

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO
INTEGRAL REGIONAL UNIDAD OAXACA



Tesis para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales

Línea de investigación en Ingeniería

“Estudio de las propiedades térmicas y mecánicas de mezclas termoplásticas de almidón de maíz y acetato de celulosa”

Presenta:

Miguel Alberto Pablo Calderón

Directores de Tesis:

Dr. Miguel Chávez Gutiérrez

Dr. Angel Ramón Hernández Martínez

Junio de 2019



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca siendo las 13:00 horas del día 13 del mes de mayo del 2019 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR OAXACA para examinar la tesis titulada: "Estudio de las propiedades térmicas y mecánicas de mezclas termoplásticas de almidón de maíz y acetato de celulosa"

Presentada por el alumno:

Pablo Calderón
Apellido paterno Apellido materno
Nombre(s) Miguel Alberto
Con registro: A 1 7 0 3 6 8

aspirante de:

Maestría en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

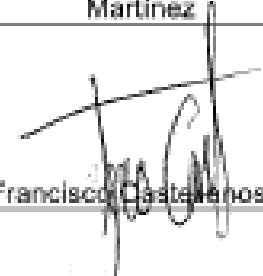
LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


Dr. Miguel Chávez Gutiérrez


Dr. Angel Ramón Hernández Martínez


Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barcia


Dr. Francisco Castañeros León


Dr. Victor Guillermo Jiménez Quera

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. Salvador Isidro Belmonte Jiménez



CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
CIIDIR
UNIDAD OAXACA
I.P.N.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de Oaxaca el día 24 del mes de mayo el año 2019, el (la) que suscribe **Miguel Alberto Pablo Calderón** alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales; con número de registro A170368, adscrito a Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Oaxaca, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los Dres. Miguel Chávez Gutiérrez y Angel Ramón Hernández Martínez y cede los derechos del trabajo intitulado **"Estudio de las propiedades térmicas y mecánicas de mezclas termoplásticas de almidón de maíz y acetato de celulosa"**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección miguelmapc@yahoo.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Miguel Alberto Pablo Calderón
Nombre y firma



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
IPN

AGRADECIMIENTOS

A mi madre por sus sacrificios y su ejemplo de vida, su generosidad y apoyo que hicieron posible que retomara mis estudios.

A mi familia por haber sido mis cómplices en este proceso de retorno a las aulas.

A mi director de tesis el Dr. Miguel Chávez Gutiérrez, catedrático CONACYT, por sus conocimientos, su inapreciable compromiso, perseverancia, tenacidad y sobre todo su gran paciencia.

A mi codirector de tesis el Dr. Angel Ramón Hernández Martínez, del departamento de nanomateriales en el CFATA-UNAM campus Juriquilla en Querétaro, por su invaluable contribución, transmisión de conocimientos, disponibilidad, pero sobre todo por su extraordinario acompañamiento.

A la Dra. Miriam Rocío Estévez González, responsable del laboratorio de biomateriales aplicados en el CFATA-UNAM campus Juriquilla en Querétaro, por las facilidades incondicionales para la realización de las pruebas de TGA.

A la Dra. Beatriz Liliana España Sánchez, investigadora del CIDETEQ Querétaro, por su colaboración en la realización de las pruebas de TGA.

A la M.T.I. Alejandra Bautista López por su valiosa ayuda en el soporte técnico y su valiosa colaboración en el ámbito personal.

Al Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita, integrante de la comisión revisora y presidente del jurado de examen de grado en el CIIDIR Oaxaca, ya que su apoyo y sus consejos fueron parte fundamental para no claudicar y continuar con la maestría.

Al Dr. Francisco Castellanos León, integrante de la comisión revisora y secretario del jurado de examen de grado en el CIIDIR Oaxaca, por su gran calidad humana, pero sobre todo por compartir sus conocimientos con todos sus alumnos.

Al Dr. Víctor Guillermo Jiménez Quero integrante de la comisión revisora y tercer vocal del jurado en el CIIDIR Oaxaca por su apoyo incondicional, siempre teniendo tiempo para sus alumnos.

A mi compañera Gladys Fabiola Gómez Luna por su enorme apoyo al hacerse cargo de mis trámites en el CIIDIR-Oaxaca durante el periodo de mi estancia.

A mis compañeros de laboratorio Bethsabé, Alicia, Iraís, Bárbara, Franco, y, fuera de él, a mis compañeros Laura y Andy, de quienes constantemente estuve aprendiendo.

A Ms. Hill's, por provocar en mi un cambio de paradigma respecto al idioma inglés, su dominio de la lengua me motivó a conseguir cursos intensivos y lograr, en poco tiempo, acreditar las 4 habilidades del examen CENLEX.

Al M. en I. Gerardo A. Fonseca Hernández por toda la información, asistencia y precisiones durante la realización de las pruebas mecánicas realizadas en el Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales con Certificación ISO 9001:2008 (LaNCaM) del CFATA-UNAM campus Juriquilla.

Al Dr. Rodrigo A. Esparza Muñoz, del departamento de nanotecnología del CFATA-UNAM campus Juriquilla, por permitirme entrar al curso de microscopía.

Al Dr. Erick M. Rivera Muñoz, del departamento de nanotecnología y responsable del laboratorio de difracción por rayos-x (DRX) del CFATA-UNAM campus Juriquilla, por las facilidades brindadas para la realización de las pruebas de caracterización.

A la Dra. Genoveva Hernández Padrón, del departamento de nanotecnología y responsable del laboratorio de síntesis, por la caracterización microestructural con la prueba de infrarrojo con transformada de Fourier FT-IR en el modo ATR.

A la M. en I.Q. Alicia del Real López, por las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) realizadas en el laboratorio de microscopía perteneciente al Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales con Certificación ISO 9001:2008 (LaNCaM), CFATA-UNAM campus Juriquilla.

Al Dr. José M. Yáñez Limón, responsable del laboratorio de propiedades de transporte térmico del CINVESTAV Querétaro, por su colaboración en las pruebas en el Láser-Flash.

Al M. en I. Rivelino Flores, del CINVESTAV Querétaro, por su asesoría y realización de las pruebas Láser-Flash.

Al Q. A. Martín Adelaido Hernández Landaverde del CINVESTAV por su gran ayuda en la rehabilitación de mi equipo de cómputo.

Al M. en C. Frank León por sus asesorías y valioso apoyo bibliográfico.

Al CONACYT por los recursos destinados a esta beca y a los proyectos 251504 y 264110.

Al CIIDIR-Oaxaca por las facilidades otorgadas para la realización de esta investigación.

CURRÍCULUM VITAE

Formación académica

Maestría: Maestría en ciencias en Conservación y aprovechamiento de Recursos Naturales

Institución: Instituto Politécnico Nacional. CIIDIR-Oaxaca
“Estudio de las propiedades térmicas y mecánicas de mezclas termoplásticas de almidón de maíz y acetato de celulosa”

Directores de tesis: Dr. Miguel Chávez Gutiérrez y Dr. Angel Ramón Hernández Martínez

Periodo: 2017-2018

Licenciatura: Arquitectura

Institución: Facultad de Arquitectura “5 de mayo”. Universidad Autónoma Benito Juárez de Oaxaca

“Centro Cultural en San Pablo Huixtepec, Oaxaca”

Directores de tesis: Dr. Emiliano Zárate Martínez, M. en A. Armando Pérez Linares

Participaciones en congresos y estancias académicas

Congresos: XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, A.C.
14 al 18 de octubre de 2018. Puebla, Pue; México
Modalidad de presentación oral. “Efecto del acetato de celulosa en las propiedades mecánicas del almidón de maíz termoplástico moldeado por extrusión-inyección”

Estancia: Centro de física aplicada y tecnología avanzada campus UNAM Juriquilla, Santiago de Querétaro, México
Del 2 de mayo al 31 de agosto del 2018

Abstract

In recent years, the study and application of environmentally friendly materials in different industries, such as construction, has increased. However, in order for these materials to be useful, they must have mechanical and thermal properties similar to traditional materials. Polymeric materials, used as thermal insulators in the construction industry, must have a low thermal conductivity, if they are to replace polyurethane foams, which have the disadvantage of having low mechanical performance in addition to not being biodegradable. The objective of studying its thermal and mechanical properties. The objective of this work was to study the thermal and mechanical properties of thermoplastic mixtures of corn starch and cellulose acetate obtained through the extrusion-injection process. The results showed that in the mixture A40-CA60 a decrease in thermal conductivity of 21.43% was obtained, an increase of 1053.88% in the modulus of elasticity and a decrease in the elongation percentage of 96.52%, with respect to thermoplastic corn starch. The value of thermal conductivity for the formulation A40-CA60 was superior to traditional insulating materials, for example, it was 399.27% higher than the thermal conductivity of the polyurethane foams, and the material obtained in this work presented a better mechanical performance in stress tests, with a value of 3908.41% above values for the same polyurethane foams. In addition, A40-Ca60 maintained the same superiority in bending tests, which gives it a high potential for possible applications in the construction industry.

Resumen

En los últimos años, el estudio y la aplicación de materiales amigables con el medio ambiente en distintas industrias, como la de la construcción, ha aumentado, sin embargo, para que estos materiales sean útiles deben presentar propiedades mecánicas y térmicas similares a los materiales tradicionales. Los materiales poliméricos, utilizados como aislantes térmicos en la industria de la construcción, deben poseer una baja conductividad térmica, ejemplo de ello son las espumas de poliuretano, las cuales tienen la desventaja de presentar un bajo desempeño mecánico, además de no ser biodegradables. el objetivo de estudiar sus propiedades térmicas y mecánicas. El objetivo de este trabajo fue el de estudiar las propiedades térmicas y mecánicas de mezclas termoplásticas de almidón de maíz y acetato de celulosa obtenidas mediante el proceso de extrusión-inyección. Los resultados mostraron que en la mezcla A40-CA60 se obtuvo una disminución en la conductividad térmica de 21.43%, un aumento del 1053.88% en el módulo de elasticidad y una disminución en el porcentaje de elongamiento de 96.52%, con respecto al almidón de maíz termoplástico. Aun cuando el valor de conductividad térmica, para la formulación A40-CA60, continuó siendo superior a los materiales aislantes tradicionales, por ejemplo, resultó 399.27% más alta que la conductividad térmica de las espumas de poliuretano, el material obtenido en este trabajo presentó un mejor desempeño mecánico en las pruebas de tensión, con un valor 3908.41% por encima de valores para las mismas espumas de poliuretano, y mantuvo la misma tendencia en pruebas de flexión, lo que les confiere un alto potencial en posibles aplicaciones en la industria de la construcción.

Lista de figuras

| | | | |
|-------------|---|-----|----|
| Figura 1.1 | Diagrama modificado de Geyer R., 2017, I uso y reciclado de plásticos convencionales durante el periodo comprendido entre 2004 a 2015 | ... | 18 |
| Figura 1.2 | Demanda de los principales plásticos en el continente europeo (Fuente: PEMRG, 2016) | ... | 20 |
| Figura 2.1 | Representación gráfica modificada de un polímero con estructura (a) amorfa, (b) semicristalina, (c) cristalina [1] | ... | 31 |
| Figura 2.2 | (A) Esquema modificado de la estructura amorfa con alto grado de flexibilidad en sus cadenas [1], (B) Esquema de una estructura semicristalina cuyo grado de flexibilidad es limitado [1] | ... | 31 |
| Figura 2.3 | Fórmula del almidón de maíz [2] | ... | 34 |
| Figura 2.4 | Fórmula de la amilosa [3] | ... | 34 |
| Figura 2.5 | Fórmula de la amilopectina [3] | ... | 34 |
| Figura 2.6 | Representación modificada del detalle de la estructura de un esferulito [4] | ... | 35 |
| Figura 2.7 | Fórmula del acetato de celulosa [2] | ... | 36 |
| Figura 2.8 | Ejemplo de micrografía de mezcla almidón de maíz-acetato de celulosa [5] | ... | 37 |
| Figura 2.9 | Esquema de estructuras lineales de un fonón a través de la ruta media y (b) estructuras no lineales para el recorrido del fonón [6] | ... | 40 |
| Figura 2.10 | Esquema de la dispersión del fonón (a) por colisión, (b) impurezas, (c) frontera [6] | ... | 41 |
| Figura 2.11 | Esquemización de la deformación por tensión que podrían experimentar polímeros con estructuras semicristalinas a nivel de laminillas [4] | ... | 45 |
| Figura 2.12 | Extrusor Xplore (Imagen propia) | ... | 47 |
| Figura 2.13 | Componentes del extrusor Xplore (Imagen propia) | ... | 48 |

| | | | |
|-------------|---|-----|----|
| Figura 2.14 | Interior del extrusor Xplore (Imagen propia) | ... | 48 |
| Figura 2.15 | Exteriores del extrusor Xplore (Imagen propia) | ... | 49 |
| Figura 2.16 | Moldeadora por inyección Xplore (Imagen propia) | ... | 49 |
| Figura 2.17 | Diagrama modificado de técnicas de modelado (Golap, S., R. Dhananjay y V. Patil 2014) | ... | 50 |
| Figura 3.1 | Metodología | ... | 57 |
| Figura 3.2 | Geometría de probeta para ensayos de tensión-deformación | ... | 59 |
| Figura 3.3 | Geometría de probeta para los ensayos a flexión | ... | 59 |
| Figura 3.4 | Geometría de probeta para análisis dimensional | ... | 59 |
| Figura 3.5 | Especímenes, tensión (T) y flexión (F), específicos para análisis mecánicos fabricados por extrusión-inyección de acuerdo con cada formulación | ... | 60 |
| Figura 3.6 | Equipo Rigaku | ... | 61 |
| Figura 3.7 | Equipo Bruker vector 33 | ... | 61 |
| Figura 3.8 | Microscopio JEOL JSM 6060 LV | ... | 62 |
| Figura 3.9 | Equipo LFA 1000 Linseis | ... | 63 |
| Figura 3.10 | Equipo Mettler Toledo TGA-DSC 2 | ... | 64 |
| Figura 3.11 | Equipo de análisis termo mecánico TA Instruments Q 400 | ... | 65 |
| Figura 3.12 | Máquina Universal Lhomargy DY 22 | ... | 66 |
| Figura 4.1 | Difractogramas de Rayos X para (—) almidón de maíz, (—) espécimen (A80-CA20) y (—) acetato de celulosa | ... | 70 |
| Figura 4.2 | Espectros FT-IR en el modo ATR en la zona de diagnóstico de (—) almidón de maíz, (—) A80-CA20, (—), A60-CA40, (—) A40-CA60, (—), A20-CA80 y (—) acetato de celulosa | ... | 71 |

| | | | |
|---------------------------|---|-----|----|
| Figura 4.3 | Espectros FT-IR en el modo ATR, para la zona de la huella dactilar, de (—) almidón de maíz, (—) A80-CA20, (—), A60-CA40, (—) A40-CA60, (—), A20-CA80 y (—) acetato de celulosa [7] | ... | 73 |
| Figura 4.4 _{a-f} | Micrografías de microscopía electrónica de barrido SEM del (a) y (b) almidón de maíz termoplástico, (c) y (d) A80-CA20, (e) y (f) A60-CA40 | ... | 76 |
| Figura 4.4 _{g-l} | Micrografías de microscopía electrónica de barrido SEM del (g) y (h) A40-CA 60, (i) y (j) A20-CA80, (k) y (l) CA | ... | 77 |
| Figura 4.5 | Valores de densidad de los especímenes en función de la concentración de acetato de celulosa | ... | 78 |
| Figura 4.6 | Valores experimentales de difusividad térmica en función de la concentración de acetato de celulosa | ... | 80 |
| Figura 4.7 | Valores experimentales de capacidad calorífica (Cp) en función de la concentración de acetato de celulosa | ... | 81 |
| Figura 4.8 | Conductividad térmica (λ) en función de la concentración de acetato de celulosa, valores teóricos límite superior (L.S.) y límite inferior (L.I.) | ... | 83 |
| Figura 4.9 | Modelo de regresión para los polímeros A y CA, y sus mezclas | ... | 84 |
| Figura 4.10 | Valores de flujo de calor en el rango 60 a 200 °C de los especímenes (—) almidón de maíz termoplástico, (—) A80-CA20, (—) A60-CA40, (—) A40-CA60, (—) A20-CA80 y (—) acetato de celulosa | ... | 86 |
| Figura 4.11 | Transición vítrea y variación dimensional en función de la temperatura para los especímenes (—) almidón de maíz termoplástico, (—) A80-CA20, (—) A60-CA40, (—) A40-CA60, (—) A20-CA80 y (—) acetato de celulosa | ... | 87 |

| | | | |
|-------------|--|-----|----|
| Figura 4.12 | Primera derivada de las curvas termo gravimétricas de los especímenes (—) almidón de maíz termoplástico, (—) A80-CA20, (—) A60-CA40, (—) A40-CA60, (—) A20-CA80 y (—) acetato de celulosa | ... | 90 |
| Figura 4.13 | Resumen de curvas esfuerzo-deformación ensayos de tensión de los especímenes (—) almidón de maíz termoplástico, (—) A80-CA20, (—) A60-CA40, (—) A40-CA60, (—) A20-CA80 y (—) acetato de celulosa | ... | 91 |
| Figura 4.14 | Prueba a tensión, módulo de Young (E) en función a la concentración de acetato de celulosa. Predicción límite superior (L.S.) y límite inferior (L.I.) | ... | 93 |
| Figura 4.15 | Comportamiento del esfuerzo máximo ($\sigma_{m\acute{a}x.}$) en la prueba a tensión en función a la concentración de acetato de celulosa | ... | 94 |
| Figura 4.16 | Comportamiento de la elongación en la prueba a tensión en función a la concentración de acetato de celulosa | ... | 95 |
| Figura 4.17 | Resumen de curvas esfuerzo-deformación ensayos de flexión de los especímenes (—) almidón de maíz termoplástico, (—) A80-CA20, (—) A60-CA40, (—) A40-CA60, (—) A20-CA80 y (—) acetato de celulosa | ... | 96 |
| Figura 4.18 | Comportamiento del módulo de elasticidad en la prueba a flexión en función a la concentración de acetato de celulosa | ... | 97 |
| Figura 4.19 | Comportamiento del esfuerzo máximo para la prueba a flexión en función a la concentración de acetato de celulosa | ... | 97 |

Lista de tablas

| | | | |
|-----------|---|-----|----|
| Tabla 1.1 | Valores de conductividad térmica para algunos materiales tradicionales (CENAM) | ... | 23 |
| Tabla 2.1 | (T_g) temperatura de transición vítrea, (T_f) Temperatura de fluencia, (T_m) Temperatura de fusión, (T_z) temperatura de descomposición | ... | 44 |
| Tabla 3.1 | Composición de las mezclas binarias (Formulaciones propuestas) | ... | 58 |
| Tabla 4.1 | Intensidad de la señal en las bandas FT-IR de los especímenes de almidón de maíz, acetato de celulosa y formulaciones intermedias almidón de maíz/acetato de celulosa | ... | 73 |
| Tabla 4.2 | Parámetros para la obtención de las propiedades térmicas | ... | 78 |
| Tabla 4.3 | Valores resultantes de la prueba láser-flash a temperatura ambiente (22.9°C) | ... | 83 |
| Tabla 4.4 | Valores de transiciones térmicas (T_g) para DSC y TMA | ... | 86 |
| Tabla 4.5 | Cálculo de CTE, factor de corrección y error por imprecisión | ... | 87 |
| Tabla 4.6 | Concentrado de valores de las etapas de degradación | ... | 89 |
| Tabla 4.7 | Resultados obtenidos para los ensayos mecánicos a tensión para los parámetros de módulo de elasticidad (E), esfuerzo máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) y elongación (\mathcal{E}) | ... | 93 |
| Tabla 4.8 | Resultados de la prueba a flexión | ... | 96 |

Índice

| | |
|--|----|
| Capítulo I | 17 |
| I. Introducción | 18 |
| I.1. Definición del problema..... | 20 |
| I.2. Justificación de la investigación | 21 |
| I.3. Objetivos..... | 22 |
| I.3.1. Objetivo general..... | 22 |
| I.3.2. Objetivos específicos | 22 |
| I.4. Hipótesis | 22 |
| I.5. Antecedentes..... | 23 |
| Referencias | 27 |
| Capítulo II | 31 |
| II. Marco referencial | 32 |
| II.1 Los polímeros | 32 |
| II.1.1 Los polímeros termoplásticos..... | 34 |
| II.1.2 El almidón de maíz y el acetato de celulosa | 34 |
| II.2 Mezclas poliméricas..... | 38 |
| II.2.1 Mezclas poliméricas miscibles | 38 |
| II.2.2 Mezclas poliméricas inmiscibles | 39 |
| II.3 Propiedades térmicas de los polímeros | 40 |
| II.3.1 La conductividad térmica en los polímeros | 40 |
| II.3.2 Transiciones de fase (T_m y T_g)..... | 43 |
| II.4 Propiedades mecánicas de los polímeros | 45 |
| II.5 La plastificación en los polímeros | 46 |
| II.6 Procesamiento de mezclas poliméricas, la extrusión e inyección..... | 47 |
| II.7 Predicción de propiedades a través de un modelo semi-empírico..... | 51 |
| Referencias | 53 |
| Capítulo III | 56 |
| III. Desarrollo experimental | 57 |
| III.1 Diseño experimental | 57 |
| III.2 Materiales | 58 |
| III.2.1 Elaboración de los especímenes..... | 58 |

| | |
|---|----|
| III.3 Caracterización microestructural..... | 61 |
| III.3.1 Difracción de rayos-X (DRX) | 61 |
| III.3.2 Reflectancia total atenuada | 61 |
| III.4 Caracterización morfológica..... | 62 |
| III.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 62 |
| III.5 Caracterización térmica | 63 |
| III.5.1 Técnica Láser Flash..... | 63 |
| III.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 64 |
| III.5.3 Análisis termo-mecánico (TMA) | 65 |
| III.5.4 Análisis termogravimétrico (TGA) | 65 |
| III.6 Caracterización mecánica..... | 66 |
| III.6.1 Ensayos de tensión..... | 66 |
| III.6.2 Ensayos de flexión | 66 |
| Referencias | 67 |
| Capítulo IV | 68 |
| IV. Resultados y discusión..... | 69 |
| IV.1. Caracterización microestructural | 69 |
| IV.1.1 Difracción de rayos-X (DRX)..... | 69 |
| IV.1.2 Reflectancia total atenuada (ATR) | 70 |
| IV.2 Caracterización morfológica | 74 |
| IV.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 74 |
| IV.3 Caracterización térmica | 78 |
| IV.3.1 Técnica Láser-Flash..... | 78 |
| IV.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)..... | 85 |
| IV.3.3 Análisis termo mecánico (TMA)..... | 86 |
| IV.3.4 Análisis termo gravimétrico (TGA) | 88 |
| IV.4 Caracterización mecánica | 91 |
| IV.4.1 Comportamiento a tensión | 91 |
| IV.4.2 Comportamiento a flexión..... | 95 |
| IV.5 Conclusiones..... | 98 |
| Referencias | 99 |

Nomenclatura

| | | |
|--------------|------------------------------------|---------------------|
| c | Calor específico | [J °C] |
| S | Entropía | [J/°K] |
| H | Entalpía | [J/m ³] |
| Δh_m | Calor de fusión por unidad de masa | [J/kg] |
| l | Longitud | [m] |
| m | Masa | [kg] |
| Q | Calor | [J] |
| t | Tiempo | [s] |
| T | Temperatura | [°C] |
| T_m | Temperatura de fusión | [°C] |
| T_g | Temperatura de transición vítrea | [°C] |
| ℓ | Trayectoria libre media del fonón | [nm] |
| r | Resistividad térmica | |
| E | Módulo de elasticidad o de Young | [MPa] |
| Ce | Calor latente de fusión | [J/g] |
| G | Módulo de cizalla | [N/m ²] |
| CA | Acetato de celulosa | |
| A | Almidón de maíz | |

Letras griegas

| | | |
|-----------|---|----------------------|
| λ | Conductividad térmica | [W/m°C] |
| κ | Coeficiente de conductividad térmica (en termodinámica) | [J °C] |
| α | Coeficiente de difusividad térmica | [m ² /s] |
| ρ | Densidad. | [kg/m ³] |

Capítulo I

I. Introducción

La industria petroquímica es la responsable de la producción de los plásticos convencionales, principalmente para los subsectores de embalaje, construcción y automotriz. Para ello, utiliza una gran variedad de polímeros sintéticos que poseen propiedades térmicas, mecánicas y físicas específicas. Sin embargo, estas propiedades intrínsecas de los plásticos, ocasionan que los materiales, que con ellos se fabrican, tengan una descomposición lenta que puede incluso alcanzar cientos de años puesto que resultan resistentes a los procesos naturales de degradación [8]. La manufactura excesiva y el inadecuado descarte de los plásticos convencionales, trae consigo daños al medio ambiente como consecuencia de la acumulación en los vertederos y rellenos sanitarios [9],[10],[3],[11], [12], [13].

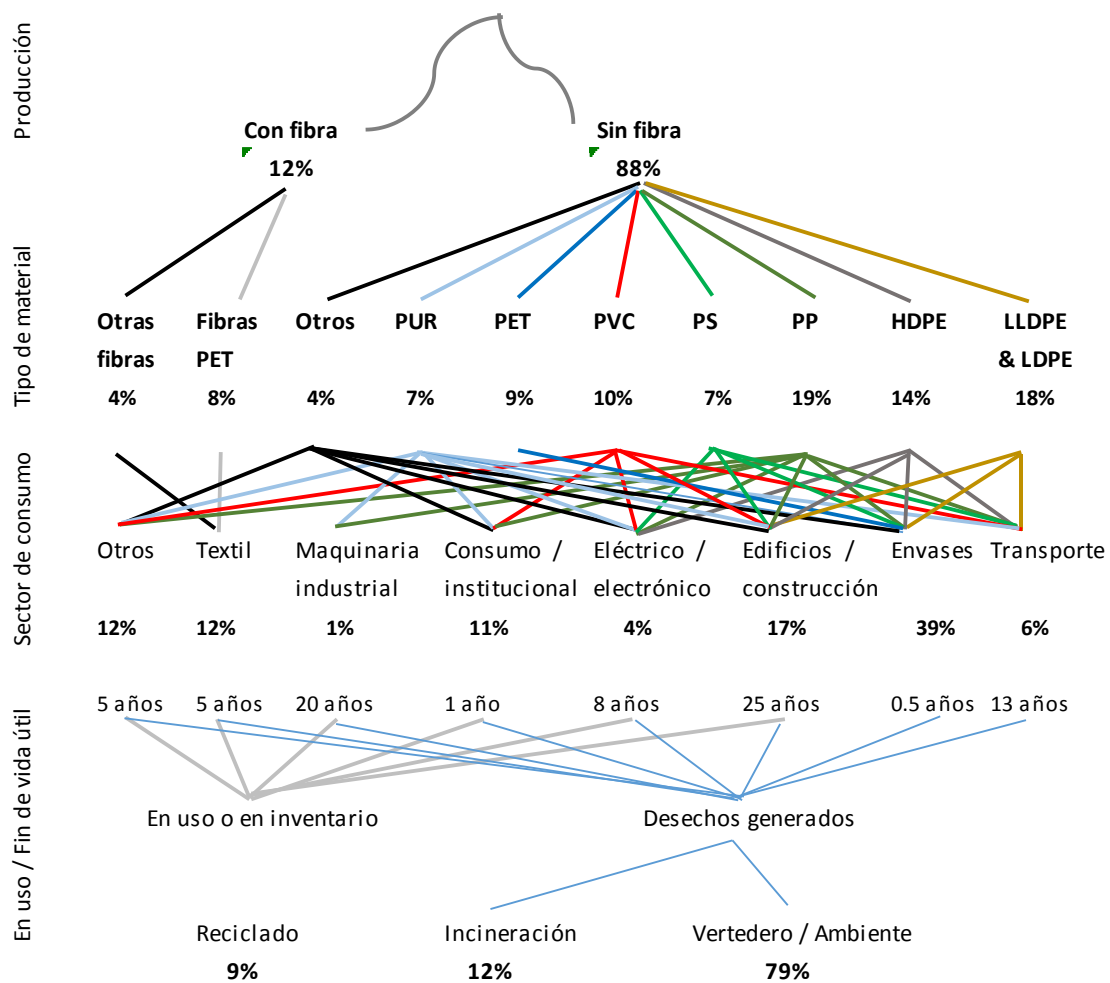


Figura 1.1 Diagrama modificado de Geyer R., 2017, uso y reciclado de plásticos convencionales durante el periodo comprendido entre 2004 a 2015

A nivel mundial, los polímeros sintéticos más usados para la fabricación de materiales plásticos, son el polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA) y el cloruro de polivinilo (PVC), entre otros [14]. En la Figura 1.1 se presentan los usos y el potencial de reciclaje de diversos materiales plásticos con y sin fibra de refuerzo. Además del reciclamiento, existen otras alternativas para disminuir el impacto ambiental que origina la acumulación de los plásticos convencionales. Una de ellas, es la fabricación de materiales plásticos a base de polímeros biodegradables [15]. Estos biopolímeros tienen la ventaja de poder descomponerse, por la acción de microorganismos, en moléculas útiles a los ciclos biológicos en un tiempo corto si lo comparamos con el necesario para la degradación de los plásticos convencionales [12]. En las últimas décadas ha crecido el interés por el uso, optimización y aplicación de polímeros biodegradables, esto obedece a que la materia prima que se requiere para su fabricación proviene principalmente de fuentes renovables. Los polímeros biodegradables más ampliamente estudiados han sido los polisacáridos (particularmente el almidón y la celulosa) [9], estos ofrecen varias ventajas debido a su bajo costo, baja toxicidad, biodegradabilidad y alta disponibilidad [16],[17],[18].

El objetivo, en este trabajo, es determinar las propiedades térmicas y mecánicas de especímenes fabricados a base de almidón de maíz termoplástico (AMT) y acetato de celulosa (CA), con potencial aplicación en el sector de la construcción como sustituto de materiales aislantes térmicos tradicionales (espumas poliméricas), por contar con propiedades térmicas homólogas y con un mejor desempeño mecánico.

I.1. Definición del problema

La contaminación causada por la acumulación de materiales plásticos convencionales en los vertederos produce efectos adversos en el medio ambiente [8]. A pesar de que muchos materiales poliméricos sintéticos son recuperables y reutilizables, la gran mayoría terminan en los vertederos al momento de ser descartados [22], [15]. Los plásticos convencionales que no son biodegradables son propensos a la liberación de sustancias tóxicas, como los plastificantes (principalmente los ftalatos) u otros aditivos, al exponerse a la intemperie o durante su gestión [23],[13],[24],[12].

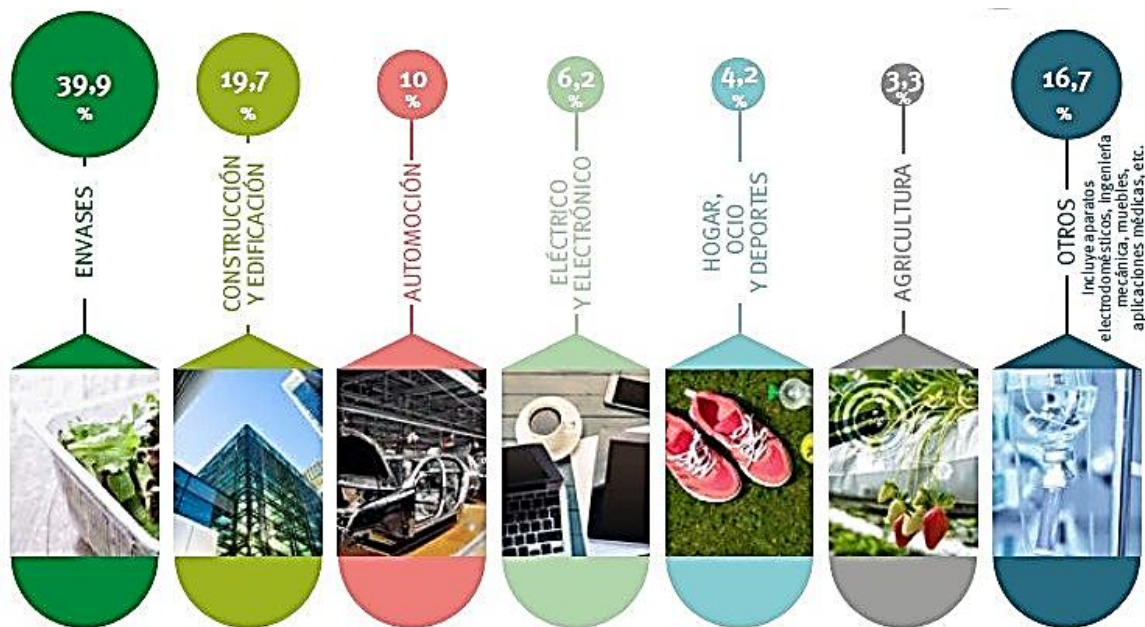


Figura 1.2 Demanda de los principales plásticos en el continente europeo (Fuente: PEMRG, 2016)

Como se observa en la Figura 1.2, los materiales plásticos juegan un papel importante en las distintas industrias. La industria de la construcción utiliza a los plásticos para diferentes aplicaciones que promueven el nivel de eficiencia energética en las edificaciones, como la de aislamiento térmico, pero el procesamiento de estos materiales trae consigo un alto costo energético [25] así como contaminación ambiental. Para esta investigación se propuso la fabricación de un material de bajo impacto ambiental y óptimo comportamiento térmico y mecánico [26] que sea capaz de sustituir a materiales aislantes térmicos tradicionales como el poliuretano o el poliestireno. Por estas razones, actualmente, los polímeros biodegradables son una solución atractiva para minimizar los problemas de contaminación ambiental [12].

I.2. Justificación de la investigación

La sustitución de materiales derivados del petróleo por materiales biodegradables es una alternativa capaz de contribuir en la reducción de los problemas medioambientales [27],[28],[21]. El avance en la ciencia de los materiales poliméricos ha permitido contar con información útil acerca de sus propiedades, un ejemplo de ello son los valores para conductividad térmica intrínseca en polímeros que se ha reportado, en la literatura, en el rango de 0.1 a 1.5 W/m^{°K} [29], o, el valor promedio de conductividad térmica (λ), para polímeros semicristalinos, de 0.5 W/m^{°K} [30]. En ambos casos, estos valores, han ubicado a estos materiales como buenos aislantes térmicos y han permitido pensar que las mezclas entre polímeros también pueden resultar en materiales con baja conductividad térmica y también con un alto desempeño mecánico. Poder contar con propiedades sobre diseño ha vuelto competitivos a los plásticos biodegradables respecto a los materiales aislantes convencionales (fibras de vidrio, espumas de poliuretano o poliestireno) [31], aunado a que por tratarse de polímeros de origen natural la obtención de materia prima ha resultado abundante y de bajo costo. La fácil gestión de los desechos, la producción de composta y el adecuado descarte de los materiales fabricados a base de polímeros biodegradables tendría el potencial de convertirse en un importante ahorro económico y energético[12]. En cambio, la acumulación de residuos no susceptibles a la degradación, ha representado un alto impacto ambiental, las consecuencias del descarte inadecuado y manejo no diferenciado ha provocado una cadena de eventos entre los que podemos mencionar un aumento en la fauna nociva, generación de lixiviados y emisión de gases de efecto invernadero [25]. Resultado de lo anterior, el material polimérico propuesto está basado en las mezclas termoplásticas de los polímeros biodegradables almidón de maíz (AMT) y acetato de celulosa (CA) [32]. El propósito de utilizar estos biopolímeros (AMT y CA) es fabricar materiales que cuenten con propiedades semejantes a sus análogos tradicionales y que ofrezcan la ventaja de un menor impacto ambiental al momento de su descarte [26],[18]. Es importante comprender el fenómeno asociado a las interfaces matriz-matriz, ya que se considera un factor de dispersión en la conducción de la energía, es decir, que, por esta causa, el material tenderá a un comportamiento similar al de un material aislante. El acetato de celulosa es un polímero amorfo, por su naturaleza presenta una menor conductividad térmica que polímeros semi-cristalinos como el almidón, al mezclarlos es posible que las propiedades de los especímenes tiendan a combinarse de tal manera que, en una de las concentraciones consigamos tener las propiedades que estamos buscando.

I.3. Objetivos

I.3.1. Objetivo general

Determinar las propiedades térmicas y mecánicas de mezclas termoplásticas de almidón de maíz y acetato de celulosa obtenidas mediante el procesamiento por extrusión-inyección

I.3.2. Objetivos específicos

- Obtener mezclas poliméricas termoplásticas del almidón de maíz y acetato de celulosa por el método de extrusión-inyección
- Caracterizar estructuralmente las muestras por medio de los análisis de difracción de rayos-x (DRX) y FT-IR de reflectancia total atenuada (ATR)
- Caracterizar morfológicamente las muestras por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Caracterizar térmicamente las muestras por medio de los análisis Láser-Flash, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termo-mecánico (TMA) y análisis termogravimétrico (TGA)
- Caracterizar mecánicamente las muestras por medio de los ensayos de tensión y flexión
- Obtener los valores teóricos, con carácter predictivo, de conductividad térmica y módulo de elasticidad de los especímenes a partir del uso del modelo matemático semi-empírico de Voigt-Reuss

I.4. Hipótesis

La presencia del acetato de celulosa (CA) en la matriz polimérica de almidón de maíz termoplástico (AMT), modificará las propiedades térmicas, como la conductividad térmica, calor específico, coeficiente de dilatación lineal, y mecánicas, como la resistencia a la tracción, módulo de elasticidad y la elongación, de la fase continua debido a cambios morfológicos y estructurales que derivan de la existencia de una segunda fase de naturaleza amorfa en el sistema polimérico

I.5. Antecedentes

En las últimas décadas, la industria y la academia, han mostrado mayor interés por el desarrollo de materiales innovadores a base de polímeros biodegradables. Un ejemplo de ello es en el sector de la construcción, donde se ha podido observar como el desarrollo tecnológico ha brindado alternativas a los problemas de confort térmico en los microambientes de aquellos espacios en los que el hombre tiende a desempeñar sus actividades básicas. Una de las posibles estrategias para lograr lo anterior ha sido el desarrollo de diferentes materiales fabricados a base de polímeros que han llegado a contar con propiedades térmicas aislantes específicas y con altas propiedades mecánicas, y que, además, han desarrollado sistemas de fácil instalación y bajo costo.

En México el Centro Nacional de Metrología (CENAM), organismo dependiente de la Secretaría de Economía, ha sido el laboratorio encargado del establecimiento y mantenimiento de los patrones de medida en varios campos de la ciencia utilizando el Sistema Internacional de Unidades.

El CENAM ha sido depositario del patrón nacional de conductividad térmica de materiales aislantes empleados en el sector de la construcción (Secretaría de economía, diario oficial de la federación, 2 de febrero del 2007). En la Tabla 1.1 podemos encontrar algunos datos extraídos del patrón mencionado en dónde se puede observar los valores de conductividad térmica y módulo de elasticidad de algunos materiales sintéticos convencionales [33].

Tabla 1.1 Valores de conductividad térmica para algunos materiales tradicionales (CENAM)

| Material | Espesor [mm] | Temperatura [°C] | Conductividad térmica (λ) [W / m°K] | Módulo de Young (E) [mPa] |
|------------------------|--------------|------------------|---|---------------------------|
| Espuma de poliuretano | 101.7 | 22.00 | 0.0551 | 11.77 |
| PVC con poliuretano | 105.0 | 18.10 | 0.0244 | 3040.05 |
| Poliestireno expandido | 23.5 | 28.80 | 0.0326 | 2200 a 3300 |
| Yeso | 17.8 | 7.70 | 0.1780 | 348.33 |
| Ladrillo | 100.5 | 29.45 | 0.3910 | 3762.11 |

De acuerdo a la norma UNE 12667, otros ejemplos de materiales convencionales utilizados en construcción han presentado los siguientes rangos de (λ): el concreto de 0.35 a 0.79 W/m°K, la madera de 0.14 a 0.21 W/m°K o, en el caso de los materiales aislantes en general de 0.35 a 0.79 W/m°K. Los materiales aislantes, habitualmente, han sido materiales porosos

y con un desempeño mecánico bajo en comparación a lo requerido para los materiales de construcción.

A continuación, se presentan algunas de las investigaciones que se han desarrollado en las últimas dos décadas relacionadas con las propiedades y el procesamiento de mezclas poliméricas, principalmente, asociadas a la conductividad térmica (λ).

Gáspar y col. [11], realizaron estudios en materiales fabricados a base de almidón de maíz, glicerol y de otros polímeros naturales (celulosa, hemicelulosa, policaprolactona y zein), en diferentes concentraciones. Los especímenes fueron fabricados por el método de compresión y sometidos a ensayos mecánicos de tensión. Los resultados de las pruebas mecánicas mostraron que la adición del 10% en masa de policaprolactona en el AMT, no mejoró la resistencia mecánica, pero sí aumentó su resistencia al agua. Mezclas con hemicelulosa y zeína, favorecieron la resistencia mecánica y la vida útil de los especímenes, debido a que una alta compatibilidad con la amilosa del almidón que posiblemente derivó en fuertes interacciones entre las cadenas que disminuyeron la absorción de agua.

Dos Santos y col. [34], estudiaron el fenómeno de conductividad térmica, (λ) en cinco polímeros semicristalinos (HDEP, LDPE, PP, Nylon-6, PVDF) y cuatro polímeros amorfos (PMMA, HIPS, PS, PC), utilizando técnicas transitorias, como la de "alambre caliente" para el grupo de polímeros amorfos, y la técnica de láser-flash para los polímeros semicristalinos. Fabricaron probetas de geometría cilíndricas de 10 mm de diámetro, y de 1 a 3 mm de espesor mediante el proceso de extrusión. Los resultados mostraron que la T_g influye sobre la (λ) en los polímeros amorfos. Las variaciones de (λ) registradas alrededor de la T_g de los polímeros amorfos se pueden explicar por la reducción en la velocidad de los fonones cuando se supera esta T_g . En los polímeros semicristalinos, la (C_p) origina un comportamiento singular en la (λ) para el rango de T_m .

Ortega-Toro y col. [35] estudiaron las propiedades físicas, estructurales, y el comportamiento térmico de películas a base de mezclas de policaprolactona-almidón de maíz, fabricadas con un molino LRM-M-100, Labtech Engineering a 160°C y 8 RPM, y finalmente procesadas por moldeo por compresión. Las películas mostraron una separación de fase entre los polímeros constituyentes, exhibieron una matriz de mezcla heterogénea. Se observó un grado de miscibilidad de la policaprolactona en la fase de almidón, mostrando un cambio en la T_g de la fase de (A), lo que condujo a la inhibición parcial de la retrogradación de amilosa durante el almacenamiento. La falta de adhesión interfacial de la

policaprolactona-almidón promovió la fragilidad de las películas y redujo su alargamiento, mientras que en las películas con proporciones bajas de policaprolactona se incrementó el módulo elástico, lo que indicó que cuenta con propiedades adecuadas para ser utilizado como refuerzo en matrices de almidón.

Aydin e Ilberg [36] analizaron los efectos de diferentes plastificantes (1,4-butanediol, 1,2,6-hexanetriol, pentaeritritol, manitol, xilitol), sobre las propiedades térmicas de mezclas con (A) obtenidas por casting. La descomposición térmica de las muestras con plastificantes a base de polioliol indicaron que la resistividad térmica fue más baja respecto a las muestras de PVA-almidón. La pérdida del 10% de masa residual a 300°C indicó que el incremento de –OH y el tamaño molecular del plastificante aumentaron la estabilidad térmica en presencia de manitol. el manitol ya que al parecer este tiende a interactuar al interior y no mejora significativamente las propiedades térmicas de la mezcla. El 1,4-butanodiol mostró el efecto plastificante más alto en la mezcla PVA-(A), redujo la T_g de forma similar al 1,2,6-hexanetriol.

Mehra, Mu y Zhu [37] investigaron acerca de las interacciones intermoleculares y su efecto sobre la (λ) en películas de PVA con diferente peso molecular y sus mezclas con PEG y PVP, obtenidas por el método casting. Observaron que a través de las interacciones intermoleculares (enlaces de hidrógeno), se impulsa la propagación del calor en los polímeros. La presencia de moléculas de agua en las películas altera la interacción intermolecular, lo que contribuye a un incremento hasta del 200% en la (λ). PVA de mayor MW ofrece más resistencia a la penetración del agua debido al empaquetamiento cerrado de las cadenas de polímero. La calidad de los "enlaces térmicos" formados por la interacción intermolecular dentro de diferentes grupos funcionales en el polímero controla significativamente su capacidad de conducción térmica. Películas de PVA con menor peso molecular presentaron una (λ) más alta debido a las cadenas de polímeros menos densas, así como la capacidad de interacción para formar una red térmica continua. La presencia del PEG en el PVA, provocó que la (λ) del PVA aumentara en 1.6 veces gracias a la presencia de enlaces de hidrógeno entre las cadenas de PEG-PVA, mostrando una distribución homogénea de enlaces de hidrógeno y un ordenamiento en las cadenas de los polímeros. El enlace aleatorio inter / intramolecular presente entre OH y OH se destruyó con la incorporación de moléculas de PEG, creando rutas térmicas y reduciendo la dispersión de fonones en las películas de PEG-PVA. La (λ) de las películas de PEG-PVA con cadenas cortas de PEG fue mayor que las más largas.

Se observó que las cadenas cortas de PEG formaron una mejor unión y distribución homogénea de puentes térmicos que impulsaron la conducción térmica, mientras que un peso molecular más alto provocó la separación de fases y la aglomeración de la cadena. Consideraron que la distribución homogénea de puentes térmicos es crítica en el transporte de fonones en las películas de polímeros y que el fonón requiere una vía térmica bien definida para su movimiento.

Referencias

- [1] D. William, J. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Reverté,. (1995) 804.
- [2] T. Tovar, *Caracterización morfológica y térmica del almidón de maíz (Zea mays L) Obtenido por Diferentes Métodos de Aislamiento*, (2008) 68.
- [3] F. Zia, K.M. Zia, M. Zuber, S. Kamal, N. Aslam, *Starch based polyurethanes: A critical review updating recent literature*, *Carbohydr. Polym.* 134 (2015) 784–798. doi:10.1016/j.carbpol.2015.08.034.
- [4] B. Bisfenol-a, J. José, S. Mora, *Comportamiento térmico y mecánico del poli (Etilén Tereftalato) (PET) Modificado con Resinas Poliméricas*, (2003).
- [5] R.A. Sousa, V.M. Correlo, S. Chung, N.M. Neves, J.F. Mano, R.L. Reis, *Processing of starch-based blends for biomedical applications*, *Nat. Polym. Biomed. Appl.* (2008) 85–105. doi:10.1533/9781845694814.1.85.
- [6] N. Mehra, L. Mu, T. Ji, X. Yang, J. Kong, J. Gu, J. Zhu, *Thermal transport in polymeric materials and across composite interfaces*, *appl. mater. Today.* 12 (2018) 92–130. doi:10.1016/j.apmt.2018.04.004.
- [7] P. Mondragón Cortez, *Espectroscopia de infrarrojo para todos y 51 espectros de alimentos consumidos en México*, 2015.
- [8] R.B. Maliger, P.J. Halley, *Reactive extrusion for thermoplastic starch-polymer Blends*, Elsevier B.V., 2014. doi:10.1016/B978-0-444-53730-0.00030-0.
- [9] J.M. Colwell, E. Gauthier, P. Halley, B. Laycock, M. Nikoli, S. Bottle, G. George, *Progress in Polymer Science Lifetime prediction of biodegradable polymers*, 71 (2017) 144–189. doi:10.1016/j.progpolymsci.2017.02.004.
- [10] R. Cruz-Morfin, R. Martínez-Tenorio, A. López-Malo, *Biopolímeros y su integración con polímeros convencionales como alternativa de empaque de alimentos*, *Temas Selección Ing. Aliment.* (2013) 42–52. <http://web.udlap.mx/tsia/files/2014/12/TSIA-72-Cruz-Morfin-et-al-2013.pdf>.
- [11] M. Gáspár, Z. Benko, G. Dogossy, K. Réczey, T. Czigány, *Reducing water absorption in compostable starch-based plastics*, *Polym. Degrad. Stab.* 90 (2005) 563–569.

doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.012.

- [12] D.S.Ã. Rosa, C.G.F. Guedes, M.A.G. Bardi, article in press polymer evaluation of thermal , mechanical and morphological properties of PCL / CA and PCL / CA / PE-g-GMA blends, 26 (2007) 209–215. doi:10.1016/j.polymertesting.2006.10.003.
- [13] A. Soroudi, I. Jakubowicz, Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 2839–2858. doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.07.025.
- [14] T. Wieme, D. Tang, L. Delva, D.R. D'hooge, L. Cardon, The relevance of material and processing parameters on the thermal conductivity of thermoplastic composites, *Polym. Eng. Sci.* (2017) 1–9. doi:10.1002/pen.24667.
- [15] L.T. Sin, W.A. Rahman, A.R. Rahmat, N.A. Morad, M.S.N. Salleh, A study of specific heat capacity functions of polyvinyl alcohol-cassava starch blends, *Int. J. Thermophys.* 31 (2010) 525–534. doi:10.1007/s10765-010-0744-6.
- [16] J.F. Mendes, R.T. Paschoalin, V.B. Carmona, A.R. Sena Neto, A.C.P. Marques, J.M. Marconcini, L.H.C. Mattoso, E.S. Medeiros, J.E. Oliveira, Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion, *Carbohydr. Polym.* 137 (2016) 452–458. doi:10.1016/j.carbpol.2015.10.093.
- [17] B.G. Laycock, P.J. Halley, *Starch Applications: State of market and new trends*, Elsevier B.V., 2014. doi:10.1016/B978-0-444-53730-0.00026-9.
- [18] N.A. Mostafa, A.A. Farag, H.M. Abo-dief, A.M. Tayeb, Production of biodegradable plastic from agricultural wastes, *Arab. J. Chem.* 11 (2018) 546–553. doi:10.1016/j.arabjc.2015.04.008.
- [19] F. Xie, P. Liu, L. Yu, *Processing of plasticized starch-based materials: State of the art and perspectives*, Elsevier B.V., 2014. doi:10.1016/B978-0-444-53730-0.00024-5.
- [20] M.A. Huneault, H. Li, Morphology and properties of compatibilized polylactide / thermoplastic starch blends, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 270–280. doi:10.1016/j.polymer.2006.11.023.
- [21] C. wai Chiu, D. Solarek, *Modification of starches*, Third edit, Elsevier Inc., 2009. doi:10.1016/B978-0-12-746275-2.00017-3.
- [22] R. Kumar, S.K. Ha, K. Verma, S.K. Tiwari, Recent progress in some selected bio-nanomaterials and their engineering applications: An overview, *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* (2018). doi:10.1016/j.jsamd.2018.05.003.

- [23] S. Ismail, N. Mansor, Z. Majeed, Z. Man, Effect of Water and [Emim][OAc] as plasticizer on gelatinization of starch, *Procedia Eng.* 148 (2016) 524–529. doi:10.1016/j.proeng.2016.06.542.
- [24] J.L. Willett, *Starch in polymer compositions*, Third Edit, Elsevier Inc., 2009. doi:10.1016/B978-0-12-746275-2.00019-7.
- [25] J. Guan, M.A. Hanna, Functional properties of extruded foam composites of starch acetate and corn cob fiber $\&$, 19 (2004) 255–269. doi:10.1016/j.indcrop.2003.10.007.
- [26] N. Soykeabkaew, C. y Thanomsilp, O. Suwanton, *Composites : Part A A review : Starch-based composite foams*, *Compos. Part A.* 78 (2015) 246–263. doi:10.1016/j.compositesa.2015.08.014.
- [27] G. Wang, J. Zhao, G. Wang, L.H. Mark, C.B. Park, G. Zhao, Low-density and structure-tunable microcellular PMMA foams with improved thermal-insulation and compressive mechanical properties, *Eur. Polym. J.* 95 (2017) 382–393. doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.08.025.
- [28] N.L. García, L. Ribba, A. Dufresne, M. Aranguren, S. Goyanes, Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals, *Carbohydr. Polym.* 84 (2011) 203–210. doi:10.1016/j.carbpol.2010.11.024.
- [29] H. Chen, V. V Ginzburg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. Du, B. Chen, *Progress in Polymer Science Thermal conductivity of polymer-based composites : Fundamentals and applications*, *Prog. Polym. Sci.* 59 (2016) 41–85. doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.03.001.
- [30] I. Ngo, S. Jeon, C. Byon, *International Journal of Heat and Mass Transfer Thermal conductivity of transparent and flexible polymers containing fillers : A literature review*, *Int. J. Heat Mass Transf.* 98 (2016) 219–226. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.02.082.
- [31] H. Tian, K. Wang, D. Liu, J. Yan, A. Xiang, A.V. Rajulu, Enhanced mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol)/corn starch blends by nanoclay intercalation, *Int. J. Biol. Macromol.* 101 (2017) 314–320. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.03.111.
- [32] Petra Mischnick y Dane Momcilovic, *Chemical structure analysis of starch and cellulose derivatives*, 2010. doi:10.1016/S0065-2318(10)64004-8.

- [33] L. Lira-Cortés, E. González Rodríguez, O.J. Méndez-Lango, Medición de la Conductividad térmica de algunos materiales utilizados en edificaciones, *Simp. Metrol.* 2008. (2008) 2–6.
- [34] W.N. Dos Santos, J.A. De Sousa, R. Gregorio, Thermal conductivity behaviour of polymers around glass transition and crystalline melting temperatures, *Polym. Test.* 32 (2013) 987–994. doi:10.1016/j.polymertesting.2013.05.007.
- [35] R. Ortega-Toro, J. Contreras, P. Talens, A. Chiralt., Physical and structural properties and thermal behaviour of starch-poly(caprolactone) blend films for food packaging, *Food Packag. Shelf Life.* 5 (2015) 10–20. doi:10.1016/j.fpsl.2015.04.001.
- [36] A.A. Aydin, V. Ilberg, Effect of different polyol-based plasticizers on thermal properties of polyvinyl alcohol:starch blends, *Carbohydr. Polym.* 136 (2016) 441–448. doi:10.1016/j.carbpol.2015.08.093.
- [37] N. Mehra, L. Mu, T. Ji, Y. Li, J. Zhu, Moisture driven thermal conduction in polymer and polymer blends, *Compos. Sci. Technol.* 151 (2017) 115–123. doi:10.1016/j.compscitech.2017.08.010.

Capítulo II

II. Marco referencial

II.1 Los polímeros

Los polímeros son moléculas de alto peso molecular (macromoléculas) formadas por cadenas de una o varias entidades estructurales llamadas monómeros. De acuerdo con su estructura molecular, los polímeros pueden ser amorfos (Figura 2.1a), semicristalinos (Figura 2.1b) o, en casos ideales, cristalinos (Figura 2.1c). Los polímeros amorfos tienen una gran parte de su estructura dispuesta de manera irregular, no pueden formar cristales y sus moléculas cuentan con un cierto grado de flexibilidad como se aprecia en el esquema de la Figura 2.2A, a diferencia de la estructura tridimensional ordenada característica de los polímeros semicristalinos, que se puede observar en el esquema de la Figura 2.2B [45].

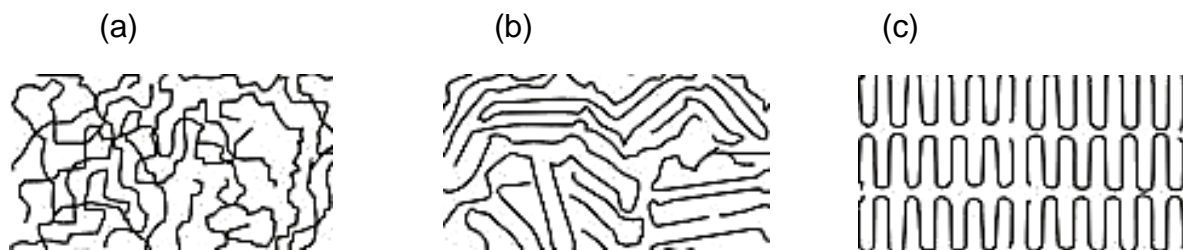


Figura 2.1 Representación gráfica modificada de un polímero con estructura (a) amorfa, (b) semicristalina, (c) cristalina [1]

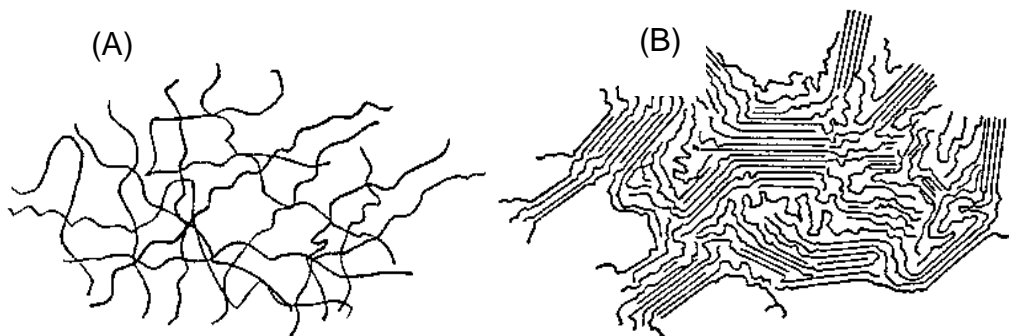


Figura 2.2 (A) Esquema modificado de una estructura amorfa con alto grado de flexibilidad en sus cadenas [1], (B) Esquema modificado de una estructura semicristalina cuyo grado de flexibilidad es limitado [1]

Existen varios criterios para clasificar a los polímeros (según su composición, comportamiento, estructura, aplicación, etc), por ejemplo, uno de ellos es de acuerdo con su origen, los polímeros pueden ser de origen natural (polisacáridos, proteínas o ácidos nucleicos) o de origen sintético,

obtenidos por procesos de polimerización controlados por el hombre (proviene principalmente del petróleo). En general, los polímeros, tienen en el carbono su principal componente. El caso de los plásticos es muy particular, son considerados aquellos materiales poliméricos que carecen de un punto fijo de ebullición y que presentan un rango de temperatura en el que sus propiedades de elasticidad y flexibilidad permiten moldearlas en diferentes formas para diversas aplicaciones. Los polímeros sintéticos, derivados del petróleo, más utilizados en la fabricación de materiales plásticos son el polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC) y poli tereftalato de etileno (PET), a los que se también se les conoce como los “*big five*” y que tienen como común denominador el ser macromoléculas sintéticas de alta durabilidad [26].

Las ventajas en el uso de polímeros de origen sintético para la fabricación de materiales se observan desde la etapa de producción y a lo largo de su vida útil, por ejemplo, se consideran una materia prima muy económica, tienen una alta durabilidad, alta resistencia al medio ambiente y agentes corrosivos, cuentan con un alto desempeño mecánico, poseen un alto peso molecular, pero también tienen algunas desventajas como que el proceso de fabricación es altamente contaminante, son materia prima finita, son altamente inflamables, su proceso de reciclado es costoso y contaminante, tienen baja resistencia a elevadas temperaturas y sus tiempos de degradación alcanzan los cientos de años.

En los materiales plásticos se presentan tres clases diferentes de degradación, de acuerdo con la norma ASTM D 5488-944 y la norma europea UNE 13432. En primer lugar, la biodegradación, que es el proceso que presentan ciertos plásticos cuando pueden ser descompuestos por la acción de microorganismos, entre los que se encuentran bacterias, enzimas u hongos, en pequeñas moléculas, como agua, metano, dióxido de carbono y biomasa, útiles para los ciclos biológicos. En segundo lugar, la foto-degradación, que es la afección que pueden sufrir ciertos plásticos en su estructura por la acción de los rayos ultravioleta, resultando en la disminución del tamaño de las cadenas poliméricas y, con ello, un detrimento en las propiedades mecánicas y térmicas, principalmente. Por último, la oxo-degradación de los plásticos, la cual sucede cuando éstos materiales son afectados y deteriorados por los fenómenos de oxidación [38],[1],[39].

A diferencia de los polímeros sintéticos, los polímeros de origen natural tienen como ventajas un bajo costo como materia prima [18], cuentan con una alta disponibilidad, provienen de fuentes renovables, son biodegradables, tienen bajo peso molecular y su naturaleza es hidrofílica, mientras que sus desventajas son, una alta permeabilidad al vapor de agua, tendencia a la retrogradación y bajas propiedades mecánicas [40],[10]. Es por ello que en las últimas décadas, se han utilizado polímeros naturales como el almidón de maíz, para la fabricación de materiales

plásticos cuya característica principal es la de su gran capacidad de descomposición natural con niveles despreciables de impacto ambiental [22].

II.1.1 Los polímeros termoplásticos

Son aquellos polímeros que, según su comportamiento mecánico frente al incremento de temperatura, se ablandan y que, al enfriarse, se endurecen en procesos cíclicos. La mayoría de los polímeros termoplásticos presentan estructuras “lineales” y se caracterizan por ser blandos y dúctiles, sin embargo, también hay algunos de ellos con estructuras ramificadas cuyas cadenas cuentan con gran flexibilidad. Mientras más grandes sean las cadenas laterales más débiles serán las fuerzas de interacción y, es por esta razón que, los polímeros ramificados son más blandos y elásticos que los lineales. Estos materiales poliméricos normalmente se fabrican a través de la aplicación simultánea de presión y calor, por ello, si la temperatura asciende, a nivel molecular las fuerzas entre los enlaces secundarios se debilitan, la movilidad molecular aumenta y se facilita el desplazamiento entre las cadenas adyacentes al aplicar un esfuerzo. Cuando la temperatura de un termoplástico ablandecido se eleva hasta el punto en que las vibraciones moleculares son tan violentas que puede romper incluso los enlaces covalentes, se alcanza la etapa de degradación del material [1].

II.1.2 El almidón de maíz y el acetato de celulosa

El almidón es el principal polisacárido de reserva utilizado por las plantas [41], y debido a que cumple con ciertas funciones biológicas se le considera como un polímero de origen natural [42]. La fórmula semidesarrollada del almidón es $(C_6H_{10}O_5)_n$, en la Figura 2.3 se puede observar con mayor detalle, pero de manera desarrollada. El almidón de maíz está compuesto de monómeros de glucosa y está formado por dos tipos de moléculas, la amilosa (aproximadamente con un 27% en masa y con un grado de polimerización de 800) que es una molécula de estructura lineal enrollada en forma de hélice, como se puede ver en la Figura 2.4, y la amilopectina (con un 73% en masa, un grado de polimerización de 2,000,000), que es una molécula de estructura ramificada (Figura 2.5) cuyos enlaces α 1-4 están fuertemente vinculados a la parte cristalina y los enlaces α 1-6 a las regiones amorfas [36].

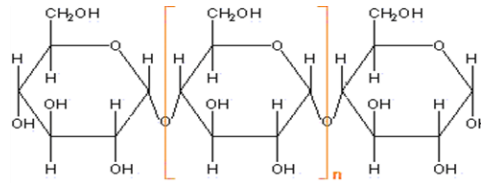


Figura 2.3 Fórmula del almidón de maíz [2]

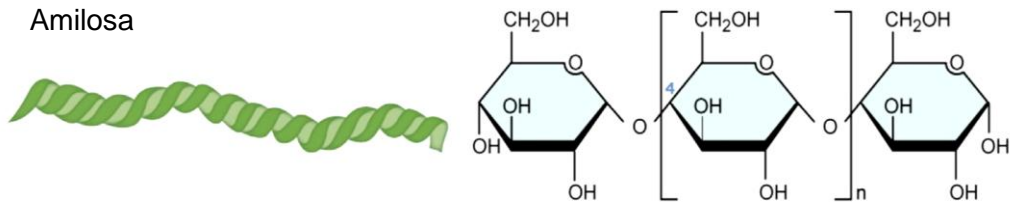


Figura 2.4 Fórmula de la amilosa [3]

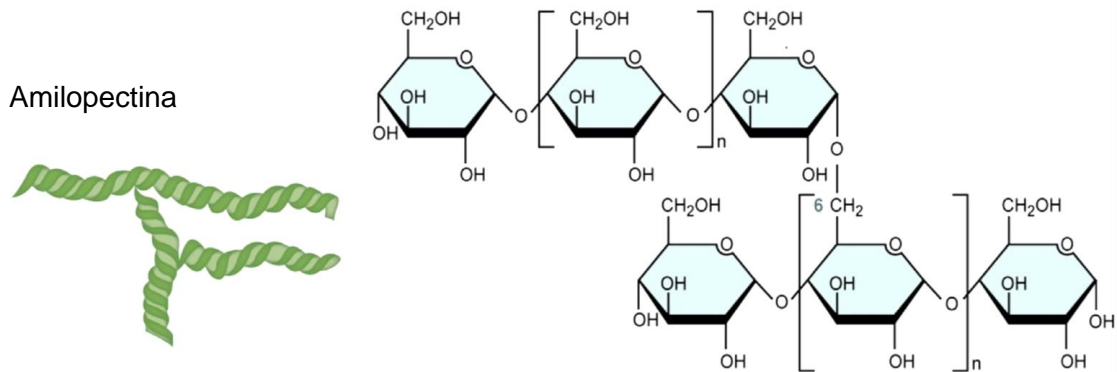


Figura 2.5 Fórmula de la amilopectina [3]

En los granos de maíz se acumulan, en altas concentraciones, estructuras dispuestas en paquetes discretos conocidas como gránulos. Estos gránulos se presentan en diversas formas y tamaños (esferas, elipsoides, polígonos, plaquetas, túbulos irregulares) y sus dimensiones por lo general oscilan entre los 2 μm a los 100 μm , dependiendo del tipo y de la fuente botánica [43],[26]. El gránulo de almidón de maíz no sólo está compuesto por amilosa y amilopectina, sino también por lípidos y proteínas [17]. Al interior del gránulo las cadenas de amilosa y amilopectina se asocian a través de enlaces de hidrógeno en una disposición radial que origina regiones micelares cristalinas. En estado nativo los gránulos poseen una característica común, la presencia de esferulitos, que son formaciones con disposición radial y con cierto orden cristalino (Figura 2.6). El almidón nativo no es en realidad de naturaleza termoplástica, sin embargo, puede ser convertido en una fase polimérica enredada continua [44] mediante la adición de plastificantes, agentes volátiles tales como el agua [42], o inclusive, agentes no volátiles como los polialcoholes

[26],[45]. Cuando los gránulos se tiñen con Yodo y se iluminan con luz polarizada, en el microscopio se puede observar un efecto óptico conocido como "cruz de Malta". Este fenómeno permite confirmar la existencia de algún tipo de ordenamiento interno, es decir, que, se puede inferir la existencia de cierto grado de cristalinidad consecuencia de su naturaleza semicristalina. Los gránulos de almidón están formados por la alternancia de depósitos amorfos y semicristalinos, de entre 100 y 800 nm de espesor, que originan estructuras que se denominan anillos de crecimiento.

En los gránulos, el régimen cristalino se compone de dominios lamelares finos en donde se observa el entrelazamiento de las cadenas laterales de la amilopectina, las cuales son ramificadas y cortas comparadas con la longitud de las cadenas de amilosa, para dar como resultado la formación de láminas cristalinas con dobles hélices fuertemente empaquetadas y ordenadas capaces de provocar en el material un comportamiento quebradizo y débil [46].

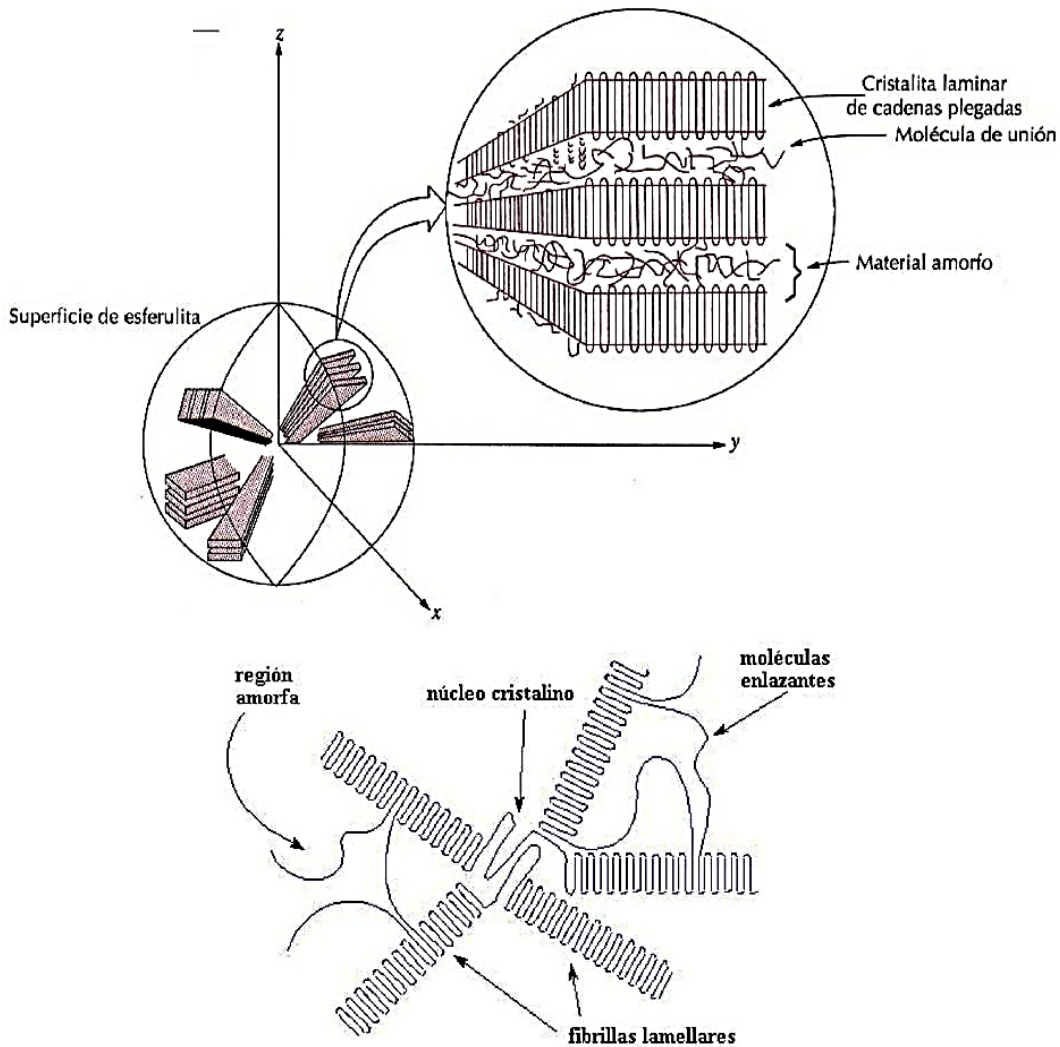


Figura 2.6 Representación modificada del detalle de la estructura de un esferulito [4]

En el régimen amorfo, las moléculas de almidón están dispuestas en una conformación de hélices sencillas, mientras que el régimen cristalino se encuentra ordenado de tal manera que las moléculas de almidón están dispuestas en un estado de doble hélice. Tanto las regiones amorfas como las regiones cristalinas se organizan de tal manera que forman los anillos con lo que inicia la estructura del gránulo.

Los gránulos de almidón de maíz cuentan con ciertas características, por ejemplo, de acuerdo con la literatura [22], se ha establecido que su densidad promedio es de 1.5 kg/m^3 , y que es independiente de su origen botánico. Otros autores, como Laycock y Halley [17] reportaron valores de la densidad de 1.28 kg/m^3 , y además, valores para el diámetro del gránulo de $15 \mu\text{m}$ y para la estabilidad térmica de 230°C .

Recientemente, en la manufactura de materiales plásticos, se ha estado utilizando el almidón de maíz plastificado (AMT), este, a pesar de contar con algunas desventajas como la alta absorción de agua que afecta sus propiedades mecánicas [44], también posee ciertas ventajas, sobre todo cuando se mezcla con otros materiales poliméricos, como el acetato de celulosa (Figura 2.7) que es un polímero amorfo sensible al agua [39], con baja susceptibilidad a la migración de plastificantes y que puede llegar a exhibir altas propiedades mecánicas produciendo una mezcla de tipo inmiscible [47],[3],[48],[5],[11].

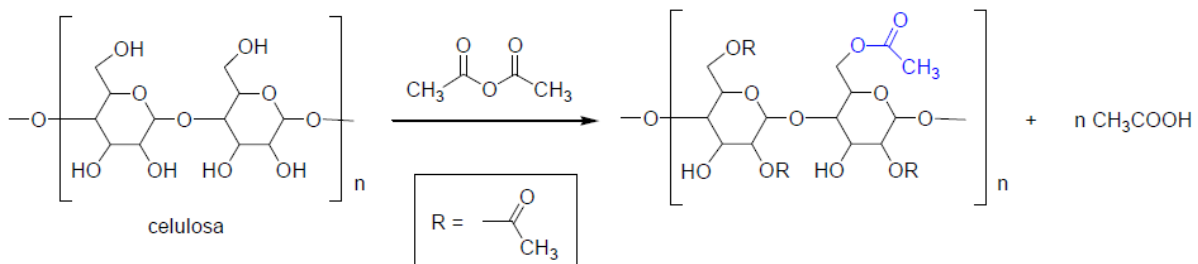


Figura 2.7 Fórmula del acetato de celulosa [2]

En la Figura 2.8 se presenta una micrografía (SEM) de una superficie obtenida de un ensayo a la tracción para un espécimen de una mezcla de almidón con acetato de celulosa, en la que se distinguen claramente dos fases distintas: una continua (acetato de celulosa) y una discontinua (almidón).

Las propiedades de estas mezclas a base de almidón se pueden adaptar adecuadamente a través de la selección del componente sintético y la ruta de procesamiento. Pueden presentar diferentes comportamientos mecánicos que pueden ir desde un material similar al caucho a un material rígido.

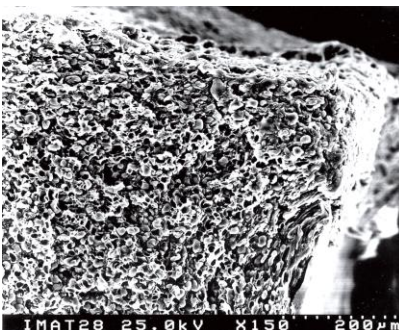


Figura 2.8 Ejemplo de micrografía de mezcla almidón de maíz- acetato de celulosa [5]

En términos de procesamiento, estas mezclas se pueden tratar como cualquier termoplástico ordinario mediante técnicas basadas en fusiones convencionales, tenemos como ejemplos, la extrusión, hilado por fusión, moldeo por compresión y moldeo por inyección. Sin embargo, se deberá tomar en cuenta que la fracción de almidón sigue siendo propensa a la degradación termo mecánica.

II.2 Mezclas poliméricas

Por mucho tiempo la ciencia y tecnología han puesto especial atención en el desarrollo de nuevos materiales poliméricos o variantes de los ya existentes. Por un lado, el procesamiento por polimerización es una de las alternativas, sin embargo, este tiene un elevado costo económico, ocupa mucho tiempo y no siempre conduce a la obtención de propiedades finales satisfactorias en los nuevos materiales. Por otro lado, las mezclas poliméricas, se presentan como otra alternativa para la obtención de materiales innovadores, siendo, en muchas ocasiones, una opción tecnológica económicamente viable, cuyo resultado ha permitido solventar las deficiencias de desempeño de los polímeros de origen [4].

II.2.1 Mezclas poliméricas miscibles

Desde el punto de vista termodinámico existen tres tipos de mezclas: miscibles, inmiscibles y parcialmente miscibles. La miscibilidad de una mezcla obedece a la variación negativa de la energía libre de Gibbs donde consideramos la sustracción entre la variación entálpica y la variación entrópica de la mezcla, así como la temperatura absoluta. Esto indica que existe una dependencia con la composición de la mezcla y que las transiciones entre las fases estarían determinadas por la termodinámica. La temperatura puede facilitar la presencia de una sola fase,

así pues, la temperatura de solución crítica superior (UCST) y la temperatura de solución crítica inferior (LCST) son dos temperaturas en las que la mezcla polimérica se calienta o se enfría, dependiendo de las características de los polímeros, logrando que el rango de inmiscibilidad se vuelva tan pequeño que casi desaparece. Termodinámicamente se considera que en las mezclas poliméricas existe un rango en el que una mayor cantidad de un polímero con respecto al otro provoca que se abra una ventana de miscibilidad. Existen compatibilizadores que controlan las propiedades de las mezclas multifásicas no solo convirtiendo mezclas inmiscibles en mezclas miscibles, sino también controlan el tamaño de los dominios de fase de las mezclas inmiscibles [4].

II.2.2 Mezclas poliméricas inmiscibles

En las mezclas inmiscibles, la identidad y las propiedades de los componentes se mantiene en buena medida, esperando que el material resultante conserve o mejore las propiedades de interés de los componentes mientras se minimizan las menos favorables. Es aquí donde aparece el concepto de compatibilidad, aplicado a aquellas mezclas inmiscibles o parcialmente miscibles que presentan mejores propiedades que los componentes puros [4]. Dependiendo de la naturaleza de los polímeros a mezclar, proporción, condiciones de mezclado, tensión interfacial, entre otros, las mezclas inmiscibles suelen presentar dos tipos de morfologías: dispersa y continua. Las mezclas poliméricas son de tipo heterogéneo debido a que consta de al menos 2 fases que presentan límites bien definidos entre ellas. En estas mezclas se establece un movimiento térmico, desde el punto de vista termodinámico se observa una consecuencia natural del caos conocida como entropía (S), esta se encuentra fuertemente vinculada al desorden necesario para pasar de un estado de relativo orden a un estado desordenado mediante un proceso de tipo espontáneo. La entropía gobierna ampliamente a los polímeros amorfos, las mezclas poliméricas se encuentran dentro del marco de la segunda ley de la termodinámica ya que si aisláramos un fragmento del sistema se lograría apreciar los entrecruzamientos de las cadenas, su disposición al azar y caótica, esto indica que un polímero amorfo al participar de una mezcla realmente no ganaría demasiada entropía ya que por su naturaleza ya posee una estructura desordenada.

La inmiscibilidad depende en gran medida del peso molecular de los componentes [47]. Por ejemplo, una mezcla polimérica inmiscible constituida por dos polímeros amorfos poseería dos temperaturas de transición vítrea (T_g) debido que cuentan con fases independientes [49].

Dependiendo del tipo de polímero, la inmiscibilidad puede disminuir si se calienta (aumento de la temperatura) o si se enfría. Otro ejemplo se presentaría al mezclar un polímero, que presente características de fragilidad, con otros polímeros, con características de ductilidad, lo que constituiría una estrategia útil para mejorar esas propiedades en particular de tenacidad o ductilidad para esa mezcla polimérica [50],[3]. En el estudio del grado de compatibilidad alcanzado por una mezcla binaria se suele considerar como punto de referencia a la Ley aditiva de las mezclas o también conocida como “regla de las mezclas”, definida como $Y_m = X_1Y_1 + X_2Y_2$, donde se considera a la fracción másica o volumétrica y se relaciona con la propiedad de interés para posibles predicciones [4].

II.3 Propiedades térmicas de los polímeros

La temperatura es una propiedad termodinámica común en sistemas de equilibrio térmico, dos sistemas se encontrarán en equilibrio térmico si tienen la misma temperatura entre sí, es decir, si la temperatura resulta común. La ley “cero” de la termodinámica menciona que dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero estarán en equilibrio entre sí, si la temperatura es común para los tres, por lo cual, la temperatura es considerada como una función de estado, y este equilibrio se debe entender como dinámico y no como estático. La temperatura realmente es una propiedad abstracta, no se puede medir directamente, se deduce a partir de la medición de cualquier otra de las propiedades termodinámicas. Un aumento en la temperatura es un incremento en la energía cinética molecular media [51]. En general, podemos considerar que las propiedades térmicas de los polímeros son: la conductividad térmica, capacidad calorífica, dilatación térmica, transiciones térmicas.

II.3.1 La conductividad térmica en los polímeros

La conductividad térmica (λ) es la propiedad física anisotrópica que describe la medida de la capacidad de un material para conducir el calor a través de su masa por unidad de tiempo, en un espesor unitario, cuando la diferencia de temperatura es la unidad y no esté involucrado intercambio de materia. La mayoría de los polímeros termoplásticos, en su forma virgen, exhiben una (λ) que oscila en el rango de 0.1 a 0.3 W/m^{°K}, estos valores son considerados como bajos si las comparamos con las (λ) de metales como el aluminio y el cobre, que son de 200 W/m^{°K} y de 300 W/m^{°K}, respectivamente [52]. La conductividad térmica (λ) del polímero es impulsada por

el transporte de modos vibratorios cuantizados (paquetes de calor) que se propagan a través del material y son conocidos como fonones [6],[53],[54].

Los polímeros termoplásticos muestran una (λ) inherentemente baja como consecuencia de su baja densidad atómica (ρ), estructuras de enlaces químicos covalentes, heterogeneidad estructural (densidad de defectos), y desajuste en las vibraciones moleculares, mismas características que inhiben el transporte eficiente de fonones. La cristalinidad del polímero, la estructura química, la fuerza de adhesión, los defectos, la presencia de cadenas laterales, el peso molecular, la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m) son factores que pueden potenciar la (λ) de los polímeros termoplásticos. Los termoplásticos semicristalinos, a diferencia de los amorfos, tienen una (λ) inherentemente más alta, ya que la mayor densidad (ρ) y la alineación ordenada de las cadenas mejoran el transporte de los fonones. En el caso de los termoplásticos amorfos, estos exhiben un camino libre medio reducido y una mayor dispersión de fonones. La (λ) está influenciada por la temperatura, para el caso de los termoplásticos semicristalinos la temperatura de fusión (T_m) y para el caso de los termoplásticos amorfos la temperatura de transición vítrea (T_g). En los polímeros semicristalinos las moléculas alineadas aumentan la (λ), esta orientación se puede inducir, incluso, desde procesamientos, como pueden ser el de estiramiento o el de extrusión. Aunque el efecto sobre la (λ) es sutil, la reticulación produce una adhesión más fuerte entre las moléculas y se crean rutas conductoras para la transferencia de calor a través de la matriz, en cambio, la presencia de cadenas laterales puede aumentar la dispersión de fonones y reducir la conductividad axial [52].

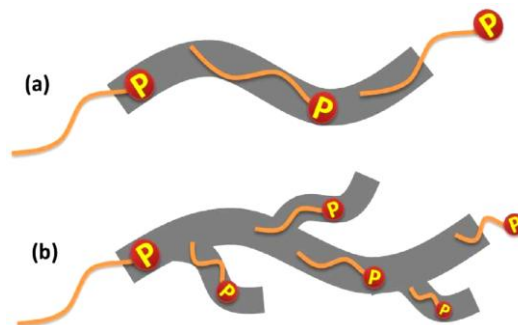


Figura 2.9 (a) Esquema de estructuras lineales de un fonón a través de la ruta media y (b) estructuras no lineales para el recorrido del fonón [6]

Se puede inducir el aislamiento térmico a medida que la energía, en forma de calor, no logre transportarse de manera eficiente mediante la realización de cambios estructurales, tal y como se muestra en las Figuras 2.9 b y 2.10 a, b y c. Provocar que la transmisión del calor, a través de las moléculas, sea más complicado, por ejemplo, con la inclusión de burbujas o bolsas de gas, el

cambio de estado, la porosidad, alta viscosidad, discontinuidad, morfologías no lineales, mayor cantidad de interfases o defectos, etc., lograría crear diferencias en los modos de vibraciones normales [53],[55]. Esto se puede apreciar en materiales compuestos que no presentan uniformidad, es decir que son heterogéneos, en ellos el calor se difundirá con mayor dificultad que en un material sin defectos.

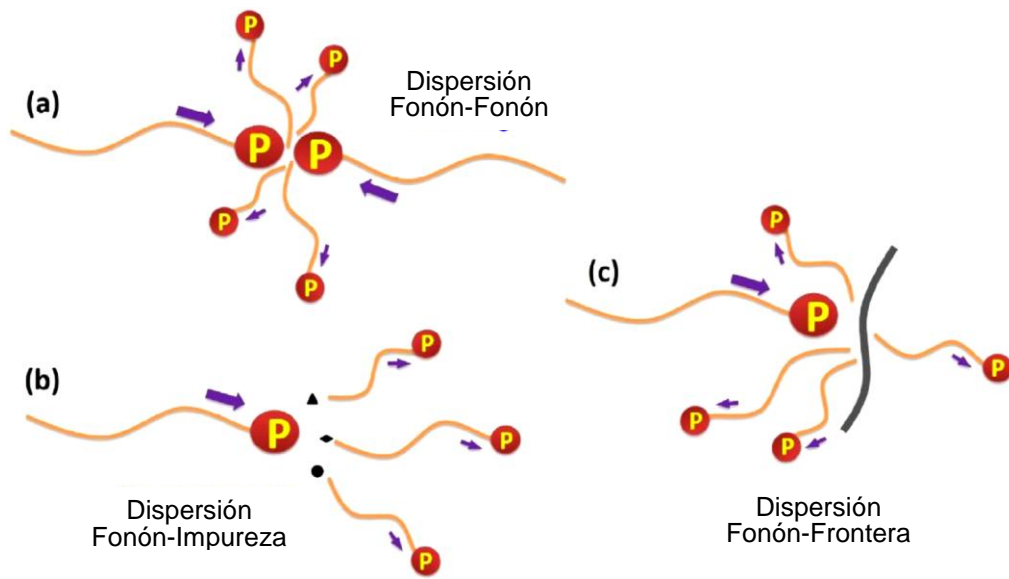


Figura 2.10 Esquema de la dispersión del fonón (a) por colisión, (b) impurezas, (c) frontera [6]

La medición del flujo de energía térmica cuando hay un diferencial de temperatura entre dos elementos adyacentes está expresado por la ley de Fourier (Ec. 2.1), que nos habla de que el flujo será más grande cuanto mayor sea la diferencia de temperatura, por lo tanto, es directamente proporcional. [29]

$$q = -k\nabla T \quad \text{Ec. 2.1}$$

Dónde:

q es el vector de flujo de calor por unidad de superficie

(k) es una constante de proporcionalidad específica para cada material llamada conductividad térmica

∇T es el gradiente de temperatura en el interior del material [6]

II.3.2 Transiciones de fase (T_m y T_g)

La temperatura de transición vítrea (T_g) es el rango de temperatura a la cual las propiedades mecánicas y térmicas de un material plástico cambian radicalmente a causa del aumento en los grados de libertad de las cadenas constituyentes [44]. Autores, como Cassu y Filisberti [56], estudiaron las transiciones termodinámicas de primer orden (fusión, cristalización en condiciones de calentamiento), así como transiciones termodinámicas de pseudo segundo orden (T_g y relajaciones secundarias asociadas a las fases cristalina y amorfa). La relajación que ocurre en la región de transición vítrea (T_g), también llamada de relajación primaria (relajación α para polímeros amorfos), es resultante de los movimientos moleculares a largas distancias, que envuelven los segmentos de la cadena polimérica principal. Un material semicristalino, por presentar diferentes microambientes, fase amorfa, interfaz cristalina-amorfa y fase cristalina, presenta una amplia distribución de tiempos de relajación. Estas relajaciones secundarias implican movimientos moleculares más localizados, debido a que por debajo de la (T_g) la movilidad de las cadenas es reducida. A pesar de esta limitación, estos movimientos moleculares pueden tener un efecto significativo sobre las propiedades macroscópicas de los materiales poliméricos, que pueden manifestarse como cambios en propiedades mecánicas y físicas, tales como el módulo y el coeficiente de expansión térmica (CTE). Uno de los más importantes efectos de estas relajaciones secundarias en las propiedades macroscópicas es la tenacidad o la alta resistencia al impacto.

En general, en los sistemas semicristalinos o amorfos, la temperatura es capaz de afectar su estado físico, movilidad molecular, estabilidad y funcionalidad. Un sistema cristalino tiene una estructura con simetría de largo alcance, es decir, traslación, orientación, conformación, etc. y presenta transiciones de primer orden (cristalización y fusión), mientras que un sistema amorfo no tiene simetría, sino que solamente posee un ordenamiento de corto alcance, muy localizado y restringido a pocas distancias atómicas, y cuenta con transiciones de segundo orden (transición vítrea).

Los sólidos amorfos se pueden analizar desde el punto de vista microscópico, desde dónde se puede ver que tiene propiedades similares a las de los líquidos, o desde el punto de vista macroscópico, en el que se aprecia que cuenta con propiedades similares a las de los sólidos. La (T_g) es característica de los sólidos amorfos, y afecta las propiedades térmicas, mecánicas, eléctricas, el volumen libre y la relajación estructural. Por debajo de la (T_g) las moléculas se congelan, se encuentran comprimidas y sus movimientos moleculares se limitan a rotaciones y vibraciones, tal y como ocurre con el comportamiento de un sólido, pero, por encima de la (T_g), las moléculas obtienen energía y escalan a una gran movilidad traslacional localizada (flexión y

estiramiento), movimientos de las cadenas laterales, incrementa el volumen libre (G), aumenta la capacidad calorífica (C_p) y disminuye la viscosidad (μ). En un material amorfo mientras menor sea el peso molecular menor será el volumen libre a cualquier temperatura. De acuerdo con lo anterior, podemos entender a la (T_g) como un proceso de cinética asociado con la primera relajación del material, mientras que al tiempo de relajación lo podemos definir como el tiempo necesario para la recuperación de las condiciones de equilibrio posterior a una perturbación en el material [57]. Criterios como el de Lindenman ubican a la (T_g) como una inestabilidad cinética que se presenta en función de las rigideces relativas de la cadena principal y los grupos laterales, estructura del monómero, presión y masa del polímero. Mientras mayor sea la masa molar menor será la densidad (ρ) y por lo tanto mayor volumen específico [58].

Existen varios factores que pueden llegar a afectar a la (T_g), entre los cuales están la presencia de grupos laterales que impidan las rotaciones de las cadenas, una estructura rígida sobre todo si contiene grupos fenilo (anillos resonantes bencénicos), el empaquetamiento y/o la longitud de los grupos funcionales sobre la cadena principal, la cantidad de enlaces primarios (covalentes) y/o de enlaces secundarios (puentes de H), el peso molecular o la polaridad.

Por debajo de (T_g) el material plástico se puede considerar un sólido amorfo, sin embargo, por encima de la (T_g) es un sólido elástico y luego un sólido viscoso. Si la temperatura es menor que la (T_g), el polímero sólido posee una estructura cristalina rígida y una fracción amorfa rígida. En cambio, si la temperatura del polímero está entre la (T_g) y la (T_m), el polímero sólido tendrá una estructura cristalina rígida y una fracción amorfa con un módulo bajo, de modo que exhibirá un comportamiento tenaz y flexible.

Como se muestra en la Tabla 2.1, los polímeros semicristalinos tienen un comportamiento intermedio, y presentan tanto (T_m) como (T_g), estas temperaturas son propiedades características de las fases cristalina y amorfa respectivamente. Cuanto menor sea la cristalinidad mayor será el grado de flexibilidad del material polimérico.

Tabla 2.1 (T_g) temperatura de transición vítrea, (T_f) Temperatura de fluencia, (T_m) Temperatura de fusión, (T_z) temperatura de descomposición

| | T_g | T_f | T_m | T_z |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Termoplástico amorfo (caso ideal) | ✓ | ✓ | X | ✓ |
| Termoplástico semicristalino | ✓ | X | ✓ | ✓ |
| Termoplástico cristalino (caso ideal) | X | X | ✓ | ✓ |
| Elastómero | ✓ | X | X | ✓ |
| Termoendurecible | X | X | X | ✓ |

La fusión de un polímero representa la transformación de un material sólido, con una estructura ordenada de cadenas alineadas, en un líquido viscoso con una estructura al azar, y depende del peso molecular medio del polímero. La (T_m) disminuye al aumentar el grado de ramificación, se incrementa al aumentar el peso molecular o la longitud de las cadenas. La (T_g) depende de la estructura de los componentes, la cual influye en la capacidad de las cadenas moleculares para vibrar y rotar a medida que la temperatura aumenta, si la cadena es rígida se incrementará la (T_g) . La flexibilidad de las cadenas disminuye cuando se les introducen átomos voluminosos o grandes grupos atómicos que restringen la rotación molecular y aumenta con el peso molecular. Las variaciones de (λ) registradas en torno a la (T_g) de polímeros amorfos pueden explicarse por la consideración de la reducción en la velocidad de los fonones por encima de ésta (T_g) [34],[26].

II.4 Propiedades mecánicas de los polímeros

Las propiedades mecánicas guardan una estrecha relación con la temperatura, al aumentar la temperatura disminuyen las diferentes resistencias. Los polímeros termoplásticos se reblandecen a elevadas temperaturas y se endurecen y rigidizan al enfriarse, conocer estas temperaturas es importante para el diseño ingenieril ya que se debe cuidar la temperatura de trabajo. Tomando lo anterior en cuenta, surge el concepto de deformación, el cual se refiere al cambio de la longitud a lo largo de la línea de aplicación de una fuerza, mientras que el concepto de esfuerzo se entiende como la reacción de los materiales y las fuerzas externas que se les aplican. Para el caso de los polímeros, estas propiedades están asociadas al comportamiento del material polimérico cuando a este se le aplican fuerzas externas, así pues, cualquiera de estas fuerzas que actúen sobre ese material puede causar su deformación. Para propósitos de análisis, estas fuerzas externas se clasifican en fuerzas de tensión, de compresión, de cortante y de torsión. [59] En los polímeros, los enlaces intermoleculares secundarios, o también conocidos como enlaces físicos (Van der Waals), son mucho más débiles que los enlaces covalentes primarios, no obstante, los primeros suelen ser más efectivos para inhibir la movilidad relativa de las cadenas, lo que afecta a las propiedades mecánicas de los polímeros. En las regiones cristalinas las cadenas moleculares están empaquetadas y situadas de forma ordenada y paralela, por ello suelen haber enlaces secundarios entre segmentos de cadenas adyacentes. Estos enlaces secundarios son menos numerosos en las regiones amorfas, donde las cadenas están desalineadas y existe un mayor grado de libertad entre ellas. Entre más movimiento de las cadenas exista mayor flexibilidad tendrá el material polimérico, en el estado vítreo, por ejemplo,

las propiedades mecánicas son muy peculiares debido a que, aunque las cadenas vibren ya no pueden girar y no tienen manera de amortiguar los posibles impactos y se consideran materiales frágiles.

Un polímero semi cristalino generalmente tiene mayor resistencia mecánica que el mismo material, pero con estructura amorfa. La mayor resistencia o mayor módulo se debe al gran número y espaciamiento regular de las distancias intermoleculares en las estructuras cristalinas (Figura 2.11). En los polímeros amorfos, el número de estas interacciones es menor y su espaciamiento es errático, así que, al aplicarles esfuerzos, muchas secciones del polímero se extienden o deforman libremente.

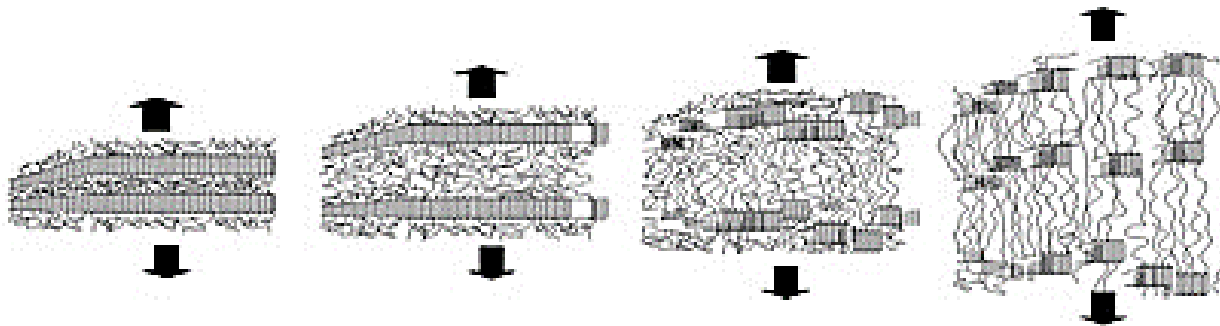


Figura 2.11 Esquemización de la deformación por tensión que podrían experimentar polímeros con estructuras semicristalinas a nivel de las laminillas [4]

II.5 La plastificación en los polímeros

De acuerdo con la norma ASTM-D-883, un plastificante es un material que se incorpora a un polímero para facilitar su procesamiento y mejorar su flexibilidad, aumentar su resistencia al impacto, ductilidad y tenacidad, disminuir su dureza, fragilidad, viscosidad en estado fundido, módulo de elasticidad y la temperatura de transición vítrea (T_g). La plastificación en las mezclas poliméricas además de mejorar el procesamiento modifica sus propiedades mecánicas, térmicas y de barrera. Existen 2 tipos de plastificación, en primer lugar la interna, que se trata de una modificación química o la creación de un nuevo material por copolimerización y se caracteriza por la disminución de la (T_g) y el módulo de Young (E), y en segundo lugar la plastificación externa, que es cuando el plastificante no es capaz de provocar una unión química y se caracteriza por el alto índice de interacción molecular y la creación de espacio libre entre las moléculas y la estructura principal de la cadena [50].

Los plastificantes suelen tener baja presión de vapor y bajo peso molecular. Las moléculas de los plastificantes ocupan posiciones entre las grandes cadenas poliméricas, incrementando la distancia entre esas cadenas y reduciendo los enlaces secundarios intermoleculares.

Generalmente se utilizan plastificantes en la elaboración de polímeros que son frágiles a temperatura ambiente, los plastificantes disminuyen la (T_g) y de este modo los polímeros se pueden utilizar a temperatura ambiente en aplicaciones que requieren algún grado de flexibilidad y de ductilidad [47]. Los plastificantes más utilizados son monosacáridos, oligosacáridos, polioles, lípidos y derivados. El glicerol es un ejemplo de plastificante, también es conocido como 1,2,3 propanotriol (3 grupos -OH), es un compuesto higroscópico, es decir que tiene la capacidad de ceder o absorber agua, es soluble y se descompone a 295°C [50].

El efecto de los plastificantes puede explicarse mediante las teorías de la lubricación y de volumen libre (G). La primera afirma que los plastificantes se comportan como lubricantes internos y que permiten que las cadenas de polímeros se deslicen entre sí. Mientras que en la segunda teoría, la teoría volumen libre (G), supone que un polímero tiene fuerzas de atracción intermoleculares que se debilitan en presencia del plastificante [47]. El agua se considera un plastificante y su uso ha sido muy amplio, las grasas y muchas proteínas también llegan a comportarse como plastificantes. La producción mundial anual de plastificantes es de 3.2 millones de toneladas [5]. Por plastificación, el almidón crudo puede transformarse en un estado polimérico homogéneo, que se conoce como "almidón termoplástico (AMT)" [19]. En el caso del almidón nativo, este posee una cristalinidad que oscila entre el 15% y el 45% [45] y no es capaz de ser procesado directamente por lo que requiere ser modificado. Cuando el almidón gelatiniza se presenta un fenómeno de transición de fase promovido por la acción de calor, agua y de un plastificante (aunque la cantidad de agua puede disminuir si se involucran procesos termomecánicos como la extrusión) logrando eliminar gradualmente la naturaleza semicristalina de los gránulos de almidón y pasando de un estado ordenado a uno desordenado en un proceso irreversible caracterizado por el hinchamiento, la pérdida de cristalinidad y la solubilización molecular [46]. Esa descomposición estructural generalmente se lleva a cabo en diferentes niveles, en el rango de 100 nm a 400 nm en las zonas amorfas y semicristalinas alternas, de 9 a 10 nm en las lamelas amorfas y cristalinas y ya, por último, casi en dimensiones nanométricas, en las cadenas macromoleculares [42].

II.6 Procesamiento de mezclas poliméricas, la extrusión e inyección

Uno de los procesos industriales utilizado en la producción de plásticos tradicionales es el de extrusión. El término extrusión se refiere al procesamiento termo-mecánico para la obtención de materiales sólidos tridimensionales transformando a los materiales poliméricos [60]. La extrusión es capaz de producir cambios fisicoquímicos, así como la degradación parcial o total de las

cadena polimérica. Entonces, la extrusión es pues, el proceso de transformación de la materia prima, en este caso polímeros biodegradables, en un nuevo material con propiedades superiores a las de los materiales de origen.

En la Figura 2.12 se observa un equipo de extrusión vertical, el cual posee una gran versatilidad debido a que los parámetros con los que trabaja, (temperatura, presión, velocidad de cizallamiento, geometría de salida) pueden ser fácilmente reprogramados pudiendo obtenerse mezclas de tipo distributiva o incluso dispersiva.

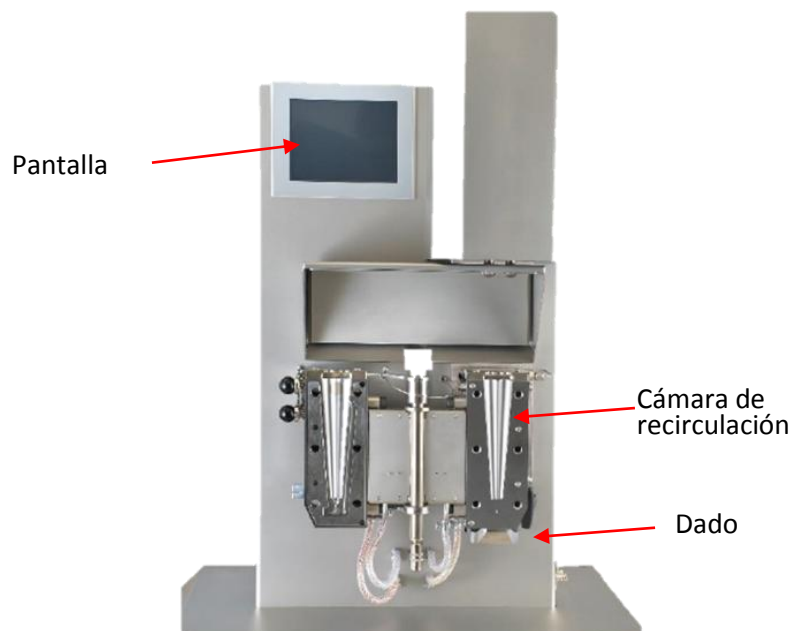


Figura 2.12 Extrusora Xplore (Imagen propia)

El tornillo mecánico impulsa a través de la cámara el material granulado, que es sucesivamente compactado, fundido y transformado en una carga continua de fluido viscoso. La extrusión tiene lugar al forzar a la masa fundida a pasar a través del orificio de la matriz [25].

Un extrusor está compuesto generalmente por una tolva de alimentación, barriles, tornillos simples o gemelos, y la unidad de troquelado y atornillado. Las máquinas más avanzadas implican sistemas de doble husillo que utilizan una configuración de tornillo corrotante o contra rotante. Durante el proceso el material se funde, homogeneiza y comprime. La profundidad y el paso constantes del tornillo de rosca ayudan a mantener la alta presión continua para garantizar una velocidad de suministro uniforme de material fundido a través de la matriz de extrusión y, por lo tanto, un producto uniforme.

Las diferentes zonas de la cámara se pre configuran a temperaturas específicas, una mezcla de los polímeros y otros auxiliares de procesamiento se introducen a la cámara del extrusor a través de la tolva (Figura 2.13). Los materiales se transfieren dentro de la cámara caliente por un tornillo giratorio (Figuras 2.14 y 2.15) y ya en la cámara se transforman principalmente por el calor generado debido al efecto de cizallamiento del tornillo giratorio y al calor que se produce desde el cañón.

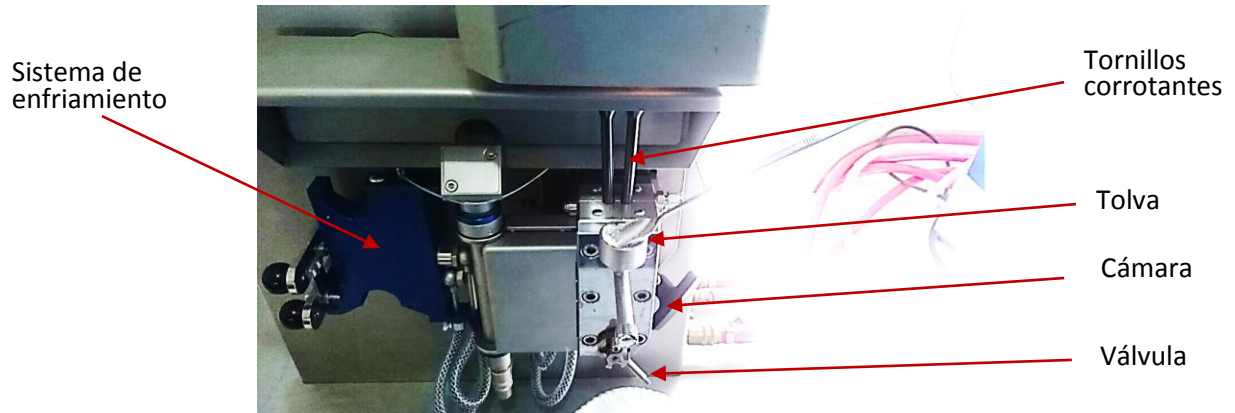


Figura 2.13 Componentes del extrusor Xplore (Imagen propia)

La masa fundida finalmente fluye a través del dado, que está unido al extremo de la cámara. Los extrusores de doble husillo poseen muchas ventajas en comparación con los de tornillo simple, tales como una alimentación más fácil del material, una mezcla más intensa, una menor tendencia al sobrecalentamiento de los materiales y un tiempo de residencia más corto.

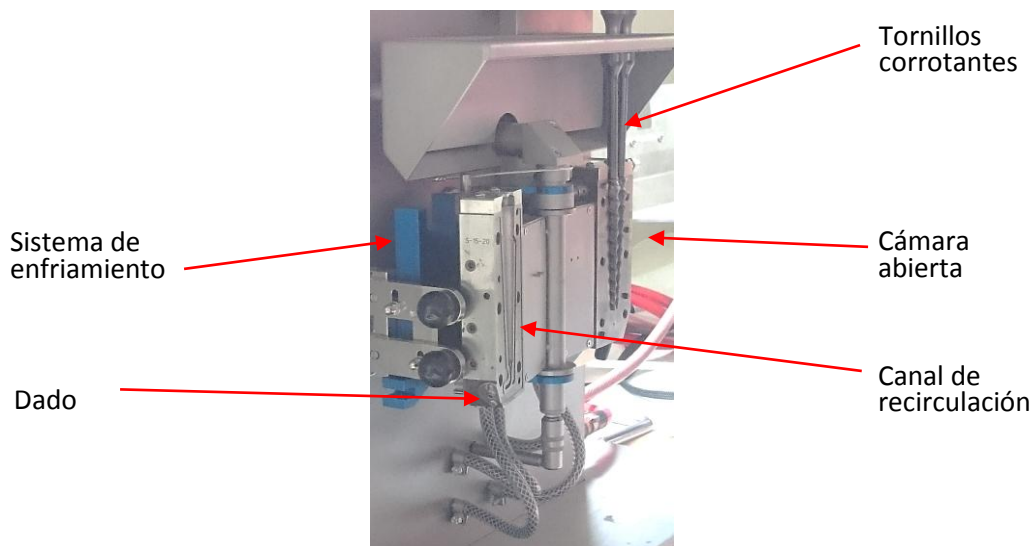


Figura 2.14 Interior del extrusor Xplore (Imagen propia)

El aumento de presión debe ser lo suficientemente alto para proporcionar una velocidad de salida eficiente del extruido. La masa fundida se mueve por circulación en una trayectoria helicoidal por medio de flujo transversal, flujo de arrastre, flujo de presión y fuga. El espacio entre el diámetro del tornillo y el ancho del cilindro normalmente está en el rango de 0.1 - 0.2 mm.

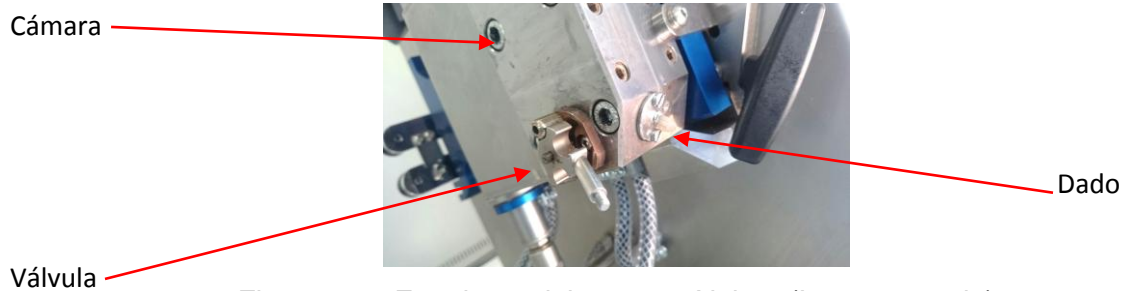


Figura 2.15 Exteriores del extrusor Xplore (Imagen propia)

El procesamiento de extrusión requiere una estrecha supervisión y comprensión de los diversos parámetros: viscosidad y variación de la viscosidad con velocidad de corte y temperatura, elasticidad y flujo extensional sobre superficies metálicas calientes [61].

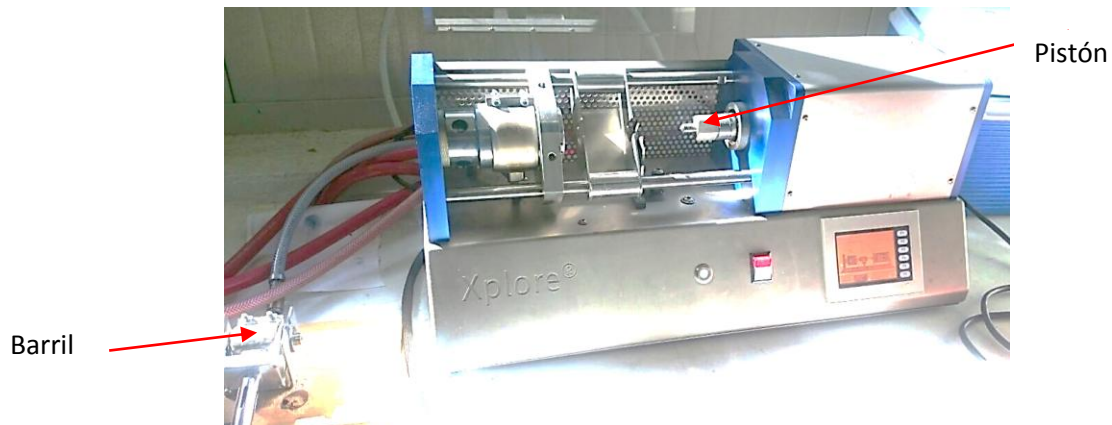


Figura 2.16 Moldeadora por inyección Xplore (Imagen propia)

El moldeo por inyección es otro de los procesos industriales para la conformación de polímeros termoplásticos, y podría considerarse como el procedimiento más común para moldear piezas plásticas, en la Figura 2.16 se puede observar un equipo de inyección Xplore.

En el moldeo por inyección de termoplásticos semicristalinos, el control de la temperatura del molde y, por lo tanto, las condiciones de enfriamiento de la masa fundida de polímero pueden afectar significativamente las propiedades de los componentes [62].

II.7 Predicción de propiedades a través de un modelo semi-empírico

En los materiales, los modelos de predicción (Figura 2.17) se desarrollan a partir de la asociación del conocimiento en química y mecánica con la informática.

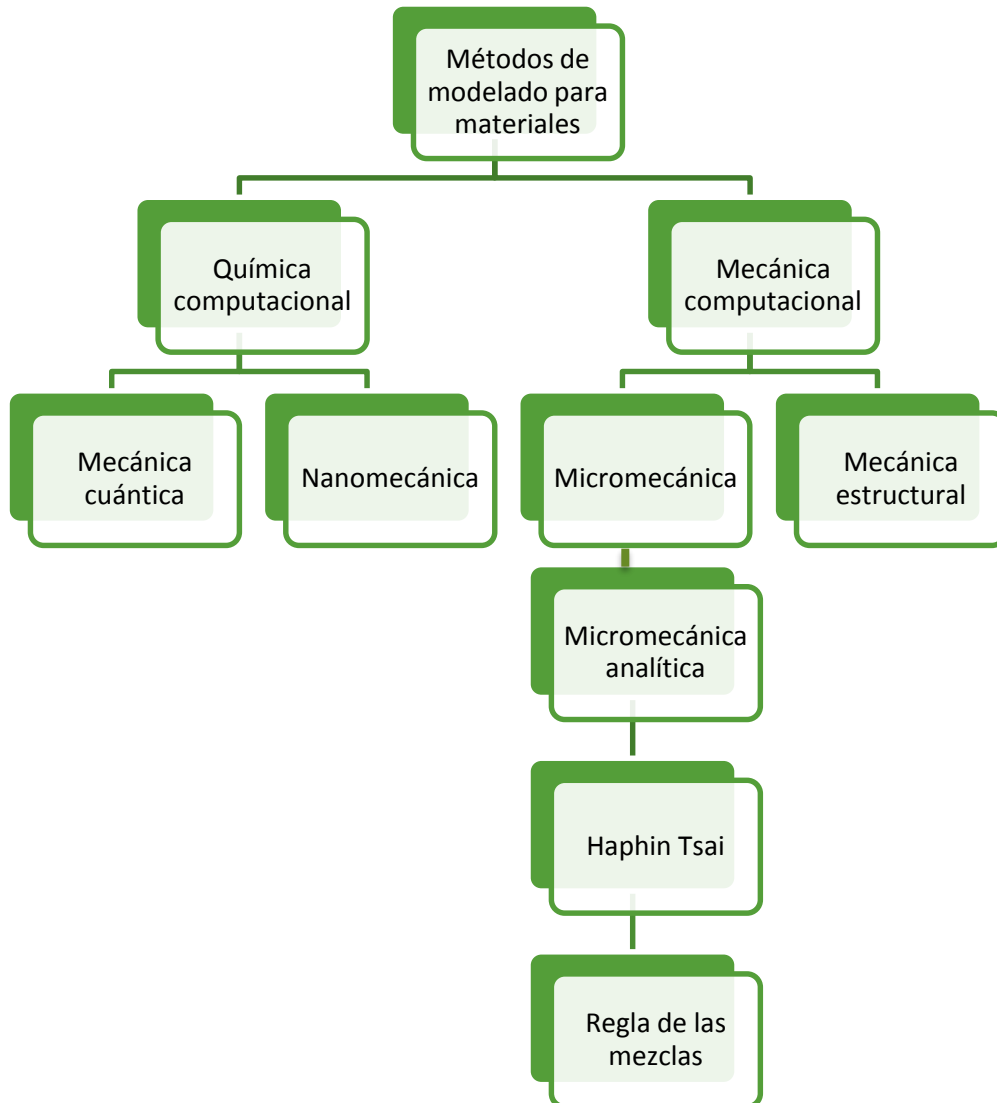


Figura 2.17 Diagrama modificado de técnicas de modelado (Golap, S., R. Dhananjay y V. Patil 2014)

El módulo elástico es una de las propiedades más frecuentemente medidas. Su cálculo se ha derivado de las relaciones analíticas generales por la aplicación de teorías como la de la elasticidad o bien a través de expresiones empíricas o semi empíricas. Modelos analíticos generalistas como los de Kerner en 1956, el de Paul de 1960 o el de Hashin en 1963 mostraron los límites superiores e inferiores de variación de las constantes elásticas. Los métodos semi empíricos, como el de Sato en 1962, Ishai en 1965, Greszczuk en 1966, Krock en 1967, Kielsen en 1967, Narkis en 1976 se basan en modelos simplificados y proporcionan, en general, buenos

resultados cuando los porcentajes de carga son moderados, ajustándose más a la realidad que los analíticos cuando la diferencia entre los módulos de partícula y matriz es muy acusada.

Por ejemplo, para el caso de sistemas con partículas regulares, puede determinarse el módulo de elasticidad si se conoce el valor de los módulos y fracción volumétrica en cada componente.

Uno de los modelos más utilizados y simples es el de la regla de las mezclas o de Reuss-Voigt que asume una distribución en serie o en paralelo de las partículas de carga con el polímero.

Límite superior o en paralelo (Modelo de Voigt): $E_c = E_m(1 - \phi) + E_p\phi$ Ec. 3.3

Límite inferior o en serie (Modelo de Reuss): $E_c = E_p E_m / E_p(1 - \phi) + E_m\phi$ Ec. 3.4

Donde:

E_c es el módulo de elasticidad calculado

E_m es el módulo de elasticidad de la fase continua

E_p es el módulo de elasticidad de la fase dispersa

ϕ es la fracción másica

El límite inferior se asocia con el comportamiento que presenta la matriz cuando la fase dispersa se encuentra en condiciones de igual deformación o en un estado de igual tensión, mientras que en el límite superior los supuestos considerados no son iguales (válida únicamente cuando los coeficientes de Poisson son iguales en ambas fases).

En numerosos casos los valores experimentales se encuentran situados entre los propuestos por las ecuaciones anteriores como consecuencia de que ambos límites están considerablemente separados entre sí.

En la práctica es útil obtener fronteras más realistas para el módulo, como los obtenidos por Hashin y Strikman en 1963, quienes aceptan que la distribución de las partículas pueda no ser aleatoria, asumen independencia respecto del tamaño de la partícula y consideran que el espacio comprendido entre las 2 partículas está en un estado de tensión constante pero no necesariamente idéntico al de la partícula.

Una de las ecuaciones básicas de conducción térmica utilizadas en los materiales compuestos es la "regla de las mezclas" para la conducción en serie y la conducción en paralelo. El análisis teórico de la transferencia de calor en materiales compuestos se basa en supuestos como: que la dispersión de las partículas en la matriz es uniforme y que los rellenos son homogéneos e isotrópicos, la resistencia térmica de contacto entre los rellenos y la matriz se considera despreciable, la distribución de la temperatura a lo largo de la dirección del flujo de calor es lineal y no existen vacíos [63].

Referencias

- [1] D. William, J. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Reverté, (1995) 804.
- [2] T. Tovar, *Caracterización morfológica y térmica del almidón de maíz (Zea mays L) Obtenido por Diferentes Métodos de Aislamiento*, (2008) 68.
- [3] F. Zia, K.M. Zia, M. Zuber, S. Kamal, N. Aslam, Starch based polyurethanes: A critical review updating recent literature, *Carbohydr. Polym.* 134 (2015) 784–798. doi:10.1016/j.carbpol.2015.08.034.
- [4] B. Bisfenol-a, J. José, S. Mora, *Comportamiento térmico y mecánico del poli (Etilén Tereftalato) (PET) Modificado con Resinas Poliméricas*, (2003).
- [5] R.A. Sousa, V.M. Correlo, S. Chung, N.M. Neves, J.F. Mano, R.L. Reis, Processing of starch-based blends for biomedical applications, *Nat. Polym. Biomed. Appl.* (2008) 85–105. doi:10.1533/9781845694814.1.85.
- [6] N. Mehra, L. Mu, T. Ji, X. Yang, J. Kong, J. Gu, J. Zhu, Thermal transport in polymeric materials and across composite interfaces, *Appl. Mater. Today.* 12 (2018) 92–130. doi:10.1016/j.apmt.2018.04.004.
- [7] P. Mondragón Cortez, *Espectroscopia de infrarrojo para todos y 51 espectros de alimentos consumidos en México*, 2015.
- [8] N. Soykeabkaew, C. y Thanomsilp, O. Suwanton, *Composites : Part A A review : Starch-based composite foams*, *Compos. Part A.* 78 (2015) 246–263. doi:10.1016/j.compositesa.2015.08.014.
- [9] G. Herryman, M; Blanco, *Ácido láctico y poliláctico: Situación actual y tendencias.*, *Red Rev. científicas américa lat. el caribe, España y Port.* 39 (2005) 49–59.
- [10] M. Biron, *Renewable plastics derived from natural polymers*, in: *Ind. Appl. Renew. Plast.*, William Andrew, 2016: pp. 115–154. doi:10.1016/B978-0-323-48065-9.00004-2.
- [11] N.A. Mostafa, A.A. Farag, H.M. Abo-dief, A.M. Tayeb, Production of biodegradable plastic from agricultural wastes, *Arab. J. Chem.* 11 (2018) 546–553. doi:10.1016/j.arabjc.2015.04.008.
- [12] M. Enriquez, R. Velasco, V. Ortiz, *Composición y procesamiento de películas biodegradables basadas en almidón*, *Biotecnol. en el sect. agropecu. y agroindustrial.* 10 (2012) 182–192.
- [13] R. Cruz-Morfin, R. Martínez-Tenorio, A. López-Malo, *Biopolímeros y su integración con polímeros convencionales como alternativa de empaque de alimentos*, *Temas Selección Ing. Aliment.* (2013) 42–52. <http://web.udlap.mx/tsia/files/2014/12/TSIA-72-Cruz-Morfin-et-al-2013.pdf>.
- [14] R. Kumar, S.K. Ha, K. Verma, S.K. Tiwari, Recent progress in some selected bio-nanomaterials and their engineering applications: An overview, *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* (2018). doi:10.1016/j.jsamd.2018.05.003.
- [15] I. Tan, P.J. Halley, “Structure-Property” Relationships of genetically modified starch, Elsevier B.V., 2014. doi:10.1016/B978-0-444-53730-0.00020-8.
- [16] L. Averous, P.J. Halley, *Starch polymers: From the field to industrial products*, starch polym.

from genet. eng. to green appl. (2014) 3–10. doi:10.1016/B978-0-444-53730-0.00018-X.

- [17] A.A. Aydin, V. Ilberg, Effect of different polyol-based plasticizers on thermal properties of polyvinyl alcohol:starch blends, *Carbohydr. Polym.* 136 (2016) 441–448. doi:10.1016/j.carbpol.2015.08.093.
- [18] T. Wang, G. Cheng, S. Ma, Z. Cai, L. Zhang, Environmental biodegradability of poly (ε -hydroxybutyrate)/ cellulose acetate butyrate blends, (2002).
- [19] B.G. Laycock, P.J. Halley, *Starch applications: State of market and new trends*, Elsevier B.V., 2014. doi:10.1016/B978-0-444-53730-0.00026-9.
- [20] P.R. Chang, R. Jian, P. Zheng, J. Yu, X. Ma, Preparation and properties of glycerol plasticized-starch (GPS)/cellulose nanoparticle (CN) composites, *Carbohydr. Polym.* 79 (2010) 301–305. doi:10.1016/j.carbpol.2009.08.007.
- [21] C. Chaléat, P.J. Halley, R.W. Truss, Mechanical properties of starch-based plastics, *starch polym. from genet. eng. to green appl.* (2014) 187–209. doi:10.1016/B978-0-444-53730-0.00023-3.
- [22] C.S. Miranda, M.S. Ferreira, M.T. Magalhães, W.J. Santos, J.C. Oliveira, J.B.A. Silva, N.M. José, Mechanical, thermal and barrier properties of starch-based films plasticized with glycerol and lignin and reinforced with cellulose nanocrystals, *Mater. Today Proc.* 2 (2015) 63–69. doi:10.1016/j.matpr.2015.04.009.
- [23] V. Trinetta, *Biodegradable Packaging*, Elsevier, 2016. doi:10.1016/B978-0-08-100596-5.03351-5.
- [24] A.K. Shrestha, P.J. Halley, *Starch modification to develop novel starch-biopolymer blends: State of art and perspectives*, Elsevier B.V., 2014. doi:10.1016/B978-0-444-53730-0.00022-1.
- [25] M. Gáspár, Z. Benko, G. Dogossy, K. Réczey, T. Czigány, Reducing water absorption in compostable starch-based plastics, *Polym. Degrad. Stab.* 90 (2005) 563–569. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.012.
- [26] H. Fayt, R., *Inmiscible polymer blends*, (1998).
- [27] Y. Byun, Y. Zhang, X. Geng, *Plasticization and polymer morphology*, Elsevier Ltd, 2013. doi:10.1016/B978-0-12-394601-0.00005-9.
- [28] P.W. Atkins, *Química física*, Sexta, Ediciones Omega, Barcelona, 1998.
- [29] A.R.J. Hussain, A.A. Alahyari, S.A. Eastman, C. Thibaud-Erkey, S. Johnston, M.J. Sobkowicz, Review of polymers for heat exchanger applications: Factors concerning thermal conductivity, *Appl. Therm. Eng.* 113 (2017) 1118–1127. doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.11.041.
- [30] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, D. Ruch, Progress in polymer science review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory, *Prog. Polym. Sci.* 61 (2016) 1–28. doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.05.001.
- [31] J. Arias Pardilla, J.L. Vázquez Pico, E. Morallón Núñez, Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatalisis, *Univ. Alicant.* 1 (2007) 344.
- [32] X. Xu, J. Chen, B. Li, Thermal transport in amorphous materials: a review Phonon thermal conduction in novel 2D materials, *Semicond. Sci. Technol.* 31 (2016). <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0268-1242/31/11/113003/pdf>.

- [33] H. Chen, V. V Ginzburg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. Du, B. Chen, Progress in polymer science Thermal conductivity of polymer-based composites : Fundamentals and applications, Prog. Polym. Sci. 59 (2016) 41–85. doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.03.001.
- [34] S.N. Cassu, M.I. Felisberti, Comportamento dinámico-mecánico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas, Quím. Nova. 28 (2005) 255–263. doi:10.1590/S0100-40422005000200017.
- [35] K.A. Abbas, O. Lasekan, S. K. Khalil, The significance of glass transition temperature in processing of selected fried food products: A review, Mod. Appl. Sci. 4 (2010) 3–21. doi:10.5539/mas.v4n5p3.
- [36] J. Dudowicz, K.F. Freed, J.F. Douglas, The glass transition temperature of polymer melts, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 21285–21292. doi:10.1021/jp0523266.
- [37] W.N. Dos Santos, J.A. De Sousa, R. Gregorio, Thermal conductivity behaviour of polymers around glass transition and crystalline melting temperatures, Polym. Test. 32 (2013) 987–994. doi:10.1016/j.polymertesting.2013.05.007.
- [38] R. Castellanos Araujo, Propiedades Mecánicas : curva esfuerzo–deformación, Fac. Ing. 8 (2008) 67–72. [http://www.uca.edu.sv/facultad/clases/ing/m210031/Tema 08.pdf](http://www.uca.edu.sv/facultad/clases/ing/m210031/Tema%2008.pdf).
- [39] F. Xie, P. Liu, L. Yu, Processing of plasticized starch-based materials: State of the art and perspectives, Elsevier B.V., 2014. doi:10.1016/B978-0-444-53730-0.00024-5.
- [40] F. Jbilou, S. Galland, F. Ayadi, L. Belard, P. Dole, V. Desjardin, R. Bayard, P. Degraeve, Biodegradation of corn flour-based materials assessed by enzymatic , aerobic , and anaerobic tests: Influence of specific surface area, Polym. Test. 30 (2011) 131–139. doi:10.1016/j.polymertesting.2010.11.007.
- [41] J. Guan, M.A. Hanna, Functional properties of extruded foam composites of starch acetate and corn cob fiber, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 42 (2004) 255–269. doi:10.1016/j.indcrop.2003.10.007.
- [42] S. Singhal, V.K. Lohar, V. Arora, Hot melt extrusion technique, Webmed central pharm. Sci. 2 (2011) 1–20. doi:10.9754/journal.wmc.2011.001459.
- [43] C. Fischer, A. Jungmeier, G. Peters, D. Drummer, Influence of a locally variable mold temperature on injection molded thin-wall components, Polym. Test. 38 (2018) 475–481.
- [44] Turnier F. Robert, (2011). Thermodynamic origin of the vitreous transition. Materials (basel) doi: 10.3390/ma4050869
- [45] Uribe Velasco Miguel. Los polímeros. Síntesis, caracterización, degradación y reología. IPN. México, Cuarta edición 2007

Capítulo III

III. Desarrollo experimental

III.1 Diseño experimental

En la Figura 3.1 se presenta de forma esquematizada la metodología empleada en la obtención de especímenes y en su caracterización.

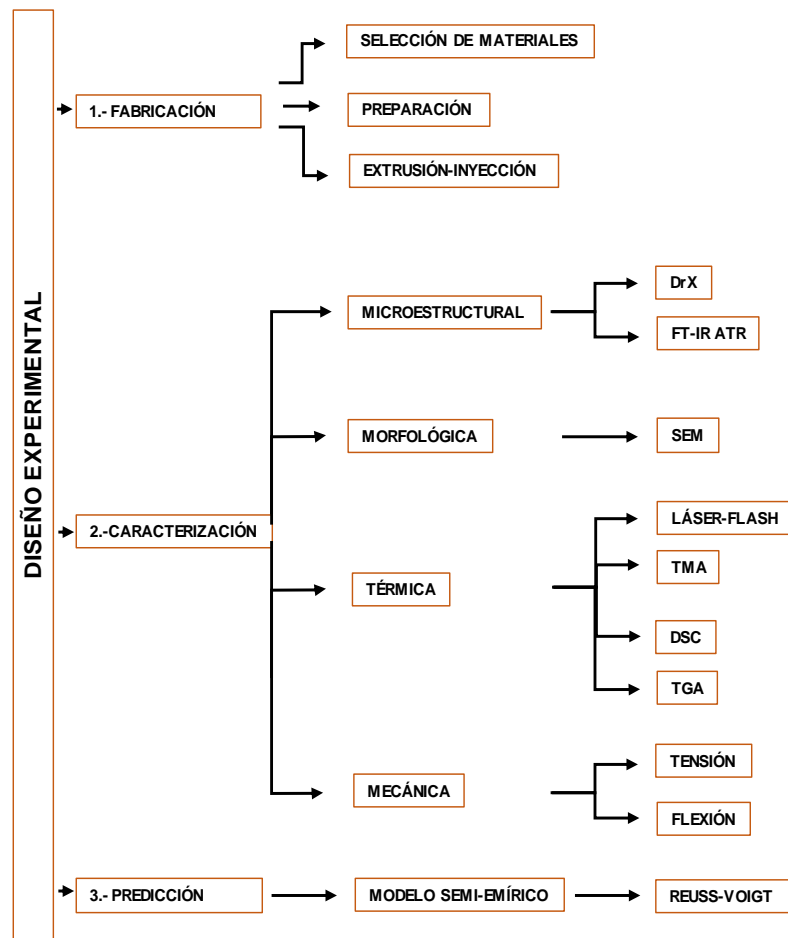


Figura 3.1 Metodología

En primer lugar, para la fabricación de los especímenes, se seleccionaron los materiales constituyentes de las mezclas poliméricas considerando las propiedades intrínsecas de los precursores de acuerdo con lo reportado en la literatura, así como también, la forma de preparación (acondicionamiento) y el tipo de procesamiento por extrusión-inyección.

En segundo lugar, con el propósito de conocer las propiedades finales de los especímenes fabricados, se eligieron la cantidad y el tipo de análisis, por lo que se consideró que, lo mínimo necesario para su caracterización era llevar a cabo análisis microestructurales

(DRX y FT-IR), morfológicos (SEM), térmicos (Láser-Flash, DSC, TGA y TMA) y mecánicos (Tensión y Flexión) para la obtención de resultados experimentales.

Finalmente, en tercer lugar, se seleccionó un modelo matemático semiempírico, como el de Reuss-Voigt, que permitió contar con valores teóricos y predecir el comportamiento de los especímenes, lo que se validó o refutó con los resultados experimentales obtenidos en la etapa de caracterización.

III.2 Materiales

El almidón de maíz (A) se adquirió de la empresa Sigma Aldrich, con el 23% y 73% en masa de amilosa y amilopectina, respectivamente, presentó un contenido de humedad de alrededor de 15% y un pH que osciló entre 4.8 y 5.8. También se utilizó acetato de celulosa (CA) de Eastman Chemical Company (CA-398-10) de baja viscosidad (ASTM D-1343). Por último, el plastificante que se utilizó fue glicerol grado analítico de la empresa Química Meyer, con un peso molecular de 92.09 g/mol.

III.2.1 Elaboración de los especímenes

Se prepararon mezclas de almidón de maíz termoplástico (AMT) con acetato de celulosa (CA) en las proporciones máxicas 100–0%, 80-20%, 60-40%, 40-60%, 20-80% y 0-100% respectivamente, considerando una imprecisión de la balanza de $\pm 0.03\%$, tal y como se puede apreciar en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición de las mezclas binarias (Formulaciones propuestas)

| Nombre de la mezcla | masa de almidón [%] | masa de acetato de celulosa [%] |
|---------------------|------------------------|------------------------------------|
| A | 100 ± 0.03 | 0 |
| A80-CA20 | 80 ± 0.02 | 20 ± 0.01 |
| A60-CA40 | 60 ± 0.02 | 40 ± 0.01 |
| A40-CA60 | 40 ± 0.01 | 60 ± 0.02 |
| A20-CA80 | 20 ± 0.01 | 80 ± 0.02 |
| CA | 0 | 100 ± 0.03 |

Utilizando el método de extrusión-inyección se fabricaron 5 probetas para cada formulación, con una geometría en forma de halterio de acuerdo con la norma ISO-527 descrita en el

esquema de la Figura 3.2, con la finalidad realizar los ensayos mecánicos, de tensión y flexión. Además, se obtuvieron otras 5 probetas para cada formulación con una geometría ortoédrica, como aparece en el esquema de la Figura 3.3, para realizar las pruebas mecánicas de flexión, y por último 3 probetas de geometría cilíndrica de un radio aproximado de 6 mm y 4 mm de espesor para realizar el análisis termo-mecánico (Figura 3.4).

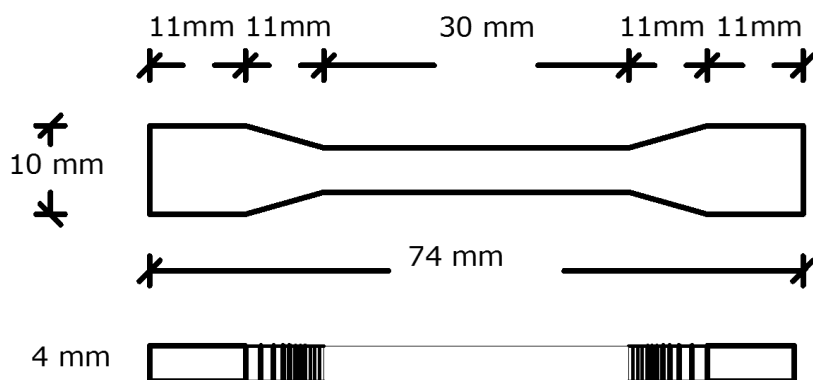


Figura 3.2 Geometría de probeta para ensayos de tensión

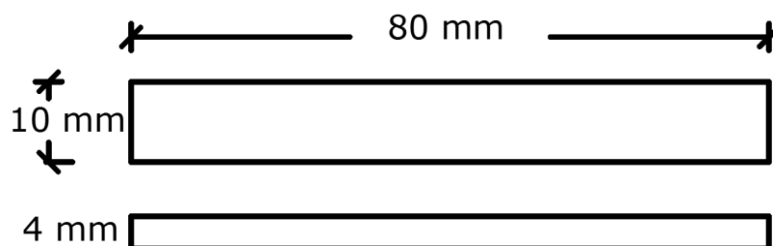


Figura 3.3 Geometría de probeta para los ensayos a flexión

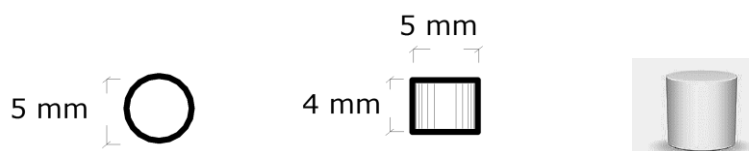


Figura 3.4 Geometría de probeta para análisis termo-mecánico

Cada muestra de polímero se pesó en una balanza de precisión Boeco BWL 51, con una sensibilidad de 0.1 g, tiempo de estabilización 3 segundos y una linealidad de ± 0.03 gr, de

acuerdo a las formulaciones descritas en la Tabla 3.1. En el caso del almidón de maíz, se le adicionó agua a temperatura ambiente en un 20% en masa, se mezcló mecánicamente, mediante un atornillador inhalámbrico modificado Black & Decker LDX120, por un periodo de 3 minutos. Esta mezcla se acondicionó a temperatura ambiente 24 horas previas al proceso de extrusión. Una vez transcurrido el tiempo de hidratación, se le agregó el 35% en masa de glicerol y se mezcló por 3 minutos de la forma descrita anteriormente.

El acetato de celulosa se preparó adicionándole 35% en masa de glicerol como plastificante, ambos componentes fueron mezclados mecánicamente durante 3 minutos siguiendo la metodología utilizada con el almidón de maíz.

En la figura 3.5 se observan los especímenes resultantes de las diferentes mezclas A, A-CA y CA procesadas por extrusión-inyección de acuerdo a los porcentajes descritos en la tabla 3.1. Se utilizó un equipo Xplore con tres zonas temperatura de 170-175-180°C, velocidad de procesamiento de 400 RPM, temperatura del barril en la manija de inyección 180°C, temperatura del molde de 100°C, una presión del pistón hidráulico de 10 bar y tiempo de inyección de 16 segundos y utilizando la cera desmoldante CP500 de la empresa Poliformas plásticas.

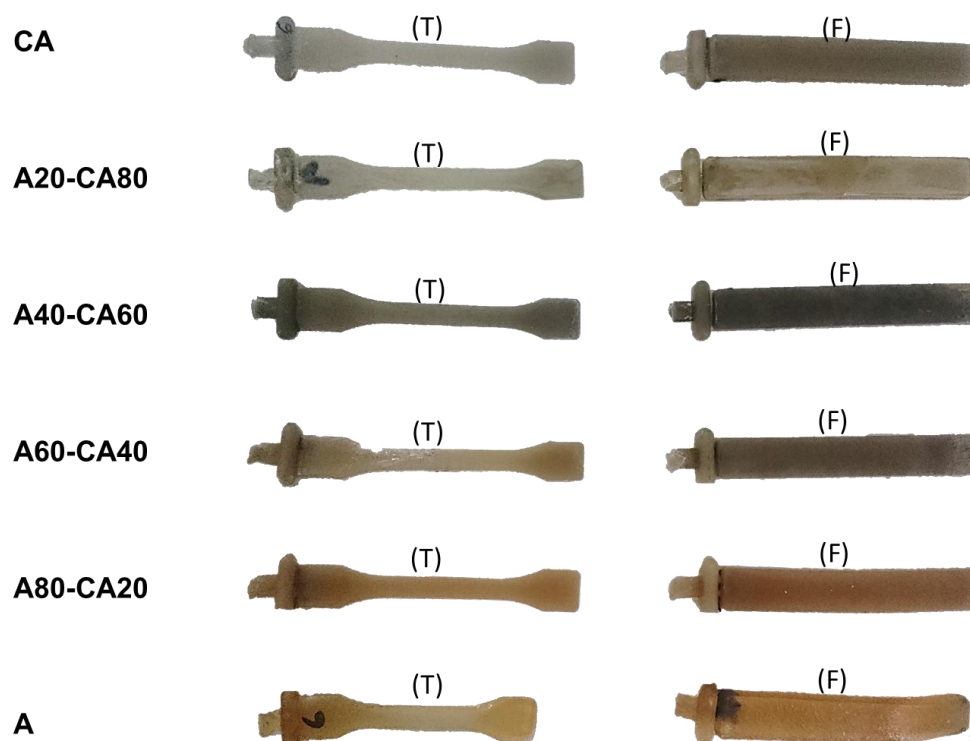


Figura 3.5 Especímenes, tensión (T) y flexión (F), específicos para análisis mecánicos fabricados por extrusión-inyección de acuerdo con cada formulación

III.3 Caracterización microestructural

III.3.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Se realizó un análisis estructural de los especímenes A, A80-CA20 y CA por difracción de rayos-X en un equipo Rigaku (Figura 3.6), con un rango de operación para el ángulo de difracción de 2θ de 5 a 80° y a una velocidad angular constante de 2° min^{-1} .



Figura 3.6 Difractómetro de rayos-x Rigaku

III.3.2 Reflectancia total atenuada

Se realizó un análisis estructural de los especímenes por espectroscopía molecular en un equipo de infrarrojo mediano y cercano con transformada de Fourier Bruker Vector 33 (Figura 3.7) en el modo de reflectancia total atenuada (ATR), se analizaron tanto el almidón de maíz termoplástico, acetato de celulosa y las mezclas termoplásticas.



Figura 3.7 Equipo FT-IR Bruker vector 33

III.4 Caracterización morfológica

III.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó un análisis morfológico por (SEM) de los especímenes utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6060-LV mostrado en la Figura 3.8.

Se analizaron las superficies, obtenidas por crio-fractura mediante el uso de nitrógeno líquido, de los especímenes A, A80-CA20, y las fracturas del resto de los especímenes resultado de las pruebas de tracción, con una amplificación de 1000X y de 5000X, voltaje de aceleración de 15 kV, en el modo de bajo vacío (>13.33 Pa).

Las superficies fracturadas se colocaron en los porta muestras previamente acondicionados (pulidos), se sometieron a una limpieza con un baño ultrasónico en un equipo Branson 3210 durante 5 min, posteriormente se recubrieron con una capa de oro de aproximadamente 200 nm con el objetivo de hacer a la muestra más sensible al haz de electrones y se obtuvieron imágenes de la morfología a través de las señales de los electrones secundarios capaces de alcanzar 375 Å.

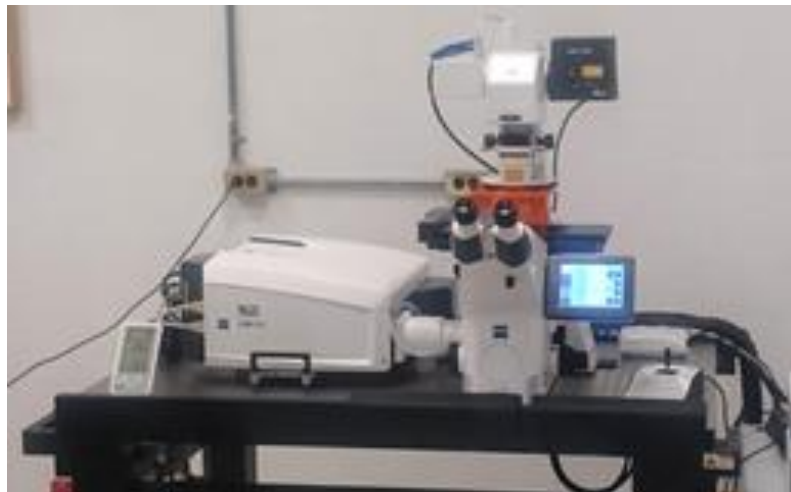


Figura 3.8 Microscopio JEOL JSM 6060 LV

III.5 Caracterización térmica

III.5.1 Técnica Láser Flash

Esta técnica metrológica fue utilizada en los especímenes para la medición de la difusividad térmica. Fue realizada a temperatura ambiente en un equipo de análisis termo mecánico LFA 1000 Linseis (Figura 3.9), con un programa de 26.8°C a 200°C, tasa de 5°C y 0.1 W/m°K hasta 5 W/m°K según la norma (ASTM E-1461) en una atmósfera oxidante. Fueron obtenidas mediciones directas de la difusividad térmica y de la capacidad calorífica, que al asociarlas con la densidad de cada espécimen permitieron calcular indirectamente el valor de conductividad térmica de cada espécimen.



Figura 3.9 Equipo Linseis LFA 1000

Esta técnica consistió en exponer la cara frontal de los especímenes a un pulso corto de energía láser. El equipo se configuró de forma manual con los parámetros dimensionales, volumétricos y de densidad de cada espécimen. Una vez iniciado el análisis, el software Linseis de 32 bits proporcionó los valores de difusividad térmica (α), determinada por la ecuación (Ec. 3.1):

$$\alpha = 0.13888 L^2/t^{1/2} \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde:

L^2 es el grosor del espécimen

α es la difusividad térmica y

$t^{1/2}$ es el tiempo para alcanzar la mitad del incremento en la temperatura en la cara posterior

Enseguida se obtuvieron los valores de capacidad calorífica (C_p) y se calculó la conductividad térmica (λ) utilizando la siguiente ecuación (Ec. 3.2):

$$\lambda = \alpha \rho C_p \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde el símbolo:

λ es la conductividad térmica

α difusividad térmica

ρ es la densidad

C_p es la capacidad calorífica específica bajo presión constante de la muestra

Los especímenes fueron recubiertos con una capa de grafito (carbono en spray) en su superficie con la finalidad de optimizar la absorción de la luz de destello. Para garantizar la fiabilidad de los resultados, los valores de las señales fueron el valor promedio de 5 muestras.

III.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se realizó un análisis de los especímenes por (DSC) en un analizador térmico simultáneo TGA-DSC 2 Mettler Toledo (Figura 3.10), con un programa de calentamiento-enfriamiento-calentamiento específico (ASTM E 1952) el análisis se realizó con una rampa de temperatura desde 0° hasta 450° C, posteriormente se enfrió a una velocidad de 10° C/min, desde 450° C hasta 25° C, por último, se calentó hasta 450° C a una tasa de 10° C/min.



Figura 3.10 Equipo Mettler Toledo TGA-DSC 2

III.5.3 Análisis termo-mecánico (TMA)

Las muestras, de geometría cilíndrica, fabricadas con base en las normas ASTM E831 y ASTM D-696, se obtuvieron por extrusión-inyección con la utilización de los moldes existentes y un adaptador de diseño propio, y fueron analizadas en un equipo TA Instruments modelo Q400 (Figura 3.11).

El análisis se realizó con la sonda de macro-expansión, una rampa de temperatura de 0°C a 140°C, tasa de calentamiento de 5°C min⁻¹ obteniendo datos sobre los que se utilizó el factor de corrección de acuerdo a la norma E 2113-04.



Figura 3.11 Equipo de análisis termo mecánico TA Instruments Q 400

III.5.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Con el objetivo de determinar las temperaturas en las que se presenta una transformación y/o estabilidad térmica, se realizaron los análisis termogravimétricos de las muestras en un equipo TGA-DSC 2 Mettler Toledo (Figura 3.10), a partir de la temperatura ambiente hasta los 450°C, con una tasa de calentamiento de 10 °C por minuto, bajo una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 40 ml por minuto de acuerdo con la norma ASTM E 1131-98.

III.6 Caracterización mecánica

III.6.1 Ensayos de tensión

Las probetas tipo V obtenidas del método de extrusión-inyección fueron acondicionadas a 24.5°C y 40% de humedad relativa, posteriormente fueron ensayadas en una máquina tipo Universal (Figura 3.12) con una celda de carga de 5000 N y dimensiones máximas de ancho de probeta de 50 mm de ancho y velocidad de 30 mm por minuto, siguiendo la norma ASTM D638 y ASTM E8.



Figura 3.12 Máquina Universal Lhomargy DY 22

III.6.2 Ensayos de flexión

Las pruebas de flexión se realizaron con condiciones ambientales de 35% de humedad relativa y a una temperatura de 25.2°C en una máquina tipo Universal (Figura 3.12) siguiendo la norma ASTM D790-03, con un sistema de carga de tres puntos aplicado a una viga simplemente apoyada, compatible dentro del límite de tensión del 5.0% de estos métodos de prueba.

Referencias

- [1] D. William, J. Callister, *Introducción a la Ciencia e ingeniería de los materiales*, Reverté,. (1995) 804.
- [2] T. Tovar, *Caracterización morfológica y térmica del almidón de maíz (Zea mays L) Obtenido por diferentes métodos de aislamiento*, (2008) 68.
- [3] F. Zia, K.M. Zia, M. Zuber, S. Kamal, N. Aslam, *Starch based polyurethanes: A critical review updating recent literature*, *Carbohydr. Polym.* 134 (2015) 784–798. doi:10.1016/j.carbpol.2015.08.034.
- [4] B. Bisfenol-a, J. José, S. Mora, *Comportamiento térmico y mecánico del poli (Etilén Tereftalato) (PET) Modificado con Resinas Poliméricas*, (2003).
- [5] R.A. Sousa, V.M. Correlo, S. Chung, N.M. Neves, J.F. Mano, R.L. Reis, *Processing of starch-based blends for biomedical applications*, *Nat. Polym. Biomed. Appl.* (2008) 85–105. doi:10.1533/9781845694814.1.85.
- [6] N. Mehra, L. Mu, T. Ji, X. Yang, J. Kong, J. Gu, J. Zhu, *Thermal transport in polymeric materials and across composite interfaces*, *Appl. Mater. Today.* 12 (2018) 92–130. doi:10.1016/j.apmt.2018.04.004.
- [7] P. Mondragón Cortez, *Espectroscopia de infrarrojo para todos y 51 espectros de alimentos consumidos en México*, 2015.
- [8] A. Agrawal, A. Satapathy, *International journal of thermal sciences mathematical model for evaluating effective thermal conductivity of polymer composites with hybrid fillers*, *Int. J. Therm. Sci.* 89 (2015) 203–209. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2014.11.006.

Capítulo IV

IV. Resultados y discusión

IV.1. Caracterización microestructural

IV.1.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Los difractogramas de rayos-X (DRX) obtenidos para polvos de almidón de maíz y de acetato de celulosa, así como para el espécimen termoplástico, procesado con la formulación A80-CA20, se muestran en la Figura 4.1. El análisis del espécimen con mayor concentración de almidón sirvió para confirmar la desestructuración de la fracción cristalina por la combinación de la temperatura y la fuerza cizallante del procesamiento. En el espécimen A80-CA20 fue donde se lograron observar las señales características de las fases cristalinas asociadas principalmente a conjuntos paralelos de cadenas cortas de amilopectina (50-60 Å) en 2θ , es decir los ángulos de difracción, 14.3°, 15.1°, 17.1°, 19.8°, 22.3° y 23.9°, coinciden con los ángulos reportados en la literatura por Rodríguez y col. [64] en estudios que realizaron en almidones de cereales y tubérculos obtenidos mediante el proceso de nixtamalización fraccionada.

Otros espectros similares, a los obtenidos experimentalmente, son los espectros característicos en los complejos helicoidales amilosa-lípido reportados en 2θ a 13.5°, 20.8° y 24°, este último, vinculado a la forma de cristalización de tipo V. Esta cristalización es muy común en el proceso de retrogradación de la amilosa (en presencia de alcoholes de cadena larga o ácidos grasos), es un particular reordenamiento estructural y consiste en un tipo de patrón característico cuando se forma un complejo de inclusión o clatrato en el interior de la hélice de la amilosa cuyas señales se encuentran bien definidas en los ángulos de difracción 13°, 20° y 22° [64],[35],[16].

Fue posible observar picos amplios que indican la ausencia de planos cristalográficos, es decir, presenta ordenamientos de corto alcance, confirmando la presencia de fases amorfas tanto en el almidón de maíz, como en las mezclas de almidón de maíz-acetato de celulosa. Se observó un corrimiento de los picos asociados a la fase cristalina ya que el CA es capaz de modificar la fracción cristalina del AMT [1]. Lo anterior coincide con Frost y col. [65], quienes observaron, que en el componente amorfo del almidón presente en diversas películas (WAXY, Gelose50-Am50, Gelose80-Am80, Gelose80-Am80HP) obtenidas mediante extrusión y analizadas por rayos-X, se presentó un débil ordenamiento de largo alcance que, aunque no podía considerarse cristalino por definición, sí indicó que se

estaban produciendo algunos reajustes moleculares dinámicos dentro de la fracción de amilosa, atribuida a una posible pérdida de agua, lo cual podría llegar a considerarse como una forma de retrogradación.

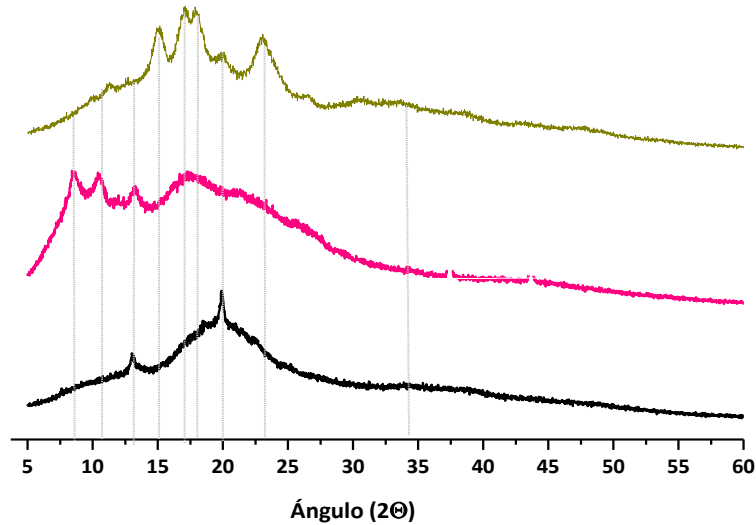


Figura 4.1 Diffractogramas de Rayos X para (—) almidón de maíz, (—) espécimen (A80-CA20) y (—) acetato de celulosa

En el DRX correspondiente al espécimen de acetato de celulosa, se presentaron patrones típicos de un material amorfo, con bandas amplias poco definidas en 2θ alrededor de los 14.6° , 16.49° , 22.68° y 34.5° . Dado que el acetato de celulosa tiene como precursor a la celulosa, la señal encontrada por encima de los 20° en el plano (002) es probablemente atribuida a la red cristalina típica de celulosa I β , lo que según Mostafa y col. [18] coincide con lo observado en estudios realizados en biofibras de acetato de celulosa a partir de fibras de lino y línteres de algodón.

IV.1.2 Reflectancia total atenuada (ATR)

En la Figura 4.2 se muestran los espectros de FTIR para el almidón de maíz, el acetato de celulosa y sus 4 mezclas intermedias. Con respecto a la zona de diagnóstico, se observó un hombro ancho, alrededor del número de onda 3400 cm^{-1} , y un pico, próximo al número de onda 2900 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones de estiramiento asimétrico características de los grupos -OH y el enlace C-H en $-\text{CH}_2$ respectivamente, presentes en

las unidades de anhidroglucosa de la amilosa y amilopectina, homopolímeros del almidón de maíz, como fue reportado por Robledo y col. [66].

En el caso del espectro para el acetato de celulosa, el mismo hombro en el número de onda 3400 cm^{-1} se presentó con menor intensidad y definición [66]. La señal ubicada alrededor del número de onda 2900 cm^{-1} corresponde estiramientos asimétricos de los enlaces -CH y no presentan cambios a lo largo de las distintas concentraciones. Esta diferencia se puede asociar a que el almidón de maíz es más higroscópico que el acetato de celulosa [67],[16].

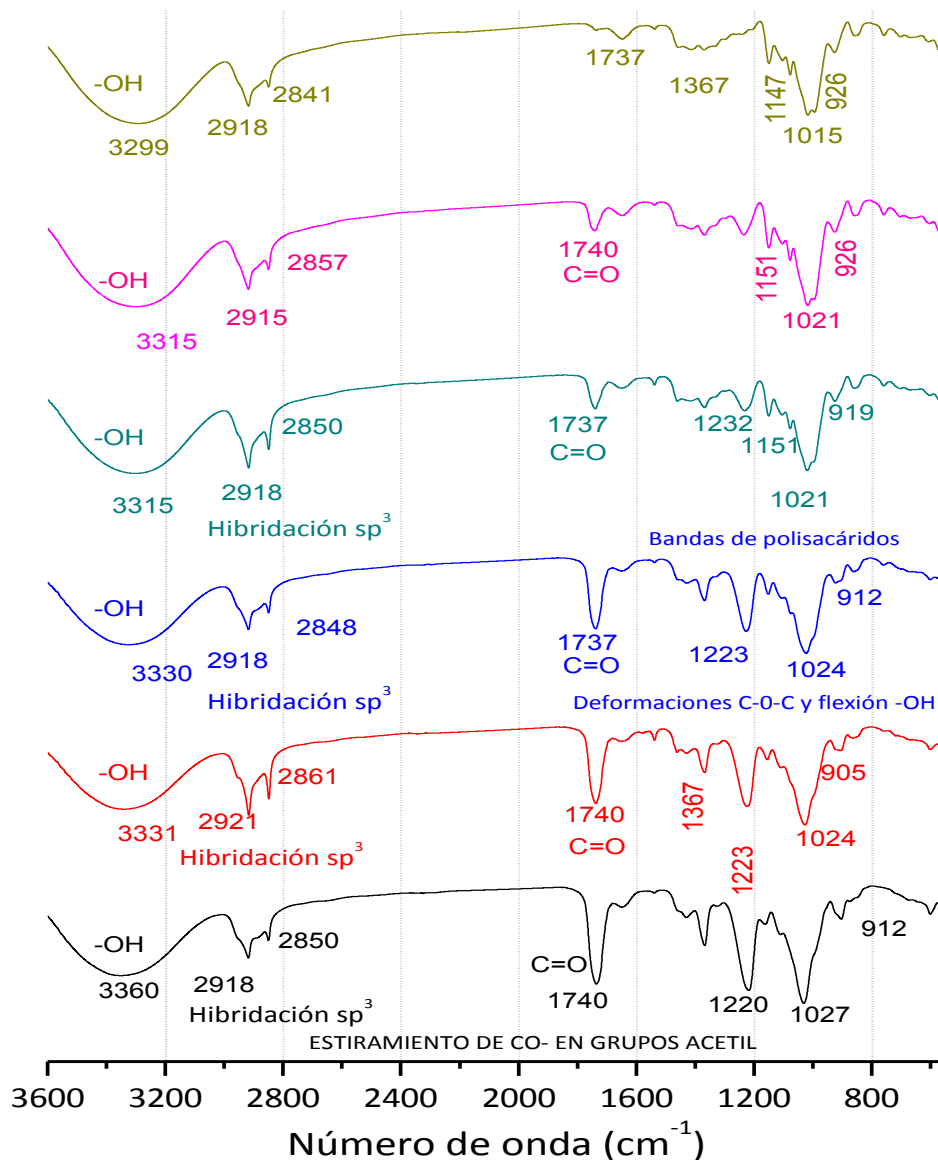


Figura 4.2 Espectros FT-IR en el modo ATR en la zona de diagnóstico de (—) almidón de maíz, (—) A80-CA20, (—) A60-CA40, (—) A40-CA60, (—), A20-CA80 y (—) acetato de celulosa

El estiramiento del enlace C=O (no celulósico) se presentó en el rango de los 1737 a 1740 cm^{-1} , tal y como se muestra en la Figura 4.3, lo que es posible considerar como resultado del fenómeno de interacción entre los grupos hidroxilos del AMT y los carbonilos del CA de acuerdo con lo hallado por Burgos y col. [68] en especímenes de almidón de yuca procesados por extrusión y también, con lo estudiado por Xing [69] en muestras de PPC/CAB obtenidas por mezcla en estado fundido. La señal ubicada aproximadamente a 1650 cm^{-1} [7] pertenece a una banda ancha de flexión tipo tijera del enlace O-H-O del agua ligada al almidón de maíz como consecuencia de su comportamiento higroscópico (Tabla 4.1). Al parecer los modos vibracionales de las moléculas del H_2O unida cambia a frecuencias más altas con la adición de CA y glicerol, lo es factible que se deba a que las moléculas de agua se estarían uniendo cada vez más fuertemente al hidrógeno [36].

En la zona de la huella dactilar, se observaron ligeros cambios en la intensidad de las bandas, como ejemplo, estiramientos simétricos en los enlaces sencillos C-O se observaron en torno al número de onda 1150 cm^{-1} , y en el número de onda 1015 cm^{-1} . Es posible que corresponda al almidón de maíz por ser característica de los carbohidratos [7], esta banda sufre un incremento en su intensidad y, al mismo tiempo, un ligero corrimiento hacia los 1027 cm^{-1} a medida que se incrementa la concentración de acetato de celulosa.

Según Rindlav y col. [39], consideraron que dependiendo de la intensidad de la banda en la región 1075 cm^{-1} a 1020 cm^{-1} se puede llegar a determinar el grado de cristalización del almidón de maíz, tal y como secundaron los estudios que realizaron Burgos y col. [68] en especímenes con almidón de yuca, donde la señal en 1024 cm^{-1} correspondió a la estructura típica de la región no cristalina del almidón, que a menudo existe en el almidón de maíz ceroso y en el almidón normal cuando están completamente gelatinizados.

La banda 1004 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de flexión C-OH [7] al parecer se asoció con la formación de numerosos enlaces de hidrógeno entre las moléculas de almidón, y probablemente se originó de la agregación rápida de amilosa [68],[67]. Según Robledo y col. [66], en las investigaciones que realizaron en mezclas termoplásticas a base de almidón nativo de cassava, acetato de celulosa y glicerol, procesadas por extrusión, la transmitancia se redujo ligeramente a medida que aumentó la concentración de AMT puesto que este constituyente presenta mayor capacidad que el acetato de celulosa para formar interacciones relacionadas con los enlaces -OH, además, consideraron que, se presentó un desplazamiento y ampliación de la banda -OH probablemente por la presencia de una mayor cantidad de enlaces de hidrógeno en las cadenas de AMT, así como un

desplazamiento en la zona del enlace C=O, lo que es posible que se deba a una alta interacción entre los grupos -OH del almidón y los grupos C=O del acetato de celulosa.

Tabla 4.1 Intensidad de la señal en las bandas FT-IR de los especímenes de almidón de maíz, acetato de celulosa y formulaciones intermedias almidón de maíz-acetato de celulosa

| Modos vibracionales | A | I | A80-CA20 | I | A60-CA40 | I | A40-CA60 | I | A20-CA80 | I | CA | I |
|---|-----------|-----|-----------|---|-----------|---|------------------|---|-----------|---|-----------|---|
| Estiramiento enlace O-H | 3500-3100 | A | 3500-3100 | A | 3500-3150 | A | 3500-3150 | A | 3550-3150 | A | 3500-3150 | M |
| Estir. -C-H hibridación sp ³ | 2918 | A | 2915 | A | 2912 | A | 2918 | A | 2921 | A | 2918 | A |
| Estiramiento enlace -C-H | 2851 | M | 2857 | M | 2845 | M | 2848 | M | 2861 | M | 2851 | M |
| Éster -C=O sp ² | | | 1740 | B | 1737 | B | 1737 | A | 1740 | A | 1740 | A |
| Enlaces O-H residuales | | | | | | | | | 1538 | B | | |
| Flexión simétrica -CH ₃ | | | | | | | | | 1367 | B | 1367 | M |
| Éster C-O-C | 1150 | M | 1148 | B | 1236 | B | 1223 | M | 1223 | M | 1220 | A |
| Estiramiento -C-O (Enlace glicosídico típico del almidón a 1-4) | 1015 | M/A | 1021 | M | 1021 | M | 1024 | A | 1024 | A | 1027 | A |
| Balanceo grupos metilo | 926 | B | 928 | B | 926 | B | 917 | B | 908 | B | 905 | B |
| Flexión balanceo -O-H | 572 | B | 580 | B | | | 605 | B | 602 | B | 605 | B |

(I) Intensidad, (A) Alta, (M) Media, (B) Baja, sp³ arreglo tetraédrico 109.5° de 4 enlaces sencillos

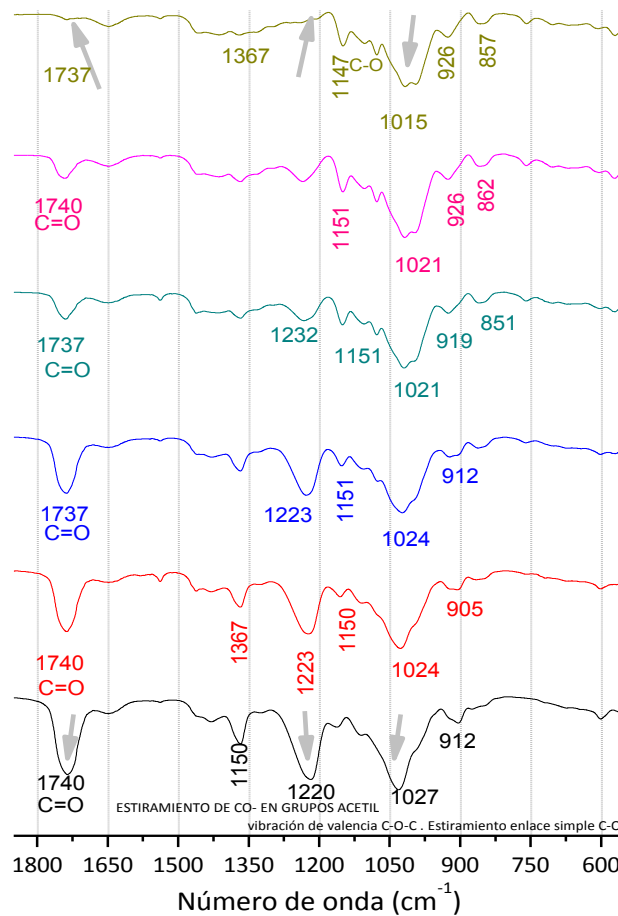


Figura 4.3 Espectros FT-IR en el modo ATR, para la zona de la huella dactilar, de (—) almidón de maíz, (—) A80-CA20, (—) A60-CA40, (—) A40-CA60, (—) A20-CA80 y (—) acetato de celulosa [7]

IV.2 Caracterización morfológica

IV.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización morfológica se llevó a cabo por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), en un ángulo de observación perpendicular al sentido de la inyección.

Las micrografías SEM presentadas en las Figuras 4.4a y 4.4b, corresponden al almidón de maíz termoplástico, en ellas se observó una morfología uniforme y lisa en la matriz, es posible que con algunos gránulos que no fueron completamente desestructurados durante el procesamiento por extrusión-inyección, y en dónde se apreció la coexistencia de las fases cristalina y amorfa propias del polímero.

Al adicionar el 20% en masa de acetato de celulosa a la matriz de AMT, se presentó una morfología con moderada rugosidad en la matriz, con algunos gránulos embebidos en la fase continua, y con la presencia de algunos poros e intersticios, debido a la interacción del acetato de celulosa con el almidón de maíz, como se puede observar en las micrografías de las Figuras 4.4c, y 4.4d, así que, es posible que pueda considerarse como una morfología co-continua congruente con el desarrollo de cierto grado de compatibilidad [70].

La micrografía de la mezcla A60-CA40 en las Figuras 4.4e, y 4.4f, mostró un incremento en la rugosidad, así como también una mayor uniformidad, en comparación con la formulación anterior A80-CA20, además, al analizar las imágenes en los diferentes aumentos, ya no fue posible detectar la presencia de los gránulos descritos en las muestras anteriores, lo que pudo estar asociado a la disminución de la concentración de almidón de maíz.

Las Figuras 4.4g y 4.4h, corresponden a las micrografías SEM del espécimen A40-CA60, éstas exhibieron un proceso de estratificación, posiblemente como resultado de la baja compatibilidad entre las fases de almidón de maíz termoplástico y la de acetato de celulosa, así como por un factible proceso de inversión de fases. Es posible que tenga relación con el incremento en la intensidad de las bandas 1737, 1223 y 1024 del espectro FT-IR que se puede apreciar en la Figura 4.3, las cuales aparentemente están en función a la concentración de CA y el posible aumento de interacciones con enlaces -OH.

Esto coincidió con lo reportado en estudios efectuados en especímenes a base de almidón de yuca-polilactida-policaprolactona por Burgos, Angulo y Gutiérrez [68], de acuerdo con la literatura, con el aumento en la concentración de una fase con relación a la otra, la fase continua termina por convertirse en fase dispersa.

Como más adelante se verá en la Figura 4.5, estos especímenes, resultaron poco densos comparados con las demás probetas, y visiblemente heterogéneos. Según Hussain y col. [52], en una revisión que hicieron de los parámetros físicos que rigen la (λ) de polímeros termoplásticos y composites, así como de la compatibilidad interfacial y técnicas de procesamiento (moldeo por extrusión e inyección), encontraron que aspectos que se podrían deducir de las diferentes morfologías como la baja densidad atómica, falta de homogeneidad, presencia de cristalitas, pueden afectar las propiedades térmicas y/o mecánicas.

El espécimen A20-CA80, que aparece en las Figuras 4.3i y 4.3j, se mostró como la morfología cambió respecto a las primeras micrografías, las estructuras estratificadas descritas para el espécimen A40-CA60 se desvanecieron, además, se observó un aumento en la cantidad de poros (incremento de la densidad de defectos), los cuales están asociados a la ahora matriz polimérica de CA.

Finalmente, en las micrografías de las Figuras 4.4k y 4.4l, la morfología corresponde al acetato de celulosa, se observó una alta presencia de huecos, probablemente derivados de la evaporación del agua durante el procesamiento por extrusión-inyección, lo que coincidió con lo que reportaron Quintana y col. [70] en experimentos a base de CA y AMT obtenidos a través del proceso de extrusión. Es posible que la modificación de la morfología o de la estructura molecular provoque variaciones en el rendimiento térmico o mecánico [52].

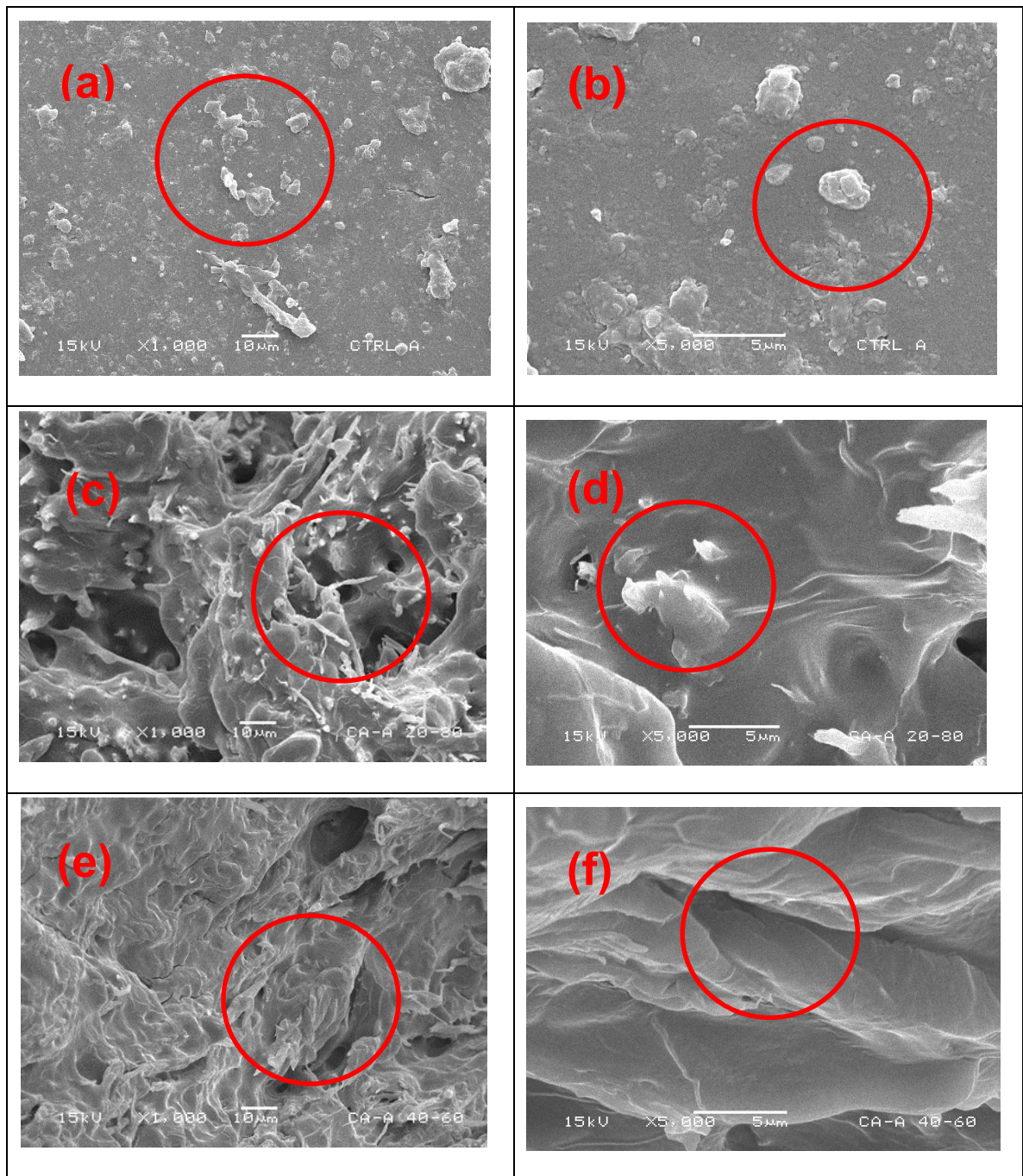


Figura 4.4 Micrografías de microscopía electrónica de barrido SEM del (a) y (b) almidón de maíz termoplástico, (c) y (d) A80-CA20, (e) y (f) A60-CA40

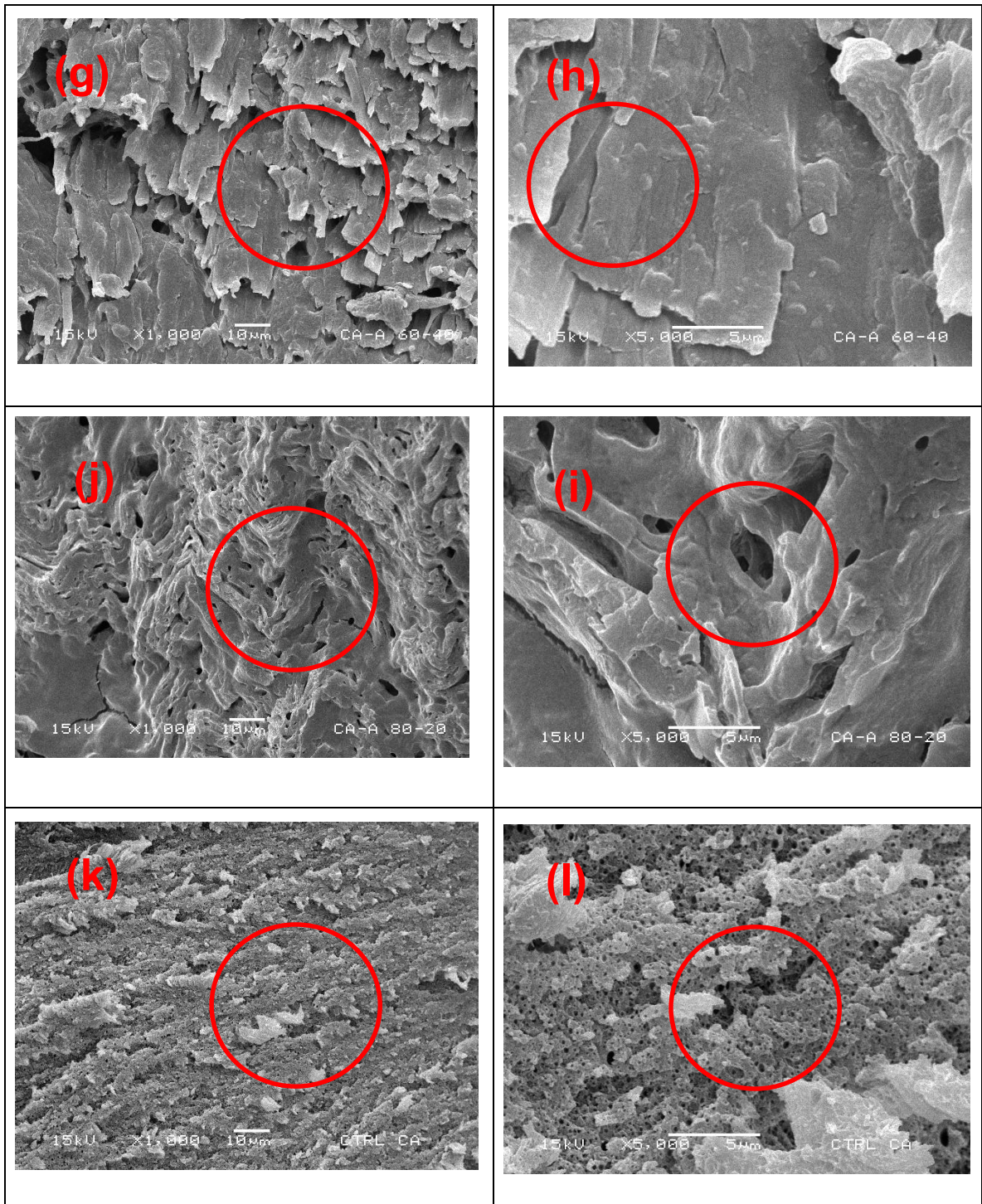


Figura 4.4 Micrografías de microscopía electrónica de barrido SEM del (g) y (h) A40-CA60, (i) y (j) A20-CA80, (k) y (l) CA presenta micro-cavidades de entre 2 a 50 μm dispuestas al azar lo que coincide con micrografías de Zavastin y col. [71]

IV.3 Caracterización térmica

IV.3.1 Técnica Láser-Flash

En la tabla 4.2 se muestran las propiedades físicas de los diferentes especímenes en función de su composición. Estos parámetros fueron utilizados para el cálculo de conductividad térmica por medio de la técnica de Laser-Flash. Uno de esos parámetros fue la densidad (ρ), es decir el cociente entre la masa (m) y el volumen (V), la cual es una propiedad intensiva capaz de definir específicamente a los materiales.

La variación en la densidad probablemente obedeció a los cambios en la fracción másica de almidón de maíz, acetato de celulosa y glicerol en cada formulación, lo cual es consistente con los estudios realizados por Robledo y col. [66], en mezclas termoplásticas a base de almidón nativo de cassava, acetato de celulosa y glicerol, procesadas por extrusión, quienes consideraron que el espesor, el gramaje y la densidad de las muestras se relaciona con la composición y las condiciones de procesamiento, así como a los cambios en la morfología observados por SEM discutidos anteriormente en la sección IV.2.1

Tabla 4.2 Parámetros para la obtención de las propiedades térmicas

| Nombre del espécimen | Masa [gr] | Largo [cm] | Ancho [cm] | Espesor [cm] | Densidad [gr/cm ³] |
|----------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------------|
| A | 0.34 ± 0.03 | 1.12 ± 0.004 | 1.01 ± 0.004 | 0.22 ± 0.004 | 1.34 ± 0.01 |
| A80-CA20 | 0.33 ± 0.03 | 1.14 ± 0.004 | 1.07 ± 0.004 | 0.20 ± 0.004 | 1.40 ± 0.01 |
| A60-CA40 | 0.32 ± 0.03 | 1.13 ± 0.004 | 1.12 ± 0.004 | 0.20 ± 0.004 | 1.26 ± 0.01 |
| A40-CA60 | 0.32 ± 0.03 | 1.20 ± 0.004 | 1.01 ± 0.004 | 0.21 ± 0.004 | 1.26 ± 0.01 |
| A20-CA80 | 0.31 ± 0.03 | 1.15 ± 0.004 | 1.01 ± 0.004 | 0.21 ± 0.004 | 1.30 ± 0.01 |
| CA | 0.31 ± 0.03 | 1.15 ± 0.004 | 1.02 ± 0.004 | 0.21 ± 0.004 | 1.27 ± 0.01 |

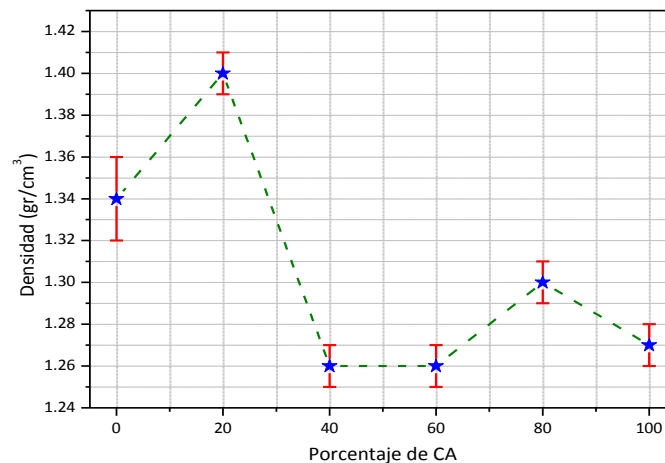


Figura 4.5 Valores de densidad de los especímenes en función de la concentración de acetato de celulosa

Según la FAO, análisis fisicoquímicos realizados al almidón de maíz (A) en 2007, mostraron que el (A) cuenta con una densidad promedio de 1.56 gr/cm³, mientras que el acetato de celulosa (CA) tiene una densidad promedio de 1.30 gr/cm³ y el glicerol 1.26 gr/cm³ lo que coincide con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo y que se muestran en la Figura 4.5. En esta figura, se observó que la adición de 20% en masa de la fase dispersa de (CA) a la fase continua de almidón de maíz incrementó el valor de su densidad, sin embargo, para el resto de los especímenes, cuando la presencia de acetato de celulosa superó el 40%, los valores de densidad cayeron por debajo de los valores obtenidos para los especímenes de AMT, lo que concuerda con los resultados obtenidos por SEM, donde las micrografías, de las Figuras 4.4 (g) y (h), muestran morfologías con características menos compactas y homogéneas, y que podría estar asociado a la disminución del porcentaje de la fracción más densa (AMT respecto al CA), es decir, a la progresiva disminución de la fase cristalina, y a la naturaleza porosa del acetato de celulosa, cambios que también se observaron en la variación de las intensidades de las bandas y señales en los análisis DRX y FTIR de las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3, posiblemente debido a que entre menor sea la concentración de AMT, habrá menor número de interacciones intermoleculares de enlaces de hidrógeno y la atracción de las cadenas adyacentes disminuirá provocando estructuras menos compactas y densas [66].

La difusividad térmica (α) mide la tasa de cambio con la que un material varía su temperatura al ser expuesto a una fuente de calor, al igual que la densidad, en general, se trata de una propiedad distintiva de los materiales y está relacionada íntimamente con la constante de proporcionalidad específica (κ), densidad (ρ) y calor específico (C_p) a través de la ecuación 4.1:

$$\alpha = \kappa / \rho C_p \quad \text{Ec. 4.1}$$

Por lo tanto, podemos considerar que, la difusividad térmica de los materiales resulta directamente proporcional a la constante de proporcionalidad específica (κ) e inversamente proporcional a su capacidad calorífica volumétrica (producto de ρ y C_p). Los materiales aislantes poseen un bajo coeficiente de difusión térmica (α), los metales uno muy alto y los gases una α casi nula por su bajo (κ) y su escasa (ρ). Lo que nos lleva a deducir que las propiedades amorfas intrínsecas del acetato de celulosa, como su densidad (ρ), la cantidad de defectos estructurales, presencia de interfases, interacciones intermoleculares, cadenas laterales, etc. son capaces de afectar la conducción de la energía calorífica al ir incrementando su concentración en las mezclas poliméricas con almidón de maíz termoplástico.

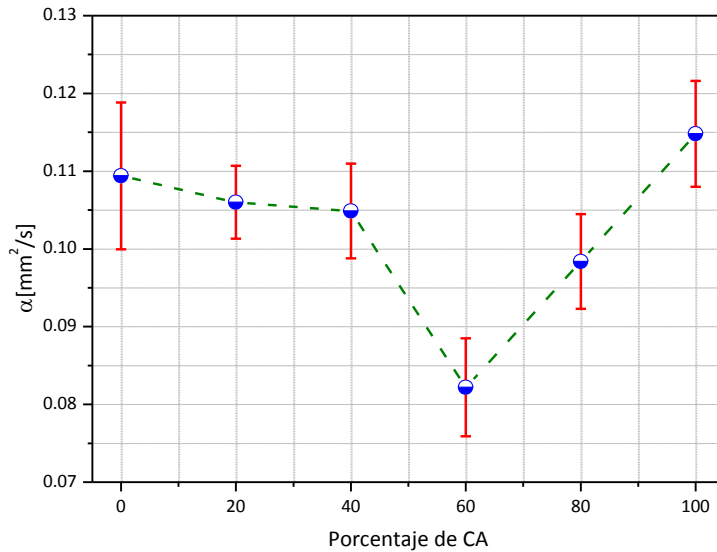


Figura 4.6 Valores experimentales de difusividad térmica de las mezclas en función de la concentración de acetato de celulosa

Como se puede observar en la Figura 4.6, sólo el espécimen A40-CA60 presentó valores de difusividad térmica (α) menores que las otras formulaciones, incluyendo a los blancos de almidón de maíz y acetato de celulosa, esto fue posiblemente derivado de la baja adhesión interfacial entre el acetato de celulosa y el almidón de maíz termoplástico, reduciendo la capacidad de la difusión de la energía térmica puesto que promueve la dispersión tipo frontera-fonón, tema descrito anteriormente en la sección II.3.1 Figura 2.10 [6].

Estos resultados pueden tener relación con el tipo de morfología estratificada que el espécimen A40-CA60 presentó en las micrografías SEM de las Figuras 4.4 (g) y (h) considerando que es posible que estas capas o láminas deriven de defectos y espacios, que impidan que los modos normales de vibración conduzcan la energía térmica de manera eficiente con respecto al resto de los especímenes.

A diferencia, el resto de las formulaciones donde la interface permitió una menor dispersión debido a la compatibilidad que hubo entre las 2 interfaces, los valores experimentales resultaron muy similares entre sí.

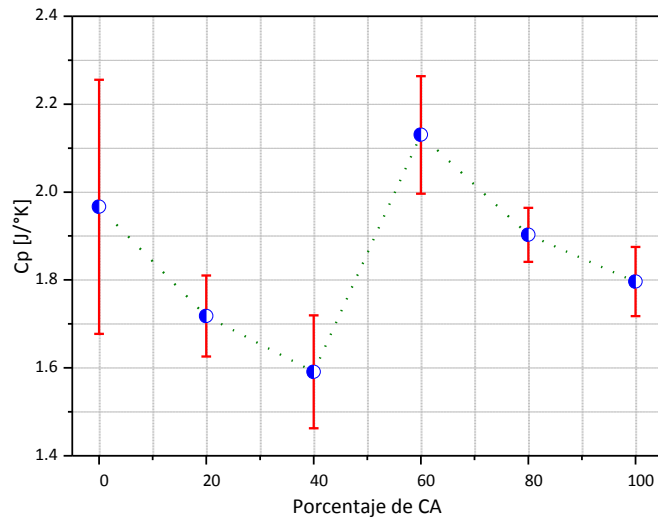


Figura 4.7 Valores experimentales de capacidad calorífica (C_p) de las mezclas en función de la concentración de acetato de celulosa

En la Figura 4.7 se puede observar que, en general, los valores de (C_p) no mostraron un comportamiento atípico con respecto a las demás formulaciones. El espécimen A40-CA60, mostró un aumento la (C_p) con respecto al valor para el acetato de celulosa, sin embargo, este no presentó diferencias estadísticas, puesto que se encuentran dentro del error experimental, que permitan afirmar que tuvo un comportamiento diferente al de los demás especímenes incluyendo al almidón de maíz termoplástico. Es decir, que la capacidad calorífica que describe a estos sistemas es prácticamente la misma para los seis especímenes, los resultados experimentales para todas las mezclas poliméricas propuestas presentaron mínimas variaciones en la habilidad que presentan para almacenar calor al momento de llegar a las zonas de transiciones térmicas. Esto a pesar de que, sin tomar en cuenta en error experimental, se observó que los especímenes con mayor densidad de almidón de maíz, con $1.34 \pm 0.01 \text{ gr/cm}^3$, mostraron una (C_p) de $1.96 \text{ J/}^\circ\text{K}$, a diferencia de la formulación A40-CA60 la cual tuvo una densidad promedio de $1.26 \pm 0.01 \text{ gr/cm}^3$ y una (C_p) más alta de $2.13 \text{ J/}^\circ\text{K}$. Lo anterior es consistente con el criterio de que la (ρ) mantiene una relación inversa con la (C_p) y una relación directa con la masa molar, es decir, que se almacenará mayor cantidad de energía mientras más cantidad de átomos vibrando existan en el sistema.

Por ejemplo, de acuerdo con la norma ASTM C1784-13, se llevó a cabo la medición de flujo de calor en un equipo Laser Comp FOX50, para las pruebas de (λ) y capacidad térmica específica (c) del concreto. La (λ) y la (c) son dos de las propiedades intrínsecas más

importantes de un material de construcción. Como se describió anteriormente en la sección II.3.1, la conductividad térmica describe la capacidad de un material para conducir calor (Figura 4.8), y la capacidad calorífica (C_p) indica cuánta energía térmica se absorbe o libera de un sistema cuando existe un diferencial de temperatura y masa. La capacidad de calor específica o propiedad de almacenamiento térmico generalmente se prueba con un calorímetro, y, se puede definir como la cantidad de energía necesaria para cambiar la temperatura de 1 kg de la sustancia en 1°C. La capacidad calorífica específica (c) que se lleva a cabo a presión constante (C_p) se determina mediante la ecuación 4.2:

$$C_p = Q/m \cdot \Delta T \quad \text{Ec. 4.2}$$

La energía suministrada a un espécimen no solo causa un aumento de la temperatura, sino también la expansión térmica. Sin embargo, la expansión de objetos sólidos y fluidos es tan pequeña que se considera despreciable [72]. La capacidad calorífica (C_p) en los polímeros se encontrará siempre en función de los grados de libertad, es decir, de la movilidad de las cadenas y de la energía que se acumule durante el proceso de calentamiento, esto no es más que el cociente que existe entre el flujo de calor (cantidad de energía) y la tasa de calentamiento (diferencial de temperatura por unidad de tiempo).

En la Figura 4.7 se puede observar como a medida que se incrementó la cantidad de acetato de celulosa hasta llegar a la formulación A60-CA40, la capacidad de almacenamiento fue disminuyendo gradualmente, no obstante, a partir de la posible inversión de fases [68], en la muestra A40-CA60, la capacidad calorífica aumentó, casi al punto de alcanzar los valores necesarios para mostrar un comportamiento estadísticamente distinto al resto de los especímenes, lo que posiblemente se debió a que ahora la fase continua es el CA y la fase dispersa el AMT, al parecer los polímeros poseen una mayor (C_p) cuando alcanzan la T_g que cuando están por debajo de ella y los enlaces secundarios tienden a ser más débiles que el movimiento térmico molecular.

Al realizar el presente análisis térmico, fue posible obtener, a través del software Linseis de 32 bits bajo los sistemas operativos Microsoft® Windows®, los valores de capacidad calorífica (C_p) de los diferentes especímenes. Estos valores de (C_p) se asociaron con los valores experimentales de densidad y finalmente, se calculó la conductividad térmica (λ) como se puede apreciar en la Figura 4.8 y en la Tabla 4.3, donde también aparecen los valores teóricos resultado de la aplicación del modelo matemático semi empírico de la regla

de las mezclas (Voigt-Reuss). Se observó que los valores experimentales difieren significativamente de los valores teóricos en sus dos sistemas (serie y paralelo). El valor de (λ) para el almidón de maíz presentó un error mayor que para el resto de las formulaciones, inclusive, este espécimen en particular al parecer sufrió algún tipo de alteración en su estructura al someterse a la técnica Láser-Flash, aun cuando esta es una técnica no destructiva. Dos de las formulaciones, A60-CA40 y A40-CA60, presentaron valores que sugieren que son diferentes respecto a los demás especímenes incluyendo a los materiales control (AMT y CA), gráficamente fue evidente como sus valores decrecieron a medida que se adicionó CA a la matriz del AMT. Por tratarse de materiales multifásicos, era de esperarse que se obtuvieran estos valores experimentales, debido a que la (λ) depende del número de fases presentes en el sistema y la razón es que las diferentes interfaces son capaces de modificar la velocidad de transferencia de energía [6] ya que la compatibilidad es imperativa para lograr la miscibilidad, situación no deseable para el caso de materiales que requieran contar con propiedades de aislantes térmicos [70].

Tabla 4.3 Valores resultantes de la prueba láser-flash a temperatura ambiente (22.9°C)

| Nombre del espécimen | Regla de las mezclas (L. inf.) | Regla de las mezclas (L. sup.) | R. experimentales |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| | K [W/m°C] | K [W/m°C] | K [W/m°C] |
| A | 0.280 | 0.280 | 0.28 ± 0.04 |
| A80-CA20 | 0.276 | 0.276 | 0.25 ± 0.01 |
| A60-CA40 | 0.272 | 0.272 | 0.21 ± 0.01 |
| A40-CA60 | 0.268 | 0.268 | 0.22 ± 0.01 |
| A20-CA80 | 0.260 | 0.264 | 0.24 ± 0.01 |
| CA | 0.260 | 0.260 | 0.26 ± 0.01 |

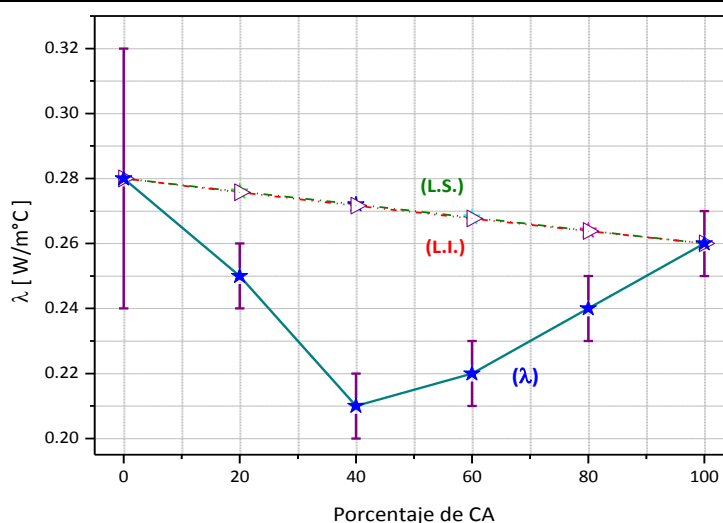


Figura 4.8 Conductividad térmica (λ) de las mezclas en función de la concentración de acetato de celulosa, valores teóricos límite superior (L.S.) y límite inferior (L.I.)

En general el rango de valores de conductividad térmica (λ) en los materiales es muy amplio. Si estableciéramos una comparación entre materiales aislantes, por ejemplo, la espuma de poliuretano ($0.026 \text{ W/m}^\circ\text{C}$), cuya estructura, baja densidad y alta presencia de celdillas (vacíos que atrapan el aire semi seco), impiden la conducción de energía calorífica por convección [27], con materiales más conductores, por ejemplo, metales como el cobre ($389 \text{ W/m}^\circ\text{C}$), se establece una relación aproximada de 1:14961, lo evidencia la gran diferencia que existe entre uno y otro.

Si esta misma relación la realizamos solamente para los materiales que se utilizan en la industria de la construcción, específicamente con los materiales aislantes térmicos, esta relación disminuye a tan solo 1:135 [73], es decir, que las diferencias de la conductividad térmica entre los materiales de este tipo ya no resulta tan grande.

En la Figura 4.9 se puede observar el comportamiento que sigue el parámetro de conductividad térmica (λ) respecto a las diferentes densidades (ρ) de los especímenes, tomando los valores de las Tablas 4.2 y 4.3 y, aplicando estas relaciones que involucran a dichos parámetros (λ y ρ), es posible pensar que la densidad de los materiales está relacionada directamente con la capacidad de conducir energía térmica, esto debido al tipo de arreglo atómico que poseen, a las discontinuidades, densidad de defectos, compatibilidad interfacial, existencia de grupos laterales, conformación de redes y a las interacciones intermoleculares [74].

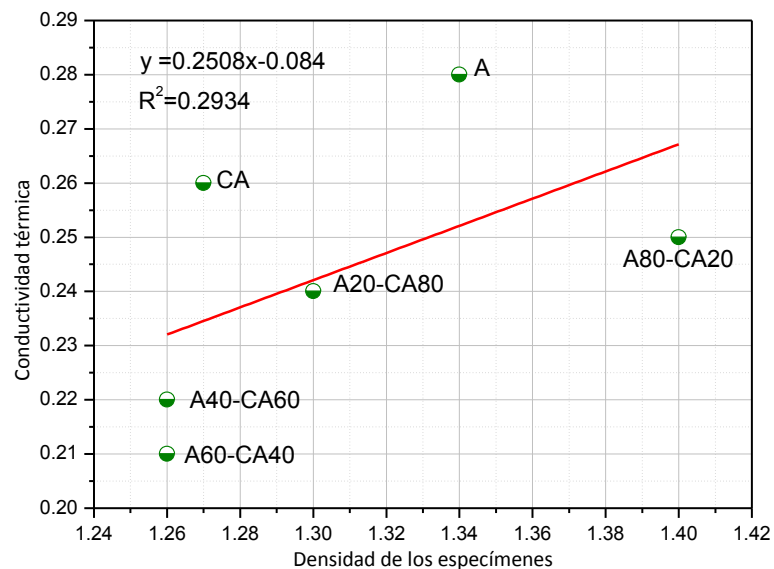


Figura 4.9 Modelo de regresión para los polímeros A y CA, y sus mezclas. (La diferencia entre los valores de intrínsecos de conductividad térmica resultó muy pequeña)

Según Hussain y col. [52], en una revisión que hicieron de los parámetros físicos que rigen la (λ) de polímeros termoplásticos y compositos, así como de la compatibilidad interfacial y técnicas de procesamiento (moldeo por extrusión e inyección), consideraron que, la conductividad térmica estimada a partir de una regla de las mezclas, corre el riesgo de sobrevaluarse debido a que en la introducción de nuevas interfaces, imperfecciones, impurezas y fallas en el sistema compuesto pueden aumentar la dispersión del fonón y reducir la velocidad del transporte térmico desde el límite superior teórico estimado.

IV.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la Tabla 4.4 y Figura 4.10 aparecen los valores de flujo térmico para los distintos especímenes. Se pueden apreciar ligeras transiciones que se relacionan con las de segundo orden (T_g) para los especímenes control y para las formulaciones intermedias, observando que a medida que se adicionó acetato de celulosa (CA) la temperatura de transición vítrea (T_g) se incrementó y, por ende, su capacidad calorífica (C_p). Los valores de (T_g) para todos los especímenes se encontraron por encima de la temperatura de trabajo que fue establecida en los 25°C, lo que indicó que los materiales mantendrían un comportamiento vítreo en esas condiciones de operación.

Los resultados experimentales coinciden con lo reportado por Aydin e Ilberg [36], quienes realizaron investigaciones con películas a base de mezclas poliméricas de alcohol polivinílico y almidón de maíz, con diferentes plastificantes (manitol, xylitol, 1-4 butanediol) obtenidas por el método de casting, y encontraron que no se puede observar una (T_g) tan clara para el almidón, la causa podría ser debido a su naturaleza amorfa e higroscópica. Según la literatura la ausencia de su (T_g) puede deberse a cadenas amorfas rodeadas por dominios cristalinos, presencia de humedad, reticulaciones físicas que inhiben los movimientos de los segmentos de la cadena amorfa o presencia de fases inter-cristalinas [36].

Las probetas estandarizadas que contenían almidón de maíz presentaron una transición de primer orden (T_m), que se fue desvaneciendo conforme se incrementó la concentración de acetato de celulosa, es decir, al disminuir la fracción volumétrica semicristalina y a la acción del plastificante.

Tabla 4.4 Valores de transiciones térmicas (T_g) para DSC y TMA

| Nombre del espécimen | TMA T_g [°C] | DSC T_g [°C] |
|----------------------|----------------|----------------|
| A | 31 | 35 |
| A80-CA20 | 35 | 41 |
| A60-CA40 | 41 | 42 |
| A40-CA60 | 44 | 40 |
| A20-CA80 | 41 | 41 |
| CA | 81 | 40 |

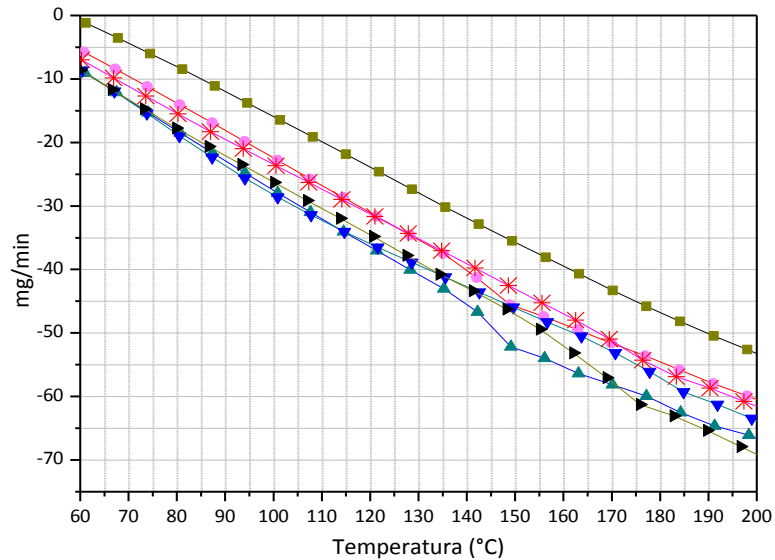


Figura 4.10 Termogramas, en el rango 60°C a 200°C, de los especímenes (■) almidón de maíz termoplástico, (✱) A80-CA20, (▲) A60-CA40, (▲) A40-CA60, (▲) A20-CA80 y (▲) acetato de celulosa

IV.3.3 Análisis termo mecánico (TMA)

En la Figura 4.11 se observó el comportamiento dimensional de cada uno de los especímenes en función de la temperatura. Los cambios en la señal posiblemente indican la presencia de la temperatura de transición vítrea (T_g), a partir de la cual se manifiestan con mayor intensidad los grados de libertad en las cadenas poliméricas.

El rango de temperatura de confort humano está estimado entre 18°C a 28°C [75]. Para la ciudad de Oaxaca los valores promedio anuales son, $T_{máx.}$ 30.4°C y $T_{mín.}$ 13.6°C, oscilación térmica 16.8°C, velocidad del viento 1.8 m/s, radiación total 682.5 Kwh/m² y humedad

relativa de 65.6% [76]. Según la CONAGUA [37], la temperatura promedio anual en el 2018 fue de 23.9°C, la $T_{\text{máx.}}$ fue de 30.4°C y la $T_{\text{mín.}}$ de 17.4°C, por lo que estos datos sirvieron para determinar la temperatura de trabajo en 25°C [37].

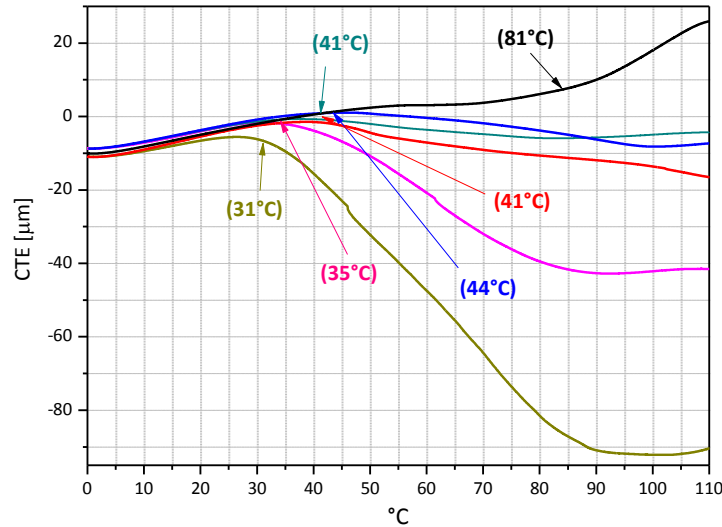


Figura 4.11 Transición vítrea y variación dimensional en función de la temperatura para los especímenes (—) almidón de maíz termoplástico, (—) A80-CA20, (—) A60-CA40, (—) A40-CA60, (—) A20-CA80 y (—) acetato de celulosa

Los valores de temperatura de transición vítrea, así como los coeficientes de expansión térmica lineal (CTE) que aparecen en la Tabla 4.5, se calcularon considerando que el material opere en las temperaturas promedio en los valles centrales de Oaxaca en su límite inferior a 17°C, promedio a 25°C y en el límite superior a 35°C, para posibles aplicaciones en el sector de la construcción. Los valores obtenidos del análisis termo mecánico (TMA) se trataron de acuerdo a la norma E 2113-04, D-696 y E-831-14 para la obtención del coeficiente de expansión térmica (CTE), el error y la longitud real.

El coeficiente de expansión térmica (CTE) en los especímenes a la temperatura de trabajo referido en Tabla 4.5, en general aumentó cuando se incrementó la cantidad de CA. Por debajo de la temperatura de trabajo se aprecia una mayor estabilidad dimensional. Las probetas fabricadas con acetato de celulosa tienden a una mayor estabilidad dimensional, que las de almidón de maíz termoplástico, como resultado de la naturaleza higroscópica del polímero y de su plastificación.

Tabla 4.5 Cálculo de CTE, factor de corrección y error por imprecisión

| Temperatura límite superior a 30°C | | | | | |
|---------------------------------------|-----------|---------------------------------|--------------------|---|--------------------------------------|
| % de CA | Lo [m] | ΔL [μm] | ΔT [°C] | α Software [$\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$] | ΔL real [μm] |
| 0 | * | * | * | * | * |
| 20 | 0.0040 | 0.4568 | 10 | 12.44 ± 0.25 | 0.72 ± 0.01 |
| 40 | 0.0039 | 1.7370 | 10 | 45.14 ± 0.90 | 2.74 ± 0.05 |
| 60 | 0.0041 | 2.3800 | 10 | 58.57 ± 1.17 | 3.75 ± 0.08 |
| 80 | 0.0041 | 2.1020 | 10 | 52.49 ± 1.05 | 3.31 ± 0.07 |
| 100 | 0.0040 | 2.7710 | 10 | 69.69 ± 1.40 | 4.37 ± 0.09 |
| Temperatura elegida de trabajo a 25°C | | | | | |
| 0 | 0.0039 | 0.4202 | 10 | 15.72 ± 0.32 | 0.66 ± 0.01 |
| 20 | 0.0040 | 2.3920 | 10 | 62.50 ± 1.25 | 3.77 ± 0.08 |
| 40 | 0.0039 | 2.5460 | 10 | 66.34 ± 1.33 | 4.01 ± 0.08 |
| 60 | 0.0041 | 2.8720 | 10 | 70.69 ± 1.42 | 4.53 ± 0.09 |
| 80 | 0.0041 | 2.9990 | 10 | 73.24 ± 1.47 | 4.73 ± 0.09 |
| 100 | 0.0040 | 2.9700 | 10 | 74.64 ± 1.50 | 4.68 ± 0.09 |
| Temperatura límite inferior a 17°C | | | | | |
| 0 | 0.0039 | 2.7610 | 10 | 72.25 ± 1.45 | 4.35 ± 0.09 |
| 20 | 0.0040 | 3.1350 | 10 | 79.34 ± 1.59 | 4.94 ± 0.10 |
| 40 | 0.0039 | 2.9840 | 10 | 77.06 ± 1.55 | 4.71 ± 0.09 |
| 60 | 0.0041 | 3.1240 | 10 | 76.65 ± 1.54 | 4.93 ± 0.10 |
| 80 | 0.0041 | 3.5680 | 10 | 87.46 ± 1.75 | 5.63 ± 0.11 |
| 100 | 0.0040 | 3.2030 | 10 | 80.77 ± 1.62 | 5.05 ± 0.10 |

* Nota: Para el espécimen control de AMT a una temperatura de 30°C (límite superior), los parámetros no permitieron realizar el cálculo, debido a que la temperatura necesaria para el procedimiento fue muy cercana a la (T_g) de aproximadamente 31°C.

IV.3.4 Análisis termo gravimétrico (TGA)

Las curvas DTGA para el almidón de maíz, el acetato de celulosa y sus diferentes mezclas, que aparecen en la Figura 4.12 y Tabla 4.6, mostraron las etapas de degradación térmica para el almidón de maíz termoplástico y acetato de celulosa plastificado en una atmósfera oxidante. Se encuentran asociadas a la presencia de agua una vez que se alcanzan 70°C, y, a la volatilización del plastificante después de los 200°C [46], lo que coincide con la temperatura de descomposición, de 213°C para el glicerol y de 309°C para el almidón, reportada por Schlemmer D. [77], en estudios que realizó con mezclas de poliestireno-almidón de maíz obtenidas por casting.

Es probable que, dos eventos vinculados con la descomposición de la amilosa y la amilopectina, se presentaran alrededor de los 250°C y los 300°C respectivamente [78],[79], cabe resaltar que estos últimos dos datos se aproximan mucho a los hallados por Tian H. y col. [31], quienes investigaron en mezclas de alcohol polivinílico-almidón-montmorillonita, obtenidas mediante el procesamiento en estado fundido, donde refieren la temperatura de degradación para las macromoléculas de almidón fue en el rango de 290°C a 370°C. Aproximadamente a los 358°C se observó otro evento de degradación térmica, probablemente relacionada con las cadenas de acetato de celulosa [80], lo que es congruente con lo encontrado por Zavastin y col. [71], quienes trabajaron con mezclas de acetato de celulosa-poliuretano obtenidas por proceso de separación, y determinaron una temperatura inicial de degradación para el CA alrededor de 323°C y una temperatura final de degradación en aproximadamente 383°C.

Finalmente, se encontró el inicio del proceso de degradación de los residuos poliméricos en un amplio rango que osciló entre los 344°C a los 417°C dependiendo de la formulación. Todo indica que se presenta un ligero aumento en la temperatura de descomposición de las cadenas poliméricas del CA cuando está presente el AMT, debido a que el sistema descompone primero a las cadenas de almidón contribuyendo a una mayor estabilidad térmica del material [78].

Lo anterior corresponde a lo reportado por Mendes y col. [16], en estudios realizados en mezclas poliméricas de AMT-chitosan obtenidos por extrusión, en donde describen como el AMT exhibió una pérdida de peso en los rangos de temperatura, 25°C-250°C, vinculada al agua adsorbida, 160°C-500°C a la evaporación del glicerol, y 500°C-600°C a la descomposición de residuos en una atmósfera oxidativa.

Tabla 4.6 Concentrado de valores de las etapas de degradación

| Nombre del espécimen | Tg | Evaporación inicial y final de agua | | Volatilización de plastificante | Descomposición de cadenas de amilosa | Descomposición de cadenas de amilopectina | Descomposición de cadenas de CA | Descomposición de residuos |
|----------------------|------|-------------------------------------|------|---------------------------------|--------------------------------------|---|---------------------------------|----------------------------|
| | [°C] | [°C] | [°C] | [°C] | [°C] | [°C] | [°C] | [°C] |
| A | 42 | 82 a | 142 | 212 | 274 | 316 | | 344 |
| A80-CA20 | 41 | 93 a | 148 | 212 | 275 | 317 | 358 | 393 |
| A60-CA40 | 43 | 78 a | 149 | 205 | 288 | 320 | 360 | 401 |
| A40-CA60 | 40 | 70 a | 170 | 218 | 269 | 325 | 360 | 409 |
| A20-CA80 | 40 | 73 a | 155 | 194 | 267 | 357 | 362 | 412 |
| CA | 41 | 80 a | 149 | 210 | | | 358 | 417 |

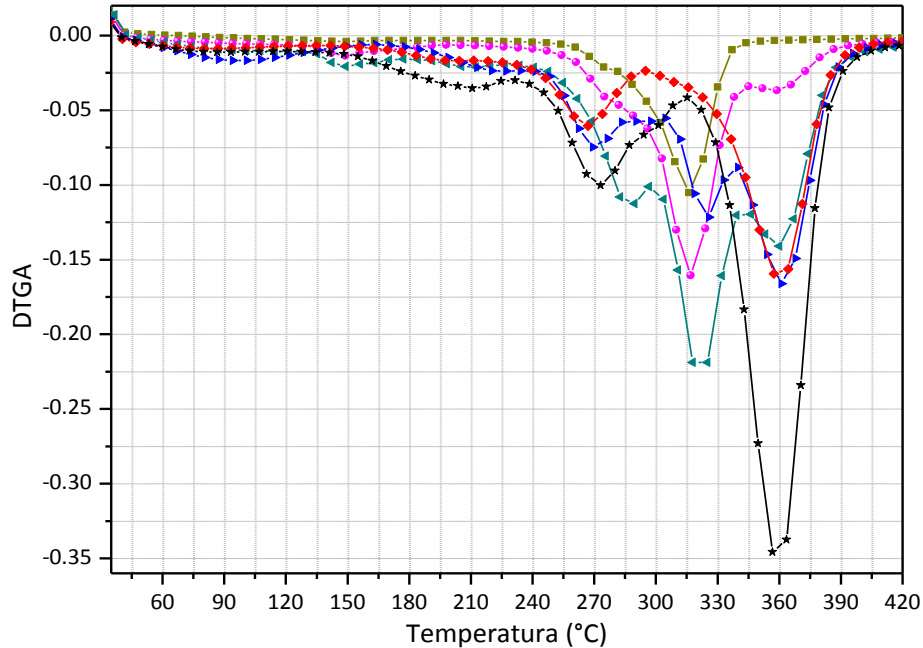


Figura 4.12 Primera derivada de las curvas termogravimétricas de los especímenes (■) almidón de maíz termoplástico, (▲) A80-CA20, (▲) A60-CA40, (▲) A40-CA60, (▲) A20-CA80 y (★) acetato de celulosa

La curva derivada DTGA, en la Figura 4.11, representa la velocidad de pérdida de masa. Los picos en esta curva identifican los eventos de descomposición y la señal máxima representa la temperatura para la cual el cambio es más rápido. Se observó que el número de etapas de degradación coincidió con el contenido relativo de los constituyentes específicos en cada espécimen incluyendo el agua y el glicerol utilizados para su plastificación, quienes precisamente promueven esta clase de degradación en etapas.

El número de etapas de degradación en las mezclas poliméricas está relacionado con el contenido de AMT [77]. Podemos decir que, a la temperatura de trabajo propuesta de 25°C, todos los especímenes resultaron con un grado de estabilidad térmica que disminuye ligeramente a medida que aumenta la concentración de CA.

Los resultados experimentales fueron muy similares con los reportados por Robledo y col. [66], en estudios que efectuaron en mezclas termoplásticas a base de almidón nativo de cassava, acetato de celulosa y glicerol, procesadas por extrusión, donde encontraron los siguientes eventos térmicos derivados de los análisis TGA: a 100°C pérdida de agua, 180°C pérdida de glicerol, 200°C desacetilación de celulosa, 306.7°C degradación de amilosa, 327.3°C degradación de la amilopectina, y en el rango de 353.9°C a 374°C descomposición de acetato de celulosa.

IV.4 Caracterización mecánica

En la Figura 4.13 se muestra el conjunto de curvas de esfuerzo-deformación de las distintas formulaciones, en donde se observó que el aumento en la concentración de acetato de celulosa en la mezcla repercute en el incremento de la propiedad de tensión cuando éste se da en la misma dirección en la que se llevó a cabo el proceso de extrusión-inyección. Se apreció que el material fabricado transitó de un comportamiento dúctil (región de fluencia amplia), no resistente y no tenaz a un comportamiento frágil (región de fluencia apreciable), no tenaz y resistente [81] a medida que se adicionó CA.

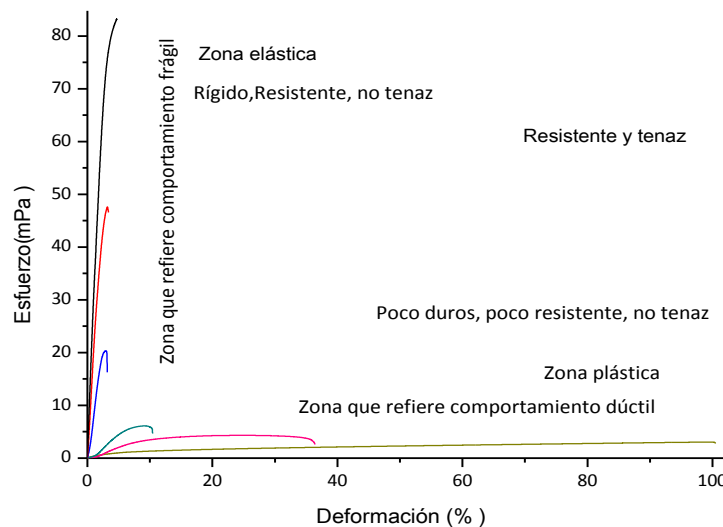


Figura 4.13 Resumen de curvas esfuerzo-deformación ensayos de tensión de los especímenes (—) almidón de maíz termoplástico, (—) A80-CA20, (—) A60-CA40, (—) A40-CA60, (—) A20-CA80 y (—) acetato de celulosa

IV.4.1 Comportamiento a tensión

El grado de compatibilidad en mezclas binarias se suele tomar como punto de referencia a la Ley aditiva de mezcla o también conocida como “regla de las mezclas”, definida como $Y_m = X_1Y_1 + X_2Y_2$, donde se considera a la fracción másica o volumétrica y se relaciona con la propiedad de interés [4] para calcular posibles predicciones. Estas ecuaciones matemáticas, en este caso, predicen que el valor de las propiedades del módulo de elasticidad (E) o de conductividad térmica (λ), estará comprendido entre un límite superior $E_c = E_m(1 - \phi) + E_p\phi$ (Ec. 3.3) y un límite inferior $E_c = E_pE_m/E_p(1 - \phi) + E_m\phi$ (Ec. 3.4), planteados con anterioridad en la sección II.7.

En la Tabla 4.7, se presentaron los valores teóricos y experimentales de los especímenes para el módulo de elasticidad o módulo de Young (E), y valores experimentales para el esfuerzo máximo ($\sigma_{\text{máx}}$) y elongamiento (ϵ), donde se observó que la adición de más del 40% en masa de acetato de celulosa a la fase continua de almidón de maíz termoplástico provocó un incremento del módulo de Young de 1053.88% y del esfuerzo máximo de 718.21% respecto al control de AMT (Figura 4.12), mientras que, como se esperaba, en el caso del porcentaje de elongación (ϵ) se presentó un decremento del 96.52% respecto al control AMT, comportamiento que continuó a medida que se agregó el CA (Figura 4.14). Este comportamiento se puede atribuir a las interacciones intermoleculares que se presentaron en las interfaces de los constituyentes de los especímenes. De acuerdo con los experimentos efectuados por Quintana y col. [70], en películas fabricadas con acetato de celulosa y alcohol polivinílico obtenidas por extrusión, se reportaron valores para el módulo de Young de 1387 ± 21 mPa, esfuerzo a la rotura 36.6 ± 0.1 mPa y elongación de $56 \pm 6\%$ [70], en cambio, para el almidón de yuca, el módulo de Young se reportó en 2458 mPa, el esfuerzo máximo 0.456 mPa y una densidad de 1.4 g/cm^3 (Meneses, J., *et al* 2008). Según Xing y col. [69], y posteriormente, Raghvendra Kumar y col. [22], quienes estudiaron diferentes biomateriales (almidón y celulosa), así como sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas, observaron que el almidón era un material frágil y que presentó bajas propiedades mecánicas, pero cuando se mezcló con otro polímero, con mejores propiedades, estas propiedades mejoraron con respecto a los materiales de origen. En este mismo sentido, Aydin e Ilberg [36], quienes realizaron investigaciones en películas a base de mezclas poliméricas de alcohol polivinílico y almidón de maíz con diferentes plastificantes (manitol, xylitol, 1-4 butanediol) obtenidas por el método de casting, también consideraron que los productos a base de almidón presentan varias desventajas, tales como fragilidad, fuerte carácter hidrófilo, propiedades mecánicas pobres y una limitada capacidad de procesamiento que acotan sus aplicaciones en la ingeniería de materiales, y que, para subsanar esto se deben mezclar con otros polímeros degradables sintetizados. Por lo anterior, es posible que, en el caso de este experimento, el incremento en las propiedades mecánicas tras la adición de CA, como en el caso de la resistencia máxima (Figura 4.15), sean consecuencia de valores intrínsecos más altos del acetato de celulosa ($\sigma_{\text{máx}}$ 85.94 mPa), en comparación con los valores del control de AMT ($\sigma_{\text{máx}}$ 3.13 mPa), así que el CA actuó como un agente de refuerzo mecánico [82],[83].

Un ejemplo de material usado en el sector de la construcción es la espuma de poliuretano, posee un módulo de Young (E) de 11.77 mPa, que si lo comparamos con el valor

experimental obtenido para el espécimen A40-CA60, resulta aproximadamente 39.08 veces menor, por lo que este material mecánicamente resultaría adecuado para sustituirlo en aplicaciones como material aislante térmico siempre y cuando su desempeño se lleve a cabo en el rango de la temperatura de trabajo.

Tabla 4.7 Resultados obtenidos para los ensayos mecánicos a tensión para los parámetros de módulo de elasticidad (E), esfuerzo máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) y elongación (ϵ)

| Nombre del espécimen | E (Mpa) | | | $\sigma_{m\acute{a}x}$ (Mpa) | ϵ (%) |
|----------------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------------------|-------------------|
| | Límite Inferior | Límite superior | R. Experimentales | R. Experimentales | R. Experimentales |
| A | 43.65 | 43.65 | 43.65 ± 3.40 | 3.13 ± 0.12 | 100.24 ± 0.43 |
| A80-CA20 | 676.48 | 54.38 | 19.59 ± 9.47 | 4.56 ± 0.33 | 36.87 ± 0.59 |
| A60-CA40 | 1309.32 | 90.21 | 39.66 ± 8.63 | 7.16 ± 1.48 | 11.13 ± 0.88 |
| A40-CA60 | 1942.15 | 135.32 | 460.02 ± 26.18 | 22.48 ± 3.01 | 3.49 ± 0.43 |
| A20-CA80 | 2574.99 | 253.17 | 1914.35 ± 180.13 | 44.32 ± 4.64 | 2.92 ± 0.65 |
| CA | 3207.82 | 3,207.82 | 3207.82 ± 65.47 | 85.94 ± 3.83 | 4.80 ± 0.13 |

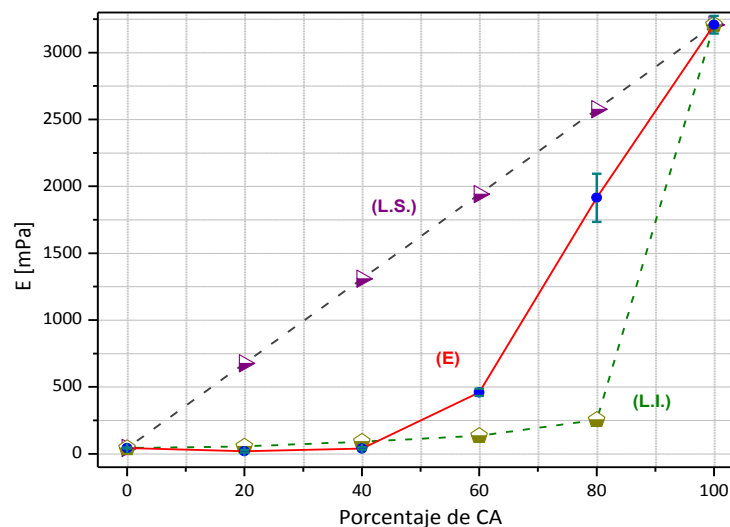


Figura 4.14 Prueba a tensión, módulo de Young (E) en función a la concentración de acetato de celulosa. Predicción límite superior (L.S.) y límite inferior (L.I.)

Tomando en cuenta los resultados experimentales es posible notar que el parámetro de la resistencia a la tracción resultó muy sensible a los posibles defectos en la interface y por esta razón es que sólo en las tres primeras formulaciones se presentó un ligero desajuste respecto a los valores teóricos del modelo en serie de Reuss. El modelo supone una fase dispersa con parámetros propios de las partículas tales como longitud, diámetro y orientación lo que no se cumple en la mezcla polimérica propuesta. Los valores experimentales para el módulo de Young (E) obtenidos para los especímenes A40-CA60,

A20-CA80 y CA, resultaron, como se esperaba en la predicción, dentro de los parámetros teóricos superior e inferior, lo anterior se puede observar en la Tabla 4.7 y Figura 4.14. El almidón de maíz y el acetato de celulosa al parecer no presentaron una alta interacción entre ellos y por consecuencia tampoco una buena compatibilidad entre sus fases, es probable que por los parámetros de temperatura ya que estas mismas mezclas se han procesado a 200°C con resultados aceptables [66]. Este comportamiento, al menos para el almidón de maíz termoplástico, coincide con lo reportado por Mendes y col. [16], quienes realizaron experimentos con mezclas poliméricas termoplásticas basadas en almidón de maíz y chitosan con 24% de glicerol obtenidos por extrusión, y que obtuvieron valores para las propiedades mecánicas de especímenes de AMT en cuanto a la resistencia a la tracción de 2.1 ± 0.3 mPa, mismos que resultan inferiores a los valores experimentales obtenidos para el control de AMT y que fueron de 3.13 ± 0.12 mPa.

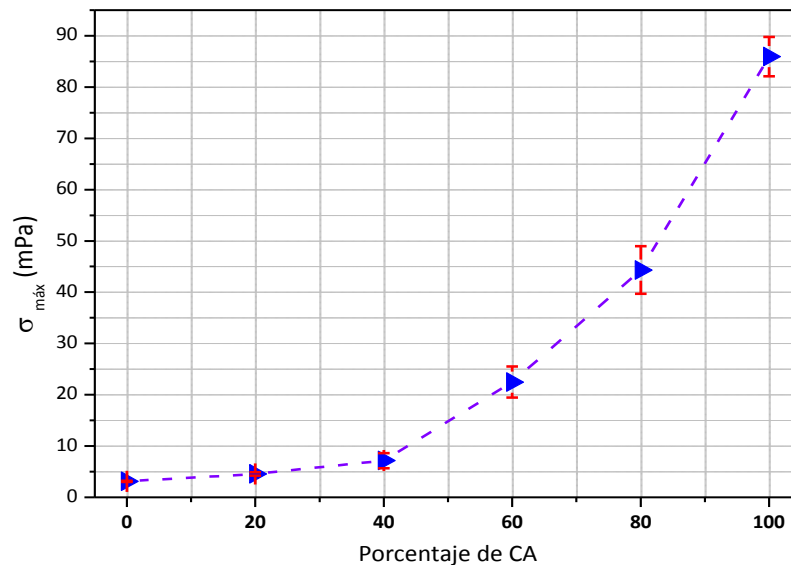


Figura 4.15 Comportamiento del esfuerzo máximo ($\sigma_{m\acute{a}x}$) en la prueba a tensión en función a la concentración de acetato de celulosa

También se evaluó el parámetro de porcentaje de elongación (ϵ) (Figura 4.16), que proporcionó información sobre el comportamiento dúctil de los materiales control y las formulaciones intermedias, ya que a medida que se adicionó CA la elongación disminuyó un 96.52% respecto al control de AMT [38].

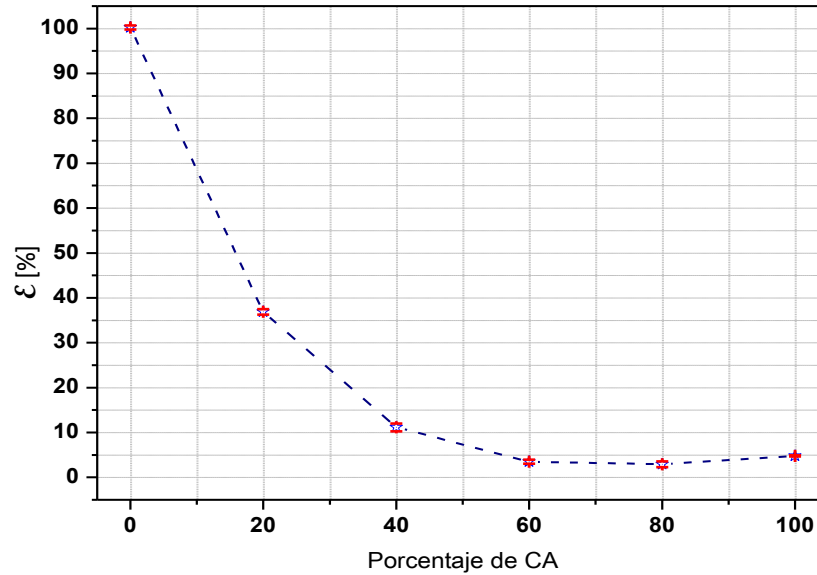


Figura 4.16 Comportamiento de la elongación en la prueba a tensión en función a la concentración de acetato de celulosa

De acuerdo con Mendes y col. [16], los valores reportados de elongación para los especímenes de AMT fueron de $69 \pm 16\%$, mismos que resultan inferiores a los valores experimentales del espécimen A40-CA60 cuya elongación fue de $100.24 \pm 0.43\%$.

IV.4.2 Comportamiento a flexión

En la Figura 4.17 se presentan las curvas de esfuerzo-deformación resultado de su oposición a ser deformado cuando se aplica una fuerza en sentido perpendicular al sentido de la inyección. Este análisis confirma la tendencia que mostraron las curvas del análisis por tensión de la Figura 4.12. El aumento en la cantidad de acetato de celulosa en la mezcla con AMT incrementó el módulo de elasticidad y el esfuerzo máximo a la flexión. El material fabricado transitó en las primeras tres formulaciones de un comportamiento dúctil, poco resistente y poco tenaz a un comportamiento frágil, no tenaz y resistente característico del acetato de celulosa [81].

Es importante señalar que, en el ensayo para los especímenes A, A80-CA20 y A60-CA40, la prueba no alcanzó a concluirse debido a que el material era muy dúctil y el software del equipo al detectar nula resistencia detenía el proceso. Comparando las gráficas de esfuerzo-deformación, para las pruebas de tensión y de flexión, se observó que existen

similitudes en el comportamiento mecánico de los especímenes. Los valores entre las dos pruebas fueron distintos, pero esto posiblemente se debió a la orientación de las partículas por el flujo en el proceso de extrusión-inyección.

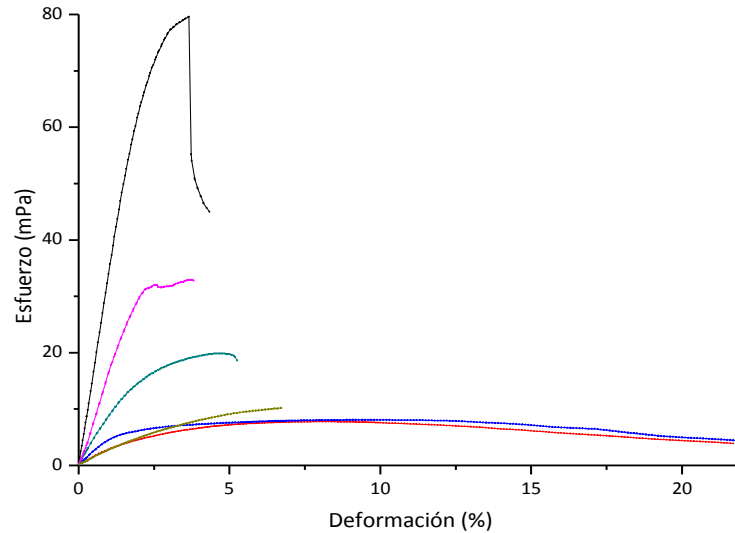


Figura 4.17 Resumen de curvas esfuerzo-deformación ensayos de flexión de los especímenes (—) almidón de maíz termoplástico, (—) A80-CA20, (—) A60-CA40, (—) A40-CA60, (—) A20-CA80 y (—) acetato de celulosa

La Tabla 4.8 presentan los valores de los ensayos a flexión para las mezclas y los materiales control. En general, el módulo de flexión aumentó con la adición de acetato de celulosa.

Tabla 4.8 Resultados de la prueba a flexión

| Nombre espécimen del | E_H [mPa] | σ_{Fmax} [mPa] |
|----------------------|---------------------------|---------------------------|
| | Resultados Experimentales | Resultados Experimentales |
| A | 243.17 ± 25.75 | 10.80 ± 0.90 |
| A80-CA20 | 169.18 ± 34.29 | 5.73 ± 0.25 |
| A60-CA40 | 339.51 ± 50.39 | 7.42 ± 0.36 |
| A40-CA60 | 981.92 ± 65.57 | 16.22 ± 0.64 |
| A20-CA80 | 1802.43 ± 275.58 | 30.05 ± 3.98 |
| CA | 3196.43 ± 73.11 | 77.02 ± 3.62 |

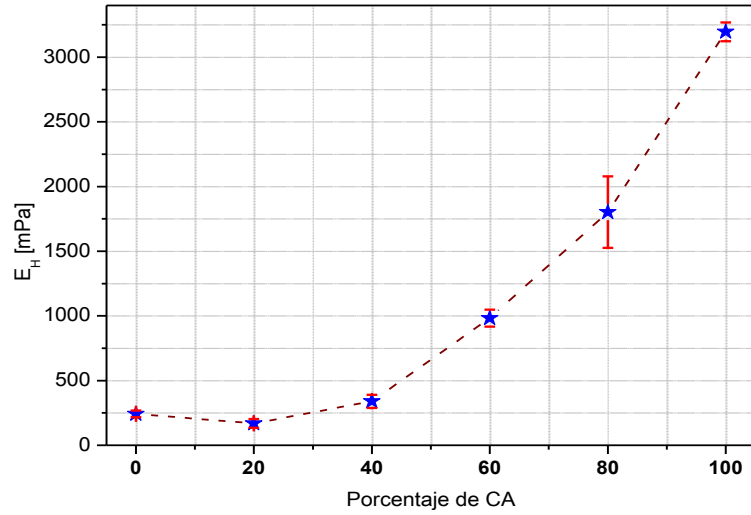


Figura 4.18 Comportamiento del módulo de elasticidad en la prueba a flexión en función a la concentración de acetato de celulosa

Los valores experimentales para la muestra A40-CA60 mostraron que es diferente a los demás especímenes, presentó un incremento en el módulo de elasticidad y en el esfuerzo máximo a la flexión (Figuras 4.18 y 4.19).

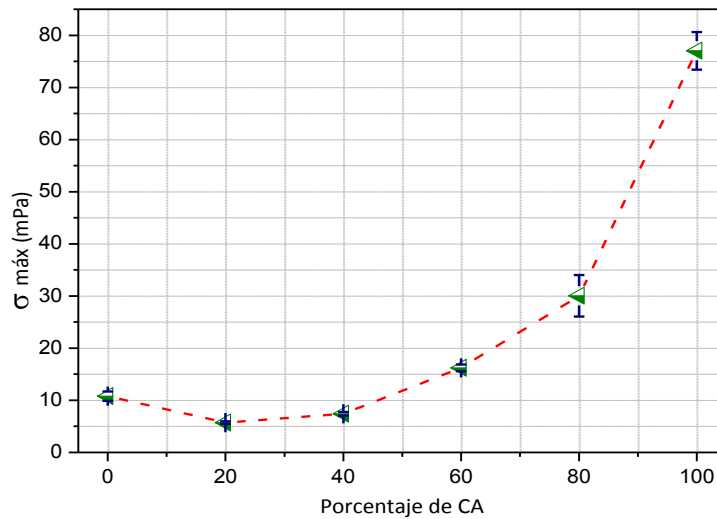


Figura 4.19 Comportamiento de resistencia a la flexión en función a la concentración de acetato de celulosa

IV.5 Conclusiones

La presencia de un 40 y 60% de acetato de celulosa en almidón de maíz termoplástico modifica las propiedades térmicas y mecánicas, cuando son comparados con las propiedades de los polímeros termoplásticos base. La formulación A40-CA60 mostró un decremento en la conductividad térmica en los análisis láser-flash, esto posiblemente se debe a la sustitución de grupos OH en las cadenas laterales, derivando en un aumento en la dispersión del fonón, como fue observado en los análisis FT-IR. El espécimen A40-CA60 mostró una morfología con una alta densidad de defectos y esto se refleja en la disminución en los valores de conductividad térmica. El análisis termogravimétrico (TGA) evidenció estados de termo-degradación en concordancia con los constituyentes de cada uno de los especímenes considerando que todos ellos son multifásicos.

A través de las pruebas de tensión y flexión, se mostró que la adición superior al 60% en masa de acetato de celulosa en almidón de maíz termoplástico fue responsable del incremento del módulo de elasticidad en 1053.88% y la resistencia máxima a la rotura respecto al espécimen de almidón de maíz. Se observó que los valores experimentales difieren significativamente de los valores teóricos en sus dos sistemas (serie y paralelo) del modelo predictivo de Voigt-Reuss, pero, para el caso del módulo de elasticidad, las formulaciones con mayor concentración de almidón de maíz presentaron un ligero desajuste al límite inferior del modelo semi-empírico, asociado a la morfología uniforme que presentan, a diferencia de las formulaciones con mayor concentración de acetato de celulosa, en las cuales se observa estratificaciones y porosidad.

Se puede concluir que la presencia de la fase amorfa de acetato de celulosa en la matriz polimérica de almidón de maíz termoplástico sí modificó las propiedades térmicas y mecánicas de la matriz y, por lo tanto, que el material resultó ser viable para el reemplazo de materiales tradicionales que operen en ese rango de conductividad térmica y que requieran un desempeño mecánico mayor que los aislantes térmicos tradicionales.

Referencias

- [1] D. William, J. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, Reverté,. (1995) 804.
- [2] T. Tovar, *Caracterización morfológica y térmica del almidón de maíz (Zea mays L) Obtenido por Diferentes Métodos de Aislamiento*, (2008) 68.
- [3] F. Zia, K.M. Zia, M. Zuber, S. Kamal, N. Aslam, *Starch based polyurethanes: A critical review updating recent literature*, *Carbohydr. Polym.* 134 (2015) 784–798. doi:10.1016/j.carbpol.2015.08.034.
- [4] B. Bisfenol-a, J. José, S. Mora, *Comportamiento térmico y mecánico del poli (Etilén Tereftalato) (PET) Modificado con resinas poliméricas*, (2003).
- [5] R.A. Sousa, V.M. Correlo, S. Chung, N.M. Neves, J.F. Mano, R.L. Reis, *Processing of starch-based blends for biomedical applications*, *Nat. Polym. Biomed. Appl.* (2008) 85–105. doi:10.1533/9781845694814.1.85.
- [6] N. Mehra, L. Mu, T. Ji, X. Yang, J. Kong, J. Gu, J. Zhu, *Thermal transport in polymeric materials and across composite interfaces*, *appl. mater. Today.* 12 (2018) 92–130. doi:10.1016/j.apmt.2018.04.004.
- [7] P. Mondragón Cortez, *Espectroscopia de infrarrojo para todos y 51 espectros de alimentos consumidos en México*, 2015.
- [8] Rodríguez, Martínez, de la C. González, *Calorimetría diferencial de barrido y rayos-x del almidón obtenido por nixtamalización fraccionada*, *Superf. y Vacío.* 13 (2001) 61–65.
- [9] R. Ortega-Toro, J. Contreras, P. Talens, A. Chiralt., *Physical and structural properties and thermal behaviour of starch-poly(ϵ -caprolactone) blend films for food packaging*, *Food Packag. Shelf Life.* 5 (2015) 10–20. doi:10.1016/j.fpsl.2015.04.001.
- [10] J.F. Mendes, R.T. Paschoalin, V.B. Carmona, A.R. Sena Neto, A.C.P. Marques, J.M. Marconcini, L.H.C. Mattoso, E.S. Medeiros, J.E. Oliveira, *Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion*, *Carbohydr. Polym.* 137 (2016) 452–458. doi:10.1016/j.carbpol.2015.10.093.

- [11] K. Frost, D. Kaminski, G. Kirwan, E. Lascaris, R. Shanks, Crystallinity and structure of starch using wide angle X-ray scattering, *Carbohydr. Polym.* 78 (2009) 543–548. doi:10.1016/j.carbpol.2009.05.018.
- [12] N.A. Mostafa, A.A. Farag, H.M. Abo-dief, A.M. Tayeb, Production of biodegradable plastic from agricultural wastes, *Arab. J. Chem.* 11 (2018) 546–553. doi:10.1016/j.arabjc.2015.04.008.
- [13] A. Robledo, C. Cardoso, A. Paula, F. Yamashita, J. Tronto, E. Antonio, A. Medeiros, N. De Fátima, F. Soares, Starch , cellulose acetate and polyester biodegradable sheets : Effect of composition and processing conditions, 78 (2017) 932–941. doi:10.1016/j.msec.2017.04.093.
- [14] Silverstein, Webster, Kiemle, Silverstein - Spectrometric identification of organic Compounds 7th ed.pdf, (2005) 1–550.
- [15] D.M. Burgos, D.E. Angulo, R.M. De Gutiérrez, Artículo Regular, *Rev. Lat. Mat.* 32 (2012) 61–70.
- [16] C. Xing, H. Wang, Q. Hu, F. Xu, X. Cao, J. You, Y. Li, Mechanical and thermal properties of eco-friendly poly(propylene carbonate)/cellulose acetate butyrate blends, *Carbohydr. Polym.* 92 (2013) 1921–1927. doi:10.1016/j.carbpol.2012.11.058.
- [17] A.A. Aydin, V. Ilberg, Effect of different polyol-based plasticizers on thermal properties of polyvinyl alcohol:starch blends, *Carbohydr. polym.* 136 (2016) 441–448. doi:10.1016/j.carbpol.2015.08.093.
- [18] R. Quintana, O. Persenaire, Y. Lemmouchi, L. Bonnaud, P. Dubois, Compatibilization of co-plasticized cellulose acetate/water soluble polymers blends by reactive extrusion, *Polym. Degrad. Stab.* 126 (2016) 31–38. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.12.023.
- [19] D. Zavastin, I. Cretescu, M. Bezdadea, M. Bourceanu, M. Drăgan, G. Lisa, I. Mangalagiu, V. Vasić, J. Savić, Preparation, characterization and applicability of cellulose acetate-polyurethane blend membrane in separation techniques, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 370 (2010) 120–128. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.08.058.

- [20] A.R.J. Hussain, A.A. Alahyari, S.A. Eastman, C. Thibaud-Erkey, S. Johnston, M.J. Sobkowicz, Review of polymers for heat exchanger applications: Factors concerning thermal conductivity, *Appl. Therm. Eng.* 113 (2017) 1118–1127. doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.11.041.
- [21] T. Ruuska, J. Vinha, H. Kivioja, Measuring thermal conductivity and specific heat capacity values of inhomogeneous materials with a heat flow meter apparatus, *J. Build. Eng.* 9 (2017) 135–141. doi:10.1016/j.jobbe.2016.11.011.
- [22] G. Wang, J. Zhao, G. Wang, L.H. Mark, C.B. Park, G. Zhao, Low-density and structure-tunable microcellular PMMA foams with improved thermal-insulation and compressive mechanical properties, *Eur. Polym. J.* 95 (2017) 382–393. doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.08.025.
- [23] L. Lira, Medición de la Conductividad térmica de materiales aislantes en CENAM ., (2007) 1–11.
- [24] Universidad Alas Peruanas, Capítulo 3. Capacidades Caloríficas de gases, (2010). <http://www.uap.edu.pe/intranet/fac/material/24/20102BT240224218240104021/20102BT24022421824010402121073.pdf>.
- [25] V. V. Tyagi, S.C. Kaushik, S.K. Tyagi, T. Akiyama, Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 1373–1391. doi:10.1016/j.rser.2010.10.006.
- [26] R. Alavez-Ramirez, F. Chinas-Castillo, V.J. Morales-Dominguez, M. Ortiz-Guzman, J.L. Caballero-Montes, M. Caballero-Caballero, Thermal lag and decrement factor of constructive component reinforced mortar channels filled with soil-cement-sawdust, *Indoor Built Environ.* 0 (2016) 1–20. doi:10.1177/1420326X16676611.
- [27] C.S. Miranda, M.S. Ferreira, M.T. Magalhães, W.J. Santos, J.C. Oliveira, J.B.A. Silva, N.M. José, Mechanical, thermal and barrier properties of starch-based films plasticized with glycerol and lignin and reinforced with cellulose nanocrystals, *Mater. Today Proc.* 2 (2015) 63–69. doi:10.1016/j.matpr.2015.04.009.
- [28] D. Schlemmer, E.R. De Oliveira, M.J.A. Sales, Polystyrene / thermoplastic starch blends with different plasticizers. Preparation and thermal characterization, 87 (2007) 635–638.

- [29] S. Ismail, N. Mansor, Z. Man, A study on thermal behaviour of thermoplastic starch plasticized by [Emim] Ac and by [Emim] Cl, *Procedia Eng.* 184 (2017) 567–572. doi:10.1016/j.proeng.2017.04.138.
- [30] D.F. Coral, Estudio de las propiedades térmicas de harinas de maíz producidas por tratamiento t^o, (2011) 119–142.
- [31] H. Tian, K. Wang, D. Liu, J. Yan, A. Xiang, A.V. Rajulu, Enhanced mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol)/corn starch blends by nanoclay intercalation, *Int. J. Biol. Macromol.* 101 (2017) 314–320. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.03.111.
- [32] M.C. Gutiérrez, M.A. De Paoli, M.I. Felisberti, Biocomposites based on cellulose acetate and short curau?? fibers: Effect of plasticizers and chemical treatments of the fibers, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 43 (2012) 1338–1346. doi:10.1016/j.compositesa.2012.03.006.
- [33] J. alfonso Beltran Fernandez, Analisis de mecanica de la fractura en materiales poliméricos (2002).
- [34] R. Kumar, S.K. Ha, K. Verma, S.K. Tiwari, Recent progress in some selected bio-nanomaterials and their engineering applications: An overview, *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* (2018). doi:10.1016/j.jsamd.2018.05.003.
- [35] R. Li, D. Lin, Y.H. Roos, S. Miao, Glass transition, structural relaxation and stability of spray-dried amorphous food solids: A review, *Dry. Technol.* 0 (2018) 1–14. doi:10.1080/07373937.2018.1459680.
- [36] H. Sillescu, Heterogeneity at the glass transition: A review, *J. Non. Cryst. Solids.* 243 (1999) 81–108. doi:10.1016/S0022-3093(98)00831-X.
- [37] Resúmenes mensuales de temperatura y lluvia. Reporte del clima en México. Servicio Meteorológico Nacional. CONAGUA (Fecha de consulta: 15 de diciembre de 2018). Disponible en <https://smn.cna.gob.mx>
- [38] Pelleg, Joshua, Mechanical properties of materials, Springer Netherlands. E book ISBN. (2013). Doi: 10.1007/978-94-007-4342-7
- [39] Rindlav, Starches: Characterization, properties an aplicaciones. Editado por Andrea Bertolini. (1997)