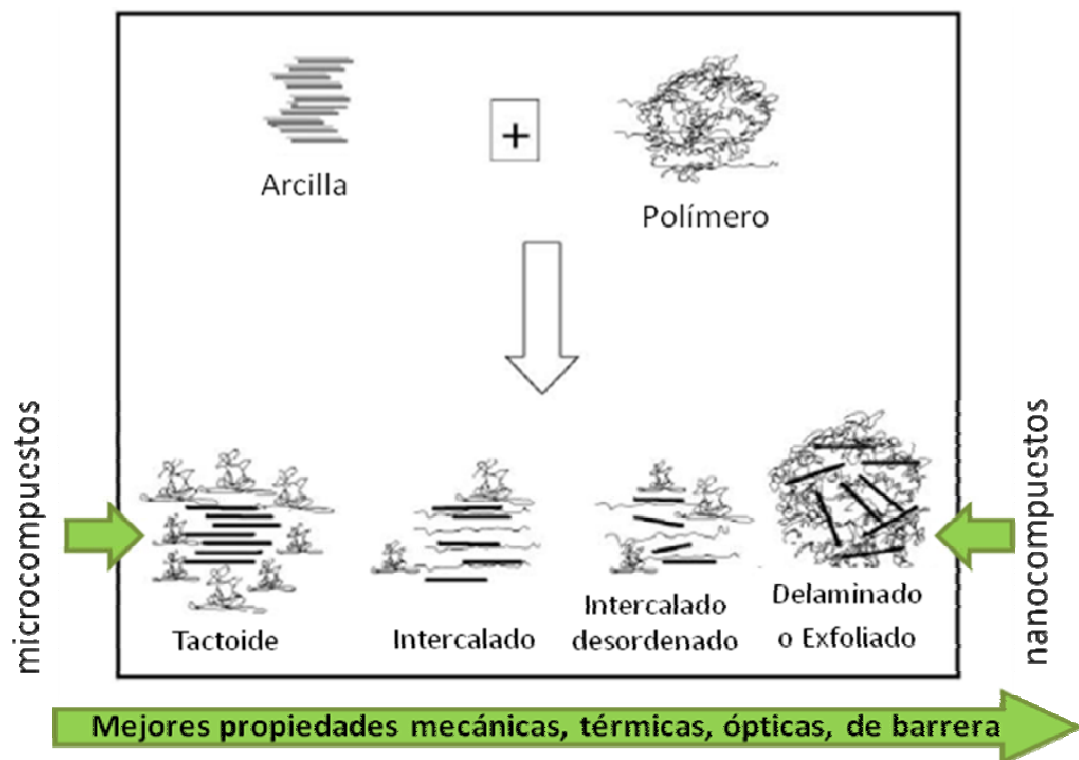


Figura 12. Estructura de materiales compuestos Polímero/Arcilla.

La caracterización de los compuestos polímero-arcilla se lleva a cabo principalmente con las técnicas expuestas en la tabla 4.

Tabla 4. Técnicas de caracterización de compuestos polímero/arcilla

Técnica	Aplicación
Análisis Termogravimétrico (TGA)	Determinación del contenido de arcilla, agente modificante y matriz polimérica. Obtención de información sobre la estabilidad térmica del material.
Difracción de Rayos X (DRX)	Determinación del espaciamiento interlamilar (Distancia Basal) en las galerías de la arcilla.
Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) <i>Low Magnification</i>.	Permite observar la dispersión general de la arcilla en la matriz polimérica.
Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) <i>High Magnification</i>.	Observación de las láminas (capas) individuales de arcilla, para determinar si la arcilla está presente en forma intercalada o exfoliada en el compuesto. (Permite determinar si se trata de un microcompuesto o nanocompuesto)
Dispersión de Rayos X de ángulo pequeño (SAXS) y ultra-pequeño (USAXS)	Empleada para cuantificar la superficie específica y para observar y cuantificar la organización (dispersión) de las láminas de la arcilla en la matriz.
Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	Análisis morfológico y de la interface refuerzo-polímero, determinación del tamaño y la distribución espacial de las partículas de la arcilla,
Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido (NMR)	Caracterización cuantitativa de la nanodispersión de partículas de arcilla en la matriz polimérica. Determinación de peso molecular.
Espectroscopía de Infrarojo (FTIR)	Permite identificar cualitativamente la integración entre matriz y refuerzo.
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	Análisis térmico cuantitativo que permite determinar temperaturas de transformación y su flujo de calor correspondiente.

3.2.1. ARCILLAS

Las arcillas pertenecen a la clase de los silicatos. Su principal constituyente son las formaciones bidimensionales de Si-O tetraédricas (T) y las formaciones bidimensionales de Al o Mg-O-OH octaédrica (O), las cuales pueden formar estructuras de capas como se observa en la figura 13, donde se esquematiza la organización de un mineral arcilloso con estructura dioctaédrica.

En la capa (T) el átomo de Silicio está coordinado con cuatro átomos de Oxígeno. Los átomos de Oxígeno están localizados en las cuatro esquinas de un tetraedro regular con el átomo de Silicio en el centro. En la capa (T), tres de los cuatro átomos de Oxígeno de cada tetraedro están compartidos con tres tetraedros vecinos. En la capa (O), el átomo de Al o Mg está coordinado con seis átomos de Oxígeno o grupos OH los cuales están localizados alrededor del átomo de Al o Mg con los centros de los átomos de Oxígeno o grupos OH sobre las seis esquinas de un octaedro regular. La simetría y las dimensiones casi idénticas de las capa (T) y (O) permiten que los átomos de Oxígeno sean compartidos entre éstas.¹⁹

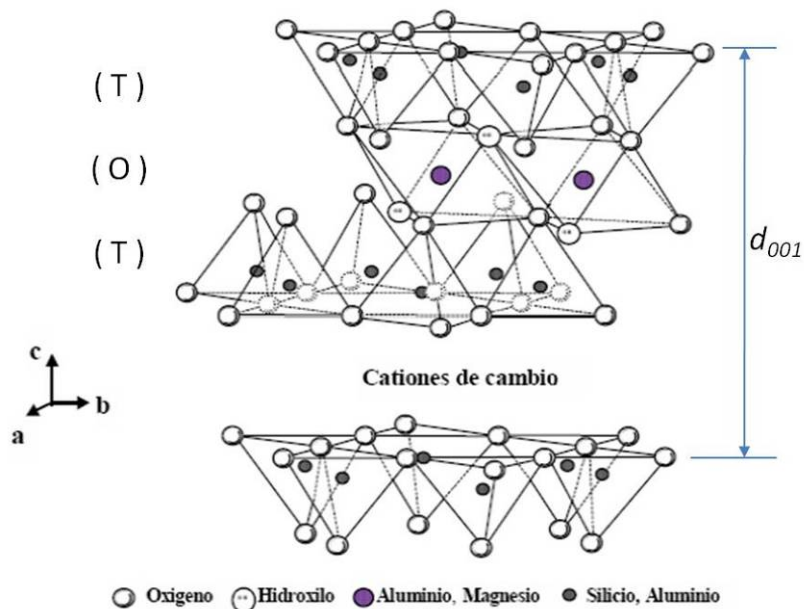


Figura 13. Estructura laminar de montmorillonita. (T: O: T

3.2.2. ARCILLAS COMO MATERIAL DE REFUERZO EN MATRICES POLIMÉRICAS

Las arcillas empleadas en la preparación de nanocompuestos generalmente consisten de filosilicatos 2:1, específicamente del tipo Montmorillonita. En la Figura 14 se presenta la clasificación de los silicatos y la ubicación de la montmorillonita dentro de la misma. La estructura de estas arcillas consiste de capas de láminas tetraédricas de silicato y láminas octaédricas de hidroxilos [$Mg(OH)_2$ o $Al(OH)_3$]

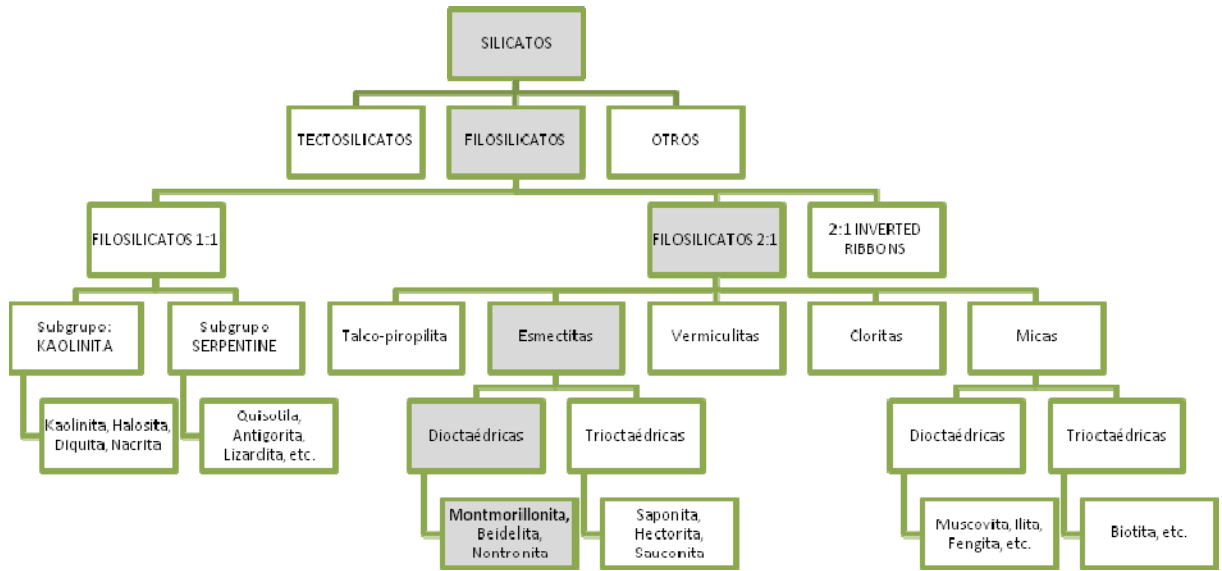


Figura 14. Clasificación de los Silicatos.

En ocasiones se procede a someter a las bentonitas a procesos físicos y químicos que tienen por objeto potenciar algunas de sus propiedades para determinadas aplicaciones industriales. Desde el punto de vista industrial tienen gran importancia los procesos destinados a modificar las propiedades de superficie del mineral mediante tratamientos de distinta naturaleza (tratamiento ácido, térmico, o de pilarización) o a modificar el espacio interlamina de la misma.

El tratamiento ácido produce la pérdida del mineral por disolución de la capa octaédrica, generando sílice amorfa procedente de la capa tetraédrica lo que conlleva a un considerable incremento de la superficie específica. Así mismo,

aumentan la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica. Las variaciones en el tipo de arcilla (granulometría y mineralogía) y en el tipo y grado de acidulación (tipo de ácido, temperatura, tiempo de contacto, proporción de arcilla, etc.) darán lugar a diferentes productos con diversas propiedades. Las arcillas naturales son organofóbicas; sin embargo, cuando son modificadas orgánicamente presentan afinidad por las moléculas orgánicas.

La composición química de una montmorillonita típica puede verse en la tabla 5. (Barrera, 2006)

Tabla 5. Composición Química típica de la montmorillonita.

ARCILLA	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%Na ₂ O	%MgO	%CaO	%Ti ₂ O	%K ₂ O
MONTMORILLONITA	57,50	20,59	3,94	2,87	2,45	1,22	0,11	0,75

3.3. ENVEJECIMIENTO DE MATERIALES POLIMÉRICOS.

El medio ambiente en contacto con un material tiene un impacto significativo en sus propiedades, su periodo de vida útil y el modo de falla. El ambiente puede ser uno natural, tal como lluvia, granizo, radiación solar ultravioleta y extremas temperaturas, o puede ser un ambiente creado artificialmente como solventes, suelos, detergentes, etc.

Mientras todos los polímeros absorben agua en determinado grado, algunos son lo suficientemente hidrofílicos y absorben gran cantidad de agua la cual afecta significativamente su desempeño. El agua puede causar el hinchamiento del polímero y actuar como un plastificante, como consecuencia altera su desempeño como puede ser en su comportamiento mecánico y eléctrico. El ensayo estándar para medir la absorción de agua de los polímeros es el descrito en la norma ASTM D570.

Cuando un material polimérico se expone a los elementos (agua, aire, sol, suelo) comienza a presentar fisuras lo cual conduce a fallas tempranas a niveles de esfuerzo significativamente menores que cuando no está sometido a estas condiciones ambientales. Los ensayos de envejecimiento en laboratorio se realizan frecuentemente para factores ambientales de forma individual y aislada.²⁰

La resistencia al envejecimiento de un material puede definirse como la capacidad que posee éste de conservar sus propiedades indispensables para su desempeño durante su periodo de vida útil, y está en función del tiempo de exposición a determinados factores como son: Radiación UV, temperatura ambiente y de servicio, contacto con agua, humedad relativa, contacto con sustancias químicas o contaminantes, estrés mecánico, etc. Algunas normas empleadas para el estudio del envejecimiento de materiales poliméricos son las ASTM D 2126, D 3045, D 5510 y D 5721.

3.4. VERTIDO EN SOLUCIÓN (*SOLVENT CASTING*)

Para la elaboración de los compuestos reforzados con arcilla, algunos autores emplean técnicas tradicionales de transformación de polímeros, como la extrusión y la compresión en caliente, mientras otros emplean técnicas a escala de laboratorio como el “*solvent casting*”.²¹ Esta técnica consiste en la disolución de los componentes de la mezcla en un solvente común, después se vierte la mezcla sobre un molde y por último se espera la evaporación de dicho solvente para obtener una película, un andamio o un polvo de la mezcla.²² Es un método simple y reproducible que no requiere equipos costosos y sofisticados.²³

4. ANTECEDENTES

En general, la investigación científica sobre Almidones Termoplásticos reforzados con arcillas se ha enfocado al mejoramiento de sus propiedades mecánicas, térmicas y físicas, mientras que el quitosano ha sido empleado como agente modificante de arcillas y como sustancia de acople entre TPS's y otros polímeros. A continuación se presenta el estado del arte desde un punto de vista de clasificación geográfica, además de nombrarse también los productos comerciales existentes en el mercado.

4.1. ESTADO DEL ARTE A NIVEL MUNDIAL

Wilhelm, et al, en 2003, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de películas de almidón de Cará* plastificado con glicerol utilizaron una arcilla tipo Hectorita Ca⁺⁺. Encontraron que el empleo de un 30% w/w de arcilla incrementó en más del 70% el módulo de Young, comparado con almidón plastificado sin reforzar. También establecieron que el incremento en la distancia interlamina de la arcilla es inversamente proporcional a la cantidad de arcilla en los compuestos.

24

Chen & Evans, en 2005, analizaron nanocompuestos de almidón de papa plastificado con glicerol y reforzado con montmorillonita, caolinita y hectorita modificadas y sin modificar. La combinación TPS/MMT presentó un mayor incremento en las propiedades mecánicas. De acuerdo con el análisis por DRX, la montmorillonita y la hectorita forman nanocompuestos con el TPS mientras que la caolinita solo alcanza a formar un compuesto convencional. Los TPS's con y sin arcilla natural presentaron agrietamiento durante un almacenamiento prolongado, esto fue atribuido a la recristalización progresiva del almidón. El compuesto

* Almidón nativo de Brasil.

TPS/Hectorita modificada no presentó agrietamiento en el mismo periodo de tiempo.²⁵

Wang, et al, en 2005, Prepararon nanocompuestos de quitosano/montmorillonita usando ácido acético diluido como solvente para disolver y dispersar el polisacárido y la arcilla. Los resultados del análisis con DRX y TEM indican la formación de nanoestructuras intercaladas y exfoliadas a bajos contenidos de MMT y nanoestructuras intercaladas y floculadas cuando existe un alto contenido de arcilla. Las partículas dispersas de MMT produjeron un mejoramiento en la estabilidad térmica, la dureza y el módulo elástico de la matriz.²⁶

Kampeerapappun, et al, en 2007, estudiaron la posibilidad de usar quitosano como agente compatibilizante para obtener partículas de arcilla dispersas homogéneamente en una matriz de almidón. La mezcla consistió en almidón de yuca, montmorillonita, quitosano, glicerol como plastificante, agua destilada y ácido acético, y se obtuvieron películas mediante la técnica de vertido (casting). Como resultado, los compuestos con bajo contenido de MMT mostraron un incremento en la resistencia a la tensión, mientras que el incremento en el contenido de quitosano incrementó la hidrofobicidad de la superficie de las películas, y relacionado a esto, se disminuyó la absorción de humedad y la tasa de transmisión de vapor de agua.²⁷

Monvisade & Siriphannon, en 2008, Investigaron sobre la modificación de arcillas tipo montmorillonita con quitosano. Obteniéndose una expansión en la distancia interlaminar de la MMT sódica desde 1.23 nm hasta 2.25 nm, debido al intercambio catiónico de los iones Na^+ de la arcilla con $-\text{NH}_3^+$ del quitosano.²⁸

4.2. ESTADO DEL ARTE A NIVEL NACIONAL

Ruiz, en 2006, utilizando un molino abierto y una extrusora monohusillo obtuvo un polímero biodegradable utilizando almidón de yuca plastificado con glicerina y agua. En la investigación se definieron los parámetros del proceso de extrusión, y se concluyó que la mezcla conformada por 70% de almidón, 18% de glicerina y 12% de agua presenta el mejor balance entre resistencia a la tensión y deformación en el punto de fractura.²⁹

Villada, Acosta & Velasco, en 2008, realizaron una revisión bibliográfica enfocada al entendimiento de los conceptos detrás del término Almidón Termoplástico–TPS y, de acuerdo con ésta, los autores concluyeron que el principal reto se encuentra en disminuir la sensibilidad a la humedad y en retardar los procesos de retrogradación en estos materiales para evitar la fragilidad o rigidez que se presenta durante su almacenamiento.³⁰

Perilla, et al, desde 2008, han realizado diversas investigaciones relacionadas con la utilización de polímeros biodegradables y arcillas modificadas: evaluaron la utilización de biopolímeros como materiales para el desarrollo de productos en aplicaciones farmacéuticas y de uso biomédico: estudiaron el comportamiento bioadhesivo en polímeros empleados para aplicaciones médicas así como también la gelatinización de almidón nativo de yuca mediante calorimetría diferencial de barrido modulada. Estudiaron también la modificación de arcillas comerciales tipo montmorillonita con sales de amonio y caracterizándolas mediante DRX y espectroscopía micro-Raman.³¹

Medina, et al, desde 2004, han realizado estudios enfocados en la modificación de propiedades de polímeros comerciales como el polipropileno y el polietileno de baja densidad mediante la incorporación de cargas de arcillas comerciales organomodificadas, y desde 2007, han investigado la obtención, procesamiento y caracterización de polímeros con base en almidón.³²

4.3. PRODUCTOS COMERCIALES³³

Desde la producción comercial de biopolímeros basados en almidón a principios de los años 90, ésta actividad ha venido estableciéndose como una industria en continuo desarrollo.³⁴ Actualmente en el mercado se encuentra una serie de productos, cuyas principales características se resumen a continuación:

Mater-Bi: Son polímeros biodegradables basados en mezclas de almidón termoplástico con aplicaciones en películas para acolchados, bolsas, empaques termoformados, artículos moldeados por inyección, productos de higiene personal y espumas para empaque. Producidos por la empresa Novamont.³⁵

Solanyl: Producido por Biopolímeros Rodemberg, es un biopolímero basado en almidón termoplástico cuya aplicación está enfocada principalmente a productos moldeados por inyección. Es obtenido a partir de cáscara de papa, y es posible producir grados solubles en agua o con baja sensibilidad a la humedad.³⁶

Bioplast: Polímeros basados en almidón termoplástico producidos por Biotec GmbH, con aplicaciones en bolsas, cajas, tazas, cubertería, tees de golf, películas para horticultura, mallas, materas para plantación, sacos, cuerdas y cintas, entre otras.³⁷

Ecofoam: Espuma de almidón expandido empleado como material de empaque obtenido a partir de almidón de maíz o de yuca, e incluye almidones modificados.³⁸

Earth Shell Packaging: Materiales basados en almidón termoplástico para aplicaciones en bandejas termoformadas. A partir de recursos como papa, maíz, trigo, arroz y yuca, junto con otros agentes como fibras, aire, agua y recubrimientos delgados biodegradables para su protección. Son fabricados a

partir de un proceso propio de cocción (*cooking*) patentado. Las aplicaciones incluyen bandejas espumadas, platos, películas para empaque y laminados.³⁹

Plantic: Empresa australiana que produce polímeros biodegradables a partir de maíz sin modificar genéticamente. Su tecnología se basa en la utilización de almidones de maíz con alto contenido de amilosa que permite la producción de resinas para utilizarse en procesos de termoformado, moldeo por inyección, extrusión de películas y moldeo por soplado.⁴⁰

Es importante aclarar que ninguno de los productos comerciales antes mencionados se producen en Latinoamérica, a pesar de contarse con una vasta producción de materia prima para su obtención en esta región.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología general llevada a cabo para el desarrollo de este proyecto de investigación se resume en el diagrama de la Figura 15.



Figura 15. Metodología Experimental

5.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta etapa inicial se realizó la búsqueda, selección y análisis de referencias sobre compuestos polímero/arcilla, arcillas modificadas, almidones y en general sobre propiedades, modificación y caracterización de los materiales de interés, en publicaciones como:

- ✓ Artículos de Investigación
- ✓ Bases de datos
- ✓ Tesis
- ✓ Libros
- ✓ Memorias de encuentros científicos
- ✓ Normas

5.2. ENSAYOS PRELIMINARES

Como etapa necesaria para determinar algunas variables del proceso se realizaron una serie de ensayos experimentales que condujeron específicamente a:

- ✓ Establecer de las condiciones procedimentales básicas necesarias para la **modificación de arcillas con quitosano**.
- ✓ Determinar las condiciones necesarias para la obtención de películas de almidón puro y películas compuestas de **almidón/arcilla** mediante la técnica de “**vertido en solución**”.

5.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.3.1. MODIFICACIÓN DE ARCILLA CON QUITOSANO

Con el propósito de establecer los parámetros procedimentales y de formulación para la modificación de arcillas con quitosano se realizó una experimentación que siguió los pasos descritos en el diagrama de la Figura 16.

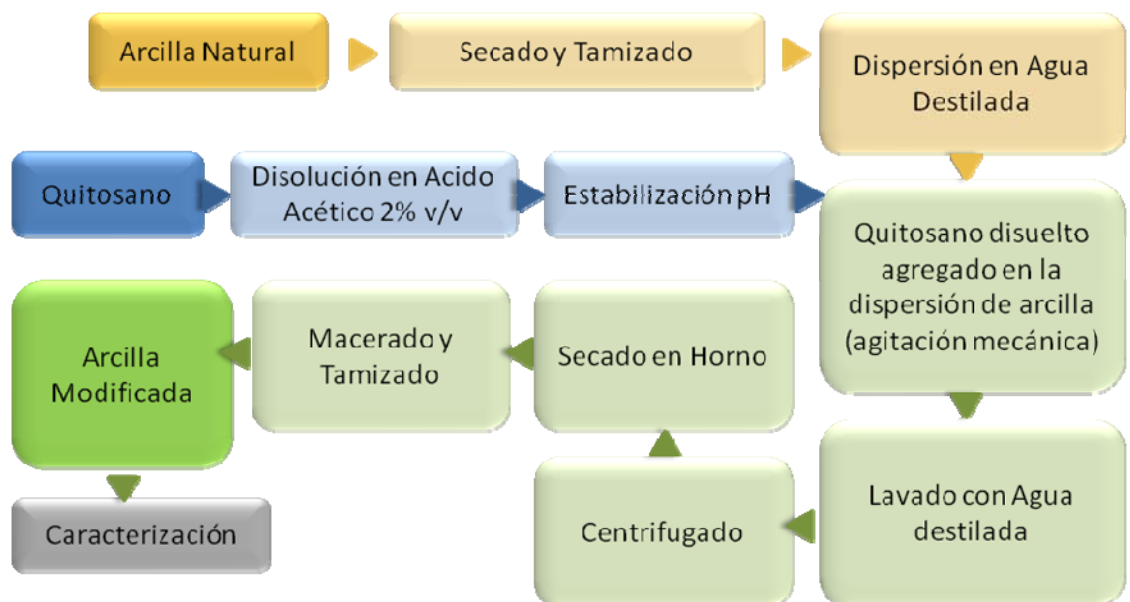


Figura 16. Proceso de Modificación de Arcillas con Quitosano.

Se prepararon distintas muestras de arcilla modificada con el propósito de definir en primera instancia la cantidad y el tipo de quitosano a utilizar como modificante, y posteriormente con esta proporción definida se evaluó el efecto del tiempo de agitación en los resultados obtenidos de dicha modificación. En la Tabla 6 se presentan las distintas composiciones de dichas muestras.

La arcilla utilizada fue una de tipo montmorillonita proveniente del Valle del Cauca, la cual ya ha sido caracterizada y empleada en otros proyectos de investigación vinculados al grupo GIMBA en los cuales se ha utilizado como material de refuerzo para PET y PEAD.^{41, 42} Se utilizó Quitosano comercial de bajo y alto peso molecular, con un Grado de Desacetilación >75%, y como disolvente del modificante se empleó Ácido Acético Glacial grado analítico.

Tabla 6. Mezclas de Arcilla Modificada.

MUESTRA DE ARCILLA MODIFICADA	CANTIDAD DE QUITOSANO (% en peso respecto a la arcilla)	PESO MOLECULAR QUITOSANO
AM-25a	25%	ALTO
AM-50a	50%	
AM-100a	100%	
AM-200a	200%	
AM-25b	25%	BAJO
AM-50b	50%	
AM-100b	100%	
AM-200b	200%	



Figura 17. Apariencia de la arcilla modificada seca antes de macerar.

5.3.2. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN.

La preparación de las películas de almidón que se emplearon como material de prueba inicial para determinar las variables del proceso de **vertido en solución** o *solvent casting*, y posteriormente fueron empleadas como muestras de referencia (blancos) para el análisis y comparación de las películas reforzadas se obtuvieron mediante el proceso que se describe en forma general en la Figura 18 y se prepararon con la composición presentada en la Tabla 7.

Tabla 7. Composición de Películas de Almidón.

Componente	Almidón	Agua Destilada	Glicerina
Cantidad	5g	100 ml	1g

Se utilizaron como materiales para estas películas: Almidón natural de yuca grado alimenticio *ALMIYUCA 4704* distribuido por Industrias del Maíz S.A. y Glicerina 99,5% USP. En el Anexo A aparecen las fichas técnicas de estos productos.

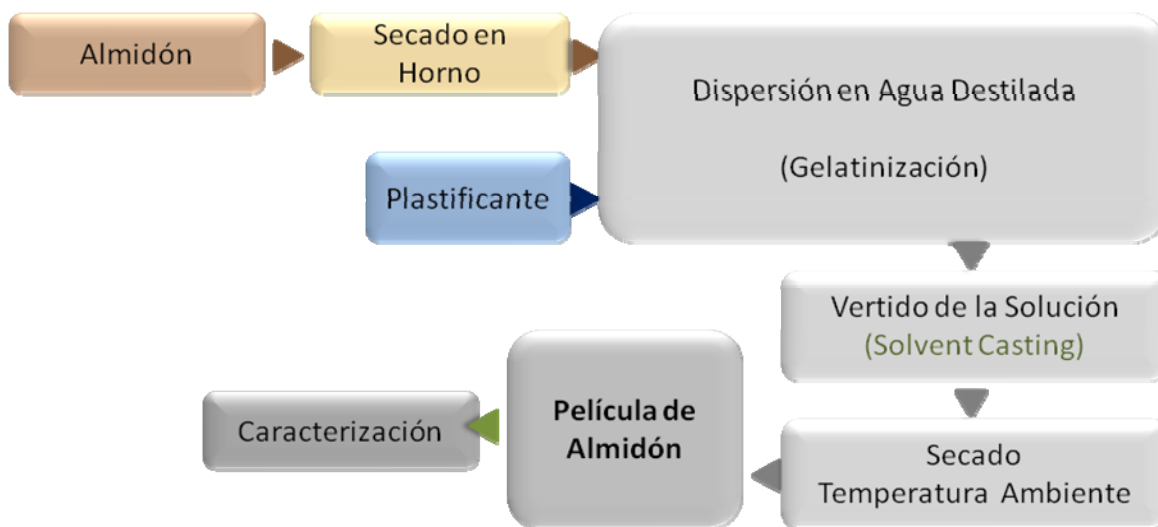


Figura 18. Proceso de Obtención de Películas de Almidón.



Figura 19. Vertido de la solución.



Figura 20. Primera película obtenida de almidón sin refuerzo.

5.3.3. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN REFORZADAS CON ARCILLA.

Se obtuvieron seis muestras de películas de almidón reforzadas con carga de arcilla modificada y sin modificar siguiendo las composiciones mostradas en la Tabla 8 y mediante el proceso esquematizado en la figura 21. El contenido de

Almidón, Agua y Glicerina se mantuvo en las mismas proporciones que el utilizado en las películas de almidón sin refuerzo: 5 g, 100 ml y 1g, respectivamente.

La composición de la arcilla modificada empleada en estas películas fue la definida a partir de los resultados obtenidos en las pruebas de modificación de arcilla con quitosano.

Tabla 8. Mezclas de Películas de Almidón Reforzadas con Arcilla

Contenido de Arcilla (% p/p en relación con Almidón)	Tipo de Arcilla Empleada como Refuerzo	
	Arcilla Natural (AN)	Arcilla Modificada (AM)
1%	TPS+AN 1%	TPS+AM 1%
3%	TPS+AN 3%	TPS+AM 3%
5%	TPS+AN 5%	TPS+AM 5%

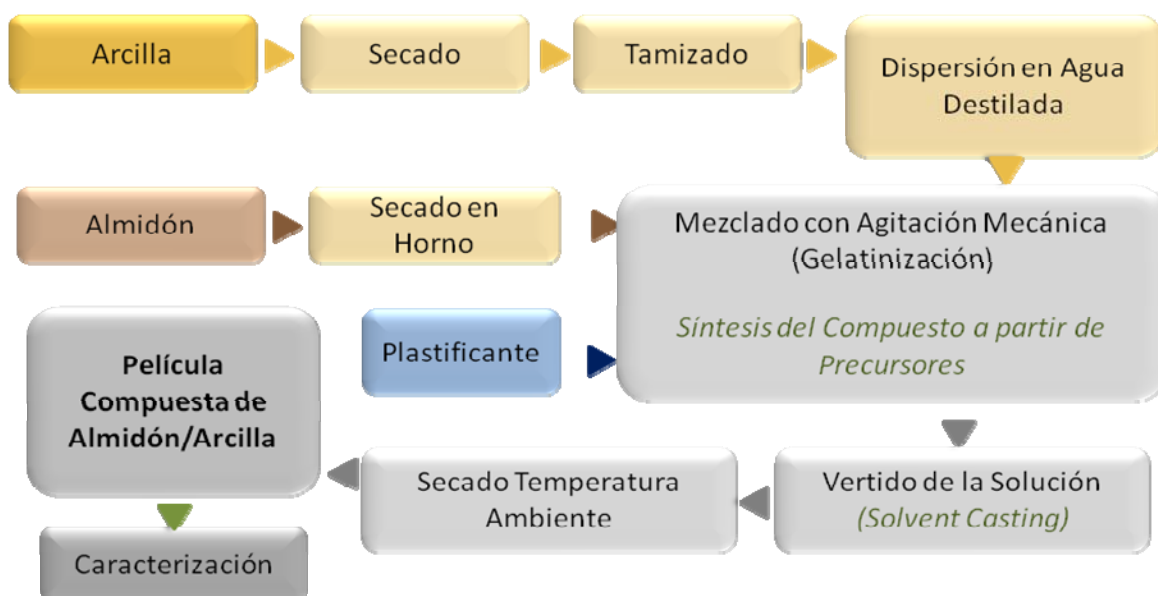


Figura 21. Proceso de Obtención de Películas Compuestas de Almidón/Arcilla.

La obtención de las películas poliméricas se llevó a cabo por la técnica de *Solvent Casting*. Se disolvió el almidón en agua destilada, se añadió el plastificante (20%

p/p glicerina/almidón) y se mezcló con cantidades variables de arcilla modificada (0, 1%, 3% y 5%).

Se compararon dos órdenes de mezclado para el proceso de elaboración de las películas: almidón + arcilla modificada y arcilla modificada + almidón, con agitación constante a 1000 rpm durante una hora. La mezcla se vertió sobre un molde de acetato dispuesto sobre una base de vidrio y un marco de acrílico (ver Anexo B).



Figura 22. Vertido de la solución



Figura 23. Lugar de almacenamiento de las muestras

Para su secado, las películas se almacenaron en un stand de madera en el laboratorio, a temperatura ambiente durante dos días. Una vez secas, estas películas fueron desmoldadas y se cortaron las probetas de acuerdo a los ensayos a realizar (ver Anexo C). El espesor de las probetas variaba entre 0,9 y 1,1 mm y fue medido utilizando un micrómetro Testing Machines Inc. modelo 549 en con una precisión de diezmilésimas de pulgada. El tamaño de las probetas se hizo acorde con las normas que rigen las caracterizaciones que se expondrán a continuación.

5.4. CARACTERIZACIÓN

5.4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA

Las distintas muestras de arcilla modificada fueron caracterizadas mediante una combinación de técnicas como: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR), Capacidad de intercambio Catiónico (CIC), Análisis Termogravimétrico (TGA) y determinación del potencial zeta (ZPC).

Difracción de Rayos X (DRX). Se realizó en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander empleando un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB. Las distintas muestras de arcilla fueron pulverizadas en un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de partícula de $38\mu\text{m}$ (malla 400) y cada una fue montada en un portamuestra de aluminio. Esta técnica permitió determinar la variación en el espacio interlaminar de la motmorillonita.

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR). Como técnica complementaria proporcionó información sobre la presencia de grupos característicos de la modificación orgánica. Los espectros de IR se determinaron en un Espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier FT-IR 8400s de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

Capacidad de intercambio Cationico (CIC). Permitió indicar en qué medida la arcilla natural se volvió organofílica. Las muestras fueron tratadas en el Laboratorio químico de suelos de la Universidad Industrial de Santander.

Análisis Termogravimétrico (TGA). Permitió determinar la estabilidad térmica de la organoarcilla a elevadas temperaturas. El equipo utilizado fue un TGA 2050 Thermogravimetric Analyzer perteneciente a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander.

Potencial Zeta (ZPC). Permitió verificar la interacción iónica entre las partículas cargadas positivamente del modificante y las partículas cargadas negativamente de la arcilla. Las lecturas de este potencial se realizaron en el equipo Zetameter System 3.0+ de propiedad del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) de la UIS.

5.4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

Las películas poliméricas de TPS/arcilla obtenidas fueron caracterizadas mediante ensayos mecánicos (Ensayo de tensión), físicos (Absorción de agua, Espectroscopia UV-VIS) y estructurales (DRX, FT-IR) antes y después de envejecidas.

Ensayos Mecánicos de Tensión. Las probetas para las pruebas de tensión fueron llevadas a una máquina de ensayos Tinius Olsen H25KS a temperatura ambiente (23 °C). Se llevó a cabo en el Laboratorio de Biomateriales de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander. Siguiendo la norma ASTM D882 se realizaron pruebas para cada muestra a una velocidad de 10 mm/min, utilizando una celda de carga de 500 N. A partir de los registros tensión-elongación obtenidos se determinaron las siguientes propiedades: Esfuerzo Máximo (MPa), % Elongación y módulo de Young.

En el Anexo D se encuentra el procedimiento para obtener los valores de estas propiedades

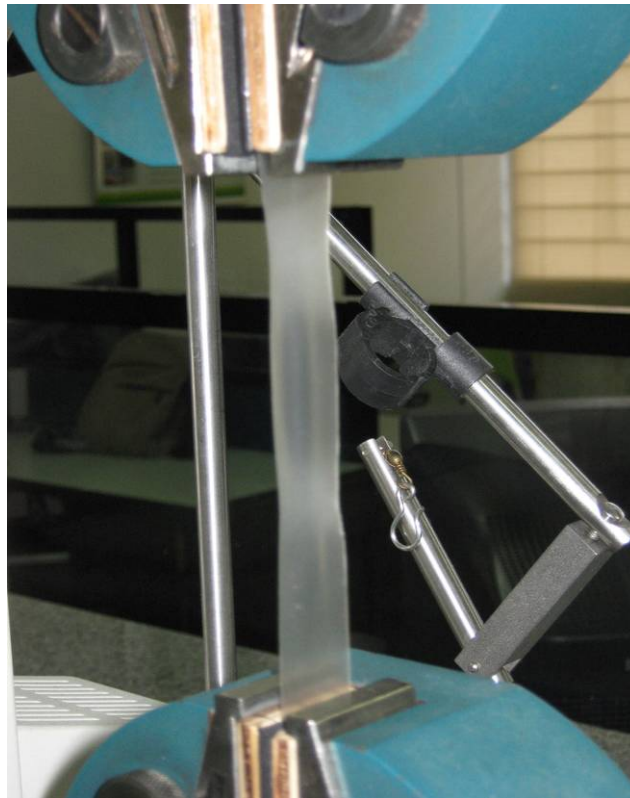


Figura 24. Película de TPS/Arcilla durante el ensayo de tensión.

Absorción de Agua. La prueba de absorción de agua se realizó siguiendo como pauta los parámetros dados por la norma ASTM D570. Se prepararon probetas rectangulares de 10 x 2,5 cm, se sometieron a un acondicionamiento inicial en un horno de convección natural, luego fueron sumergidas en agua destilada durante 30 minutos, después fueron secadas ligeramente con un paño para finalmente pesarlas y calcular así el porcentaje de absorción de agua (Ver anexo E)



Figura 25. Disposición de las películas en el horno para su acondicionamiento inicial.



Figura 26. Películas suspendidas y sumergidas en agua.

Espectroscopia UV-VIS. La transparencia de la película polimérica almidón/arcilla fue determinada usando un Espectrómetro UV-Vis marca Shimadzu 2401, modo

transmitancia en un rango de longitud de onda desde 200 a 700 nm. Se llevó a cabo en el laboratorio de la Escuela de Química de la Universidad de Santander.



Figura 27. Apariencia de las películas de almidón con distintos porcentajes de contenido de arcilla.

Análisis de Difracción de Rayos X. Se realizó con un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB. El equipo se encuentra en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

Espectroscopia de Infrarrojo (IR). Los espectros de IR se determinaron en un Espectrofotómetro de Infrarrojo FT-IR 8400s. La muestra sólida (fracción de película) fue depositada en un portamuestras desechable para finalmente tomar el espectro de IR. El equipo fue facilitado por la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

Envejecimiento de las películas. Siguiendo como referencia la norma ASTM D3045, se dispusieron 8 muestras de películas durante 4 periodos de envejecimiento (2, 4, 8, y 16 días) en un horno de convección natural a temperatura constante de 50°C. En la tabla 9 se presentan las distintas variaciones en las condiciones de envejecimiento.

Tabla 9. Condiciones de envejecimiento de las películas.

Tipo de Envejecimiento	Tiempo de exposición (días)	Número de películas
TÉRMICO	2	2
	4	2
	8	2
	16	2



Figura 28. Disposición de las películas en horno para su envejecimiento térmico.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1. MODIFICACIÓN DE ARCILLA CON QUITOSANO

El diseño de experimentos llevado a cabo para determinar las condiciones necesarias para obtener arcilla modificada con quitosano se dividió en dos etapas. Inicialmente se evaluó el efecto combinado del contenido de quitosano y su peso molecular en la variación del espaciamiento interlaminar de la arcilla y después se analizó el efecto del tiempo de agitación empleado durante la modificación en esta misma variable de respuesta.

La variable respuesta al tratamiento de modificación de la arcilla bentonítica con quitosano se determinó midiendo el espaciamiento interlaminar mediante Difracción de rayos X (DRX).

La composición de las muestras preparadas inicialmente se presenta en la tabla 10. La arcilla natural, el quitosano de alto peso molecular y el quitosano de bajo peso molecular se identificaron como AN-ARSIL, CS-APM y CS-BPM, respectivamente.

Tabla 10. Composición de las muestras analizadas.

PESO MOLECULAR DEL QUITOSANO (CS)	PROPORCIÓN [g] CS : [g] ARCILLA	TIEMPO TOTAL DE AGITACIÓN EN LA MEZCLA ARCILLA-QUITOSANO [h]	IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA
Alto peso molecular (APM)	0,25:1	3	AM-25A
	0,5:1	3	AM-50A
	1:1	3	AM-100A
	2:1	3	AM-200A
Bajo peso molecular (BPM)	0,25:1	3	AM-25B
	0,5:1	3	AM-50B
	1:1	3	AM-100B
	2:1	3	AM-200B

6.1.1. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE QUITOSANO Y SU PESO MOLECULAR

El efecto del peso molecular del quitosano en los resultados del tratamiento de modificación de la arcilla fue evaluado en primera instancia, midiendo el espaciamiento interlaminar (d_{001}) de la arcilla mediante DRX. La arcilla natural registró un pico característico a $2\theta=6,72$, correspondiente a un espaciamiento de 1,316 nm determinado mediante la ecuación de Bragg. En las figuras 29 y 30 se presentan los patrones de difracción de rayos X para las arcillas modificadas con distintas concentraciones de quitosano de alto y bajo peso molecular, respectivamente. Las distancias indicadas en estas gráficas corresponden a los distintos espacios interlaminares detectados.

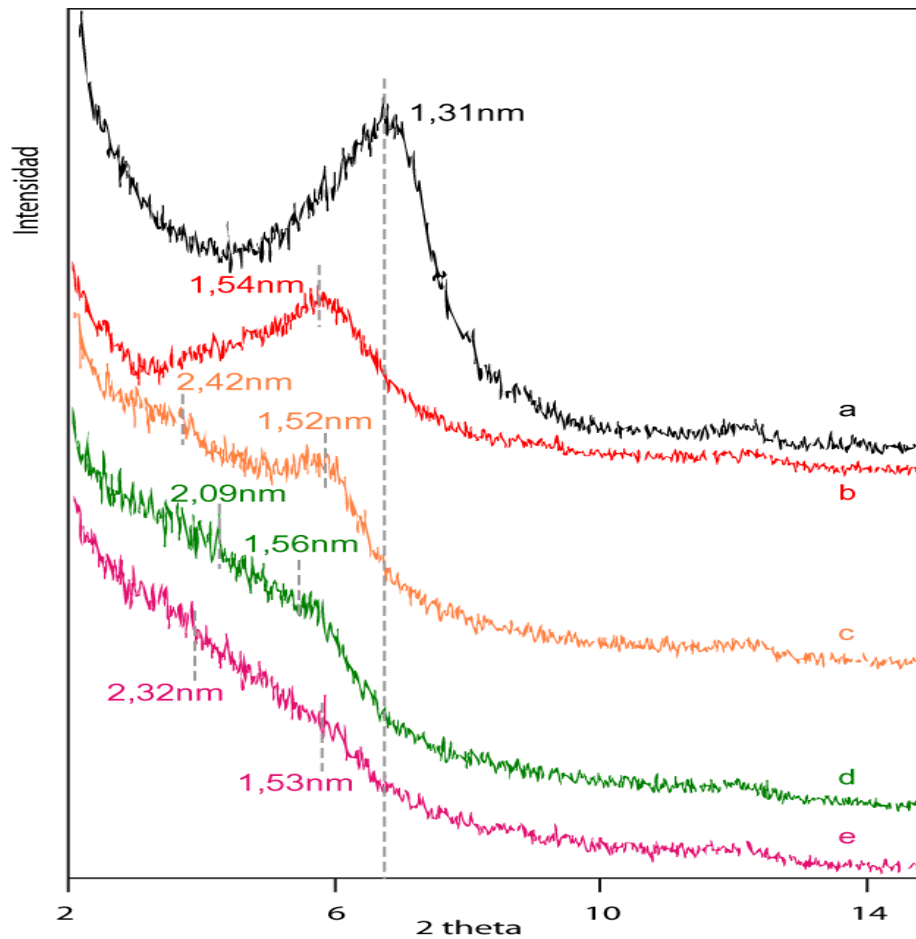


Figura 29. Patrones de DRX de Arcillas Modificadas con Quitosano de Alto Peso Molecular.

(a. Arcilla Natural; b. AM-25A; c. AM-50A; d. AM-100A; e. AM-200A)

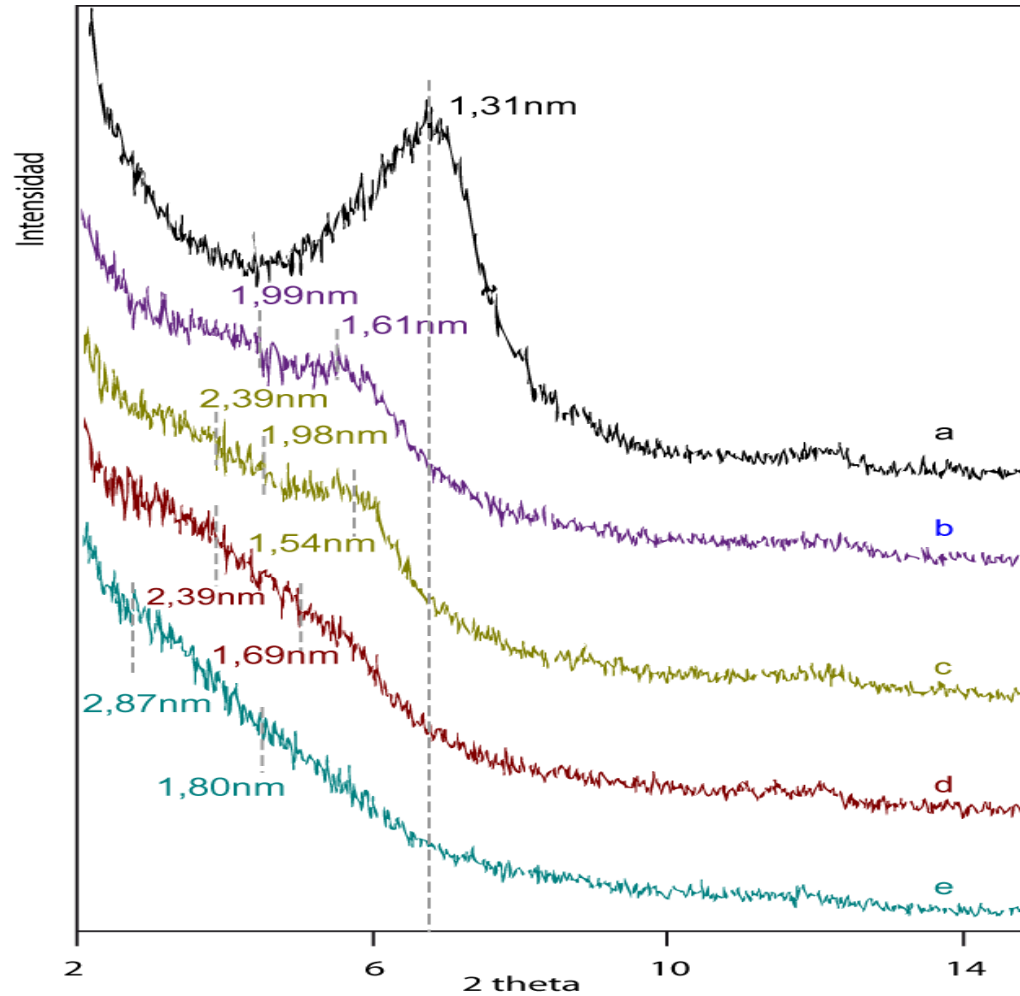


Figura 30. Patrones de DRX de Arcillas Modificadas con Quitosano de Bajo Peso Molecular.

(a. Arcilla Natural; b. AM-25B; c. AM-50B; d. AM-100B; e. AM-200B)

Los resultados indican que, independientemente del peso molecular del quitosano, la estructura laminar de la arcilla va perdiendo su regularidad cristalina característica a medida que aumenta la concentración del agente modificante lo cual se ve reflejado en la desaparición progresiva del pico característico de la arcilla natural a medida que la concentración de quitosano aumenta desde el 25% hasta el 200% p/p.

Comparando los resultados entre arcillas modificadas con iguales concentraciones de quitosano pero con distintos pesos moleculares, se observa la tendencia de que aquellas arcillas en las que se empleó quitosano de bajo peso molecular presentaron desplazamientos interlaminares un poco mayores; alcanzándose un aumento máximo de 1,559 nm en la arcilla modificada con el 200% de quitosano de bajo peso molecular.

Las ocho muestras de arcilla modificada y la de arcilla natural fueron caracterizadas mediante Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier FTIR, en la figura 31 y 32 se muestran los espectros IR de las muestras de arcilla modificada con quitosano de alto y bajo peso molecular, respectivamente. En ambos casos se detectaron frecuencias de absorción características tanto de la arcilla natural como del agente modificante, lo cual evidencia una buena integración del quitosano con la arcilla.

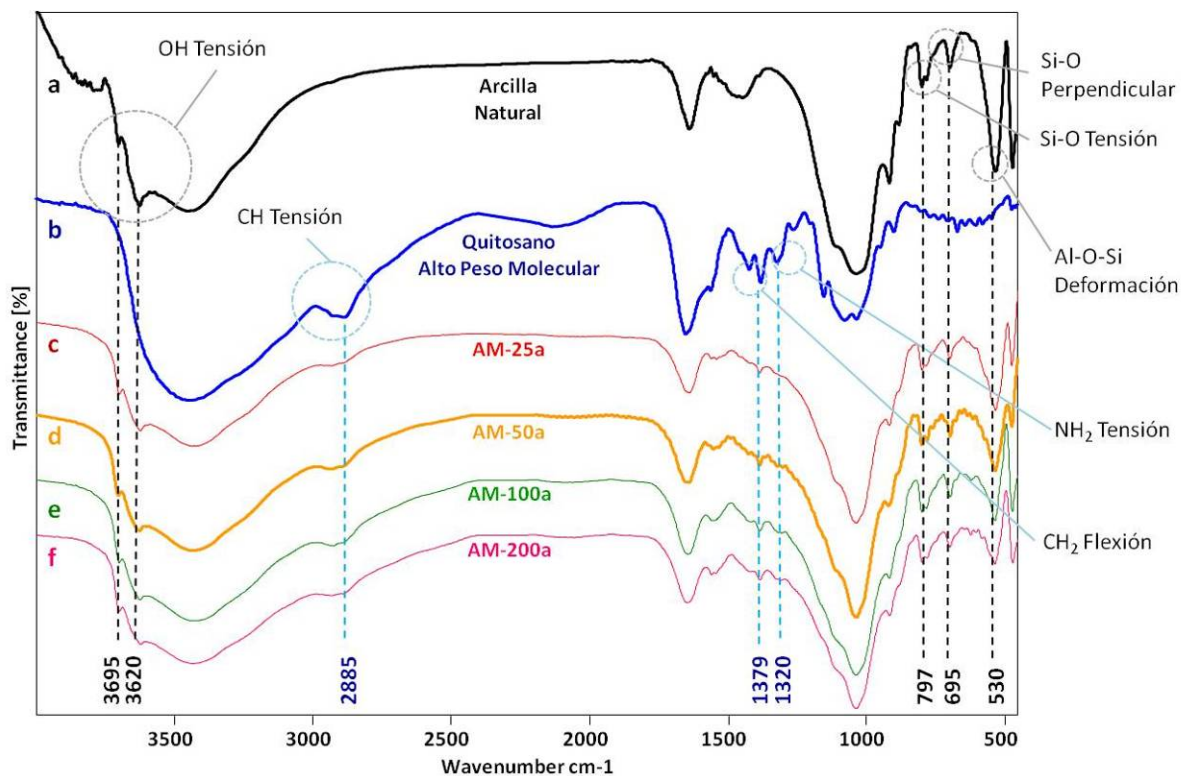


Figura 31. Espectros IR de arcillas modificadas con quitosano de alto peso molecular.

Las bandas de absorción características a la estructura de la arcilla en $\sim 3695\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3620\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la tensión de los grupos hidróxilo; y las de $\sim 797\text{ cm}^{-1}$, $\sim 695\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 530\text{ cm}^{-1}$ se deben a las vibraciones de los enlaces Si-O y Al-O.^{43, 44} La presencia de quitosano en la arcilla modificada se hace manifiesta por la aparición de bandas de absorción en $\sim 2885\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1379\text{ cm}^{-1}$, y $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la tensión del grupo CH, flexión del CH_2 y Tensión del NH_2 respectivamente.^{45, 46, 47}

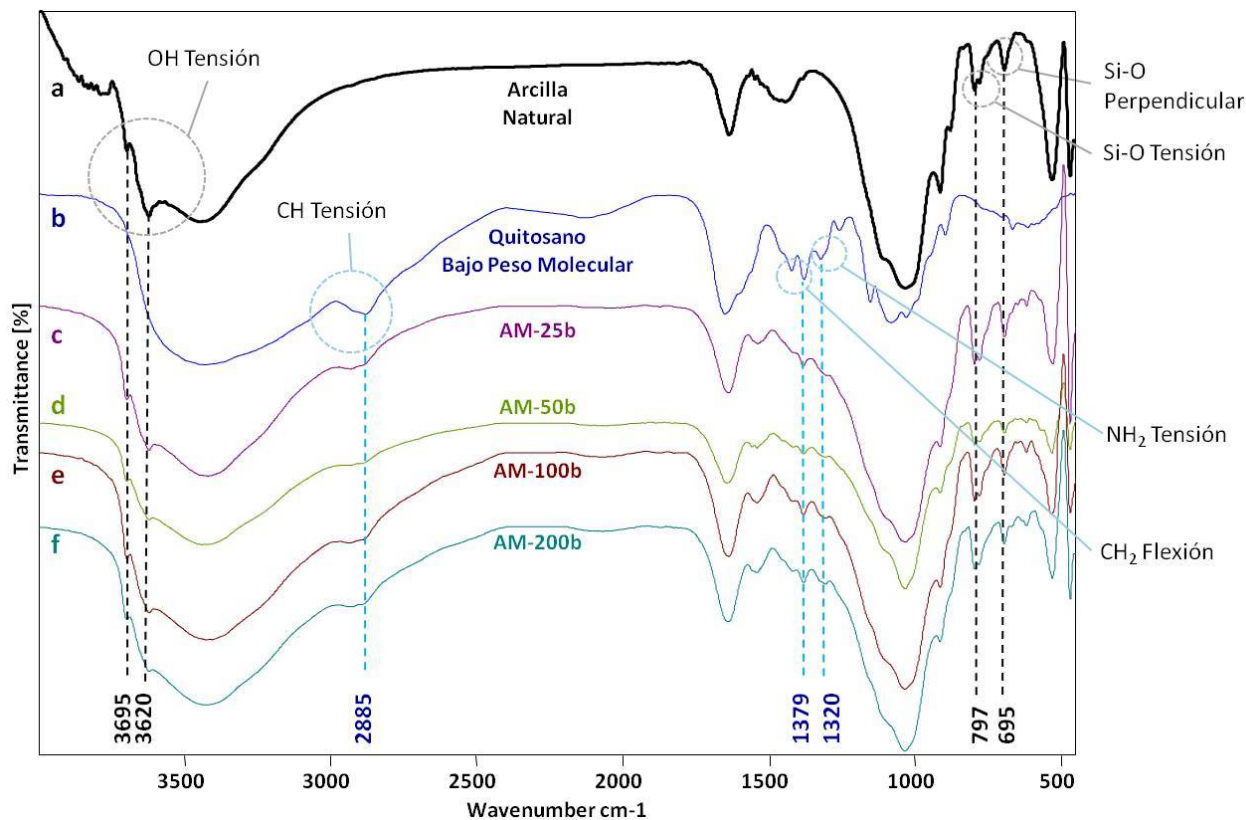


Figura 32. Espectros IR de arcillas modificadas con quitosano de bajo peso molecular.

La estabilidad térmica fue evaluada por medio de análisis termogravimétrico en un rango de 30°C a 800°C bajo una atmósfera de nitrógeno. La pérdida de peso en el rango entre temperatura ambiente y 200°C aproximadamente, está relacionada a las moléculas de agua presentes en la superficie de la arcilla y entre sus láminas. Esta pérdida de peso en la muestra de arcilla modificada con 50% p/p de quitosano de alto peso molecular (AM-50A) fue de aproximadamente 9,8% mientras que la arcilla modificada con 200% p/p del mismo modificante (AM-200A) fue de 8,3% (Figura 33) Este hecho indica la disminución de retención de agua de la arcilla modificada cuando aumenta la concentración de quitosano en el proceso de modificación.

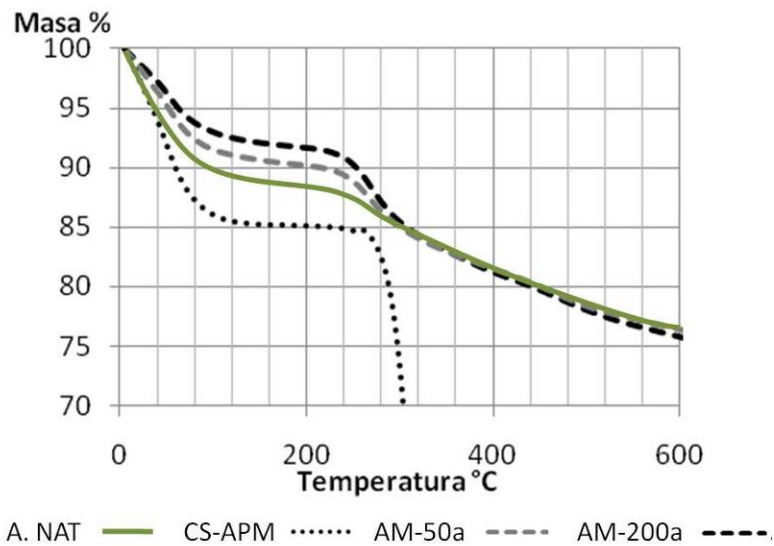


Figura 33. Termogramas de arcilla modificada con distintas concentraciones de quitosano

La comparación realizada entre las gráficas de TGA de muestras de arcilla modificada con igual concentración de quitosano pero con distinto peso molecular (Figura 34) permite identificar una leve diferencia en el rango inicial de temperatura por debajo de 200°C. La arcilla modificada con quitosano de bajo peso molecular (AM-50b) presenta una menor retención de agua en comparación con la arcilla modificada con quitosano de alto peso molecular (AM-50b), presentando una diferencia de 0,7 % en la pérdida de peso asociada al agua contenida en la arcilla.

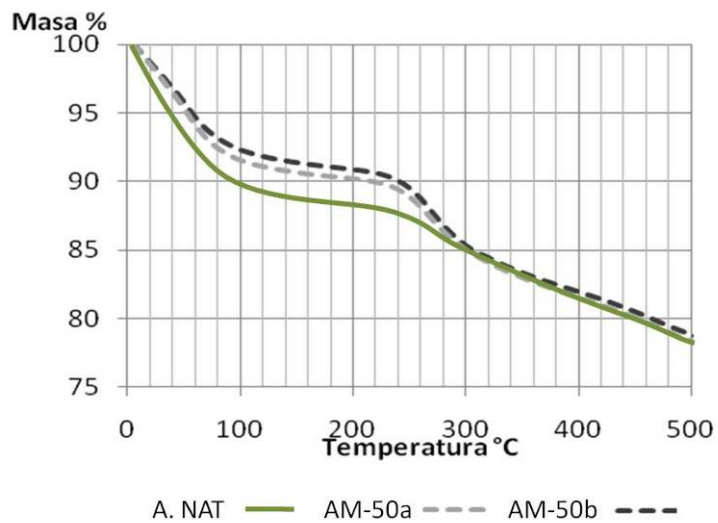


Figura 34. Termogramas de arcilla modificada con quitosano de distinto peso molecular.

Con base en los resultados obtenidos de la modificación de la arcilla con quitosano al determinar su **Capacidad de intercambio Catiónico (CIC)**, se puede afirmar que debido a la naturaleza policatiónica del quitosano en un medio ácido, este biopolímero aparece como un excelente candidato para la intercalación en la montmorillonita a través del proceso de intercambio catiónico. A partir de los resultados presentes en la figura 35 se puede concluir que hay una tendencia a aumentarse la integración del quitosano en la arcilla a medida que se incrementa la concentración del modificante, y este comportamiento es independiente de su peso molecular.

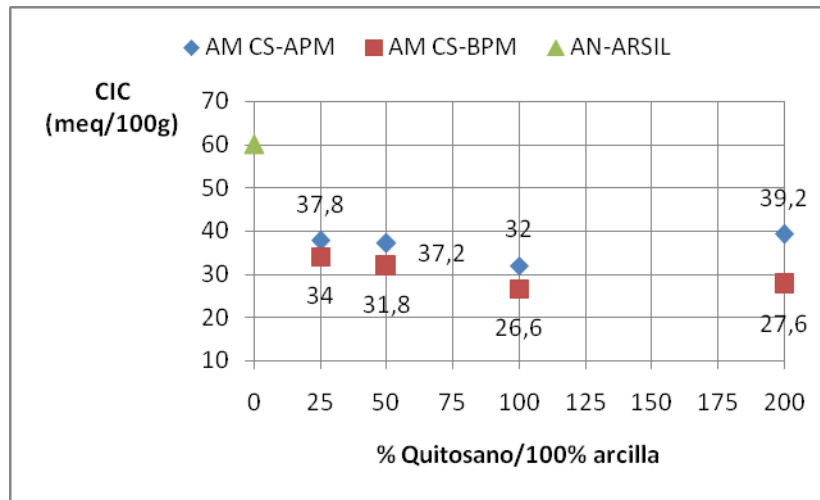


Figura 35. Capacidad de intercambio catiónico (CIC) en función de la concentración y peso molecular del modificante en la arcilla.

Las mediciones del **Potencial Zeta**, presentan mayores valores cuando la concentración de quitosano aumenta, pero tienen comportamientos similares al comparar arcillas modificadas con quitosano de distinto peso molecular en igual concentración.

En la figura 36 se observa que en el intervalo de pH medido, los valores de potencial zeta son negativos para la arcilla natural, mostrando una leve tendencia a disminuir con el aumento de pH. En dicho intervalo esta arcilla no muestra puntos isoeléctricos lo cual puede explicarse por la carga neta que presentan las partículas debido a las sustituciones isomórficas en la red cristalina. De igual manera se puede observar que los valores de potencial zeta son todos positivos para la organoarcilla AM200CS-A, en dicho intervalo esta arcilla no muestra puntos isoeléctricos lo cual puede explicarse por la carga positiva predominante de los cationes del quitosano que se disolvieron en el ácido acético cuando se preparó la solución modificante.

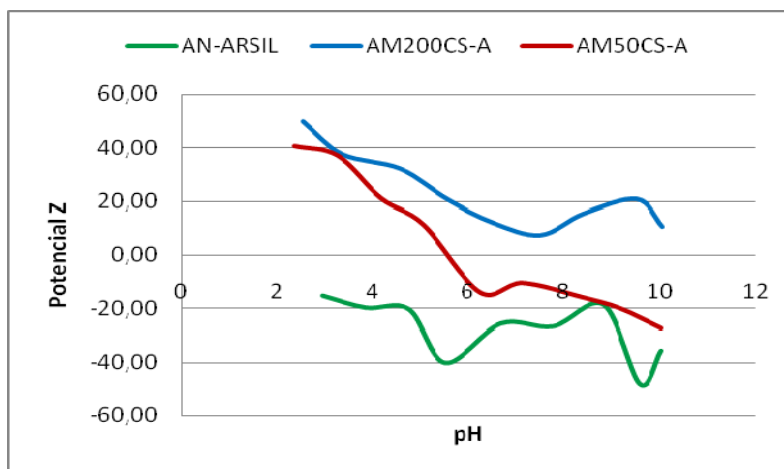


Figura 36. Potencial Zeta de arcillas modificadas con distintas concentraciones de quitosano de alto peso molecular.

Se puede observar en la figura 37 que las arcillas modificadas AM50CS-A y AM50CS-B, presentan puntos isoeléctrico a un pH cercano a 6, esto permite señalar que estas organoarcillas mantendrían su afinidad hacia cationes en solución por encima de este pH debido a su comportamiento de carga superficial.

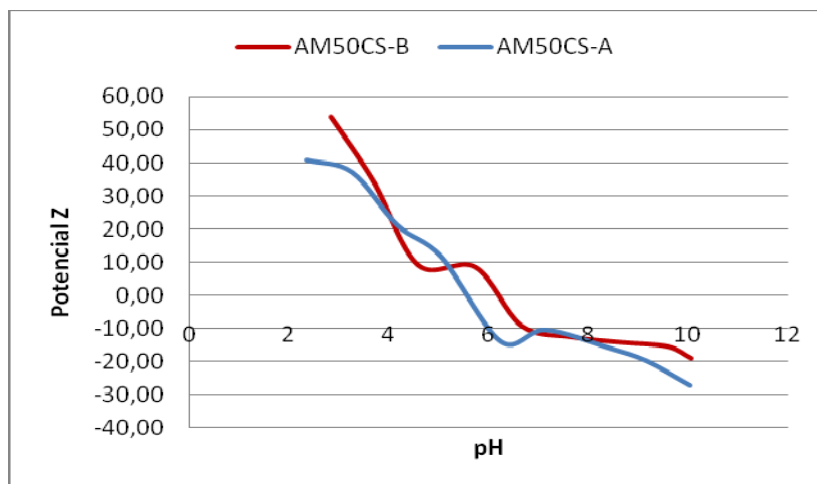


Figura 37. Potencial Zeta de arcillas modificadas con quitosano de alto y bajo peso molecular.

6.1.2. EFECTO DEL TIEMPO DE AGITACIÓN

La influencia del tiempo de agitación durante el proceso de modificación de la arcilla con quitosano fue determinada de acuerdo al incremento en el espaciamiento interlaminar (d_{001}) identificado mediante DRX además de la caracterización de las muestras realizada mediante FTIR.

Tabla 11. Composición de las muestras analizadas y tiempo de agitación.

PESO MOLECULAR DEL QUITOSANO	PROPORCIÓN [g] CS : [g] ARCILLA	TIEMPO TOTAL DE AGITACIÓN [h]	IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA
Alto peso molecular	0,5:1	3	AM-50A-3h
	0,5:1	6	AM-50A-6h
	0,5:1	12	AM-50A-12h

En la figura 38 se presentan los patrones de difracción de rayos X para las arcillas modificadas con Quitosano de Alto peso Molecular al 50% p/p empleando distintos tiempos de agitación: 3, 6 y 12 horas.

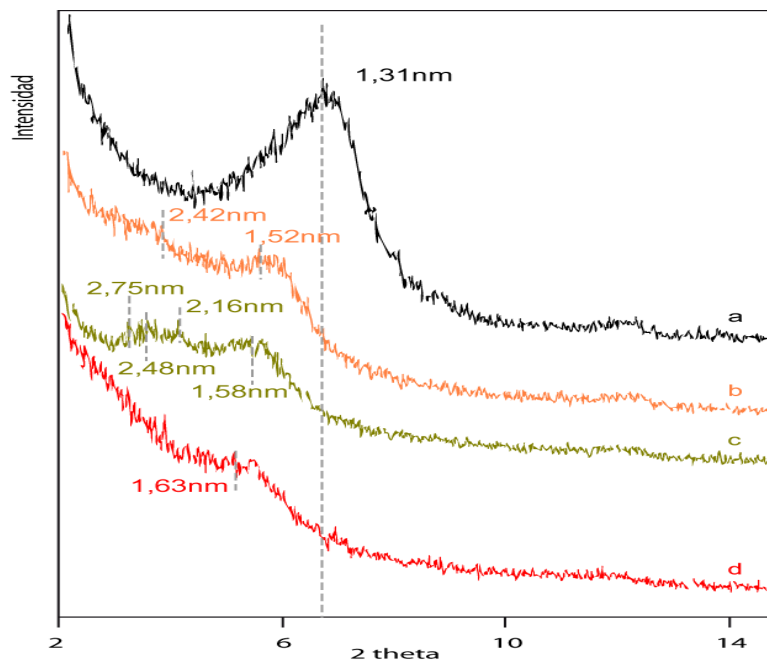


Figura 38. Patrones de DRX de (a) Arcilla Natural; y Arcillas modificadas con Quitosano de Alto peso Molecular al 50% p/p con distintos tiempos de procesamiento: (b) 3 horas, (c) 6 horas y (d) 12 horas.

Los resultados indican que la estructura laminar de la arcilla va perdiendo su regularidad cristalina característica a medida que se aumenta el tiempo de contacto con el quitosano durante el proceso de modificación, lo cual se ve reflejado por el desplazamiento y disminución en intensidad del pico característico correspondiente al plano (d_{001}) de la montmorillonita, el cual aparece en la arcilla sin modificar a un ángulo $2\theta = 6.72$.

La muestra preparada con 6 horas de agitación presentó un mayor incremento en la distancia interlaminar, registrando valores de 2.48 y 2.75 nm, sin embargo, la muestra preparada con 12 horas de agitación registró el patrón de DRX con menor evidencia de un pico característico lo cual es propio de una arcilla en la cual se ha incorporado gran cantidad de la sustancia modificante y en la que se ha perdido bastante regularidad en el ordenamiento de las láminas que conforman la montmorillonita.

La Figura 39 muestra la comparación de los espectros IR de arcilla modificada con una misma concentración de quitosano (50% p/p) pero con distintos tiempos de agitación (3, 6 y 12 horas).

En la Tabla 12 se presentan los grupos funcionales característicos de la arcilla natural y del quitosano (CS) con su correspondiente número de onda en el espectro IR y queda evidenciada, en las tres muestras de arcilla modificada (AM), la incorporación del modificante en la arcilla debido a la presencia de bandas de absorción, características de cada uno de los componentes, en los espectros IR de las muestras de arcilla modificada.

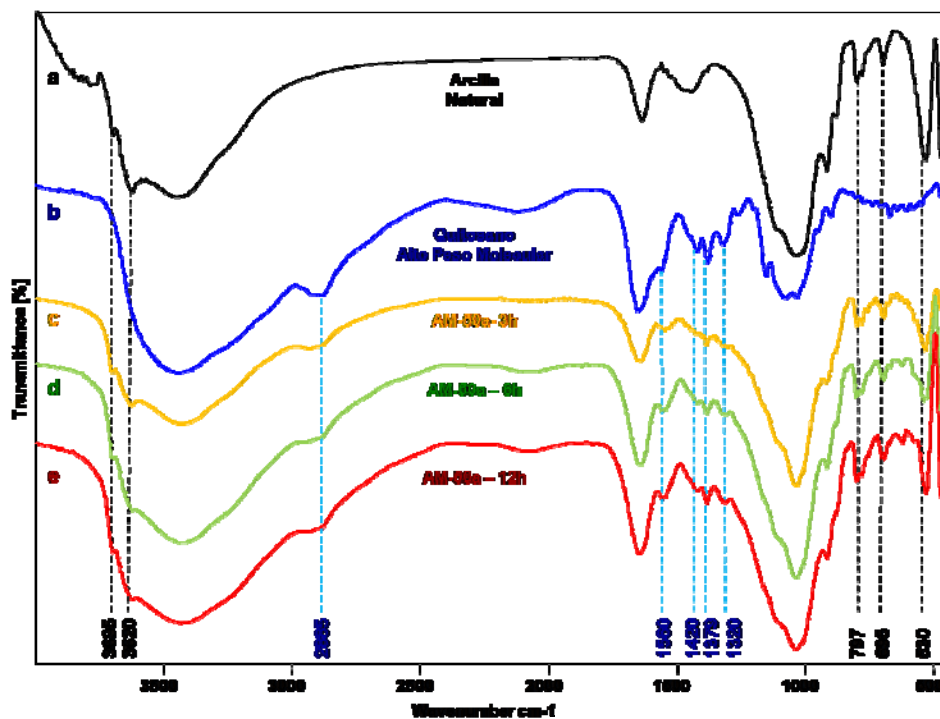


Figura 39. Espectros IR de (a) Arcilla Natural, (b) quitosano de alto peso molecular, y arcillas modificadas con este quitosano al 50% p/p con distintos tiempos de procesamiento: (c) 3 horas, (d) 6 horas, y (e) 12 horas.

Tabla 12. Grupos funcionales identificados por FTIR.

Núm. de Onda [cm ⁻¹]	Grupo Funcional	MUESTRA				
		Arcilla Natural	CS	AM-50a		
				3h	6h	12h
3695	OH Tensión	✓	×	✓	✓	✓
3620	OH Tensión	✓	×	✓	✓	✓
2885	CH Tensión	×	✓	✓	✓	✓
1560	NH ₃ ⁺ Flexión	×	✓	✓	✓	✓
1420	CH Tensión	×	✓	✓	✓	✓
1379	CH ₂ Flexión	×	✓	✓	✓	✓
1320	NH ₂ Tensión	×	✓	✓	✓	✓
797	Si-O Tensión de Cuarzo y Si	✓	×	✓	✓	✓
695	Si-O, Perpendicular	✓	×	✓	✓	✓
530	Al-O-Si Deformación	✓	×	✓	✓	✓

En la figura 40 se presentan los valores de Capacidad de Intercambio Catiónico en función de los tres tiempos de agitación comparados. De acuerdo con estos resultados queda evidenciada una mayor integración del quitosano en la arcilla a medida que aumenta el tiempo de agitación, lo cual es coherente con la pérdida de cristalinidad detectada por medio de DRX.

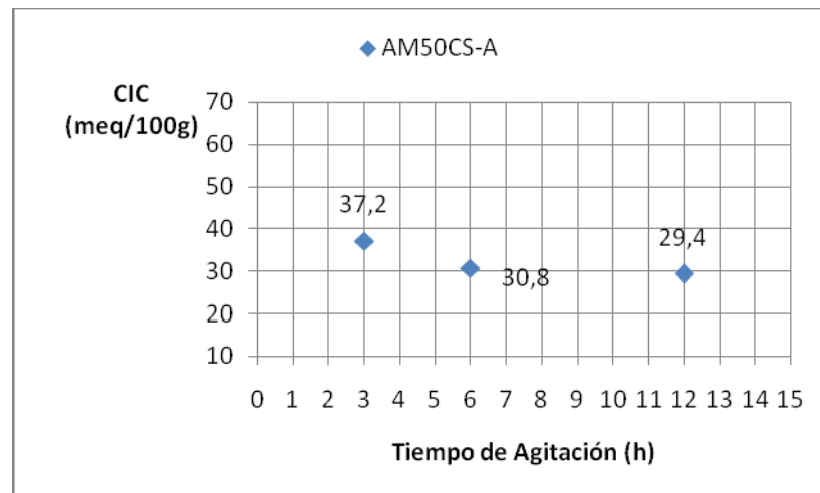


Figura 40. Influencia del tiempo de agitación en la capacidad de intercambio catiónico.

Finalmente, el método procedimental y la formulación establecida para modificar la arcilla montmorillonita con quitosano, de acuerdo con los resultados anteriores, se describe en el Anexo F. Éste fue el método que se siguió empleando para las posteriores etapas de la investigación.

6.2. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN REFORZADAS CON ARCILLA

Para determinar la formulación y los parámetros procedimentales adecuados para la obtención de películas de almidón reforzadas con arcilla, esta etapa de la investigación se dividió en dos partes, primero se trabajó con un solo orden de mezclado (Arcilla+Almidón) y se evaluó el comportamiento de las películas con

distintos porcentajes de arcilla. En la tabla 13 se presenta la identificación de las muestras. Luego con esta cantidad definida se prosiguió a evaluar el efecto que pudiese tener el orden de mezclado en los resultados obtenidos. Este orden de mezclado se denominó como orden 1 y orden 2, y consiste en lo siguiente:

- **Orden de mezclado 1 (Arcilla+Almidón):** Se dispersa la arcilla en agua destilada con agitación magnética. Se agita por 15 minutos y se adiciona el almidón y luego la glicerina.
- **Orden de mezclado 2 (Almidón+ Arcilla):** Se disuelve el almidón en agua destilada y glicerina con agitación magnética. Después de 15 minutos se adiciona la arcilla que ha sido dispersada en agua destilada utilizando un baño de ultrasonido.

Tabla 13. Identificación de las muestras (*porcentajes en peso)

MUESTRA	DESCRIPCIÓN	ORDEN DE MEZCLA
ALM	Almidón sin refuerzo	No aplica
1AM – ALM	1%* Arcilla Mod: Almidón	Arcilla + almidón
3AM – ALM	3%* Arcilla Mod: Almidón	Arcilla + almidón
5AM – ALM	5%* Arcilla Mod: Almidón	Arcilla + almidón

6.2.1. EFECTO DEL CONTENIDO DE ARCILLA.

Propiedades Mecánicas. Algunos de los resultados obtenidos de los ensayos de tensión aplicados a las películas poliméricas con distintos porcentajes de arcilla se muestran en la Figura 41. Para cada una de las muestras se ensayaron 6 probetas. Los resultados completos se presentan en el Anexo G.

En la figura 41 se presentan algunas gráficas obtenidas del ensayo de tensión, y en la tabla 14 se presentan los valores promedio de las propiedades medidas en estos ensayos, en ésta última se puede observar que al comparar las películas con los distintos porcentajes de arcilla y la película sin refuerzo, se incrementó la resistencia máxima de las películas desde 15,86 MPa hasta 23,61; 19,75 y 17,07

MPa para contenidos de 1, 3 y 5% de arcilla modificada, respectivamente. La misma tendencia se presenta en los valores promedios del módulo de Young, cuyos valores son: 956,5; 1071,2; 1081,5; 1076,2 MPa para la película sin refuerzo y para los porcentajes de 1, 3 y 5% de arcilla modificada, respectivamente. Sin embargo, el mejoramiento de alguna propiedad debido a la presencia de refuerzos puede tener efecto contrario en otras, y en este caso se observa una disminución de 2,3% a 2,0% en el porcentaje de elongación en la muestra con 5% de arcilla modificada.

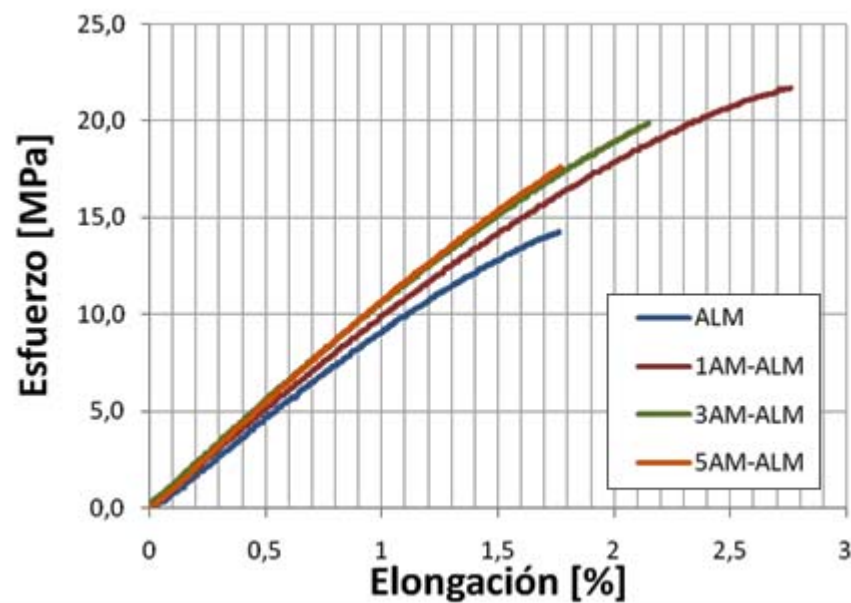


Figura 41. Ensayo de tensión de las películas obtenidas con distintos porcentajes de arcilla.

Tabla 14. Resultados promedio de los ensayos a tensión.

	MODULO DE YOUNG (MPa)		RESISTENCIA MAX (MPa)		ELONGACIÓN (%)	
	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.
ALM	956.5	142.7	15.86	2.91	2.3	0.4
1AM- ALM	1071.2	64.2	23.61	1.93	2.9	0.1
3AM - ALM	1081.5	29.8	19.75	1.79	2.5	0.2
5AM- ALM	1076.2	73.4	17.07	4.19	2	0.4

Absorción de agua. En la Figura 42 se observa que el nivel de absorción de agua de la película sin refuerzo disminuye sólo si se adiciona un 5% de arcilla modificada. Los porcentajes de absorción de agua correspondientes a las otras dos concentraciones (1 y 3%) son mayores que los de la película sin refuerzo.

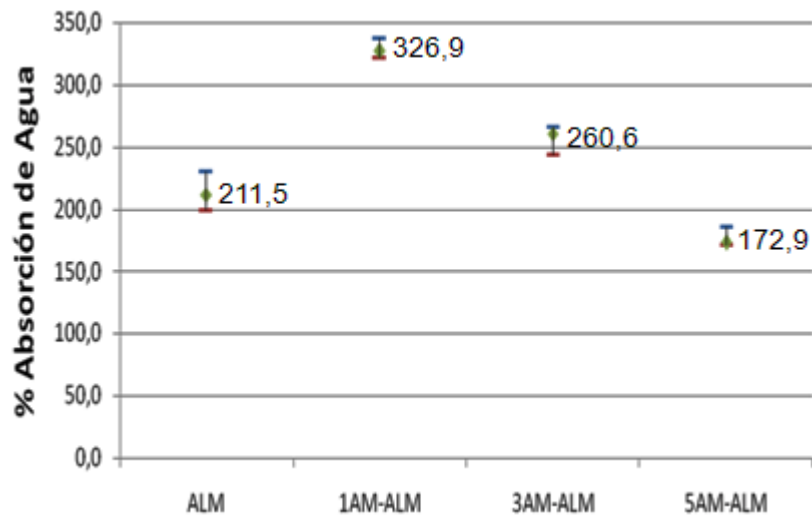


Figura 42. Porcentaje de absorción de agua de las películas obtenidas con distintos porcentajes de AM.

Como se describe más adelante, para estudiar el efecto de orden de mezclado, se decidió trabajar con una concentración de 5% de arcilla modificada. A pesar de que esta concentración de arcilla modificada no fue la que presentó mejores propiedades mecánicas, se seleccionó ya que fue la única que redujo los niveles de absorción de agua.

6.2.2. EFECTO DEL TIPO DE ARCILLA

Propiedades mecánicas: En la Figura 43 se puede observar que la arcilla natural incrementa el valor de resistencia máxima a la tensión y módulo de Young de la película de almidón, manteniendo porcentajes de elongación similares en todos los casos.

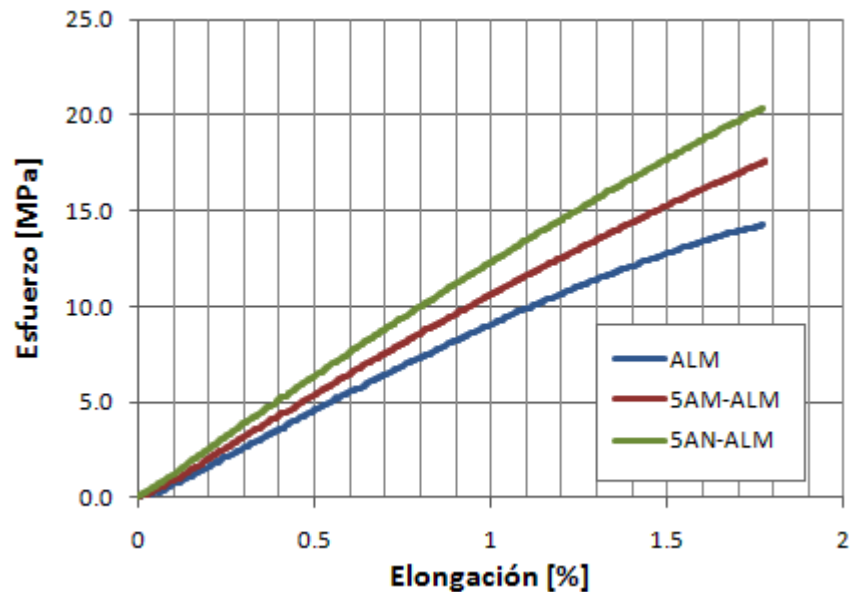


Figura 43. Ensayo de tensión para películas con refuerzo de arcilla natural y modificada.

Absorción de agua: Como se observa en la figura 44, el porcentaje de absorción de agua de la película de almidón aumenta si se refuerza con arcilla natural. Por otra parte, la arcilla modificada produce un efecto contrario, al disminuir la absorción de agua de la película de almidón.

De acuerdo con los resultados obtenidos, al comparar las películas reforzadas y sin reforzar, se puede observar que la utilización de arcilla natural da los mayores valores en algunas propiedades mecánicas, pero este tipo de arcilla aumenta los niveles de absorción de agua. En cambio, las partículas reforzadas con arcilla modificada además de presentar un aumento en las propiedades mecánicas, poseen menores porcentajes de absorción de agua.

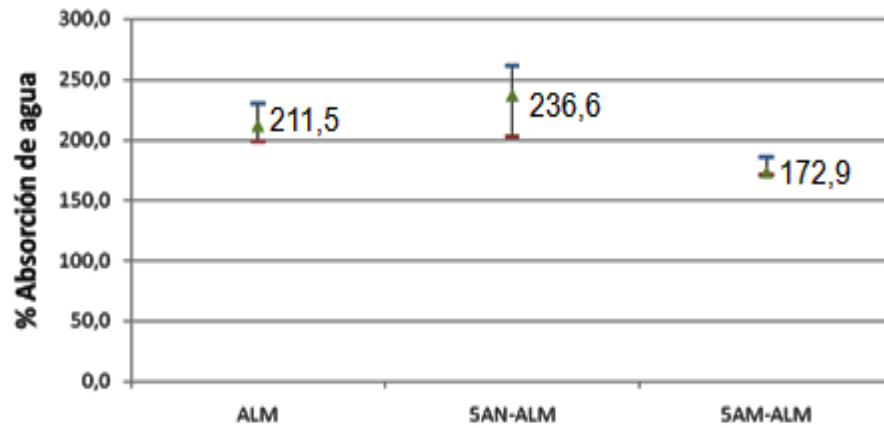


Figura 44. Porcentaje de absorción de agua para películas con refuerzo de arcilla natural y modificada.

6.2.3. EFECTO DEL ORDEN DE MEZCLADO

Propiedades mecánicas: Con base en los resultados presentados en la figura 45, se observa que los valores de las propiedades mecánicas son más altos para la película con refuerzo preparada con el orden 2 (Almidón-Arcilla), comparados tanto con la película con refuerzo preparada con el orden 1 (Arcilla-Almidón) como con la película sin refuerzo.

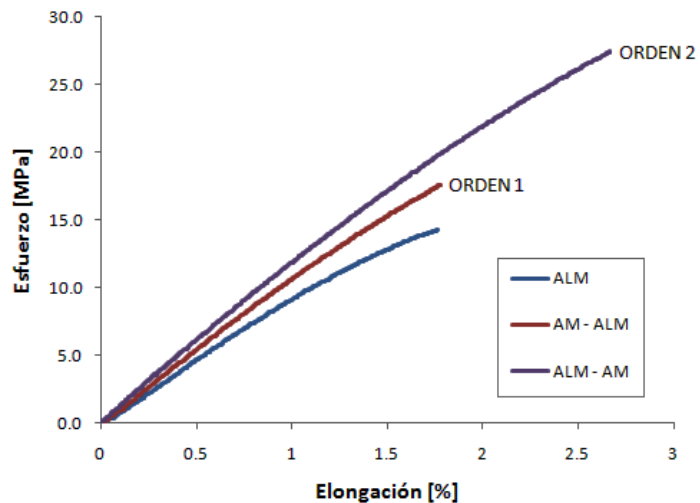


Figura 45. Ensayo de tensión de las películas obtenidas con distinto orden de mezclado.

Absorción de agua: Según la Figura 46, se observa que el nivel de absorción de agua de la película disminuye si se refuerza utilizando el orden de mezclado 1 (Arcilla-Almidón) para su preparación, comparándolo con los niveles de absorción de agua de película de almidón sin refuerzo. Lo contrario sucede si se refuerza la película empleando el orden de mezclado 2 (Almidón-Arcilla).

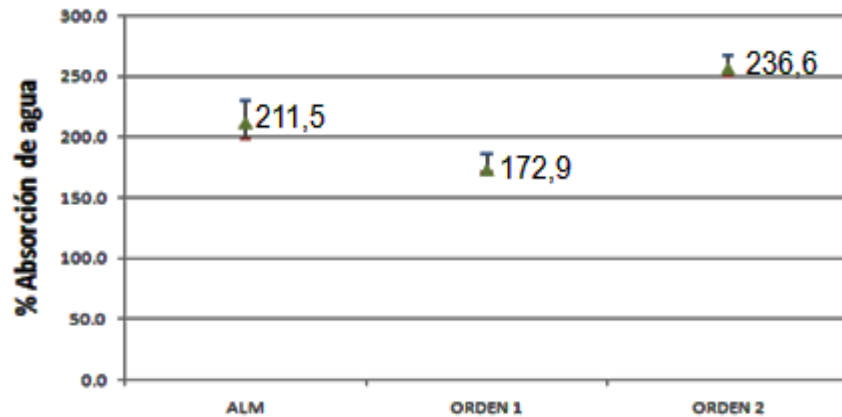


Figura 46. Porcentaje de absorción de agua de las películas obtenidas con distintos órdenes de mezclado.

Espectroscopia UV-vis: En la Figura 47 el espectro de transmitancia del almidón sin refuerzo se tomó como patrón de comparación, asignándole un valor de transmitancia relativa del 100%, y con respecto a éste se calcularon las transmitancias relativas de las demás películas que corresponden a las curvas que muestra la figura.

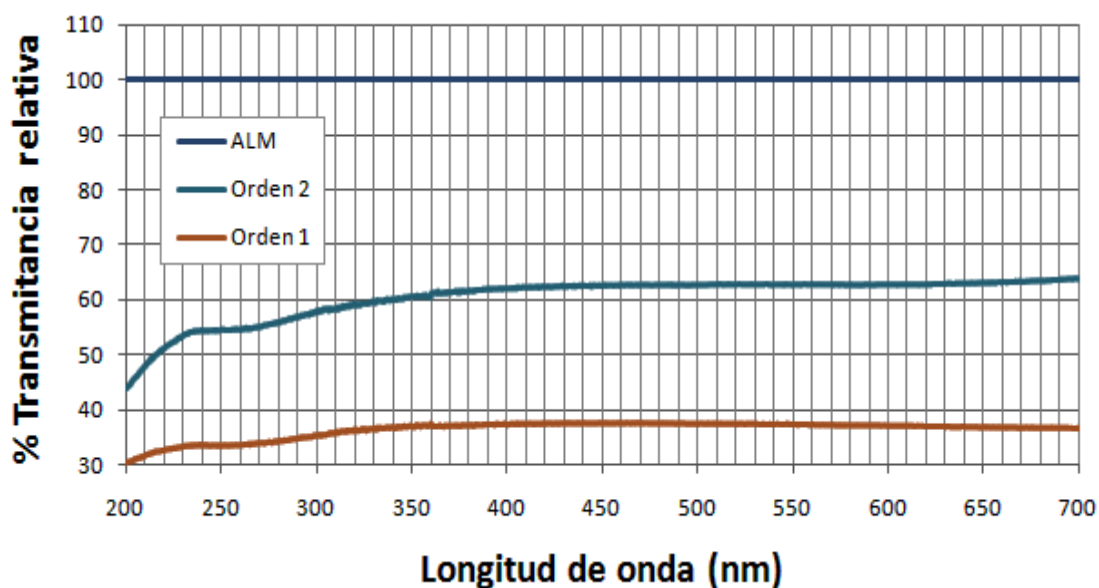


Figura 47. Transmitancias relativas de las películas obtenidas con distintos órdenes de mezclado.

Analizando el comportamiento de los espectros en la región de la luz visible (longitud de onda mayor a 380 nm), la transmitancia relativa de la película preparada con orden 1 baja aproximadamente a un 38%, mientras que la transmitancia relativa de la película preparada con orden 2 baja hasta un 63%. En la región ultravioleta (longitud de onda entre 280-380 nm), el refuerzo de arcilla, tanto en el orden de mezclado 1 como en el orden 2, está actuando como un filtro selectivo para los rayos ultravioleta, puesto que se observa una mayor reducción en la transmitancia en este rango que en el visible, si se compara con la película de almidón sin refuerzo. En el rango ultravioleta se registraron disminuciones en la transmitancia entre 34-38% y 56-62% para los órdenes de mezclado 1 y 2 respectivamente.

A simple vista la película de almidón sin refuerzo es más transparente que las películas reforzadas con arcilla modificada preparadas con el orden 2 y el orden 1, como se puede observar en la figura 48.

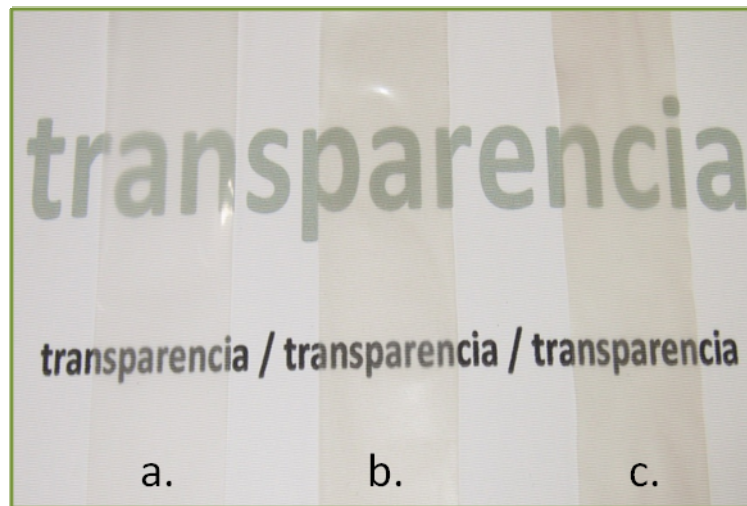


Figura 48. Películas de almidón obtenidas: a. Sin Refuerzo; b. Reforzada siguiendo el segundo orden; c. Reforzada siguiendo el primer orden.

Difracción de Rayos X. Los resultados del análisis por Difracción de Rayos X para la arcilla modificada, la película sin refuerzo y la película con 5% de arcilla modificada, se presentan en la Figura 49.

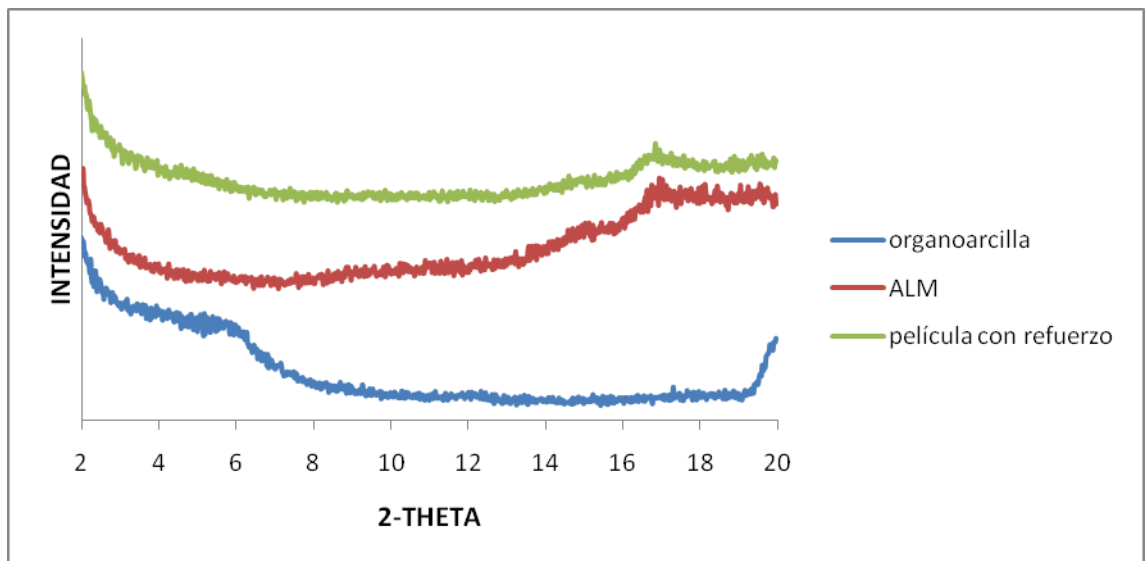


Figura 49. Patrones de Difracción de Rayos X de la arcilla modificada y las películas con y sin refuerzo.

Se realizó un análisis para ángulos de $2\theta = 2^\circ$ a 20° para la arcilla modificada, la película sin refuerzo (ALM) y la película con 5% de arcilla modificada. Como se

puede observar el pico característico de la arcilla en un ángulo de 2θ aproximado a 6° no es identificable en el espectro de la película con refuerzo, lo cual se puede relacionar con la delaminación de la arcilla, indicando un alto nivel de integración entre el refuerzo y la matriz. La curva de la película ALM muestra un pico de difracción aproximadamente a los 17° (2θ). Este pico aparece también en la película con refuerzo, como era de esperarse.

Espectroscopia de Infrarrojo. En la figura 50 se presentan los espectros de infrarrojo de las películas de almidón con y sin refuerzo. Ambos espectros poseen una banda de absorción ancha entre 3200 y 3800 cm^{-1} que corresponden a los estiramientos de los grupos OH. La amplitud de la banda indica la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares. Las absorbancias entre 2925 y 2930 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de extensión C-H. A 1650 cm^{-1} se encuentra una banda de flexión del OH del agua, lo cual indica que el polímero es higroscópico. A 1459 y 1350 cm^{-1} están las vibraciones de flexión C-H; entre 1022 y 1155 cm^{-1} se observa una amplia banda la cual es característica de los polisacáridos y es atribuida a las deformaciones de tensión del C-O-C y a flexión del OH.^{48, 49}

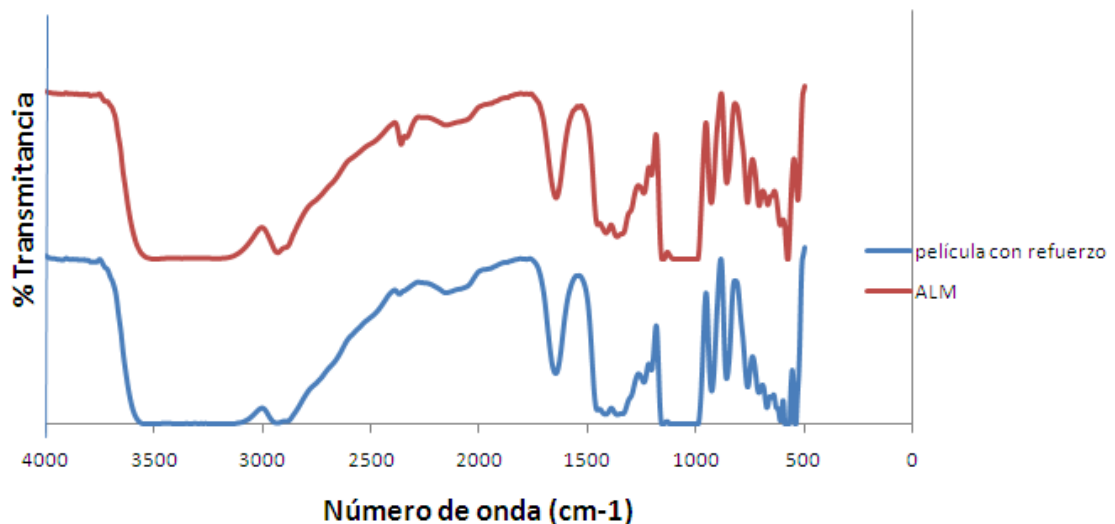


Figura 50. Espectros de Infrarrojo de películas de almidón con y sin refuerzo.

6.3. RESISTENCIA AL ENVEJECIMIENTO

Para determinar el efecto que tiene el refuerzo de arcilla modificada en las películas de almidón se prepararon distintas películas con y sin refuerzo y fueron expuestas en un horno de convección natural a 50°C. La identificación de las películas y el tiempo de exposición se presentan en la tabla 14.

Tabla 15. Identificación y tiempo de exposición para el envejecimiento de las películas poliméricas con y sin refuerzo.

Muestra	Descripción	Tiempo de exposición
ALM-2	Película de almidón	2 días
ALM-4	Película de almidón	4 días
ALM-8	Película de almidón	8 días
ALM-16	Película de almidón	16 días
ALM-5AM-2	Película de almidón y arcilla modificada	2 días
ALM-5AM-4	Película de almidón y arcilla modificada	4 días
ALM-5AM-8	Película de almidón y arcilla modificada	8 días
ALM-5AM-16	Película de almidón y arcilla modificada	16 días

6.3.1. ENSAYOS MECÁNICOS

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos previamente en los ensayos mecánicos, y siendo éstos los principales ensayos que se realizarían para el estudio del comportamiento al envejecimiento, se estimó que los valores registrados de carga y de porcentaje de elongación serían imposibles de determinar durante los periodos de envejecimiento, ya que evidentemente estarían por debajo del rango mínimo de medición que tiene la máquina de ensayos. Por esta razón se decidió hacer dos modificaciones:

- Aumentar el contenido de plastificante del 20% al 25% p/p. El valor de 20% se eligió a partir de la bibliografía consultada, ya que era común en varios

autores, y se cambió al 25% después de realizar una serie de pruebas como se describen en el anexo H.

- Aumentar un 25% la sección de las probetas, cambiando el ancho de las mismas de 20 a 25mm.

En las figuras 51, 52 y 53 se presentan los resultados obtenidos de las probetas ensayadas a tensión. En éstas se presentan los valores promedio del módulo de Young, la resistencia máxima y la elongación máxima para los distintos periodos de envejecimiento y para las películas con y sin refuerzo de arcilla.

En los resultados obtenidos en el ensayo mecánico de tensión, se observa una leve tendencia en las películas reforzadas a incrementarse el módulo de Young y la resistencia máxima a medida que aumenta el tiempo de exposición, comportamiento opuesto al que presentan las películas sin refuerzo. En cuanto a la elongación máxima, tanto las películas reforzadas como las que no tienen refuerzo se comportan de manera similar, presentando una tendencia clara a disminuirse a medida que aumenta el tiempo de exposición.

A medida que las distintas muestras están siendo expuestas a un envejecimiento térmico, lo primero que se espera que suceda es una migración de los componentes más sensibles a la temperatura, en este caso los plastificantes como la glicerina y el agua presentes en todas las películas. La pérdida de estos plastificantes se ve reflejada en la disminución progresiva de la elongación que alcanzan las películas al ensayarse lo cual sucede de similar manera para las películas reforzadas y las películas sin refuerzo.

El principal aporte que hace el refuerzo de arcilla modificada en la matriz de almidón plastificado, es que mantiene un módulo de Young y una resistencia máxima muy similar a lo largo de todo el periodo de envejecimiento, lo cual es coherente con el aporte que está dando el componente cerámico a este material compuesto, en cuanto a rigidez se trata.

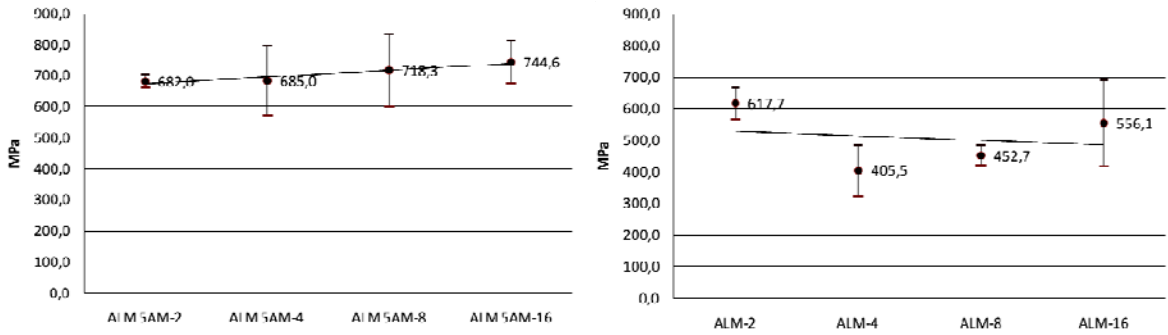


Figura 51. Módulo de Young de películas envejecidas con o sin refuerzo.

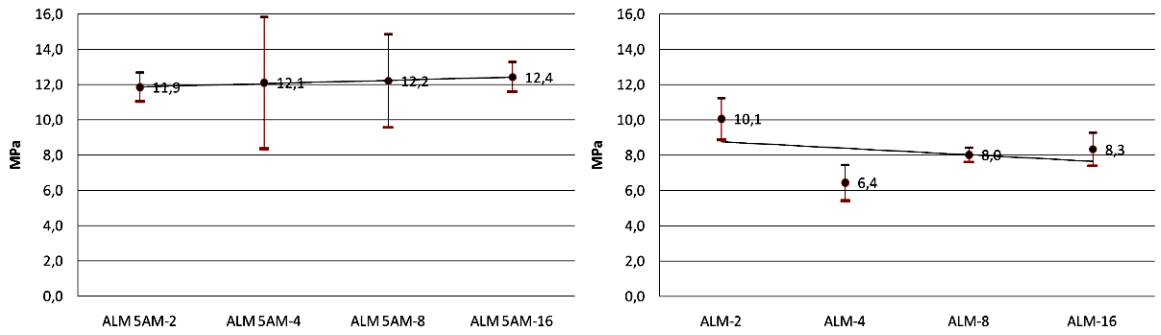


Figura 52. Resistencia máxima a tracción de películas envejecidas con o sin refuerzo.

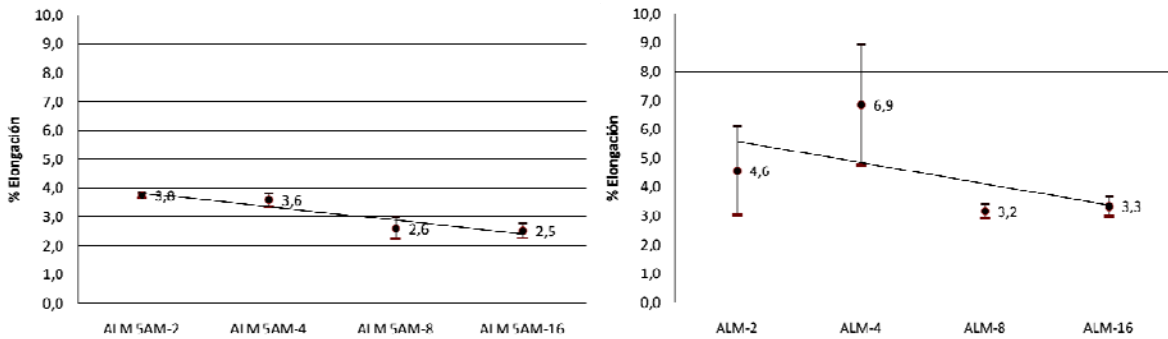


Figura 53. Elongación máxima de películas envejecidas con o sin refuerzo.

Los resultados completos de estos ensayos de tensión se presentan en el anexo I.

6.3.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR):

Los espectros de infrarrojo obtenidos para las películas envejecidas se presentan en las figuras 54 y 55, mediante éstos se puede observar que las películas reforzadas y sin refuerzo no presentan cambios estructurales importantes durante los periodos de envejecimiento empleados. En estos espectros se observan las mismas bandas de absorción con magnitudes muy similares al comparar los distintos tiempos de exposición entre sí. La relación de cada una de estas bandas de absorción con los grupos estructurales del material ya fueron presentados previamente.

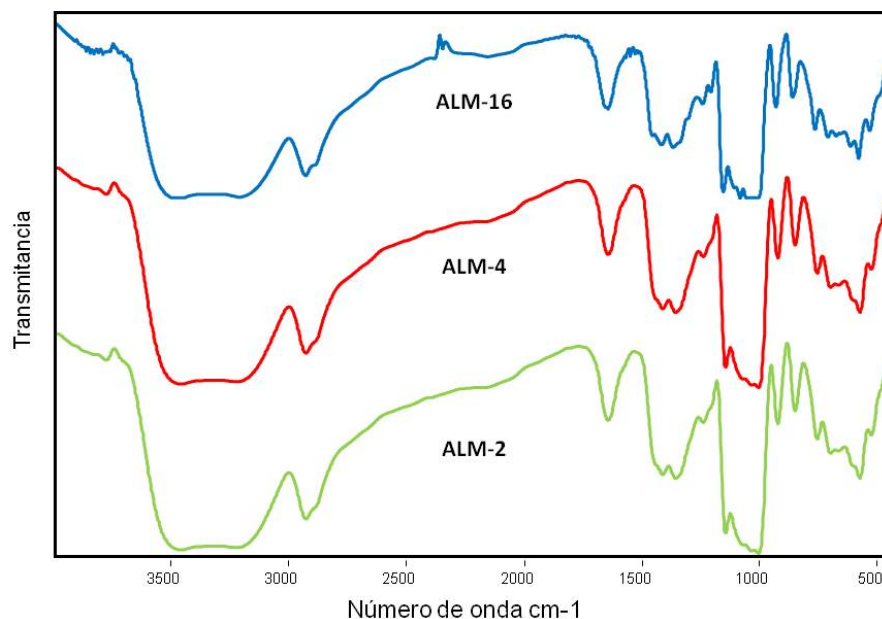


Figura 54. Espectros de IR para películas de almidón sin refuerzo envejecidas a 2, 4 y 16 días.

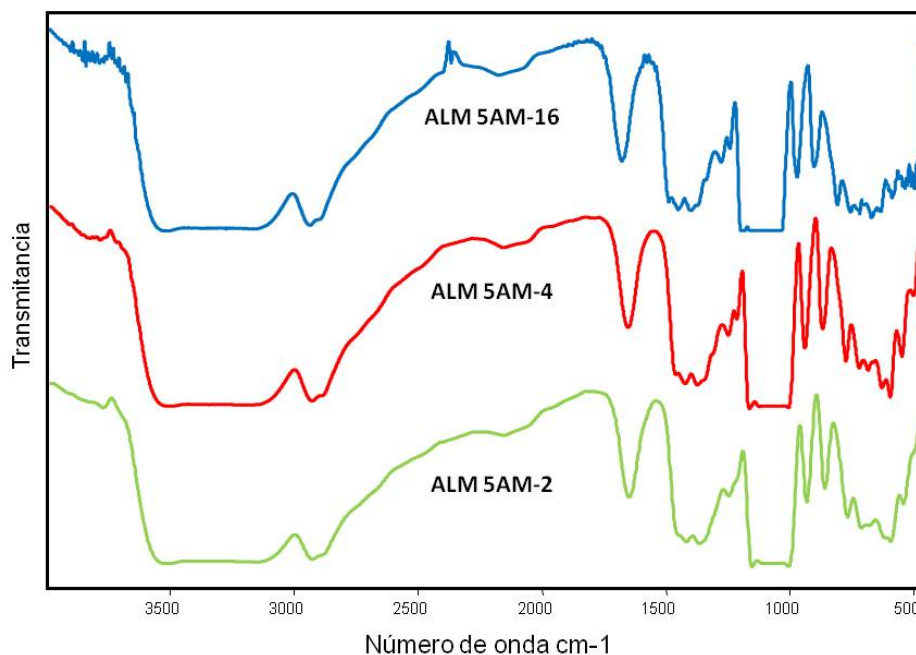


Figura 55. Espectros de IR para películas de almidón reforzadas con arcilla modificada y envejecidas a 2, 4 y 16 días.

6.3.3. PÉRDIDA DE PESO:

En la figura 56 se presentan los resultados del seguimiento de la pérdida de peso de las películas reforzadas con arcilla y las películas sin refuerzo, durante todo el periodo de envejecimiento. Cada uno de los datos se obtiene pesando cada probeta al final de cada periodo de exposición, y a partir de este peso se calcula la variación respecto al peso sin envejecer de la misma muestra. Las dos muestras presentan una tasa de pérdida de peso similar, pero la película de almidón reforzada con arcilla presenta mayores porcentajes de pérdida durante las cuatro mediciones realizadas.

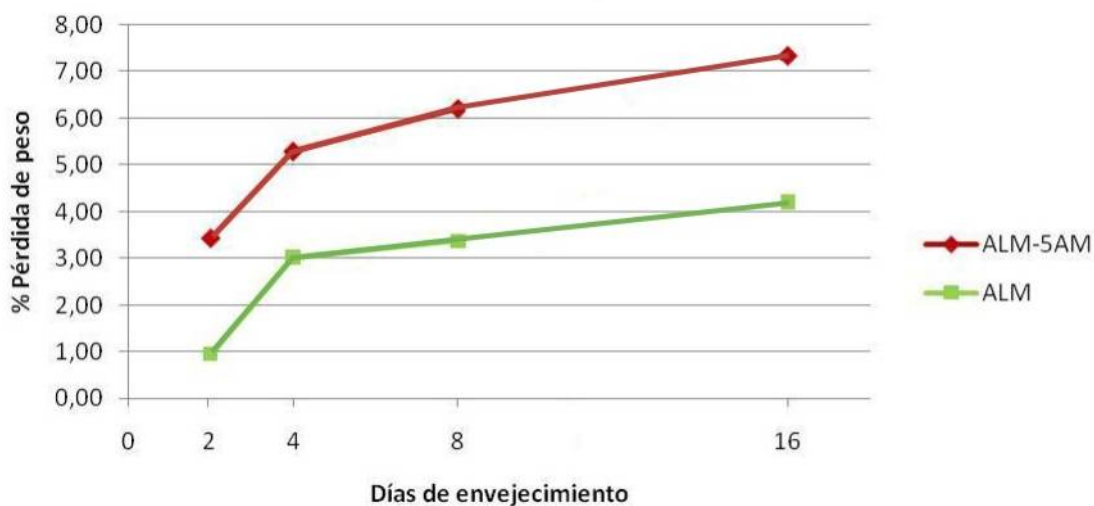


Figura 56. Pérdida de peso durante el envejecimiento.

La pérdida de peso en las películas se debe principalmente a la evaporación de los componentes que actúan como plastificantes (agua y glicerina) por esta razón es coherente que las películas de almidón reforzadas, las cuales perdieron más peso, presenten un menor comportamiento plástico que las películas sin refuerzo, como quedó registrado previamente en los resultados obtenidos del porcentaje de elongación en los ensayos de tensión.

6.3.4. ABSORCIÓN DE AGUA:

Los resultados de la prueba de absorción de agua se muestran en la figura 57. En esta figura se puede observar que las películas de almidón reforzadas con arcilla modificada absorben mayores cantidades de agua lo cual es consecuencia de que estas mismas películas sean las que mayor pérdida de peso presentaron por la evaporación de sus plastificantes durante todo el periodo de envejecimiento. Con estos resultados se hace evidente que la presencia de arcilla modificada en la matriz de almidón termoplástico, hace a este último un material más susceptible a verse afectado por la presencia de humedad o de agua en el ambiente que lo rodea, lo cual puede ser una ventaja o desventaja dependiendo de la finalidad que tenga este material en su aplicación.

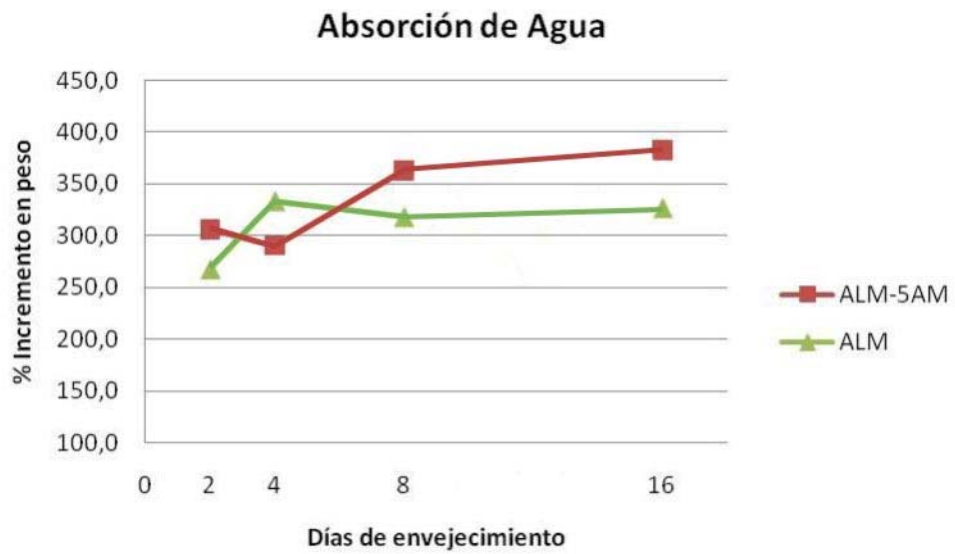


Figura 57. Absorción de agua de películas envejecidas.

7. CONCLUSIONES

7.1. El estudio de los parámetros fundamentales de formulación y preparación de arcillas montmorilloníticas modificadas con quitosano mostró que la mayor influencia en los resultados de la modificación procede del grado de agitación y la cantidad de agente modificante, sin que se apreciara una influencia significativa del peso molecular de este último.

7.2. Los principales cambios estructurales y fisicoquímicos de la arcilla bentonítica como resultado de su modificación con quitosano se relacionan con la modificación de su capacidad de intercambio catiónico, el potencial Zeta y la ampliación del espacio interlaminar. Es así como se logró demostrar que las moléculas de este biopolímero policatiónico modifican tanto la superficie como la zona interlaminar del mineral permitiendo a éste tener las propiedades necesarias para ser utilizado como material de refuerzo en compuestos poliméricos.

7.3. Con base en los resultados obtenidos de la caracterización empleada, se estableció que las moléculas de quitosano se incorporan a la estructura de la montmorillonita, ocupando sitios en el espacio interlaminar y en la superficie de la arcilla. Mediante los análisis de difracción de rayos X, se pudo determinar que debido al proceso de modificación de la arcilla, se presenta un aumento máximo en el espacio interlaminar del mineral desde 13,1 Å hasta 28,7 Å, resultado que es similar e incluso superior a distintos tipos de tratamientos realizados por otros autores con modificantes como dodecil-sulfato de sodio y hexadecilamina, entre otros.^{41, 50}

7.4. De acuerdo con el incremento del espaciado interlaminar de la arcilla obtenida al modificarla con quitosano, y a la afinidad que existe entre este modificante y los almidones empleados como precursores para la obtención de polímeros biodegradables, por ser ambos polisacáridos, se incrementa la posibilidad de

obtener compuestos biodegradables basados en almidón reforzado con esta clase de arcillas modificadas.

7.5. Se obtuvo un material compuesto, en forma de películas uniformes, conformado por una matriz de almidón termoplástico de yuca y refuerzo de arcilla montmorillonita modificada con quitosano, empleando la técnica de *solvent casting*, demostrándose que existe una integración efectiva del mineral con el polímero y que el refuerzo actúa como un filtro selectivo para el paso de los rayos ultravioleta, produciéndose una combinación adecuada de propiedades que hacen a estas películas potencialmente útiles en aplicaciones industriales ya sea en el sector agrícola o de empaques.

7.6. Las pruebas de tensión realizadas a las películas con diferentes periodos de envejecimiento, evidenciaron un leve incremento en el módulo de Young y la resistencia máxima de las películas reforzadas a medida que aumenta el tiempo de exposición, comportamiento opuesto al que presentan las películas sin refuerzo. En cuanto a la elongación máxima, tanto las películas reforzadas como las que no tienen refuerzo se comportan de manera similar, presentando una tendencia clara a disminuirse a medida que aumenta el tiempo de exposición.

7.7. Finalmente, con relación a la hipótesis planteada, se puede concluir que es cierta: “La adición como refuerzo de arcilla bentonítica modificada con quitosano en películas poliméricas basadas en almidón, favorece la integración biopolímero-arcilla y aumenta la resistencia al envejecimiento térmico del material compuesto obtenido.”

8. RECOMENDACIONES

Para un futuro trabajo, se recomienda estudiar la aplicación de arcillas modificadas con quitosano para la obtención de materiales compuestos biodegradables mediante procesos de manufactura convencionales como extrusión o inyección.

Habiendo confirmado la aplicabilidad de arcillas modificadas con quitosano como material de refuerzo en almidón termoplástico de yuca, sería conveniente ampliar este estudio evaluando otras posibles aplicaciones de esta arcilla modificada como refuerzo de otros polímeros biodegradables.

BIBLIOGRAFÍA

¹ Bioplastics Magazine. Polymedia Publisher GmbH. Alemania. ISSN 1862-5258. Volumen 2-3

² Jiménez, Isabel. Plásticos en la agricultura: ¿Hacia dónde está el crecimiento? Disponible en: http://www.plastico.com/tp/secciones/TP/ES/MAIN/IN/ARCHIVO/ARTICULOS/doc_43925_HTML.html?idDocumento=43925

³ Sociedad de Ingenieros Plásticos. Retos y oportunidades de la plasticultura en América Latina. Disponible en: http://www.plastico.com/tp/secciones/TP/ES/MAIN/IN/ARTICULOS/doc_56089_HTML.html

⁴ Nolan ITU. Biodegradable Plastics – Developments and Environmental Impacts. Environment Australia. Melbourne (2002)

⁵ Shau-Tarng Lee, Chul B. Park, and N.S. Ramesh. POLYMERIC FOAMS SERIES: POLYMERIC FOAMS: Technology and Science. Chapter 8 Biodegradable Foams. Taylor and Francis Group, LLC. (2007) 165-170.

⁶ Uno T., Shimabayashi S. BIOPOLYMERS (Overview). Polymeric Materials Encyclopedia. Disponible en: http://www.polymersnetbase.com/pme/article_print.asp?id=10080&hits=73

⁷ HALLEY, P. J. Biodegradable polymers for industrial applications. Chapter 6: Thermoplastic starch biodegradable polymers. Woodhead Publishing Limited. (2005) 140-162

⁸ Mohanty, A.; Misra, M.; Drzal, L. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. Chapter 20: Starch Polymers: Chemistry, Engineering, and Novel Products. Taylor & Francis (2005)

⁹ Chaplin, Martin. Starch. Water Structure and Science. London South Bank University. Disponible en: <http://www.lsbu.ac.uk/water/hysta.html>

¹⁰ Ceballos, Hernan. La Yuca en el Tercer Milenio. Capítulo 1: La yuca en Colombia y el Mundo: Nuevas perspectivas para un cultivo milenario. CLAYUCA-CIAT. Cali. Disponible en: http://www.clayuca.org/PDF/libro_yuca/capitulo01.pdf

-
- ¹¹ Alarcon, Freddy; Dufour, Dominique. Almidón Agrío de Yuca en Colombia. Tomo 1: Producción y recomendaciones. CIAT-CIRAD. Cali. (1998) Disponible en: <http://www.clayuca.org/PDF/almidon_agrio_1.pdf>
- ¹² Ceballos, Hernan; de la Cruz, Ggabriel. La Yuca en el Tercer Milenio. Capítulo 2: Taxonomía y Morfología de la yuca. CLAYUCA-CIAT. Cali. Disponible en: <http://www.clayuca.org/PDF/libro_yuca/capitulo02.pdf>
- ¹³ Ruiz Planas, Montserrat. Development of Techniques Based on Natural Polymers for the Recovery of Precious Metals. Chapter 3: The sorbents: Chitin, Chitosan and Derivatives. Disponible en < http://www.tdr.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0619102-193943//05CAPITOL3.pdf>
- ¹⁴ Guinama, Laboratorio. Quitosano Caracterizado Obtenido de Camarón. Valencia. 2008. Disponible en: <http://www.guinama.com/documentos/quitosano_caracterizado.pdf>
- ¹⁵ Mendoza Barrera, et al. Películas de Quitosano sobre Acero Inoxidable. Revista Mexicana de Física. Vol. 52 (2006) pág. 244-250
- ¹⁶ Peniche, Carlos. Estudios sobre Quitina y Quitosana. Trabajo para optar al título de Doctor en Ciencias. Universidad de La Habana. La Habana. (2006)
- ¹⁷ Manias, et al. Novel Organic Modification of Clay Particles for Nanocomposite Formation. Aditives 2003. Conference
- ¹⁸ Jana, Sadhan C. Memorias II Cátedra Internacional de Ingeniería. Materiales poliméricos, procesamiento y nanocompuestos. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 2008
- ¹⁹ Arias, John Edwar. Modificación de una arcilla natural mediante el ácido 5-sulfosalicílico para aumentar la capacidad de captación de cobre, níquel y cinc de soluciones acuosas. Trabajo de Grado. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, 2007. 26-65.
- ²⁰ Naranjo, Alberto; et al. Plastics Testing and Characterization. Industrial Applicatons. Hanser Gardner Publications. München. 2008
- ²¹ Restrepo, Adriana, et al. Nano-composites reforzados con microfibrillas de celulosa aisladas de paredes celulares del raquis de banano. Scientia et Technica Año XIII, No 36, Septiembre (2007) 689-694.

-
- ²² Rodriguez, M; Nuño, S. Determinación del comportamiento de fases de varias mezclas de polímeros que contienen como base la poli(vinil fenil cetona). Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI). Guadalajara Jalisco, Mexico.
- ²³ Charles-Harris, Montse. Development and Characterisation of Completely Degradable Composite Tissue Engineering Scaffolds. PhD. Thesis. Barcelona. 2007
- ²⁴ Wilhelm, H.M.; et al. Starch films reinforced with mineral clay. Carbohydrate Polymers 52 (2003) 101-110.
- ²⁵ B. Chen, J.R.G. Evans. Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics. Carbohydrate Polymers 61 (2005) 455–463.
- ²⁶ Wang, S.F.; et al. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. Polymer Degradation and Stability 90 (2005) 123 -131.
- ²⁷ Kampeerappun, Piyaporn; et al. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. Carbohydrate Polymers 67 (2007) 155-163.
- ²⁸ Monvisade, Pathavuth; Siriphannon, Punnama, Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption, Applied Clay Science (2008)
- ²⁹ Ruiz, Gladis. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. Ingeniería y Ciencia – EAFIT. Vol. 2 No. 4. (2006) 5- 28.
- ³⁰ Villada, Héctor; Acosta, Harold; Velasco, Reinaldo. Investigación de Almidones Termoplásticos, Precursores de Productos Biodegradables. Información Tecnológica – Vol. 19 No. 2. (2008) 3-14.
- ³¹ Grupo de Investigación en Ingeniería de Biomateriales. Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá. 2009. Disponible en: <<http://www.biomatun.unal.edu.co/html/publicaciones.html>>
- ³² Centro de Investigación en Procesamiento de Polímeros- CIPP. Universidad de los Andes. GrupLAC en Línea. Colciencias. 2009. Disponible en: <<http://200.25.59.34:8080/gruplac/jsp/visualiza/visualizagr.jsp?nro=00000000001157>>
- ³³ Centro de Desarrollo Tecnológico LEIA. Observatorio Industrial del Sector Químico: Bioplásticos.(2007) 18-25

-
- ³⁴ Bastioli, Catia. Handbook of Biodegradable Polymers. Chapter 8: Starch-Based Technology. Rapra Technology Limited. Shropshire. 2005
- ³⁵ Novamont. Italy. Disponible en: <http://www.novamont.com/> [Citado en Diciembre de 2008]
- ³⁶ Rodenburg Biopolymers B.V. The Netherlands. Disponible en: <http://www.biopolymers.nl> [Citado enero de 2009]
- ³⁷ BIOTEC. Bioplast, Technical Information. Germany. Disponible en: http://www.biotec.de/engl/index_engl.htm [Citado en Diciembre de 2008]
- ³⁸ Ecofoam. Disponible en: <http://www.eco-foam.com/loosefill.asp> [Citado en Diciembre de 2008]
- ³⁹ Earth Shell. The Green Choice in Dinnerware. USA. Disponible en: <http://www.earthshell.com/products.php> [Citado en Enero de 2009]
- ⁴⁰ PLANTIC. Changing the Nature of Plastics. Australia. Disponible en: <http://www.plantic.com.au/our-technologies/products/> [Citado en Febrero de 2009]
- ⁴¹ Barrera, Marcy; Mejía, Adriana. Preparación de Nanocompuestos de Polímero Silicato usando bentonitas colombianas modificadas. Proyecto de Grado. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 2006.
- ⁴² Palacios, Jhon Freddy. Desarrollo de Materiales Compuestos a partir de Bentonitas Colombianas Modificadas Embebidas en una Matriz Polimérica de Polietileno-Tereftalato (P.E.T.). Proyecto de Maestría en Ingeniería Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 2008.
- ⁴³ Muñoz Meneses R.A. et al. Caracterización Físicoquímica de Arcillas del Municipio de Guapí - Costa Pacífica Cauca (Colombia). Rev. Acad. Colomb. Cienc.: Volumen XXXI, No. 121 (2007)
- ⁴⁴ Carriazo, Jose, et al. Caracterización Estructural y Textural de una Bentonita Colombiana. Revista Colombiana de Química, Vol. 36 No. 2 (2007)
- ⁴⁵ Günster, Ebru; et al. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. Carbohydrate Polymers 67 (2007) 358–365.
- ⁴⁶ Darder, Margarita; et al. Biopolymer-Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite. Chem. Mater., Vol. 15, No. 20, (2003)

⁴⁷ Lárez Velásquez, Cristóbal; et al. Amidación del quitosano con cloruro de oleilo. Revista Iberoamericana de Polímeros. Volumen 8(4) (2007)

⁴⁸ Ruiz Avilés, Gladys. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. Ingeniería y Ciencia, volumen 2, número 4. 2006.

⁴⁹ Lilichenko, N; et al. A biodegradable polymer nanocomposite: mechanical and barrier properties. Mechanics of Composite Materials, Vol. 44, No 1, 2008.

⁵⁰ Reyes, Jose Andrés. Adsorción de Ni²⁺ presente en efluentes de la industria de electrorecubrimientos mediante arcillas naturales modificadas. Proyecto de Maestría en Ingeniería Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 2007.

ANEXOS

ANEXO A. FICHAS TÉCNICAS DE REACTIVOS UTILIZADOS



Industrias del Maíz S.A.
Corn Products Andina
Affiliate of Corn Products International
Carrera 5 No 52 –56. P. O. Box 6560
Nit:890.301.690 -3
Phone: (572) 4315000
Fax:4315048
Cali – Colombia



F RYD 006
REVISION DEL FORMATO: 3
FECHA 13/04/04

ALMIYUCA 4704

DESCRIPCIÓN

Es un almidón natural grado alimenticio obtenido de la yuca..

PROPIEDADES FUNCIONALES Y APLICACIONES

- En forma de polvo, actúa como fluidificante y absorbente.
- En productos de panadería aporta olor y sabor agradables y efecto crujiente. Se usa en la producción de pasabocas y snacks.
- Actúa como agente ligante en la producción de conos para helados.
- Actúa como agente ligante en carnes procesadas y embutidos, aportando buena textura y absorción de humedad.
- Actúa como espesante en la producción de sopas procesadas.
- Actúa como ligante en la elaboración de alimentos concentrados para la industria camaronera.

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

	Mínimo	Máximo
Humedad	11.5	13
pH	4.5	7.0
Forma	Polvo fluido	
Color	Blanco	

PRESENTACIONES

Saco de papel multipliego por 12, 25 y 50 kg.

CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO

A temperatura ambiente, sobre estibas, en un lugar limpio, libre de humedad y sin la presencia de productos contaminantes.

TIEMPO DE VIDA UTIL

12 Meses.

La información contenida está dada a título de las posibilidades técnicas de utilización del producto, no implicando garantía de resultado y no dispensando al usuario de la verificación de eventuales limitaciones de uso contenidas en la legislación vigente. Es responsabilidad del usuario determinar por sí mismo el uso adecuado del producto para sus propósitos específicos y adoptar las precauciones que sean necesarias. Industrias del Maíz S.A. se reserva el derecho de modificar las especificaciones del producto.

Chitosan – A Technologically Important Biomaterial

Chitin is the second most abundant natural polymer in the world after cellulose. Upon deacetylation, it yields the novel biomaterial Chitosan, which upon further hydrolysis yields an extremely low molecular weight oligosaccharide (see Scheme 1). Chitosan possesses a wide range of useful properties. Specifically, it is a biocompatible, antibacterial and environmentally friendly polyelectrolyte, thus lending itself to a variety of applications¹ including water treatment, chromatography, additives for cosmetics, textile treatment for antimicrobial activity,² novel fibers for textiles, photographic papers, biodegradable films,³ biomedical devices, and microcapsule implants for controlled release in drug delivery.⁴⁻⁶



Aldrich offers **Chitin** as well as **Chitosan** of various molecular weights including the oligosaccharide (Catalog No. **52,368-2**; < 15 glucosamine units/chain) to aid in your R&D efforts. These are highlighted below along with the degree of deacetylation and viscosity. For our comprehensive selection of **natural polymers** including **cellulosics, lignin, starch and more**, visit our Web site at www.sigma-aldrich.com or request your free copy of the **NEW 2000-2001 Aldrich Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment** today.

Cat. No.	Product Description	% Deacetylation	†Viscosity (cps)	Unit Sizes
41,795-5	Chitin , from crab shells	0	-	100g 1kg
44,886-9	Chitosan , low molecular weight	75 - 85	20 - 200	50g 250g
44,887-7	Chitosan , medium molecular weight	75 - 85	200 - 800	50g 250g
41,941-9	Chitosan , high molecular weight	> 75	800 - 2000	50g 250g
41,796-3	Chitosan , from crab shells, practical grade, <i>may contain foreign matter</i>	≥ 85	> 200	25g 100g
52,368-2 NEW	Chitosan, oligosaccharide lactate , oligosaccharide content <i>ca.</i> 60%, $\bar{M}_n < 5000$; prepared by enzymatic hydrolysis of Chitosan	> 90	~ 6	1g 10g

† Brookfield method, 1% solution in 1% acetic acid.

Monomers, Polymers and Additives – The Link To All Your Polymer Needs

References: (1) Kobayashi, S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13113. (2) Shin, Y. et al. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 2911. (3) Hirano, S. et al. *Biochem. Syst. Ecol.* **1991**, *19*, 379. (4) Sezer, A.D.; Akbuga, J. *J. Microencapsulation* **1999**, *16*, 687. (5) Bartkowiak, A.; Hunkeler, D. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2486. (6) Suzuki, T. et al. *J. Biosci. Bioeng.* **1999**, *88*, 194.



ALDRICH® *chemists helping chemists in research and industry*

P.O. Box 355, Milwaukee, WI 53201 USA Telephone: 414-273-3850 • 800-558-9160 Fax: 414-273-4979 • 800-962-9591 Web Site: www.sigma-aldrich.com

Aldrich is a member of the Sigma-Aldrich family.

BENTONITA – ARSIL

Bentonita Sódica - Fundición - Perforación

DESCRIPCIÓN:

Es una bentonita activada altamente sódica, sirve como aglutinante en las arenas de fundición y su utilización permite obtener rendimientos mayores que otras bentonitas nacionales.

Es una bentonita altamente sódica, sin presencia de aditivos poliméricos; puede ser utilizada como viscosificante y reductor de filtrado para lodos de perforación.

PROPIEDADES FISICAS:

Humedad:	Máximo 11%
Hinchamiento:	Mínimo 28 ml
pH:	Máximo 10.5
Granulometría (% pasa malla 200):	Mínimo 80%
Viscosidad 600 r.p.m.:	Mínimo 30 cps
Volumen de filtrado:	Máximo 25 cm ³
Residuo mayor que 75 µm (fracción másica):	Máximo 2.5%

ANÁLISIS QUÍMICO:

Silicio como SiO ₂ :	54.5%	Magnesio como MgO:	2.52%
Hierro como Fe ₂ O ₃ :	7.68%	Sodio Na ₂ O:	2.95%
Aluminio como Al ₂ O ₃ :	14.7%	Potasio como K ₂ O:	0.57%
Calcio como CaO:	0.78%	Perdidas por calcinación:	6.81%

ATRIBUTOS:

Al ser utilizada en los procesos de fundición brinda los siguientes beneficios:

- Aglutina los diferentes compuestos utilizados en la formación de arenas de fundición
- Proporciona resistencia de compresión en seco y en verde a la arena de fundición.
- Genera rendimientos mayores en un 30% con respecto a otras bentonitas nacionales.

Al ser aplicado en lodos de perforación con base agua brinda los siguientes beneficios:

- Incremento en la viscosidad del lodo.
- Extracción efectiva de los escombros a la superficie.
- Lubricación y enfriamiento de la broca
- Formación de un recubrimiento delgado e impermeable contra la pared del pozo que no deja filtrar agua en la formación geológica.

SUMINISTRO:

En sacos de 50 Kg., Big bags o según requerimiento del cliente.

PRESERVACIÓN DEL PRODUCTO:

Mantener la Bentonita protegida de la humedad en el embalaje original.

SEGURIDAD:

Este producto por ser natural no representa mayor riesgo para la salud. Antes de utilizarlo remitirse a la ficha de seguridad PE 03.

Fuente: <http://www.insumosmetalurgicos.com/metal/rec/img/fichas/Bentonita-Arsil>

ANEXO B. OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE TPS/ARCILLA MEDIANTE EL PROCESO DE *SOLVENT CASTING*

REACTIVOS

- ✓ Tipo de almidón: Almidón de yuca (Almiyuca)
- ✓ Plastificante: glicerina comercial, Grado Alimenticio, 99% de pureza
- ✓ Refuerzo: Arcilla tipo Montmorillonita (ARSIL®)
- ✓ Agua destilada

Cantidad de plastificante

- ✓ % p/p Glicerina/Almidón: 20%

Cantidad de almidón

- ✓ % p/p almidón/agua: 5% (5 g almidón/100ml agua)

Granulometría de la arcilla

- ✓ Malla # 325 (45 μ m)

PARÁMETROS DEL PROCESO

SECADO DE LOS REACTIVOS ANTES DE LA MEZCLA

- ✓ Tiempo: La arcilla y el almidón permanecen en el horno por un tiempo de 1 hora antes de ser pesados
- ✓ Temperatura: La temperatura en el horno fija a 80 °C

MEZCLADO

- ✓ Orden de mezclado 1: Se disuelve la arcilla en agua destilada con agitación magnética. Se agita por 15 minutos y se adiciona el almidón y luego la glicerina.
- ✓ Orden de mezclado 2: Se disuelve el almidón en agua destilada y glicerina con agitación magnética. Después de 15 minutos se adiciona la arcilla que ha sido dispersada en agua destilada utilizando un baño de ultrasonido.
- ✓ Velocidad de agitación: 1000 rpm
- ✓ Tiempo de agitación: 1 hora
- ✓ Temperatura: 70 °C

VERTIDO

- ✓ Para obtener las probetas a caracterizar mediante DRX y FT-IR, una pequeña cantidad de la mezcla se vierte sobre una lámina de poliestireno expandido que ha sido previamente secada en el horno a 50°C. Dos guías son dispuestas sobre el molde que sirven como bases para obtener una muestra con el mínimo espesor propiciado por el arrastre de la solución con una regla.
- ✓ Para las muestras que se ensayan a tensión o se les determina el nivel de absorción de agua, la solución es vertida sobre una superficie de acetato que cuenta con un marco de acrílico, sujeto sobre una placa rígida. (ver imagen)

SECADO DE LA PELÍCULA POLIMÉRICA

- ✓ Tiempo: 48 horas. Con este tiempo se garantiza que la película formada se desprenderá completamente de los sustratos sobre los cuales se hizo el vertido.
- ✓ Temperatura: Temperatura ambiente

ACONDICIONAMIENTO

- ✓ La manipulación de la película se realiza utilizando guantes de látex
- ✓ La disposición final del material será en un recipiente hermético y que brinde buen nivel de aislación térmica, para que las muestras no sean sometidas a cambios repentinos de temperatura durante su traslado a los distintos laboratorios de caracterización.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

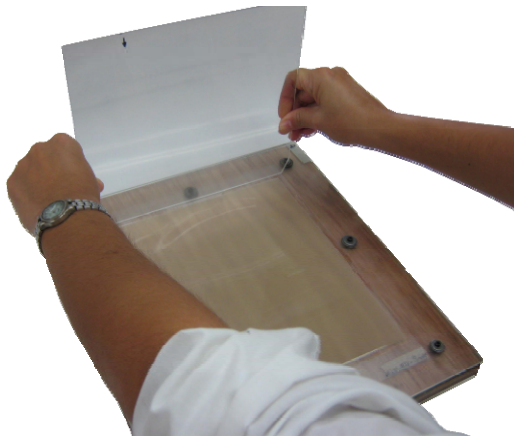
1. Tamizado de la arcilla, Malla Tyler 325 (45 micrones)
2. Secado a 80 °C en el horno por una hora de los reactivos: arcilla, almidón
3. Pesado de las materias primas en la balanza electrónica
4. Proceso de mezclado: Según el orden de mezclado tenemos
 - Arcilla-Almidón*
Dispersión de la arcilla en agua destilada con agitación mecánica (70 °C, 1000 rpm) por 15 minutos. Al cabo de este tiempo se adiciona el almidón y la glicerina y se continúa con la agitación por una hora más.
 - Almidón-Arcilla*
Dispersión de la arcilla en agua destilada utilizando el ultrasonido por 15 minutos. Simultáneamente se emplea la agitación mecánica para disolver el almidón en agua destilada y glicerina (70°C, 1000rpm, 15 min). Después de

los 15 minutos, se adiciona la arcilla a la mezcla y se continúa con la agitación por 45 minutos más.

5. Vertido de la solución sobre los moldes
6. Secado a temperatura ambiente por 48 horas
7. Desmolde y corte de las probetas, según el ensayo a realizar.
8. Acondicionamiento de las películas en el recipiente hermético

IMÁGENES DEL MONTAJE Y DEL PROCESO DE VERTIDO DEL MATERIAL:





ANEXO C. PROBETAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN

A continuación se presentan las dimensiones de las probetas obtenidas del molde elaborado para 100ml de almidón termoplástico, y su distribución en la película obtenida

Dimensiones de cada película obtenida: 240x200mm	
Probetas para ensayos de tensión. Dimensiones 180x20 mm	
Probetas para ensayos de tensión. Dimensiones 180x20 mm	
Probetas para ensayos de tensión. Dimensiones 180x20 mm	
Probetas para seguimiento de pérdida de peso y ensayos de absorción de agua. Dimensiones 100x25 mm	Probetas para seguimiento de pérdida de peso y ensayos de absorción de agua. Dimensiones 100x25 mm
Probetas para seguimiento de pérdida de peso y ensayos de absorción de agua. Dimensiones 100x25 mm	Probetas para seguimiento de pérdida de peso y ensayos de absorción de agua. Dimensiones 100x25 mm
Probetas para ensayos de tensión. Dimensiones 180x20 mm	
Probetas para ensayos de tensión. Dimensiones 180x20 mm	
Probetas para ensayos de tensión. Dimensiones 180x20 mm	

ANEXO D. MÉTODO DE ENSAYO A TENSIÓN SEGÚN ASTM D 882

Con base en la norma ASTM D 882, *Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*, se tomaron los siguientes parámetros para llevar a cabo los ensayos de tensión:

Características del equipo: Máquina de ensayos Tinius Olsen H25KS, con celda de carga de 500 N, y mordazas con superficie de caucho.

Temperatura del laboratorio: 23°C

Especímenes de ensayo: Probetas rectangulares de 20 x 180 mm, con espesores entre 0,9 y 0,11 mm, con variaciones de espesor a lo largo de cada probeta de máximo 10%.

Cantidad de Especímenes de ensayo: 6 probetas por muestra.

Separación entre mordazas: 100 mm

Velocidad de ensayo: 10 mm/min

Cálculos:

Esfuerzo Máximo [MPa]:

$$\sigma \text{ [MPa]} = \frac{\text{Carga [N]}}{\text{sección transversal [mm}^2\text{]}}$$

Porcentaje de Elongación:

$$\epsilon \text{ [%]} = \frac{\text{Elongación total de la probeta [mm]}}{\text{Distancia inicial entre mordazas [mm]}} \times 100$$

Módulo de Young (MPa): Calculado en forma gráfica desde el software del equipo.

ANEXO E. MÉTODO DE ENSAYO DE ABSORCIÓN DE AGUA - ASTM D570

Con base en la norma ASTM D 570, *Standard Test Method for Water Absorption of Plastics*, se tomaron los siguientes parámetros para llevar a cabo estos ensayos:

Equipo Necesario: Horno de secado y balanza electrónica.

Especímenes: probetas rectangulares de 25 x 100 mm, con espesores entre 0,9 y 0,11 mm, con variaciones de espesor a lo largo de cada probeta de máximo 10%.

Descripción del proceso: Después de cortadas las probetas, éstas se sometieron a un acondicionamiento inicial en un horno de convección natural a 50°C, durante 2 horas, tiempo después del cual se registró el peso de cada probeta (peso acondicionado), luego fueron sumergidas en agua destilada durante 30 minutos, después fueron secadas ligeramente con un paño para finalmente pesarlas (peso húmedo) y calcular así el porcentaje de absorción de agua el cual corresponde al incremento en peso de las probetas.

Cálculos:

$$\text{Incremento en peso [\%]} = \frac{\text{peso húmedo} - \text{peso acondicionado}}{\text{peso acondicionado}} \times 100$$

IMÁGENES DE LA DISPOSICIÓN DE LAS PROBETAS DURANTE EL ACONDICIONAMIENTO Y LA INMERSIÓN EN AGUA.



ANEXO F. FORMULACIÓN Y PROCEDIMIENTO PARA LA MODIFICACIÓN DE ARCILLA CON QUITOSANO

Reactivos

Arcilla Montmorillonita; Quitosano de alto peso molecular; Ácido Acético Glacial; Hidróxido de Sodio

Preparación de la solución modificante

Ácido Acético 2% v/v

Cantidad de modificante/ácido: 2 g CS / 100 ml

Velocidad de agitación magnética: 1000 rpm

Agregar lentamente el quitosano con agitación constante, verificando que no se formen grumos, hasta que se disuelva completamente.

Continuar la agitación y ajustar el pH a 4,9 agregando lentamente NaOH 1M

Dispersión de la arcilla

Temperatura del agua destilada: 80°C

Cantidad arcilla/agua destilada: 5 g / 100 ml

Proceso: Agitación mecánica moderada durante 1 hora

Mezclado (Arcilla Dispersa+Modificante)

Orden de mezclado: El CS diluido se agrega lentamente a la arcilla en dispersión

Velocidad de agitación: 1000 rpm

Tiempo de agitación: 6 horas

Temperatura: 60°C

Después de las 6 horas, retirar la fuente de calor y mantener la agitación hasta que la mezcla alcance la temperatura ambiente.

Lavados

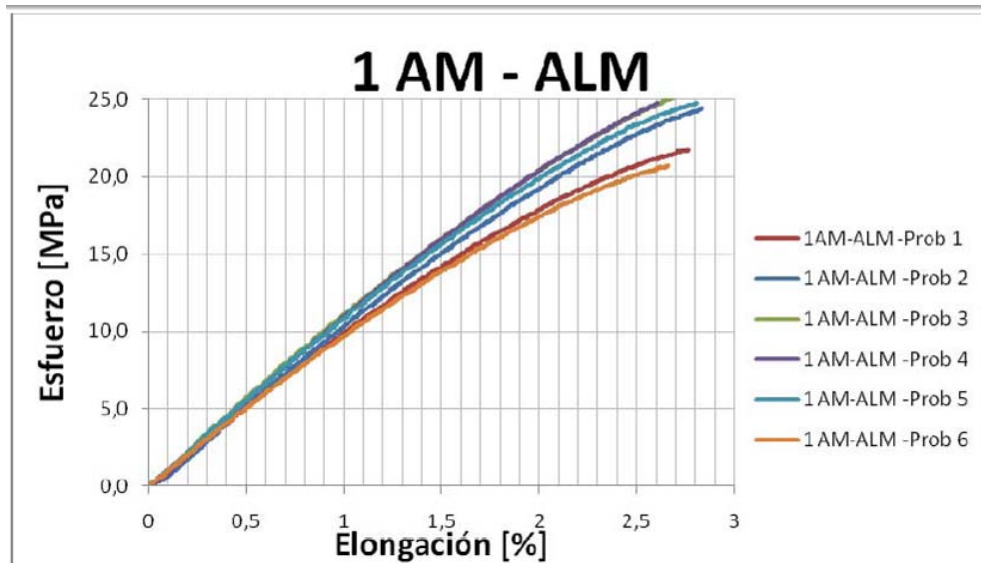
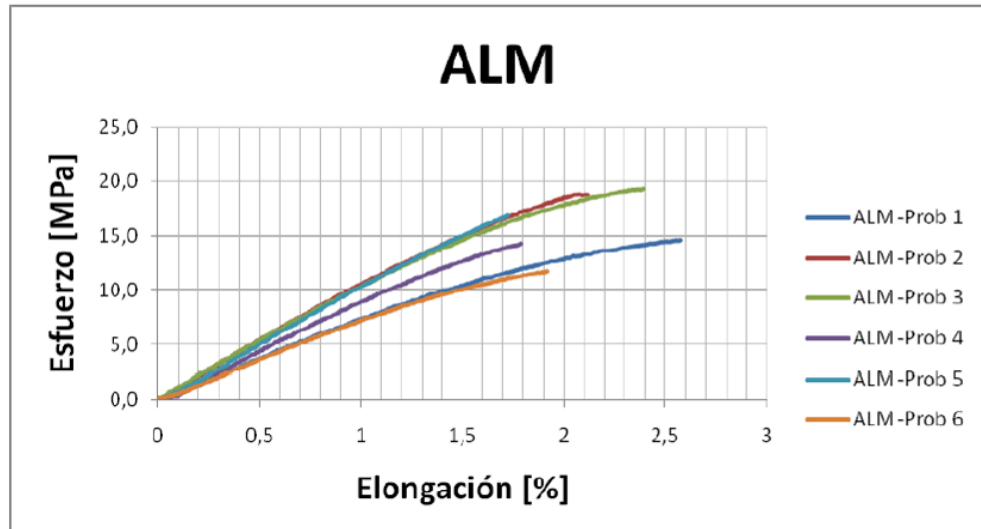
Con Agua destilada hasta alcanzar Ph 7

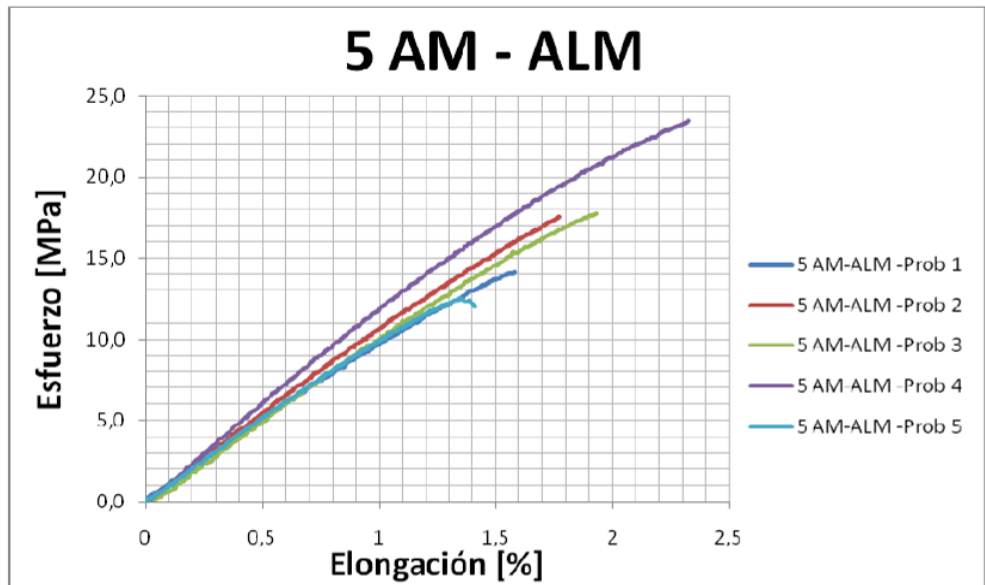
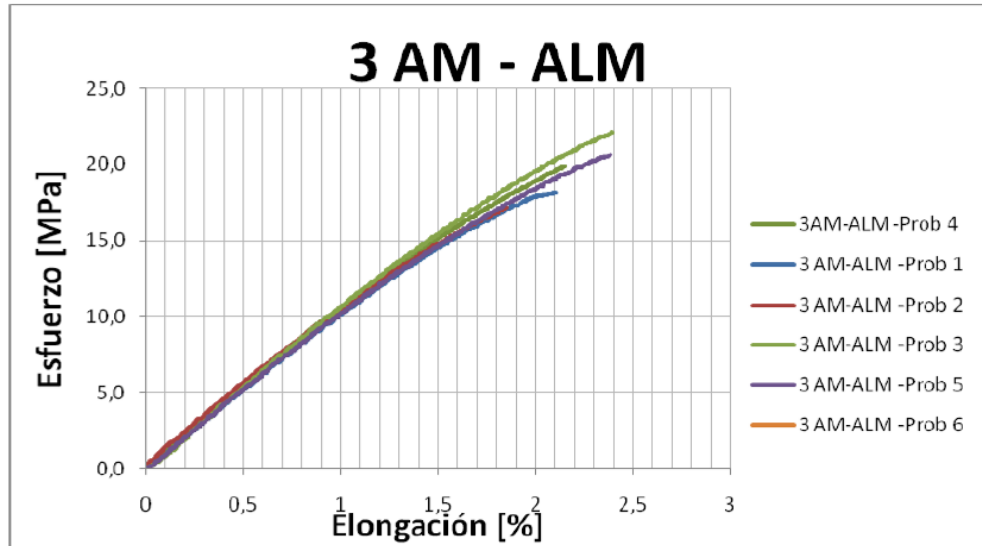
Centrifugado: 10000rpm; 10 minutos /ciclo

Secado en horno: 12 horas a 80°C

Molienda y tamizado (malla #325)

ANEXO G. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS MECÁNICOS

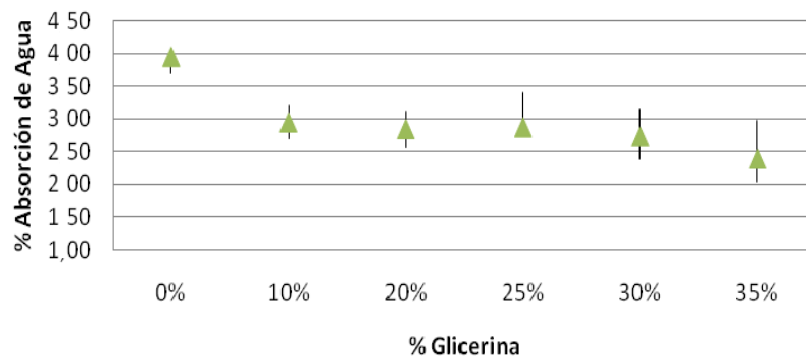




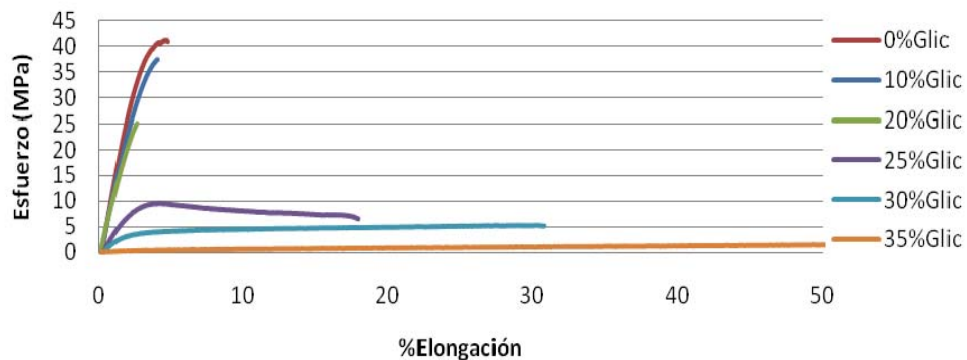
ANEXO H. SELECCIÓN DEL CONTENIDO DE PLASTIFICANTE PARA LAS PELÍCULAS A ENVEJECER

Se elaboraron 7 películas de almidón sin refuerzo mediante la técnica *Solvent Casting*, cada una con diferente porcentaje de glicerina (0, 10, 20, 25, 30, 35 y 40% p/p respecto al almidón). Se caracterizaron mediante ensayos de Tensión y Absorción de agua.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación:



Ensayo de Tensión

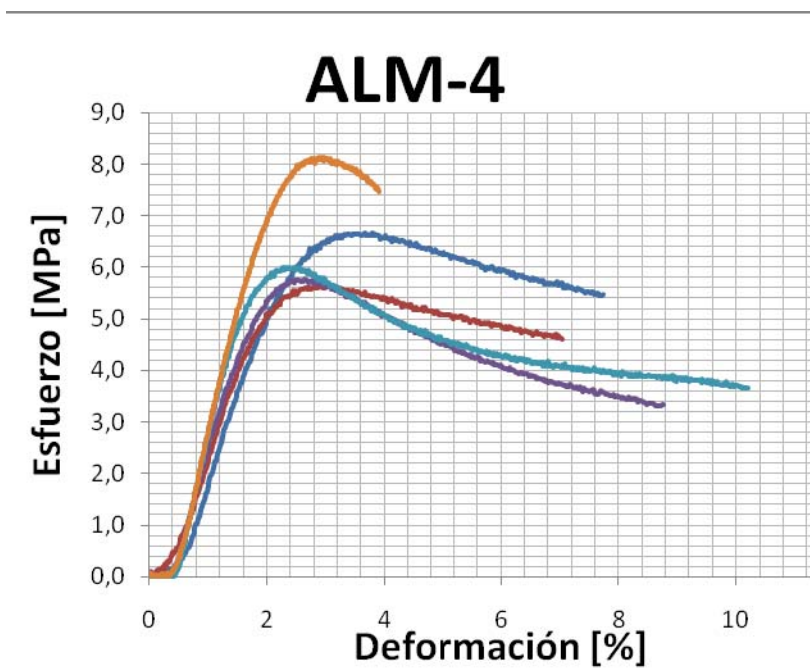
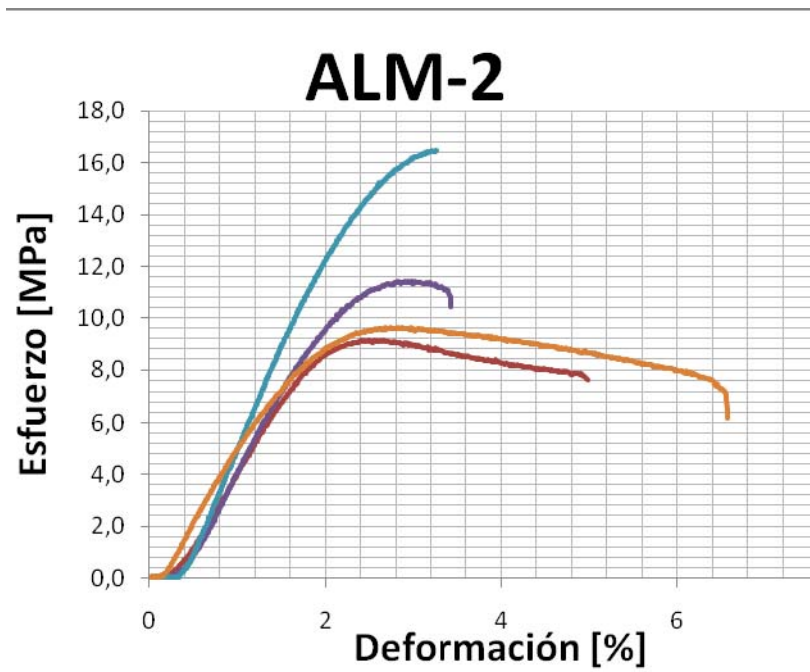


Las películas elaboradas con cantidades de glicerina mayores a 25%, fueron más plásticas, pero fue difícil su desmolde, como ocurrió con la muestra con 40% de Glicerina la cual se rompió al desmoldarse. Las muestras 30% y 35% de Glicerina, se pegaron al micrómetro empleado para medir su espesor.

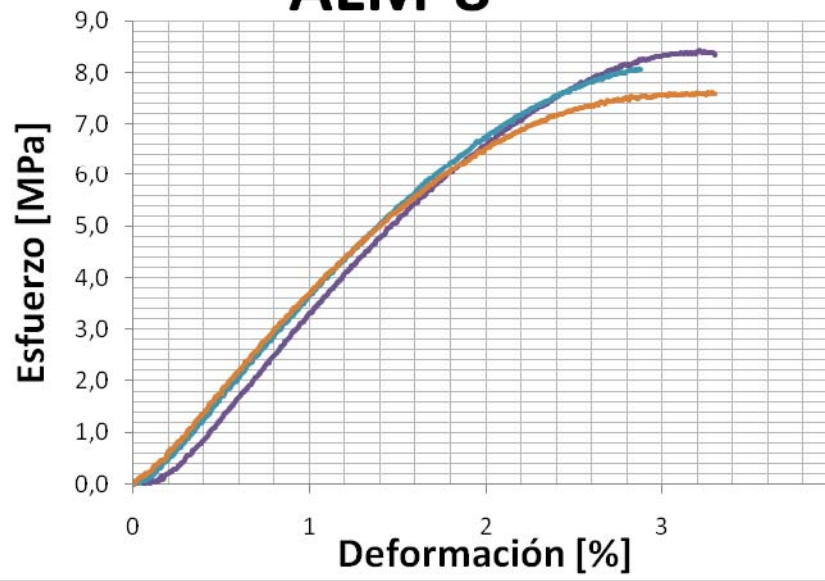
Se observa que, a porcentajes iguales o menores al 20% de glicerina, el comportamiento mecánico de las películas es bastante frágil. Por el contrario, a porcentajes superiores al 20% de glicerina, las películas son más dúctiles.

Se eligió agregar 25% de glicerina, porque presentó un comportamiento más plástico y permitió su fácil manipulación, lo cual no se logró con las muestras de 30% y 35% de glicerina.

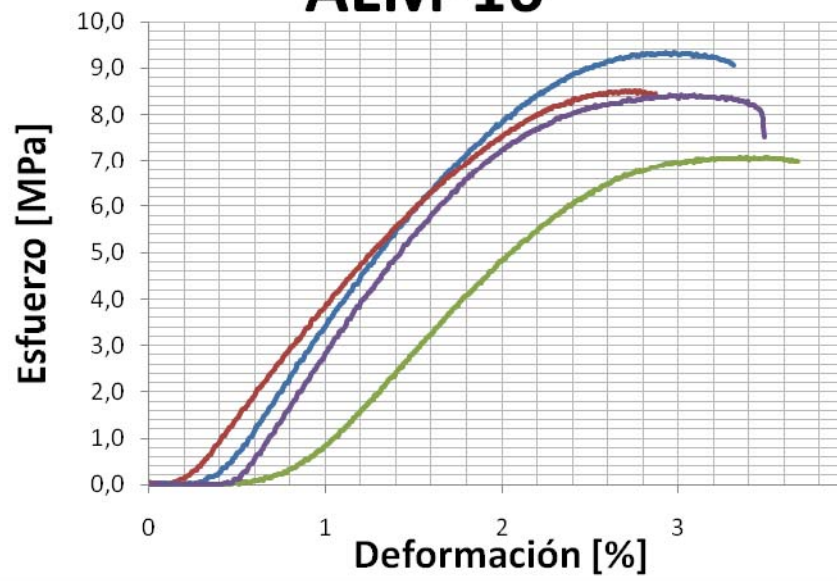
ANEXO I. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS MECÁNICOS DURANTE EL ENVEJECIMIENTO.



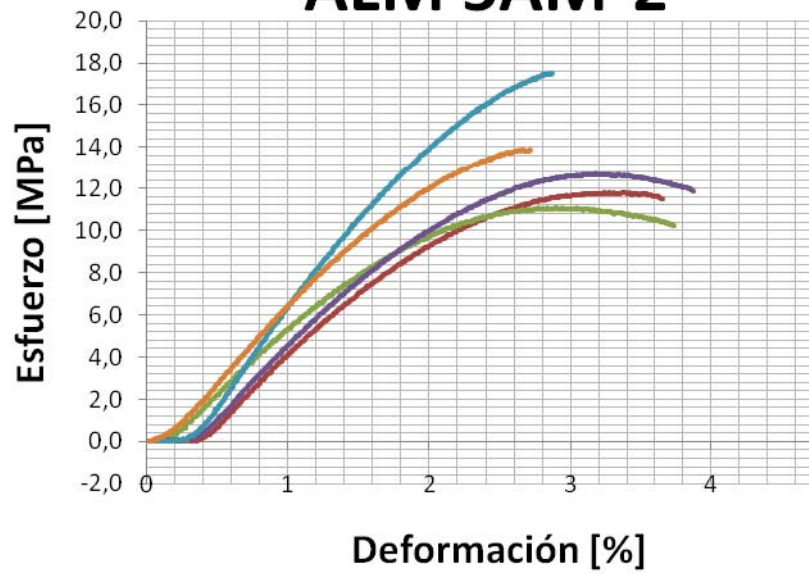
ALM-8



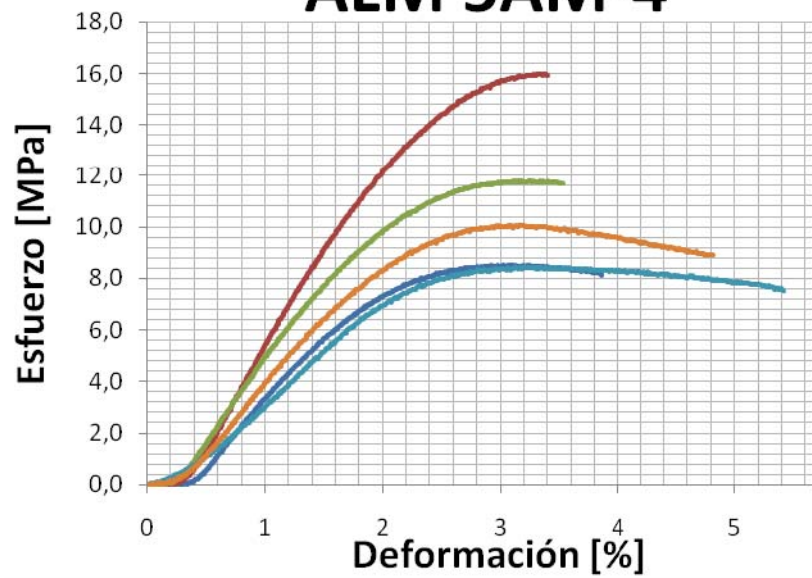
ALM-16



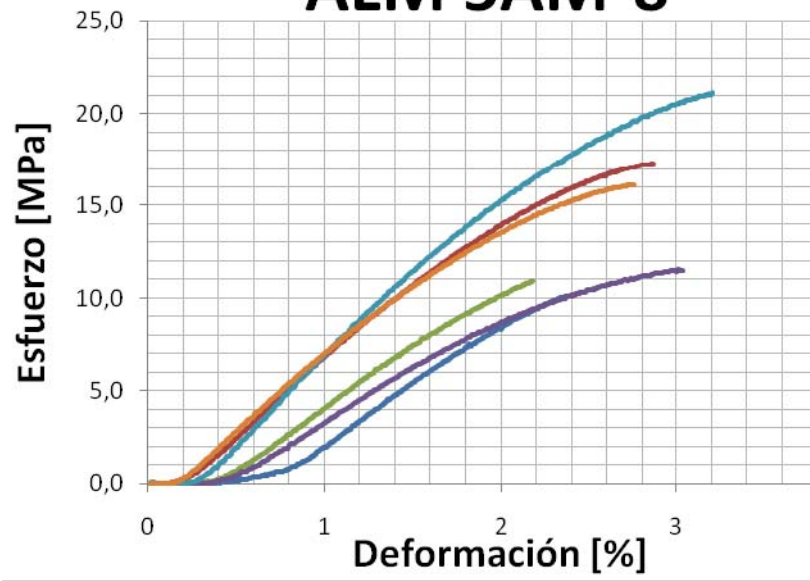
ALM 5AM-2



ALM 5AM-4



ALM 5AM-8



ALM 5AM-16

