

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO
INTEGRAL REGIONAL UNIDAD OAXACA**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO
DE RECURSOS NATURALES**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

**Maestro en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de
Recursos Naturales**

Línea de investigación en Ingeniería

TÍTULO

**“Efecto de las nanopartículas de plata en la memoria de
forma del almidón de papa termoplástico”**

PRESENTA:

REYES TORRES URIEL

DIRECTORES DE TESIS

Dr. Miguel Chávez Gutiérrez

Dra. Delia Soto Castro



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca siendo las 13:45 horas del día 04 del mes de diciembre 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:
"Efecto de las nanopartículas de plata en la memoria de forma del almidón de papa termoplástico"

Presentada por el alumno:

Reyes
Apellido paterno
Nombre(s): Uriel

Torres
Apellido materno

Con registro:

B	1	7	0	5	8	5
---	---	---	---	---	---	---


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

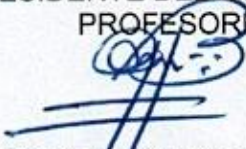

Dra. Delia Soto Castro


Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita


Dr. Francisco Castellanos León


Dr. José Rodolfo Martínez y Cárdenas

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. Salvador Isidro Belmonte Jiménez



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




INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Oaxaca el día 04 del mes diciembre del año 2019, el (la) que suscribe Uriel Reyes Torres alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales con número de registro B170585, adscrito al 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 del Dr. Miguel Chávez Gutiérrez y la Dra. Delia Soto Castro y cede los derechos del trabajo titulado: "Efecto de las nanopartículas de plata en la memoria de forma del almidón de papa termoplástico", 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 uri_tecmec@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.




Uriel Reyes Torres

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

Nombre y firma

AGRADECIMIENTOS

A mis dos razones de seguir adelante en todo momento, Iker y Astrid, todo esfuerzo es por y para ellos.

A mi compañera de vida, Yarumi, su entendimiento, apoyo incondicional y sobre todo la confianza han llevado a obtener grandes logros en todo momento, haciéndola parte fundamental de los mismos.

A mis padres, María y José, por su ejemplo de vida y ganas de que su hijo siga consiguiendo diferentes logros.

A mi director de tesis, Dr. Miguel Chávez Gutiérrez, porque en el momento en el que todo se dificultaba aceptó el desafío hasta la culminación de éste, agradezco su paciencia, sus asesorías, su compromiso y sobre todo la oportunidad brindada a un servidor, logrando muchas veces resultados positivos que no imaginé.

A mi directora de tesis, Dra. Delia Soto Castro, por su invaluable aportación en todo el proyecto, gracias por su tiempo y dedicación que llevó a cabo en las revisiones y explicaciones para poder culminar con éxito éste trabajo.

Al M. en I. José Navarro Antonio, por haber creído en mí desde que inicie mi aventura en este centro, más que un asesor, un buen amigo y ejemplo a seguir.

Al Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita, por sus importantes aportaciones y observaciones al momento de realizar diversas pruebas, además de la oportunidad de utilizar de primera mano equipos que ayudaron a la obtención de diferentes resultados.

Al Dr. Francisco Castellanos León, por sus puntuales observaciones en las diferentes etapas del proyecto, además de darme la oportunidad de desarrollar actividades extracurriculares de investigación.

Al Dr. José Rodolfo Martínez y Cárdenas, por dar bases y fundamentos en el estudio de los materiales inteligentes, logrando ampliar mi visión y alcance de este campo de investigación.

Al M. en C. Frank Manuel León Martínez, por las sesiones en el Microscopio Electrónico de Barrido y su apoyo en el entendimiento de las técnicas utilizadas.

Al Dr. Ángel Ramón Hernández Martínez y al M en I. Gerardo A. Fonseca Hernández, por su apoyo en la estancia llevada a cabo en las instalaciones del CFATA UNAM Campus Juriquilla, logrando así entender diferentes procesos y resultados obtenidos.

A mis compañeros de generación y de laboratorio, Cesar, Fernando, Alejandro, José, Adriana, Axel, Axel Bende y Franco, haciendo el trabajo más ameno, aprendiendo cada día de ellos.

Al CONACYT por los recursos otorgados a esta beca mixta y a los proyectos 251504 Y 264110.

Al CFATA UNAM Campus Juriquilla, Querétaro, por las facilidades otorgadas en mi estancia, logrando así un análisis más exhaustivo en los resultados de dicha investigación.

Al laboratorio de Técnicas no destructivas del CIIDIR Oaxaca por el uso de diferentes equipos.

Al laboratorio de Biomacromoléculas por la infraestructura para el desarrollo de este proyecto y el uso de sus equipos.

Al Instituto Politécnico Nacional, CIIDIR Oaxaca, por permitirme utilizar su infraestructura, equipos y bibliografía, lo que resultó en la culminación de este proyecto de investigación, así como la beca BEIFI y los proyectos SIP 20195515 y 20196797.

RESUMEN

Los polímeros con memoria de forma son aquellos materiales a los que se les puede fijar una geometría determinada, y al aplicar un estímulo externo (generalmente calor o humedad) presentan un cambio en su geometría recobrando a su forma original. Estos polímeros actualmente son utilizados en la fabricación de estructuras desplegadas, actuadores, textiles o incluso como sistemas compuestos de autocuración, su uso se basa en tiempos de recuperación de forma específicos, principalmente.

En este trabajo se estudió el efecto de las nanopartículas de plata (NPP) y el contenido de humedad en la memoria de forma de almidón de papa termoplástico. Las nanopartículas de plata se sintetizaron químicamente, a partir de AgNO_3 y ácido gálico, obteniendo nanopartículas con un tamaño de 7 nm las cuales fueron caracterizadas mediante UV-vis, DRX y FTIR-ATR, mientras que los especímenes fueron obtenidos por el método de extrusión-inyección. Posteriormente, para los nanocompuestos y el almidón de papa termoplástico, se determinó el porcentaje de retracción y el contenido de humedad, y se caracterizaron por FTIR-ATR. A partir de dichas determinaciones se observó que la presencia de un mayor contenido de humedad permite una mayor retrogradación o retracción del material, debido a que hay un mayor volumen libre entre las cadenas poliméricas, lo que permite a las cadenas poliméricas recuperar parcialmente su forma de gránulo.

En una segunda etapa de la investigación, los nanocompuestos obtenidos se estabilizaron bajo una humedad relativa del 59 % y se realizaron análisis termomecánicos, dinámico-mecánicos y termogravimétricos, además, se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y resonancia magnética nuclear (RMN), para finalmente evaluar el efecto de memoria de forma. De los ensayos de dilatometría, se observó que la T_g de los nanocompuestos disminuye alrededor de 4 °C respecto a la T_g de la matriz. Por otro lado, el coeficiente de expansión térmica lineal disminuye conforme aumenta el porcentaje de nanopartículas de plata en el almidón termoplástico, debido a que las NPP actúan como puntos de anclaje entre las cadenas a través de la formación de puentes de hidrógeno con las cadenas de la matriz. Mientras que el reforzamiento mecánico por las nanopartículas se observa para aquellos nanocompuestos con 2.0 % de NPP, concentración a la cual se presenta un aumento en el módulo de almacenamiento, determinado por DMA. Además, los tiempos de relajación obtenidos mediante RMN permitieron corroborar que la presencia de NPP generan estructuras más densas y homogéneas.

En cuanto a la memoria de forma, el almidón de papa termoplástico presentó una razón de recuperación de 85 % en 7 minutos, mientras que, los nanocompuestos con 2 % de NPP presentaron una razón de recuperación de 98 % en 2 minutos,

evidenciando que la presencia de las NPP disminuye el tiempo de recuperación y aumenta la eficiencia de recuperación de la memoria de forma del almidón termoplástico.

Por lo que se sabe, este es el primer reporte sobre la obtención de un material inteligente con memoria de forma a base de almidón de papa termoplástico adicionado con NPP, en el cual el tiempo de recuperación se puede controlar en función del contenido de NPP. Teniendo que los tiempos de recuperación de la forma original de dichos materiales se pueden ajustar en 7, 5, 3 y 2 minutos. Ese control permitirá ampliar las aplicaciones del almidón de papa termoplástico como material inteligente con memoria de forma.

.

ABSTRACT

Shape Memory Polymers are those materials to which a certain geometry can be fixed, and when applying an external stimulus (usually heat or humidity) they present a change in their geometry, recovering their original shape. These polymers are currently used in the manufacture of deployable structures, actuators, textiles or even as self-healing composite systems, their use is based on specific recovery times, mainly.

In this work, the effect of silver nanoparticles (NPP) and moisture content in the shape memory of thermoplastic potato starch were studied. Silver nanoparticles were chemically synthesized from AgNO_3 and gallic acid at pH 10, obtaining nanoparticles with a size of 7 nm, according to UV vis, DRX and FTIR-ATR characterization, while the thermoplastics specimens were obtained by the extrusion-injection method. Subsequently, for the nanocomposites and thermoplastic potato starch, the retraction percentage and moisture content were determined, and these materials were characterized by FTIR-ATR. From these determinations, it was observed that the presence of a higher moisture content allows a greater retraction of the material, due to there is a greater free volume among the polymer chains, which allows the partial recovery of the granule.

In a second stage of the investigation, the obtained nanocomposites were stabilized under a relative humidity of 59%, and thermomechanical, dynamic-mechanical and thermogravimetric analyzes were performed. Additionally, the materials were characterized by scanning electron microscopy and nuclear magnetic resonance (NMR), to finally evaluate shape memory effect. From dilatometry tests, it was observed that the T_g of the nanocomposites decreases around 4°C with respect to the T_g of the matrix. On the other hand, coefficient of linear thermal expansion decreases as the percentage of silver nanoparticles in the thermoplastic starch increases, because of NPP act as anchor points between the chains, through the formation of hydrogen bonds with the chains of matrix. By other hand, mechanical reinforcement by nanoparticles is observed for those nanocomposites with 2.0% NPP, the concentration at which there is an increase in the storage module, determined by DMA. In addition, the relaxation times obtained by NMR allowed us to confirm that the presence of NPP generates denser and more homogeneous structures.

In terms of shape memory, thermoplastic potato starch had a recovery rate of 85% in 7 minutes, while nanocomposites with 2% NPP showed a recovery rate of 98% in 2 minutes, evidencing that NPP decreased recovery time and increases the efficiency of recovery of shape memory of thermoplastic starch nanocomposites.

Since our knowledge, this is the first report to obtaining an intelligent material with shape memory based on thermoplastic potato starch added with NPP, in which the recovery time can be controlled based on the NPP content. Since the recovery times of the original form of these materials can be adjusted in 7, 5, 3 and 2 minutes. This control will allow to expand the applications of thermoplastic potato starch as intelligent material with shape memory.

ÍNDICE GENERAL

No.	Página
CAPÍTULO 1.....	1
1.1. Introducción.....	2
1.2. Planteamiento del problema.....	3
1.3. Justificación.....	3
1.4. Antecedentes.....	4
1.5. Objetivo general.....	8
1.6. Objetivo específicos.....	8
1.7. Hipótesis.....	8
Referencias bibliográficas.....	9
CAPÍTULO 2 MARCO CONCEPTUAL Y TEÓRICO.....	12
2.1. Materiales inteligentes.....	12
2.1.1. Definición.....	12
2.1.2. Características de los materiales inteligentes.....	12
2.1.3. Clasificación de los materiales inteligentes.....	13
2.2. Polímeros.....	14
2.2.1. Conceptos generales.....	14
2.2.2. Clasificación de los polímeros.....	14
2.2.3. Estado amorfo y cristalino.....	15
2.2.4. Relación entre cristalinidad y comportamiento durante el procesado.....	17
2.2.5. Temperatura de transición vítrea (Tg).....	17
2.2.6. Almidón de papa.....	18
2.2.7. Efecto de memoria de forma en el almidón de papa termoplástico.....	20
2.3. Nanocompuestos.....	22
2.3.1. Compósito.....	22
2.3.2. Nanocompuesto de matriz polimérica.....	22
2.3.3. Síntesis de nanopartículas.....	24
2.3.4. Procesamiento de nanocompuestos de matriz polimérica.....	25
Referencias bibliográficas.....	29
CAPÍTULO 3 MATERIALES Y MÉTODOS.....	33
3.1. Materiales.....	33
3.2. Métodos.....	33
3.2.1. Síntesis de nanopartículas de plata (NPP).....	33
3.2.2. UV-vis.....	33
3.2.3. FT-IR ATR.....	34
3.2.4. Difracción de rayos – X (DRX).....	34
3.3. Caracterización del almidón de papa.....	35
3.3.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	35
3.3.2. Difracción de rayos – X (DRX).....	35
3.3.3. Contenido de humedad.....	35
3.3.4. Condiciones de procesamiento, acondicionamiento y obtención de especímenes de almidón de papa termoplástico y sus nanocompuestos con nanopartículas de plata.....	35

3.3.5. FT-IR ATR.....	37
3.3.6. Tiempo de retracción.....	37
3.3.7. Análisis termo-mecánico (TMA).....	38
3.3.8. Análisis dinámico-mecánico (DMA).....	39
3.3.9. Análisis termogravimétrico (TGA-DSC).....	39
3.3.10. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	40
3.3.11. Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	40
3.3.12. Memoria de forma de especímenes.....	41
Referencias bibliográficas.....	43
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
4.1. Obtención y caracterización de nanopartículas de plata (NPP).....	45
4.1.1. UV-vis.....	45
4.1.2. FT-IR ATR.....	46
4.1.3. Difracción de rayos – X (DRX).....	47
4.2. Caracterización del polvo de almidón de papa.....	48
4.2.1. Determinación del contenido de humedad.....	48
4.2.2. Microscopia electrónica de barrido del almidón de papa.....	48
4.2.3. Difracción de rayos – X (DRX).....	48
4.3. Obtención de especímenes y su caracterización.....	49
4.3.1. Determinación de porcentaje de glicerol y condiciones de procesamiento.....	49
4.3.2. Obtención y retracción de especímenes.....	50
4.3.3. Contenido de humedad y densidad.....	55
4.3.4. Análisis FT-IR.....	58
4.3.5. Análisis termomecánico (TMA).....	60
4.3.6. Análisis dinámico-mecánico (DMA).....	64
4.3.7. Análisis termogravimétrico (TGA-DSC).....	67
4.3.8. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	71
4.3.9. Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	74
4.3.10. Evaluación de la memoria de forma.....	75
Referencias bibliográficas.....	80
Conclusiones.....	84
Anexos.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

No.		Página
2.1	Tipos de polímeros a) Termoplástico, b) Termoestable y c) Elastómero.....	15
2.2	Sistema amorfo (a), semicristalino (b) y cristalino (c).....	16
2.3	Estructura química del almidón a) Amilosa y b) Amilopectina (Tomado de [29]).....	19
2.4	Micrografías del gránulo de almidón de papa obtenidas por SEM, a) x100 y b) x500.....	20
2.5	Cambio de geometría durante el proceso de recuperación de memoria de forma.....	21
2.6	Proceso de memoria de forma a nivel molecular (Editado de [8]).....	21
2.7	Clasificación de materiales compósitos.....	23
2.8	Efecto generado por el volumen libre de a) grupos terminales, b) ramificaciones, c) vibraciones consecuencia del aumento de la temperatura y d) la adición de plastificante (Tomado de [21]).....	26
2.9	a) Esquema de extrusión general y b) Extrusora doble husillo vertical Xplore®.	27
2.10	Inyectora de plásticos IM5.5 Xplore®.....	28
3.1	Proceso de obtención de las nanopartículas de plata.....	33
3.2	Espectrómetro UV-1800 marca SHIDMAZU (Fuente: News medical).....	34
3.3	Espectrómetro NICOLET 6700 FT-IR marca Thermo SCIENTIFIC (Fuente: American Pharmaceutical Review).....	34
3.4	Difractómetro Rigaku Ultima IV (Fuente: Representaciones Techlab SAC)....	34
3.5	Microscopio electrónico de barrido, JSM IT300LV (CIIDIR Oaxaca).....	35
3.6	Mezclas del material a procesar para obtener especímenes.....	36
3.7	Probetas para ensayos de tensión (Fuente: ASTM D638).....	36
3.8	Especímenes estabilizados dimensionalmente de almidón de papa termoplástico a) A20, b) A22 y c) A25.....	38
3.9	Proceso de retracción de los nanocompósitos (A10NP05) a) t = 2 min, b) t = 4 min.....	38
3.10	a) Analizador termomecánico TMAQ400 y b) geometría de muestra utilizada para el análisis.....	39
3.11	a) Probeta de flexión de aluminio de baja fricción y b) geometría de la muestra utilizada para el análisis.....	39
3.12	a) Equipo METTLER TOLEDO TGA/DSC 2 y b) muestra del almidón con NPP contenido en crisol.....	40
3.13	Espectrómetro Oxford Instruments modelo MARAN DRX HF 12/50.....	40
3.14	a) Espécimen recto, forma permanente, b) espécimen doblado a 180 °, forma temporal y c) proceso de recuperación de forma respecto al ángulo y tiempo.....	41
4.1	Obtención del polvo de nanopartículas de plata.....	45
4.2	Espectro UV de las nanopartículas de plata sintetizadas.....	46
4.3	Espectros de FT-IR ATR del ácido gálico y las NPP.....	47
4.4	Difractograma de las nanopartículas de plata obtenidas por síntesis química.	47
4.5	Micrografías del polvo de almidón de papa a) 500x y b) 1000x.....	48
4.6	Difractograma del almidón de papa grado técnico.....	49
4.7	Probetas de almidón de papa a) A20, b) A22 y c) A25.....	50
4.8	Nanocompósitos a base de almidón de papa con diferente humedad, reforzadas con distintas cargas de NPP.....	51

4.9	Promedio del porcentaje de retracción total del almidón de papa termoplástico y sus nanocompuestos.....	52
4.10	Curvas del cambio de longitud en función del tiempo para cada concentración de humedad del almidón de papa termoplástico.....	53
4.11	Curvas del cambio de longitud en función del tiempo para 20.50 % de humedad con distinto contenido de NPP.....	54
4.12	Curvas del cambio de longitud en función del tiempo para 22.60 % de humedad con distinto contenido de NPP.....	54
4.13	Curvas del cambio de longitud en función del tiempo para 24.75 % de humedad con distinto contenido de NPP.....	55
4.14	Comparación de contenido de humedad inicial de acuerdo al porcentaje de NPP, muestras sin estabilizarse.....	56
4.15	Comparación de contenido de humedad inicial de acuerdo al porcentaje de NPP, muestras estabilizadas bajo HR = 59 %.....	57
4.16	Densidad de las muestras de acuerdo a su contenido de NPP.....	57
4.17	Espectro FT-IR ATR de la muestra A20.....	58
4.18	Espectros FT-IR ATR de las muestras A20, A20NP05 y A20NP1.....	59
4.19	Espectros FT-IR ATR de los especímenes procesados con diferente contenido de humedad.....	59
4.20	Espectros FT-IR ATR de los especímenes procesados con diferente contenido de humedad y 0.5 % de porcentaje de NPP.....	60
4.21	Espectros FT-IR ATR de los especímenes procesados con diferente contenido de humedad y 1.0 % de porcentaje de NPP.....	60
4.22	Curvas del cambio dimensional en función de la temperatura (TMA), para la obtención de la Tg de los especímenes A20, A20NP05, A20NP1 y A20NP2...	62
4.23	Curvas del cambio dimensional en función de la temperatura (TMA), para la obtención de la Tg de los especímenes A22, A22NP05, A22NP1 y A22NP2...	63
4.24	Curvas del cambio dimensional en función de la temperatura (TMA), para la obtención de la Tg de los especímenes A25, A25NP05, A25NP1 y A25NP2...	63
4.25	Curvas del módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura (DMA) de los especímenes A20, A20NP05, A20NP1 y A20NP2.....	65
4.26	Curvas del módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura (DMA) de los especímenes A22, A22NP05, A22NP1 y A22NP2.....	66
4.27	Curvas del módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura (DMA) de los especímenes A25, A25NP05, A25NP1 y A25NP2.....	66
4.28	Intervalos de descomposición de las diferentes formulaciones de almidón termoplástico y los nanocompuestos.....	67
4.29	DTGA del almidón termoplástico y los nanocompuestos A20, A20NP05, A20NP1 y A20NP2.....	68
4.30	DTGA del almidón termoplástico y los nanocompuestos A22, A22NP05, A22NP1 y A22NP2.....	69
4.31	DTGA del almidón termoplástico y los nanocompuestos A25, A25NP05, A25NP1 y A25NP2.....	69
4.32	Curva DSC del almidón de papa termoplástico y los nanocompuestos.....	71
4.33	Micrografías de microscopia electrónica de barrido para A20 (a, b) y A25 (c, d).....	72
4.34	Micrografías para las muestras fracturadas a) A20, b) A20NP05 y c) A20NP2, (0) Nanopartículas, (0) Gránulos de almidón.....	73
4.35	Recuperación de memoria de forma del almidón termoplástico y los nanocompuestos.....	76

4.36	Transiciones de fase del almidón durante el proceso térmico (Tomado de [16]).....	77
4.37	Formación del complejo metálico que conduce a la agregación de nanopartículas (Tomado de [34]).....	78

ÍNDICE DE TABLAS

No.		Página
2.1	Porcentaje de amilosa y amilopectina en distintos tipos de almidón.....	18
3.1	Nomenclatura de especímenes.....	37
4.1	Evaluación del procesamiento en función de la velocidad del husillo.....	50
4.2	Contenido de humedad de los especímenes estabilizados a 59 % HR y sin estabilizarse.....	Anexo
4.3	Densidad de las muestras estabilizadas a una HR = 59 %.....	Anexo
4.4	Promedio del tiempo de retracción total del almidón de papa termoplástico y sus nanocompuestos.....	Anexo
4.5	Tg y coeficiente de expansión térmica lineal (α) del almidón de papa termoplástico y sus nanocompuestos.....	61
4.6	Rangos de descomposición del almidón termoplástico y los nanocompuestos..	70
4.7	Tiempos de relajación T1 y T2 para el almidón termoplástico y sus nanocompuestos.....	74
4.8	Razón de recuperación (R_r), tiempo total de recuperación (T) y relación de fijación (R_f) del almidón de papa termoplástico y sus nanocompuestos.....	75

CAPÍTULO 1

1.1. Introducción

En las últimas décadas, la academia y la industria, han estudiado y producido un grupo de materiales alternativos que son capaces de modificar una o varias de sus propiedades por medio de un estímulo externo (temperatura, humedad, solventes, cambio de pH, etc.), estos materiales son conocidos como materiales inteligentes.

En diversos ámbitos, los materiales inteligentes han ido reemplazando rápidamente a los materiales convencionales debido a las ventajas que éstos presentan, como su especificidad y los bajos costos de obtención. Dentro del amplio campo de los materiales inteligentes se pueden encontrar los materiales con memoria de forma, estos materiales presentan una deformación ante un estímulo externo (generalmente un cambio de temperatura o de humedad) el cual al dejar de aplicarlo permite recuperar su forma original, un ejemplo de este tipo de materiales son las aleaciones con memoria de forma (Nitinol®).

En los últimos años, se ha investigado sobre los polímeros con memoria de forma (SMP, por sus siglas en inglés), como el polinorborno, Veriflex®, Anillo memo 3D®, entre otros. Estos polímeros pueden ser una alternativa a las aleaciones con memoria de forma (SMA, por sus siglas en inglés) debido a su bajo costo y fácil manufactura. Dichos SMP tienen diversas aplicaciones como por ejemplo en aviones de geometría variable, en estructuras desplegadas, dispositivos médicos, o cualquier otra en donde se necesite un efecto de memoria de forma o un cambio drástico en el módulo elástico, con un pequeño aporte energético en la estimulación [1].

Los SMP generalmente responden a estímulos directos como el calor (debido a la temperatura de transición vítrea de los polímeros) [2, 3] y humedad [4, 5, 6, 7, 8]; y de forma indirecta a la luz [9] o incluso a un campo magnético [10, 11]. Recientemente se reportó la obtención de nanocompuestos a base de polímeros sintéticos como el epoxi (polímero termofijo), al cual se le agregaron nanopartículas de plata, esto con la finalidad de evaluar los efectos de memoria de forma de dicho polímero, por medio de un estímulo eléctrico. Este material es aplicado en la preparación de laminados reforzados con fibra de vidrio. La deformación e integridad estructural del polímero al presentar el efecto de memoria de forma fue monitoreada por mediciones de resistividad eléctrica.

Por otro lado, se ha estudiado la memoria de forma de polímeros provenientes de la biomasa (almidón de papa), estas investigaciones buscan utilizar este material inteligente en aplicaciones biomédicas debido a que carece de componentes residuales como lípidos o proteínas lo que hace al material biocompatible, además presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) cercana a la temperatura corporal.

El objetivo de este trabajo es obtener y caracterizar un nanocompósito a base de almidón de papa termoplástico, reforzado con nanopartículas de plata, con el fin de evaluar los efectos de la presencia de las nanopartículas en la memoria de forma del almidón de papa termoplástico. El nanocompósito fue obtenido mediante el proceso de extrusión-inyección.

1.2. Planteamiento del problema

Dentro de la gama de los materiales con memoria de forma, se pueden encontrar comúnmente alambres a base de distintas aleaciones. Estas aleaciones presentan ciertas ventajas debido a su biocompatibilidad con el cuerpo humano y la fuerza que generan a comparación del estímulo que reciben, por lo tanto, las aleaciones con memoria de forma (SMA, por sus siglas en inglés) son utilizadas en dicho campo, sin embargo, la fabricación de estos materiales es altamente tecnificada y costosa.

Se ha demostrado que los polímeros con memoria de forma (SMP, por sus siglas en inglés) en comparación con dichas aleaciones presentan ventajas basadas principalmente en sus propiedades intrínsecas, menor costo, menor densidad y un procesamiento más simple. Estas ventajas hacen que los SMP tengan un potencial uso como estructuras desplegadas (bisagras, reflectores, espejos), espumas con memoria de forma, textiles inteligentes, actuadores de automóviles e incluso como sistemas compuestos de auto curación, sin embargo, el uso de dichos polímeros para una aplicación directa requiere de tiempos de recuperación específicos. La conformación de compuestos de polímeros con memoria de forma, utilizando nano cargas, han ayudado a mejorar determinadas funciones (como el tiempo de recuperación), haciéndolos materiales funcionales para aplicaciones específicas.

Por lo anterior, este trabajo plantea estudiar las propiedades de memoria de forma del almidón de papa cuando se utilizan nanopartículas de plata como material de carga, logrando controlar el tiempo de recuperación con base a la carga de las nanopartículas. Debido a que en la literatura no se encuentra reportado el efecto de nanopartículas de plata en el almidón de papa termoplástico, esta investigación permitirá conocer con profundidad las características de este material, y por ende, ampliar la gama de aplicaciones de los polímeros con memoria de forma, o mejorar su desempeño en las aplicaciones actuales.

1.3. Justificación

La finalidad de la obtención de cualquier material compuesto es la de modificar propiedades que los materiales convencionales no presentan, por lo cual, este trabajo busca desarrollar un material nanocompósito que permita disminuir los

tiempos de recuperación de memoria de forma del almidón de papa termoplástico y aumentar la eficiencia de recuperación del mismo. El almidón de papa termoplástico será utilizado como matriz mientras que las nanopartículas de plata serán utilizadas como fase dispersa.

La importancia del trabajo radica en estudiar los efectos de las nanopartículas de plata en las propiedades mecánicas y térmicas del almidón de papa termoplástico, con lo cual se podrán comprender los procesos de memoria de forma del nanocompuesto, además, de mejorar y/o controlar los tiempos y la eficiencia de recuperación del almidón de papa, permitiendo ampliar la gama de aplicaciones de los SMP, específicamente, para el almidón de papa termoplástico. Además, la fabricación de un nanocompuesto de matriz termoplástica, con memoria de forma, es menos tecnificada y costosa, en comparación con la obtención de SMA y materiales cerámicos con memoria de forma.

1.4. Antecedentes

POLÍMEROS INTELIGENTES

El descubrimiento de los SMP data de la década de 1980. El primer registro de un SMP fue el polinorborneno, este polímero contaba con un rango de Tg de 35-40 °C y fue desarrollado por la francesa CdF Chimie Company, siendo comercializado por Japan Nippon Zeon Company en 1984. Dicho polímero presenta memoria de forma al ser capaz de expandirse verticalmente, funcionando como adhesivo (capas adhesivas) más fuerte que el velcro [12]. Al momento de calentar dos piezas de polinorborneno estas se pegan, necesitando mucha fuerza para poder separarlas a temperatura ambiente, sin embargo, solo es necesario volver a elevar la temperatura para separarlas.

La compañía ASAHI CHEM IND CO LTD [13] realizó una patente en 1989 de un poliuretano obtenido por el método de copolimerización, a partir de un polidiol cristalino, un poliisocianato y un agente de extensión de cadena con átomos de hidrogeno. Este poliuretano presenta memoria de forma al deformarse y recuperar su forma original al calentarse por encima de la temperatura de fusión del polidiol (30 - 100 °C), pero más bajo que la temperatura de fusión del poliuretano. Algunas de las utilidades de este material fueron como sellantes, tuberías, conectores, entre otros.

En 1990, MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD [14] obtuvo la patente de una espuma de poliuretano que presentaba memoria de forma. Este polímero tenía las mismas características que el poliuretano obtenido en 1989, de igual manera el polímero fue obtenido por el método de copolimerización, siendo utilizados un diisocianato, un poliol y un agente de extensión de cadena con hidrógenos activos para su obtención.

Dicho polímero presentaba una forma determinada al ser comprimido bajo una temperatura superior a la Tg del poliuretano, siendo enfriada inmediatamente para mantener dicha forma. La espuma recupera su forma al calentar nuevamente por encima de su Tg. Esta patente fue utilizada en aplicaciones para el llenado de huecos, debido a la expansión que sufre al calentarla.

A partir del conocimiento adquirido de los polímeros inteligentes comenzaron a surgir los SMP de origen natural. En el año 2009 Laurent Chaunier y Denis Lourdin trabajaron con almidón de papa ajustando su contenido de humedad al 25 % en peso y procesándolo por extrusión a 20 rpm y 110 °C. La forma cilíndrica inicial se proporcionó al material fundido en caliente directamente en la salida del extrusor y se fijó durante el enfriamiento a temperatura ambiente por 2 minutos, esta muestra se acondicionó a una HR=57 %, posteriormente se calculó su contenido de agua resultando con un 13 % en peso y una Tg de 75 °C (por DSC). Al conocer la Tg del almidón procesado se realizó una historia termomecánica calentando la muestra sobre su Tg con un baño de aceite caliente a 95 °C, combinada con un esfuerzo mecánico, esto para obtener la forma temporal. Posterior a esta etapa, la muestra se enfrió por debajo de su Tg (temperatura ambiente) durante dos minutos, manteniendo el esfuerzo mecánico, al pasar los dos minutos el esfuerzo se eliminó. Para la recuperación de forma el material se sometió a una humedad relativa alta (HR = 95 % a 20 °C). Su objetivo era el demostrar que el almidón de papa puede funcionar como un material con memoria de forma siendo estimulado por la humedad y/o temperatura [8].

Posteriormente, en el año 2013 A. Beilvert y colaboradores obtuvieron materiales reabsorbibles con memoria de forma a base de almidón de papa termoplástico mediante cocción por extrusión. Antes de la extrusión, se añadió agua para ajustar el contenido de humedad del almidón en polvo al 27 % en peso, el contenido de glicerol se ajustó al 20 % en peso. Las condiciones de procesamiento del almidón de papa termoplástico fueron: velocidad de 20 rpm y tres zonas de temperatura de 100, 100, 110 °C. Muestras cilíndricas del material obtenido se estabilizaron a una humedad relativa de 59 % durante 15 días, estas muestras presentaron una Tg de 37 °C (por DSC). Las muestras se implantaron en un modelo de rata *in vivo*, esto con la finalidad de determinar la reacción tisular al material de almidón y demostrar que la recuperación de la forma se puede desencadenar en medios simulando las condiciones del cuerpo humano. Los autores concluyeron que el material puede recuperar su forma en medios que simulan a los del cuerpo humano, además, las muestras implantadas recuperan su forma inicial en muy poco tiempo (5 min), lo que permitiría aplicaciones en cirugía ambulatoria, minimizando la necesidad de anestesia y tiempo de hospitalización [5].

Actualmente, se está investigando sobre el uso de nano-cargas metálicas en SMP lo que les confiere funcionalidades eléctricas [15]. Incluso, la presencia de cargas permite desarrollar SMP que presentan más de dos estados de memoria, debido a la presencia de más de 2 fases, lo que permite su posible aplicación en el campo biomédico y/o robótica con la fabricación de músculos artificiales y actuadores [16],

La incorporación de nanopartículas de plata (NPP) en matrices poliméricas con aplicaciones médicas e industriales han sido estudiadas debido a la actividad antibacteriana que presentan dichas nano-cargas [17]. Se ha reportado el uso de NPP presentando actividad antibacteriana a *Streptococcus Mutans* [18] así como para suprimir el crecimiento de bacterias [19]. En la literatura se encuentra ampliamente reportada la obtención de NPP por medio de síntesis química. Martínez y colaboradores obtuvieron NPP con diferentes tamaños (7, 29 y 89 nm) utilizando ácido gálico bajo un método de reducción química acuosa y determinando el tamaño y geometría de la nanopartícula por medio de UV-vis y microscopia electrónica de transmisión TEM [17, 18, 19].

Por otro lado, se ha encontrado que la presencia de NPP, aumenta la conductividad térmica de matrices poliméricas como el polietileno de alta densidad, mediante una mezcla fundida, usando un mini extrusor de doble husillo a una temperatura de 170 °C, velocidad de 100 rpm durante 15 minutos, las hebras extruidas se prensaron a 180 °C durante 5 minutos y una presión de 50 kN, obteniendo muestras cuadradas. El resultado fue que el nanocompósito con 22 % en volumen de las nanopartículas presentó un aumento de alrededor de 4.5 veces, la conductividad térmica del HDPE [20]. Por otra parte, Krupa y colaboradores, incorporaron un 22% en volumen de partículas basadas en un núcleo de poliamida y una cubierta de plata, en una la matriz de HDPE, las muestras se obtuvieron por medio de compresión y moldeado a una temperatura de 170 °C por 3 minutos en una prensa de laboratorio. Los resultados del material arrojaron un aumento de la conductividad del HDPE virgen ($0.45 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) hasta 4 veces su conductividad térmica ($1.935 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) a pesar del bajo contenido de plata [21].

En 2016, Venkata y Kanny Krishnan, obtuvieron nanocompósitos a base de almidón de arroz, lisina, polipropilenglicol (PPG) y reforzados con nanopartículas de ZnO (NP), estos materiales fueron obtenidos por el método de fundición en solución en forma de películas, las formulaciones realizadas variaron el contenido de nanopartículas de ZnO a 0, 1, 3 y 5 % en peso, manteniendo constante el contenido de lisina (13.3 % en peso) y PPG (20 % en peso). La película de nanocompósitos híbridos (ZnO-NPs 5 % en peso) mostró un comportamiento de memoria de forma controlada por humedad. Para dar la forma original a la película (moldeado como un tubo) se calentó la muestra a 55 °C por 30 minutos, posterior a esto la muestra se

guardó en un ambiente de 100 % de humedad durante 24 h, durante este periodo la película se volvió casi plana tomando la forma temporal. Finalmente, se sometió la muestra a una temperatura de 55 °C por 30 minutos en donde la película volvió a su forma original (como un tubo). También se observó un comportamiento similar con las películas de nanocompuestos híbridos (ZnO NPs 1 % en peso, ZnO NPs 3 % en peso). La resistencia mecánica de los materiales aumentó al aumentar el contenido de ZnO NP, debido a las interacciones interfaciales de las nanopartículas en una matriz de proteínas y a la gran dispersión obtenida. La solubilidad y el contenido de humedad de los nanocompuestos híbridos disminuyen al aumentar el contenido de nanopartículas de ZnO, se sugiere que dicho resultado es a causa del carácter hidrofóbico de las nanopartículas de ZnO [22].

En el año 2018, Andrea Dorigato y Alessandro Pegoretti desarrollaron un nanocompuesto basado en resina epoxi con nanopartículas de plata para analizar su comportamiento de memoria de forma. Las nanopartículas de plata fueron obtenidas en el endurecedor epoxi mediante la reducción *in situ* del nitrato de plata (AgNO_3), posteriormente el material se obtuvo por el método de casting, se rellenó con negro de carbono (CB) y nanofibras de carbono (NF) en diferentes proporciones y en una cantidad total de 4% en peso, todo esto fue mezclado manualmente y en un sonicador por 10 minutos, la mezcla junto con el endurecedor se vertió en moldes de silicona curándolo por 7 horas a 130 °C. Se concluyó que el compuesto Ag + 2CB_2NF fue capaz de proporcionar el mejor equilibrio de las propiedades, debido a que se obtuvo un valor de resistividad bajo, manteniendo las propiedades mecánicas de la resina epoxi. Para la evaluación de la memoria de forma se aplicó al material un voltaje de 220 V en la zona límite y en zonas laterales. La distribución de temperatura es heterogénea y se puede alcanzar la temperatura máxima en la región límite del material, es probable que en este punto se produzca una concentración geométrica del flujo de corriente, aumentando así la temperatura local del material, por lo cual, los tiempos de aplicación de voltaje similares indujeron una temperatura más alta en la zona límite en comparación con la sección lateral del dispositivo. En cualquier caso, después de 60 s, todas las regiones del material alcanzaron una temperatura más alta que la requerida para la activación del efecto de memoria de forma (es decir, la Tg de la resina epoxi) [23].

1.5. Objetivo general

Obtener un material nanocompósito mediante un proceso de extrusión-inyección a base de almidón de papa termoplástico reforzado con nanopartículas de plata para evaluar la memoria de forma ante un estímulo térmico.

1.6. Objetivos específicos

- Determinar el porcentaje en peso de glicerol y las velocidades de procesamiento y salida para la obtención de almidón de papa termoplástico por el método de extrusión.
- Obtener especímenes de almidón de papa termoplástico por el método de extrusión-inyección.
- Evaluar el efecto del contenido de humedad en las propiedades mecánicas, térmicas y en la memoria de forma de especímenes de almidón de papa termoplástico obtenidos por el método de extrusión-inyección.
- Obtener especímenes del nanocompósito (almidón de papa-nanopartículas de plata) con el 0.5, 1.0 y 2.0 % de nanopartículas de plata por el método de extrusión-inyección.
- Evaluar el efecto de las nanopartículas de plata en las propiedades mecánicas, térmicas y en la memoria de forma del almidón termoplástico.

1.7. Hipótesis

La incorporación de nanopartículas de plata dentro del almidón de papa termoplástico generará un mayor número de entrecruzamientos físicos, es decir, zonas de almacenamiento de esfuerzos residuales, lo que producirá un material más denso, acelerando su recuperación de memoria de forma.

Referencias bibliográficas

- [1] Jiang HY, Kelch S, Lendlein A. (2006). Polymers move in response to light. *Adv Mater.* 18(11):1471-1475.
- [2] Liu, Y., Gall, K., Dunn, M. L., & McCluskey, P. (2004). Thermomechanics of shape memory polymer nanocomposites. *Mechanics of Materials*, 36(10), 929-940.
- [3] Leng, J., Lan, X., Liu, Y., & Du, S. (2011). Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science*, 56(7), 1077-1135.
- [4] Sessini, V., Arrieta, M. P., Fernández-Torres, A., & Peponi, L. (2018). Humidity-activated shape memory effect on plasticized starch-based biomaterials. *Carbohydrate Polymers*, 179, 93-99.
- [5] Beilvert, F. Chaubet, L. Chaunier, S. Guilois, G. Pavon-Djavidb, D. Letourneur, A. Meddahi-Pellé, D. Lourdin. (2013). Shape-memory starch for resorbable biomedical devices. *Carbohydrate Polymers*. 99. Pag. 242–248
- [6] Yang, B., Huang, W. M., Li, L., & Li, C. (2006). Effects of moisture on the thermomechanical properties of a polyurethane shape memory polymer. *Polymer*, 47(4), 1348-1356.
- [7] Huang, W. M., Yang, B., An, L., Li, C., & Chan, Y. S. (2005). Water-driven programmable polyurethane shape memory polymer: Demonstration and mechanism. *Applied Physics Letters*, 86(11), 114105-114105-3.
- [8] Chaunier, L., Lourdin, D. (2009). The shape memory of starch. *Starch/staerke*, 61(2), 116-118.
- [9] Lendlein, A., Jiang, H., Jünger, O., & Langer, R. (2005). Light-induced shape-memory polymers. *Nature*, 434(7035), 879-882.
- [10] Schmidt, A. M. (2006). Electromagnetic activation of shape memory polymer networks containing magnetic nanoparticles. *Macromolecular Rapid Communications*, 27(14), 1168-1172.
- [11] Mohr, R., Kratz, K., Weigel, T., Lucka-Gabor, M., Moneke, M., & Lendlein, A. (2006). Initiation of shape-memory effect by inductive heating of magnetic nanoparticles in thermoplastic polymers. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(10), 3540-3545.

- [12] Xie, T. (2011). Recent advances in polymer shape memory. *Polymer*, 52(22), 4985-5000
- [13] Ikematu, T., Kishimoto, Y., Miyamoto, K. (1989). *Patente no. 0374961A2*. European. European patent office.
- [14] Hayashi, S., Ishibashi, A., Ikenou, T. (1990). *Patente no. 0365954A3*. European. European patent office.
- [15] Wojciechowski S, Boczkowska A. (2004). Archives of Metallurgy and Materials. *Intelligent materials*; 49(4):723.
- [16] Dietsch B, Tong T. (2007). A review - features and benefits of shape memory polymers (SMPs). *J Adv Mater.* 39(2):3-12.
- [17] Martínez, G. A., Niño, M.N., Martínez, G.F., Martínez M.J., Ruiz, F. (2008). Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. *J Nanopart Res.* 10(1007). 1343-1348.
- [18] Espinosa, L. F., Martínez, G. A., Martínez, R. E., Loyola, J. P., (2009). Antibacterial effect of silver nanoparticles against Streptococcus Mutans. *Materials Letters.* 63(29). 2603-2606.
- [19] Martinez, F. et al., (2012). Antibacterial activity, inflammatory response, coagulation and cytotoxicity effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine.* 8(3). 328-336.
- [20] A., Boiteux, G., Massardier, V., Garnier, B., Serghei, A. (2013). Electrical and thermal properties of polyethylene/silver nanoparticle composites, *Polymer composite.* 34(5). 778-786.
- [21] Krupa, I., Boudenne, A., & Ibos, L. (2007). Thermophysical properties of polyethylene filled with metal coated polyamide particles. *European Polymer Journal*, 43(6), 2443-2452.
- [22] Kotharangannagari, V., Krishnan, K. (2016). Biodegradable hybrid nanocomposites of starch / lysine and ZnO nanoparticles with shape memory properties. *Materials and design.* 109(2016). 590-595.
- [23] Dorigato, A., & Pegoretti, A. (2018). Shape memory epoxy nanocomposites with carbonaceous fillers and in-situ generated silver nanoparticles: Shape memory epoxy nanocomposites with carbonaceous fillers and in-situ generated silver nanoparticles. *Polymer Engineering & Science*, 10.1002.

CAPÍTULO 2

CAPÍTULO 2 MARCO CONCEPTUAL Y TEÓRICO

2.1. Materiales inteligentes

2.1.1. Definición

Dentro de la teoría de los materiales inteligentes existen diversas definiciones de lo que son, por ejemplo, se puede definir un material inteligente como; “aquellos materiales diseñados que son capaces de proporcionar una respuesta beneficiosa única cuando ocurre un cambio particular en su entorno” [1], la enciclopedia de la tecnología química define a estos materiales como “aquellos objetos que detectan eventos ambientales, un proceso que informa sensorialmente, y luego actúa sobre el medio ambiente” [2], la NASA define los materiales inteligentes como "materiales que recuerdan configuraciones y pueden ajustarse a ellos cuando se les da un estímulo específico" [3]. Otros autores mencionan que “un material inteligente es un sistema de ingeniería hecho por el hombre que mimetiza la habilidad de la naturaleza para reaccionar ante estímulos exteriores” [4]. Conociendo estas definiciones se puede decir que los materiales inteligentes son “aquellos materiales diseñados por el hombre capaces de mostrar una respuesta reversible y controlable ante un estímulo externo, cambiando algunas de sus propiedades o hasta su forma”.

2.1.2. Características de los materiales inteligentes

Para poder entender mejor el termino de material inteligente se hace referencia al vocablo “inteligencia”, éste, se refiere “a la capacidad cerebral de percibir, memorizar, actuar y reaccionar, pero también de pensar, aprender y resolver problemas” [4]. Probablemente los materiales inteligentes cumplen con las 4 primeras características antes mencionadas y las demás podrían caer bajo el dominio de la inteligencia artificial. De este modo, los materiales inteligentes presentan ciertas características que los hacen únicos, como la cualidad y capacidad de manifestar algún tipo de respuesta cuando se presentan estímulos externos, como por ejemplo: calor, presión, corriente eléctrica, un campo magnético o hasta una deformación mecánica en general [4].

Generalmente, la respuesta que presentan estos materiales son de naturaleza física (caso común de los materiales con memoria de forma) como los fenómenos de contracción o expansión y de movimiento, o de algún otro tipo, por ejemplo; la generación de calor, cambio de un potencial o variaciones de la conductividad o resistividad eléctrica, entre otras. Este tipo de "inteligencia" generalmente se programa por composición de materiales, procesamiento especial, introducción de defectos o mediante la modificación de la microestructura, para facilitar la adaptación a diversos niveles de estímulos de forma controlada [5].

2.1.3. Clasificación de los materiales inteligentes

Los materiales inteligentes se pueden clasificar de diversas maneras, la más conocida es de acuerdo a su fundamento físico como lo son:

1.- Materiales piezoeléctricos: estos materiales presentan el efecto piezoeléctrico, es decir, cuando el material sufre un proceso de deformación se crea una diferencia de potencial eléctrico (efecto piezoeléctrico directo), el efecto también puede suceder en sentido contrario, esto sucede cuando al estimular el material con un campo eléctrico exterior éste se deforma y lo hace proporcionalmente al valor del campo eléctrico suministrado (efecto piezoeléctrico inverso) [4, 5].

Generalmente, los materiales piezoeléctricos se reducen a cerámicas y polímeros con este efecto. Las piezocerámicas presentan una gran diferencia en la rigidez y fragilidad en comparación con los piezopolímeros, aunque estos últimos son más utilizados como actuadores debido a su alto módulo de elasticidad lo que facilita el acoplamiento mecánico con la estructura.

2.- Magnetoestricción: de la misma forma que los materiales piezoeléctricos los materiales magnetostrictivos presentan una deformación ante la presencia de un campo magnético exterior, de igual manera, estos materiales son capaces de experimentar un efecto inverso, es decir, se presenta un campo magnético ante la deformación del material. La mayoría de estos materiales presentan magnetoestricción positiva, lo que significa que ante un campo magnético el material se alarga, sin embargo, materiales como el níquel presentan una contracción ante tal estímulo, presentando una magnetoestricción negativa [4, 5].

3.- Materiales fotoactivos: estos materiales presentan diversos cambios (dependientes de la aplicación) como consecuencia de la absorción o emisión de la luz. Particularmente encontramos tres tipos de materiales fotoactivos; los electroluminiscentes, estos emiten luz al ser estimulados con impulsos eléctricos, los fluorescentes, emiten la luz con mayor intensidad y los fosforescentes, estos almacenan la energía aplicada y la emiten después de quitar el estímulo inicial. Dichos materiales tienen una utilidad en sistemas de señalización y seguridad industrial [6].

4.- Materiales electro y magnetoreológicos: generalmente son fluidos que ante la presencia de un campo magnético o eléctrico cambian sus propiedades reológicas (como la viscosidad). Estos materiales se presentan en estado líquido de manera inerte los cuales portan partículas en suspensión, siendo el aceite de silicona o minerales los más habituales. Cuando el fluido no está sometido a un estímulo eléctrico o magnético éste se comporta como un fluido newtoniano, es decir, que ante una velocidad de deformación de deslizamiento se opone un esfuerzo viscoso,

siendo proporcional a la velocidad de deformación. En caso contrario, cuando se aplica un estímulo, las partículas en suspensión forman cadenas en la dirección del estímulo. Por ejemplo, si el estímulo se aplica perpendicularmente a la dirección del flujo del fluido, las cadenas se “forman” perpendicularmente al flujo y como consecuencia estas cadenas se rompen formándose nuevamente [4].

5.- Materiales con memoria de forma: son aquellos materiales que denotan la capacidad de regresar de una forma temporal programada y "congelada" a la forma original y permanente como resultado de estímulos físicos directos (como la temperatura y humedad) [7-12], estímulos indirectos (como la luz) [13] o factores químicos (cambios de pH, fuerza iónica de solventes selectivos o adición de compuestos químicos) [14, 15].

Los primeros materiales en los que se ha observado efecto de memoria de forma fueron las aleaciones metálicas (Shape Memory Alloys - SMA), en particular una aleación de níquel-titanio (Nitinol[®]) que se ha aplicado en la práctica médica. En numerosas áreas, las SMA han sido rápidamente reemplazadas por polímeros debido a los bajos costos de obtención, generalmente una mejor estabilidad de forma, un rango más amplio de cambio de forma, una posibilidad de ajuste preciso de la temperatura de recuperación de forma entre otras [16].

2.2. Polímeros

2.2.1. Conceptos generales

Los polímeros (del griego [polys] mucho y [meros] “parte o segmento”) son macromoléculas formadas por la unión de átomos de carbono, por medio de enlaces covalentes de una o más unidades simples denominadas monómeros. Dichas macromoléculas forman cadenas con distintas longitudes (unidas por fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrogeno o interacciones hidrofóbicas) y diferentes grados de ramificación [17], producidos generalmente por un proceso conocido como polimerización [18].

2.2.2. Clasificación de los polímeros

Se puede clasificar a los polímeros de diferentes maneras, según su origen se clasifican en:

- Polímeros naturales: aquellos que son producidos y/o forman parte de organismos, por ejemplo, el hule, las proteínas, los polisacáridos (como la celulosa y la quitina), los ácidos nucleicos, la lignina, etc. [19].
- Polímeros semisintéticos: estos polímeros son obtenidos al transformar polímeros naturales, por ejemplo, el caucho vulcanizado, la nitrocelulosa, etc. [19].

- Polímeros sintéticos: Son aquellos que se obtienen a partir de moléculas de bajo peso molecular (como el etileno), por reacciones de polimerización, ejemplos de estos son: el polietileno, poliestireno, el nailon, el policloruro de vinilo, entre otros [19].

Otra de las formas para clasificar a los polímeros es en función de su comportamiento térmico y mecánico, como se muestra a continuación:

- Termoplásticos: estos polímeros unen moléculas pequeñas o monómeros formando así largas cadenas flexibles (Figura 2.1a), se comportan de manera plástica y dúctil. Al aplicarles temperaturas elevadas, estos polímeros se ablandan y se conforman por flujo viscoso. Los polímeros termoplásticos se pueden reciclar con facilidad debido a la estructura que presentan, las cadenas son lineales flexibles a diferencia de los termoestables que cuentan con una red rígida tridimensional, es decir, una vez roto dicho arreglo es difícil reprocesarlos [20].
- Termoestables o termofijos: Estos polímeros están conformados por largas cadenas de macromoléculas con un alto porcentaje de enlaces cruzados (Figura 2.1b), esto con la finalidad de formar estructuras de redes tridimensionales. Estos polímeros presentan mejores propiedades mecánicas al ser más resistentes, pero más frágiles que los termoplásticos, además, no cuentan con una temperatura de fusión fija y su reprocesamiento es complejo una vez ocurrida la formación de sus enlaces [20].
- Elastómeros: son aquellos que presentan una estructura ligeramente entrecruzada, como se muestra en la figura 2.1c. Los elastómeros son capaces de deformarse de forma reversible (elasticidad) sin cambiar su forma original (deformación plástica) [20].

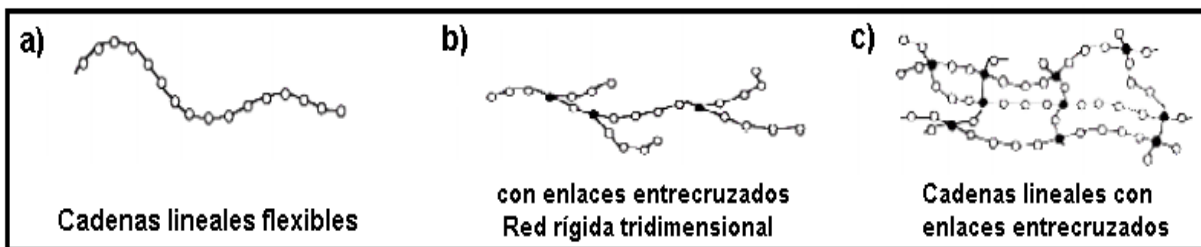


Figura 2.1 Tipos de polímeros a) Termoplástico, b) Termoestable y c) Elastómero.

2.2.3. Estado amorfo y cristalino

Los polímeros pueden ser cristalinos, semicristalinos o amorfos (Figura 2.2), estos términos se utilizan para referirse a las regiones ordenadas y desordenadas de las cadenas poliméricas [21]. El término cristalinidad corresponde al orden molecular que presentan los polímeros, es decir, un polímero cristalino (Figura 2.2c) es aquel en el

cual sus moléculas se encuentran empaquetadas de manera ordenada, por el contrario, un polímero amorfo es aquel en el cual no existe orden alguno de sus moléculas [22]. Algunos polímeros en estado sólido son casi completamente amorfos (Figura 2.2a), otros son semicristalinos, es decir, presentan regiones amorfas y cristalinas (Figura 2.2b) [21].

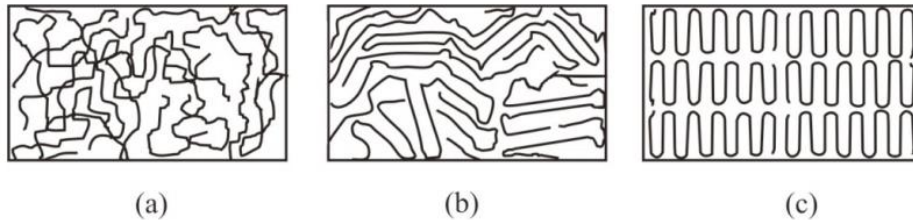


Figura 2.2. Sistema amorfo (a), semicristalino (b) y cristalino (c).

Algunos polímeros tienen la capacidad de cristalizar, esto debido a que las moléculas son química y geoméricamente regulares en su estructura. En caso contrario, una limitante para la cristalización se debe a irregularidades como la copolimerización de una pequeña cantidad de otro monómero o las ramificaciones de la cadena, pero aun así no evitan que ocurra. Por el contrario, los polímeros amorfos tienen una clara irregularidad en su estructura molecular, ejemplo de estos son los polímeros ramificados y copolímeros con cantidades significativas de dos o más constituyentes monoméricos totalmente diferentes [21].

La importancia de conocer la estructura cristalina o amorfa de un polímero radica en la forma en la que afectan sus diferentes propiedades, por ejemplo, las estructuras cristalinas aportan mayor rigidez y resistencia mecánica a los polímeros, mientras que las estructuras amorfas muestran mayor flexibilidad y tenacidad. Además, las regiones cristalinas muestran también cambios en propiedades como en la disminución de la solubilidad y permeabilidad a los gases, pero aumenta la dispersión de la luz, especialmente si estas regiones son de mayor tamaño en comparación con la longitud de onda de la luz, por consecuencia estos materiales cristalinos presentan mayor opacidad [23].

Independientemente de la naturaleza química que presentan los polímeros, sus propiedades también se ven afectadas por factores tales como la magnitud y distribución de las zonas cristalinas, la naturaleza y cantidades de aditivos como las cargas, refuerzos y/o plastificantes, la distribución de longitudes de las cadenas, entre otros. Estos factores modifican en alguna medida las propiedades de los polímeros como la dureza, la resistencia a tensión, la resistencia química, temperatura de transición vítrea, propiedades eléctricas, rigidez, duración de su flexibilidad, retención de humedad, etc [23].

2.2.4. Relación entre cristalinidad y comportamiento durante el procesado

El procesamiento de los polímeros depende en gran parte del tipo de polímero a procesar, siendo cristalino, semicristalino o amorfo. Como se mencionó anteriormente, los polímeros semicristalinos poseen regiones amorfas y cristalinas, por lo que al calentar estos materiales se obtiene un reblandecimiento, si bien las moléculas que se encuentran en la parte cristalina siguen en estado sólido, las moléculas de las regiones amorfas obtienen cierta movilidad. Al alcanzar el punto de fusión de los cristales de la estructura, esta colapsa y todas las cadenas (amorfas y cristalinas) adquieren gran movilidad. Por esta causa, el procesamiento de los polímeros semicristalinos debe realizarse por encima del punto de fusión. Para el caso de los polímeros amorfos, el procesamiento se debe llevar a cabo por encima de la temperatura de transición vítrea [21].

Los polímeros semicristalinos y amorfos tienden a presentar un fenómeno de contracción durante su procesamiento, específicamente en la etapa de enfriamiento, sin embargo, los polímeros semicristalinos presentan una mayor contracción (1.5 a 3 %) en comparación con los polímeros amorfos (0.4 a 0.8 %) [21]. Mientras el polímero con capacidad de cristalizar está fundido, este se encontrará en estado amorfo, pero tras su enfriamiento sus moléculas comenzarán a empaquetarse reduciendo su volumen específico. El encogimiento que sufren los polímeros moldeados se debe al proceso de expansión y contracción térmica y a la formación de cristales. Por otra parte, los polímeros amorfos no tienden a cristalizar durante su enfriamiento, por lo que su encogimiento se debe exclusivamente a la expansión y contracción térmica, en consecuencia, la velocidad de enfriamiento no afecta a la contracción que sufre el polímero moldeado [21].

2.2.5. Temperatura de transición vítrea (T_g)

Un polímero puede encontrarse en un estado vítreo o en estado líquido sobre enfriado (gomoso o rubbery) dependiendo de su temperatura y de su contenido de agua, por lo tanto, el cambio generado entre estos dos estados se denomina como transición vítrea. La temperatura de transición vítrea entonces, es la temperatura en la que se presenta una pseudotransición termodinámica en diferentes materiales vítreos, como por ejemplo; en polímeros, vidrios y otros materiales inorgánicos amorfos [21].

Si la energía disponible del material amorfo es suficiente, sus moléculas pueden moverse y los átomos de las cadenas podrán rotar alrededor de los ángulos de enlace, produciendo como consecuencia cambios en su conformación. En este caso, el volumen libre (volumen no ocupado), asociado con cada molécula es alto [21].

Por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g), el polímero no tiene suficiente energía interna para permitir el desplazamiento de una cadena con relación a otra,

por cambios deformacionales, entonces el material se considera como un sólido amorfo (vidrio) altamente viscoso. Cuando se eleva la temperatura del material por arriba de la transición vítrea los enlaces secundarios de las moléculas son más débiles que el movimiento generado por la temperatura, por esta razón, el polímero tiende a ser gomoso, adquiriendo cierta elasticidad y deformación plástica sin fracturarse. En general, los grados de libertad de las moléculas aumentan [21].

2.2.6. Almidón de papa

El almidón es un polímero natural, renovable y biodegradable producido por muchas plantas como fuente de energía almacenada. Es el segundo componente de biomasa más abundante en la naturaleza. Se encuentra en las raíces de las plantas, tallos, semillas de cultivos y cultivos básicos como arroz, maíz, trigo, yuca o papa. El almidón es una polianhidroglucosa que consiste en dos polímeros homólogos: la amilosa lineal y la amilopectina hiper-ramificada (figura 2.3), cuyos pesos moleculares (M_w) oscilan entre 10^4 y 10^6 g mol⁻¹ y entre 10^7 y 10^9 g mol⁻¹, respectivamente [10]. La relación existente entre la amilosa y la amilopectina (Tabla 2.1) y su organización física dentro de su estructura granular, son los que determinan a los almidones propiedades fisicoquímicas y funcionales características de ellos [10, 24, 25, 26].

Tabla 2.1 Porcentaje de amilosa y amilopectina en distintos tipos de almidón.

	Amilosa	Amilopectina	GP Amilosa	GP Amilopectina
Maíz	28	72	800	2 000 000
Papa	21	79	3 000	2 000 000
Trigo	28	72	800	2 000 000
Yuca	17	83	-	2 000 000
Maíz (Waxy)	0	100	-	2 000 000
Sorgo	28	72	-	-
Arroz	17	83	-	-

GP= Grado de polimerización

Fuente: adaptado de Swinkels (1985)

La amilosa (Figura 2.3) es de carácter lineal, está compuesta por cadenas de restos de α -D-glucopiranosilo, las cuales se encuentran unidas por enlaces α -(1-4), además, también cuenta con una pequeña proporción de ramificaciones por enlaces α -(1-6) [27]. Su linealidad y su gran longitud hacen que la amilosa tenga propiedades únicas, como su tendencia a asociarse consigo misma, precipitando de la solución, además de su capacidad de formar complejos con alcoholes, ácidos orgánicos y yodo. Cuando la amilosa baja de temperatura (se enfría) presenta una fuerte tendencia a la retrogradación, por lo que se cristaliza, formando geles de almidón y aumentando así su viscosidad [28].

Las cadenas de amilopectina (Figura 2.3) se encuentran ramificadas, este polímero se encuentra formado por α -D-glucosa, concatenada principalmente por enlaces α -(1-4). Su nivel de ramificación es mucho más elevado que la amilosa, con 4-5 % de enlaces α -(1-6) [27]. Debido a su estructura ramificada y su alto peso molecular, este polímero posee una alta viscosidad intrínseca. Cuando se calienta en agua, este polímero proporciona soluciones con alta viscosidad, que resultan filamentosas y cohesivas. Sus soluciones no tienen tendencia a la retrogradación, además, a diferencia de la amilosa, este no presenta envejecimiento ni formación de geles, aunque su concentración sea muy elevada. Dicha región cristalina está conformada por cadenas de racimos de la amilopectina, mientras que la región amorfa por puntos ramificados de los dos polímeros homólogos [28].

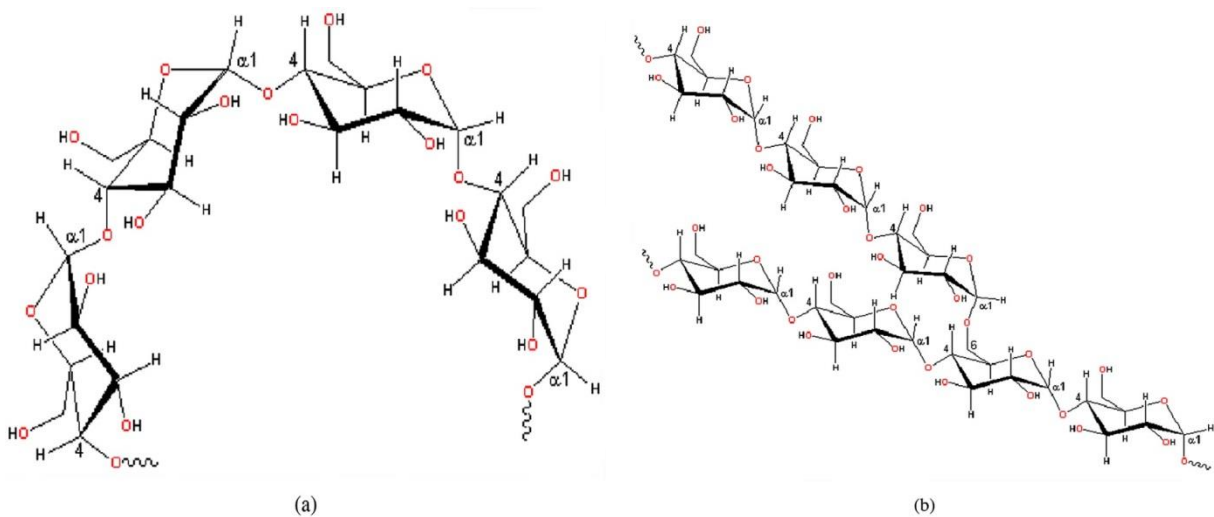


Figura 2.3. Estructura química del almidón a) Amilosa y b) Amilopectina (Tomado de [29]).

En su forma nativa, el almidón de papa se almacena en gránulos de tamaño grande y pequeño con una forma elíptica y circular respectivamente, como se muestra en la figura 2.4, además, el almidón presenta una estructura semicristalina. Los gránulos están conformados por trazas de otros constituyentes como lípidos polares, nitrógeno y fosforo, es forma de fosfolípidos, los cuales tienen gran importancia en las propiedades funcionales del almidón. Estos gránulos se hinchan gradualmente a causa de su baja temperatura de gelatinización, lo que lleva a la ruptura de los puentes de hidrogeno intermoleculares de las zonas amorfas, lo cual permite una absorción irreversible y progresiva del agua [30].

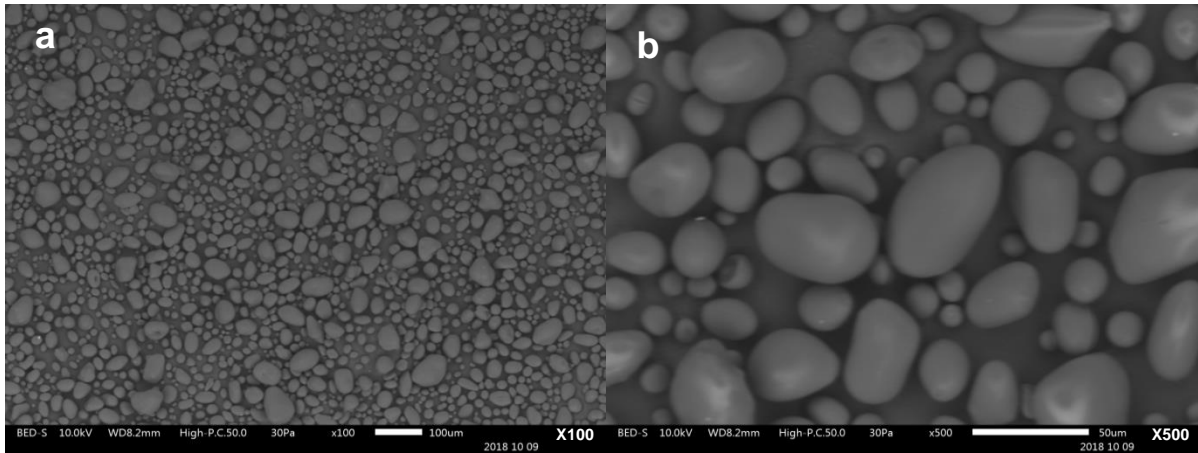


Figura 2.4. Micrografías del gránulo de almidón de papa obtenidas por SEM, a) x100 y b) x500.

2.2.7. Efecto de memoria de forma en el almidón termoplástico

Como se mencionó anteriormente los SMP son materiales que responden a distintos estímulos directos o indirectos como calor, humedad, pH o un campo eléctrico o magnético cambiando su forma inicial (forma permanente) a otra (forma temporal), recuperando su forma inicial al dejar de ser estimulados. Los SMP tienen propiedades análogas a las SMA, ya que los dos son capaces de recordar su forma original, sin embargo, el proceso por el que resulta dicho efecto es diferente al proceso empleado al de las aleaciones con memoria de forma [31]. Por tanto, la capacidad de un polímero a responder ante un estímulo resulta de su morfología específica y de su estructura molecular intrínseca, las cuales se pueden obtener durante su procesamiento mediante una vía termomecánica controlada [25].

Aunque existen diversos tipos de estímulos que inducen al efecto de memoria de forma, el térmico y de humedad son los más comunes. Generalmente, para la obtención de memoria de forma del material, se utilizan procesos de calentamiento y enfriamiento por encima o debajo de una temperatura de transición (T_g). Ejemplos de estos materiales suelen ser las resinas de poliuretano, resinas epoxi, acrilatos de estireno y poliestirenos [31].

Macroscópicamente el proceso de la memoria de forma se explica gráficamente en la figura 2.5. Cuando el material se calienta por encima de su temperatura de activación (T_g) el polímero sufre un cambio de un estado rígido a uno elástico (forma permanente a forma temporal) pudiéndolo deformar, posteriormente, el polímero se enfría por debajo de su T_g manteniendo la deformación impuesta (forma temporal), aquí la estructura se “congela” volviendo a un estado rígido pero de “no equilibrio”. Para que el material recupere su forma inicial (forma permanente) el polímero se calienta por encima de su T_g [8, 9, 10, 25]. Este ciclo se puede repetir numerosas veces con baja degradación del material, además, se pueden realizar diferentes

formulaciones de materiales con temperaturas de activación entre los 30 °C y 260 °C, dependiendo de la aplicación deseada [25].

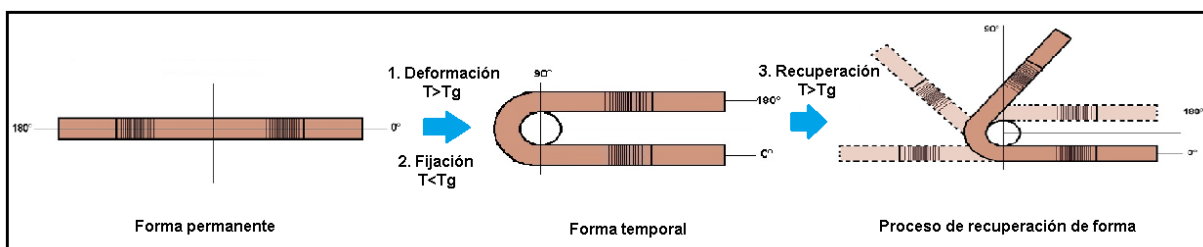


Figura 2.5. Cambio de geometría durante el proceso de recuperación de memoria de forma.

Diversos autores mencionan que generalmente se necesitan dos requisitos básicos para un SMP. El primer requisito menciona que las “arquitecturas” de red se forman a través de puntos de red de reticulación, con segmentos de polímero que conectan puntos netos adyacentes (Figura 2.6). Dichas arquitecturas se encuentran fuertemente entrecruzadas lo que garantiza que el polímero pueda mantener una forma estable macroscópicamente, esto permite la forma permanente (forma original y recuperada) [8, 32]. El dominio de los puntos de enlace cruzados puede ser estructuras reticuladas física o químicamente. Por lo general, los termoplásticos son polímeros reticulados físicamente, dicha interconexión de las cadenas poliméricas individuales en una red físicamente reticulada se logra con la formación de fases cristalinas o vítreas. Por otro lado, los polímeros reticulados químicamente (termoestables), conectan sus cadenas poliméricas individuales por medio de enlaces covalentes, lo que los hace más estables que los reticulados físicamente mostrando una naturaleza irreversible [8, 33, 34].

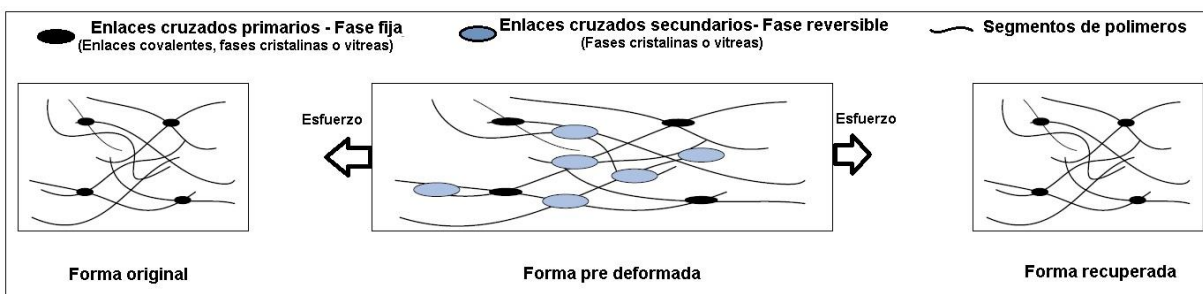


Figura 2.6. Proceso de memoria de forma a nivel molecular (Editado de [8]).

El segundo requisito básico de un SMP es la formación de interacciones reversibles fuertes (enlaces cruzados secundarios) entre los segmentos de polímero, de tal manera que se pueda fijar una deformación macroscópica (forma temporal) [8, 34]. Estructuralmente, cuando un SMP se calienta por encima de su T_g , una cadena entre dos puntos de red se enrolla aleatoriamente sin que el SMP se deforme. Al momento de aplicar al material un esfuerzo de estiramiento, los segmentos de

polímeros son alargados, por consecuencia existe una orientación de la mayoría de las cadenas de polímeros y una dislocación de los puntos de red (puntos netos reticulados física o químicamente). Posteriormente, en el momento en el que se enfría el material para mantener la forma macroscópica deformada, se forman los puntos reticulados secundarios, esto entre los nuevos segmentos orientativos del polímero. La fijación de este orden adicional (en los segmentos de red) es el principio fundamental del efecto de memoria de forma, y al enfriarse, puede ocurrir al reducir efectivamente la flexibilidad y dinámica de los segmentos. Al momento de volver a calentar la muestra, el efecto de memoria de forma se da gracias a la separación de los enlaces cruzados secundarios, se libera energía de deformación y se produce la recuperación de forma macroscópica. En pocas palabras, la forma de recuperación de los SMP está determinada por los enlaces cruzados primarios y los segmentos de polímero cuando no existen enlaces cruzados secundarios [8, 33, 34].

Para conocer de manera cualitativa el efecto de memoria de forma de un material, generalmente se utilizan relaciones de fijación y de recuperación, dichas relaciones pueden aportar información sobre la capacidad que el material posee para mantener fija una forma temporal y la capacidad de recuperación a la forma original. Estos valores se pueden obtener solo con un ciclo de memoria de forma siendo expresados los resultados en porcentajes [9, 10, 11, 26].

La respuesta de los SMP es la misma que las SMA, sin embargo, el fundamento de su funcionamiento es distinto, lo que deriva en algunas ventajas sobre las aleaciones metálicas, por ejemplo, los SMP pueden cambiar la geometría de una forma inicial deformada a otra predeterminada durante su procesamiento, además, estos polímeros pueden utilizar aditivos para modificar sus propiedades, esto con la finalidad de tener una mejor adaptación de estas a la aplicación final [31].

2.3. Nanocompósitos

2.3.1. Compósito

Un material compuesto (compósito) se puede definir como un sistema de materiales conformado por una mezcla o combinación de dos o más constituyentes (nano, micro, macro) presentando una interfase que los separa, también, difieren en forma y composición química y son esencialmente insolubles entre sí [35].

2.3.2. Nanocompósito de matriz polimérica

La conformación de un compósito depende de dos partes denominadas matriz y refuerzo, la matriz es la fase continua la cual envuelve al refuerzo quedando “rodeado”. Por lo general cualquier material convencional (metales, cerámicas o resinas orgánicas) puede ser utilizado como matriz, sin embargo, el material que se

selecciona como matriz no presenta tanta rigidez ni resistencia mecánica como el material de refuerzo, a excepción de los cerámicos [35].

Algunas de las funciones que debe cumplir la matriz son: transmitir las cargas al refuerzo, brindar cohesión, definir propiedades físicas y químicas y protección. Regularmente, la matriz es la responsable del control principal de las propiedades, el comportamiento químico y el uso del compuesto a temperaturas elevadas. Las matrices poliméricas (termoplásticos y termoestables) son las más utilizadas debido a su bajo costo de obtención, fácil procesamiento, y propiedades equilibradas como su alta resistencia, alta rigidez, resistencia a la fatiga y su bajo peso, además también son resistentes a los agentes químicos y a la corrosión, problemas que generalmente se encuentran en la industria [35, 36].

Por otra parte, el refuerzo es la fase dispersa o discontinua que se agrega a la matriz para otorgar al compuesto una o varias propiedades que la matriz no posee. Generalmente, el refuerzo es utilizado para mejorar las propiedades mecánicas como la resistencia y rigidez, aunque también se emplean para mejorar el comportamiento a altas temperaturas o la resistencia a la abrasión [36]. Los materiales compósitos se pueden clasificar como se muestra en la figura 2.7:

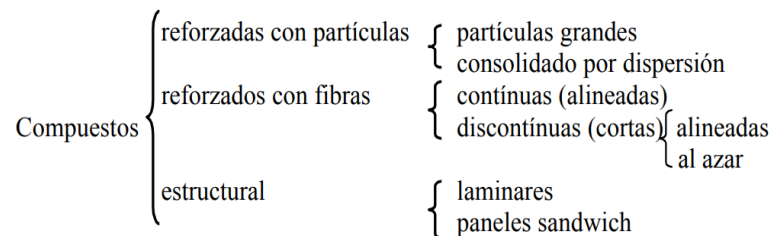


Figura 2.7. Clasificación de materiales compósitos.

En el caso de los materiales compósitos reforzados con partículas, el mejoramiento o aumento de las propiedades de la matriz depende en gran medida de la fuerza de cohesión en la interfase matriz-partícula, si la cohesión en la interfase es débil, la transferencia de carga no será eficiente o simplemente la matriz no soportará la carga, terminando por fallar, también, se pueden producir huecos lo que conllevaría a la rotura de la matriz. Mientras mayor sea la cantidad de partículas las propiedades mecánicas aumentan [36].

Los nanomateriales son nuevos materiales (convencionales o compuestos) en donde por lo menos uno de sus constituyentes posee dimensiones que se encuentran entre 1 y 100 nm. Éstos presentan una transición entre moléculas y átomos, y un material con dimensiones de sólido volumétrico. Un material en el orden micrométrico conserva propiedades similares a las de un sólido volumétrico, lo cual no sucede en los nanomateriales, ya que, debido a su tamaño nano se modifican sus propiedades

[37]. Cuando se habla de nanomateriales compuestos por lo general el tipo de refuerzo son nanopartículas, la Encyclopedia of Pharmaceutical Technology [38] define a las nanopartículas como “partículas coloidales solidas con un rango de tamaño de 1 a 1000 nm”. Los diferentes términos asociados al tamaño de los materiales para ser considerados como nanomateriales es una controversia.

2.3.3. Síntesis de nanopartículas

Generalmente, los métodos químicos para obtener nanopartículas son relativamente fáciles en comparación con otros métodos. Permiten preparar las nanopartículas a gran escala, con una distribución de tamaño monodispersa, es decir, con un tamaño de partícula muy homogéneo. Es por ello que muchos grupos de investigación están utilizando estos métodos para sintetizar nanopartículas de plata (AgNPs) [39].

Los principales procesos de síntesis de AgNPs por métodos químicos son: reducción química, proceso sol-gel, microemulsión, deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés) y termólisis. Desde el punto de vista químico, la síntesis de AgNPs en disolución, busca métodos que permitan tener el control riguroso sobre la forma y el tamaño de las nanopartículas, para obtener un conjunto de partículas monodispersas que presenten propiedades determinadas [40]. La síntesis, en general, se lleva a cabo utilizando los siguientes componentes: *precursor metálico* (nitrato de plata), *agente reductor* (borohidruros, ascorbatos, citratos) y *agente estabilizante* (suelen ser ligandos, polímeros o surfactantes cargados) [40].

El tamaño, la distribución de tamaño y la forma pueden lograrse controlando la etapa de nucleación y el apilamiento de núcleos controlando parámetros experimentales tales como, precursor utilizado en la reacción, concentración, pH, temperatura y agentes reductores [38, 39]. La reducción química permite trabajar en condiciones de temperatura y presión ambiente. Durante la reducción de los iones Ag los diámetros de AgNPs resultantes son variables, dependiendo de la cantidad de iones Ag (Ag^+) que formen átomos de Ag (Ag^0) y después, el número de átomos de Ag que se aglomeren en clústeres que conformarán las AgNPs [39].

La cantidad de agente reductor debe ser suficiente para estabilizar las AgNPs al momento en que ocurre la reacción, pero no demasiado grande como para aumentar la fuerza iónica total en la disolución y promover la agregación. En estas reacciones, por lo general, se forman sistemas coloidales de alta y baja fuerza iónica, en consecuencia, de un alto potencial de reducción de plata. En los sistemas de alta fuerza iónica se utilizan agentes estabilizantes para la prevención de la aglomeración de las nanopartículas, además, son los encargados del control del tamaño y forma de las nanopartículas, por otra parte, los sistemas coloidales de baja fuerza iónica no

necesitan agentes estabilizantes, ya que las dobles capas eléctricas formadas alrededor de las partículas evitan la agregación de las mismas [39].

2.3.4. Procesamiento de nanocompuestos de matriz polimérica

Plastificación

Según la IUPAC “un plastificante es una sustancia que se incorpora a un material plástico o elastómero para aumentar su flexibilidad y facilitar su transformación”. El plastificante cumple con distintas funciones en un material, como el de reducir la temperatura de transición vítrea (T_g), rebajar la viscosidad del fundido (especialmente de polímeros semicristalinos) y/o disminuir el módulo de elasticidad [21]. Los plastificantes son moléculas de bajo peso molecular, típicamente no volátiles a temperatura ambiente o de trabajo, los cuales reducen las fuerzas intermoleculares de los polímeros, haciendo su procesamiento más sencillo [23], además, al reducir la T_g , proporcionan una lubricación interna y mejoran las características de conformado del polímero [20]. El efecto de los plastificantes se puede explicar por medio de dos teorías; volumen libre y lubricación. La teoría de lubricación nos dice que los plastificantes se comportan como lubricantes internos que permiten que las cadenas de polímeros se deslicen entre sí, la del volumen libre menciona que las fuerzas de atracción intermoleculares se debilitan en presencia de un plastificante [41].

La eficacia de un plastificante se debe a la cantidad necesaria de este para modificar una propiedad de interés práctico, por ejemplo, al obtener un valor en específico de la T_g , si queremos que la temperatura de transición vítrea disminuya debemos introducir la cantidad suficiente e idónea de plastificante [21].

Teoría del volumen libre

La teoría del volumen libre de J.K. Sears y J.R. Darby propone “que entre las moléculas de un polímero tan solo existe volumen libre y que suficiente volumen libre permite libertad de movimiento” [21]. Cuando existe un mayor volumen libre, las moléculas o partes de las mismas se mueven libremente, en consecuencia existe mayor flexibilidad y menor T_g . Para obtener un aumento en el volumen libre se pueden aumentar los grupos terminales (introduciendo ramificaciones o disminuyendo el peso molecular), o también aumentando la temperatura, como se muestra en la figura 2.8 [21]. El resultado de aumentar el volumen libre de una molécula debido a la incorporación de un plastificante es el de reducir la T_g , aumento de la elongación a la rotura, mayor flexibilidad, etc.

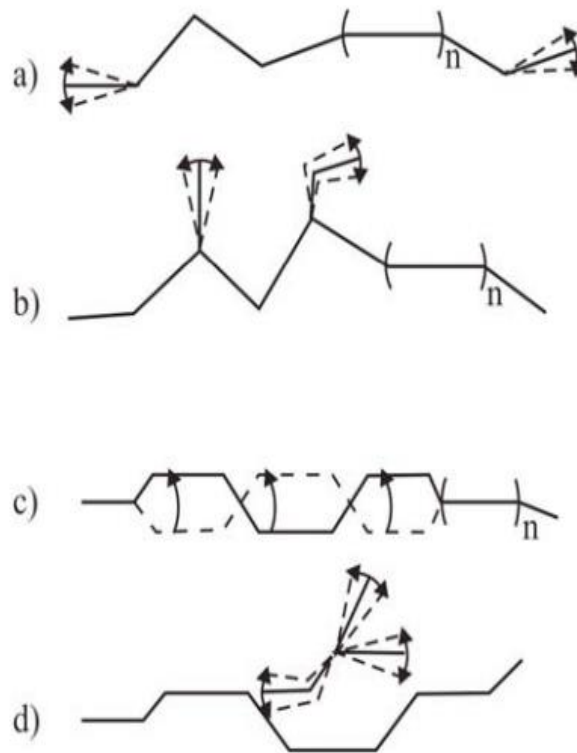


Figura 2.8. Efecto generado por el volumen libre de a) grupos terminales, b) ramificaciones, c) vibraciones consecuencia del aumento de la temperatura y d) la adición de plastificante (Tomado de [21]).

Moldeo por extrusión-inyección

Se define al moldeo por extrusión como; un proceso de compresión que sufre el material para que este pueda fluir a través de la salida (orificio), la compresión se da gracias a un troquel, esto con la finalidad de obtener un material con consistencia líquida, cuya sección transversal adquiere la forma determinada por la salida. Es entonces el husillo o tornillo que gira dentro del cilindro la parte básica más importante de este mecanismo. Los materiales que regularmente se trabajan con este proceso son los termoplásticos, estos materiales al calentarse se suavizan y se transforman en fluidos, solidificándose al momento de enfriarse [42]. Las extrusoras de doble husillo generalmente presentan mejor cizallamiento granular y ayudan a la dispersión de cargas reforzantes en materiales compósitos, lo que genera una gran ventaja en comparación con las extrusoras de un husillo.

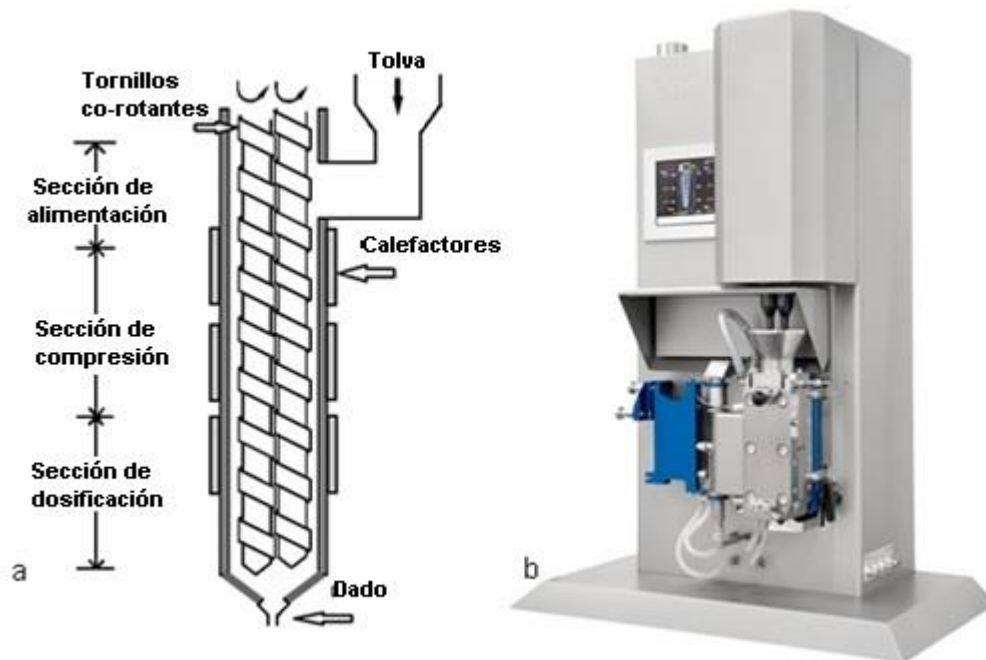


Figura 2.9. a) Esquema de extrusión general y b) Extrusora doble husillo vertical Xplore®.

El husillo y barril en una extrusora posee 4 funciones principales; calentar, fundir, mezclar y presurizar, por lo general, el proceso se divide en tres zonas (Figura 2.9a)

- Zona de alimentación: su función es la de coleccionar los gránulos depositados en la tolva y transportarlos hacia la cámara de procesamiento por medio del canal del husillo.
- Zona de compresión: aquí se genera una compresión en los gránulos para forzar el aire contenido hacia atrás, el material pasa una y otra vez de acuerdo al tiempo que le estimemos al procesamiento.
- Zona de dosificación: en esta zona la masa del material fundido alcanza la presión y consistencia requerida para la extrusión.

Para el caso de obtención de piezas tridimensionales, el proceso de extrusión viene acompañado de otro proceso complementario, que es el de inyección (figura 2.10), por lo que no se le da una forma al material, sino que pasa como fluido al siguiente proceso. El moldeo por inyección se considera como un proceso semicontinuo, en el cual se inyecta el material en estado fundido en un molde cerrado, esto sucede a presión y temperaturas controladas. En dicho molde el material se solidifica, obteniendo la pieza final al abrir el molde y sacar de la cavidad la pieza moldeada [42].



Figura 2.10. Inyectora de plásticos IM5.5 Xplore®.

El ciclo de moldeo por inyección consta de varias etapas: llenado, empaque y enfriamiento. La calidad de los productos plásticos producidos depende de la temperatura, la presión y velocidad de inyección, la presión de empaque y el tiempo de empaque. El diseño del sistema de enfriamiento es de gran importancia ya que el 80 % del ciclo corresponde a esta fase. El sistema de enfriamiento debe permitir remover el calor requerido de modo que la parte plástica pueda ser inyectada sin distorsión. A la vez la fase de enfriamiento debe mantenerse uniforme para evitar marcas del lavado, contracción diferencial, deformación y estrés residual interno [42].

En el caso del procesamiento del almidón de papa termoplástico, resulta importante conocer los parámetros de procesamiento, ya que en general la extrusión de almidón de papa exhibe dos diferencias principales en comparación con otros almidones: alta viscosidad de fusión y fusión temprana en la extrusora. Ambos explican las dificultades que generalmente se encuentran al procesar este material, caracterizado por altos requerimientos de energía, de igual forma se explica el por qué el almidón de papa, al ser procesado, ocupa valores muy bajos de velocidad de procesamiento y poco tiempo de residencia.

Referencias bibliográficas

- [1] Sharp, S.R., Clemena, G.G. (2004). *State of the art survey of advanced materials and their potential application in highway infrastructure*, Charlottesville, Virginia Transportation Research Council.
- [2] Kroschwitz, J. *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons New York; 1992.
- [3] <http://virtualskies.arc.nasa>, Access Date, (20.11.2017).
- [4] L. Oscar, C. Alberto, R. Rosa. (2003). Materiales inteligentes I/II. Introducción a los materiales del siglo XXI. *Anales de mecánica y electricidad*. Noviembre-Diciembre, pag. 40-46.
- [5] Soh, C., Yang, Y., Bhalla, S. (2012). *Smart materials in structural health monitoring, control and biomechanics*. Berlin, Heidelberg.
- [6] Ortiz, L. y Ángeles, G. (2018). ¿Qué son los materiales inteligentes?. *Universitarios potosinos*. Octubre, pag. 4-10.
- [7] Liu, Y., Gall, K., Dunn, M. L., & McCluskey, P. (2004). Thermomechanics of shape memory polymer nanocomposites. *Mechanics of Materials*, 36(10), 929-940.
- [8] Leng, J., Lan, X., Liu, Y., & Du, S. (2011). Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science*, 56(7), 1077-1135.
- [9] Sessini, V., Arrieta, M. P., Fernández-Torres, A., & Peponi, L. (2018). Humidity-activated shape memory effect on plasticized starch-based biomaterials. *Carbohydrate Polymers*, 179, 93-99.
- [10] Beilvert, F. Chaubet, L. Chaunier, S. Guilois, G. Pavon-Djavidb, D. Letourneur, A. Meddahi-Pellé, D. Lourdin. (2013). Shape-memory starch for resorbable biomedical devices. *Carbohydrate Polymers*. 99. Pag. 242–248
- [11] Yang, B., Huang, W. M., Li, L., & Li, C. (2006). Effects of moisture on the thermomechanical properties of a polyurethane shape memory polymer. *Polymer*, 47(4), 1348-1356.
- [12] Huang, W. M., Yang, B., An, L., Li, C., & Chan, Y. S. (2005). Water-driven programmable polyurethane shape memory polymer: Demonstration and mechanism. *Applied Physics Letters*, 86(11), 114105-114105-3.
- [13] Lendlein, A., Jiang, H., Jünger, O., & Langer, R. (2005). Light-induced shape-memory polymers. *Nature*, 434(7035), 879-882.

- [14] Lendlein, A., & Langer, R. (2002). Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications. *Science*, 296(5573), 1673-1676.
- [15] Dietsch B, Tong T. (2007). A review - features and benefits of shape memory polymers (SMPs). *J Adv Mater.* 39(2):3-12.
- [16] Rushi Ghizal, Gazala Roohi Fatima. (2014). Smart Polymers and Their Applications. *International Journal of Engineering Technology, Management and Applied Sciences.* 2(4).
- [17] Carey, Francis., (2006). *Química orgánica.* 6a edición. Boston, MA: Springer US.
- [18] J. M. G. Cowie B., & Valeria A., (2007). *Polymers: chemistry & physics of modern materials.* Third edition. CRC Press.
- [19] Mark, H. F. (2007). *Encyclopedia of polymer science and technology* (Concise 3rd ed.). Hoboken, N.J: Wiley-Interscience.
- [20] Askeland, D. R. (1998). *Ciencia e ingeniería de los materiales.* Ciudad de México, México: Thomson editores.
- [21] Beltrán, M., Marcilla, A., (2012). *Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades.* Alicante, España. Universidad de Alicante.
- [22] López, C. F. (2004). *Fundamentos de polímeros.* Mérida: Universidad de los Andes.
- [23] Seymour, R. B. (1995). *Química de los polímeros.* Barcelona: REVERTÉ.
- [24] Sessini, V., Arrieta, M. P., Fernández-Torres, A., & Peponi, L. (2018). Humidity-activated shape memory effect on plasticized starch-based biomaterials. *Carbohydrate Polymers*, 179, 93-99.
- [25] Vechambre, C., Buleon, A., Chaunier, L., Gauthier, C., & Lourdin, D. (2011). Understanding the Mechanisms Involved in Shape Memory Starch: Macromolecular Orientation, Stress Recovery and Molecular Mobility. *Macromolecules*, 44(23), 9384-9389.
- [26] Coativy, G., Gautier, N., Pontoire, B., Buléon, A., Lourdin, D., Leroy, E. (2015). Shape memory starch–clay bionanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 116, 307-313.
- [27] Thomas, D. J., Atwell, W. A. (1999). *Starches: [practical guides for the food industry].* American Association of Cereal Chemist. St. Paul, Minnesota: Eagan Press.
- [28] Zobel, H. F. (1988), Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. *Starch/Stärke*, 40: 44-50.

- [29] Rosliza, R., & Wan Nik, W. B. (2010). Improvement of corrosion resistance of AA6061 alloy by tapioca starch in seawater. *Current Applied Physics*, 10(1), 221-229.
- [30] LII, C., SHAO, Y., TSENG, K. (1995). Gelations mechanism and rheological of rice starch. *Cereal Chemistry*. 72(4).393-400.
- [31] M. Pilar, L. Andres, Y. Hector, G. (2007). *Polímeros con memoria de forma en el desarrollo de dispositivos médicos*. Universidad Politécnica de Madrid.
- [32] Ratna, D., Karger-Kocsis, J. (2008). Recent advances in shape memory polymers and composites: A review. *Journal of Materials Science*, 43(1), 254-269.
- [33] Kelch, S., Steuer, S., Schmidt, A. M., Lendlein, A. (2007). Shape-memory polymer networks from oligo [(ϵ -hydroxycaproate)-co-glycolate] dimethacrylates and butyl acrylate with adjustable hydrolytic degradation rate. *Biomacromolecules*, 8(3), 1018-1027
- [34] Leng JS, Du SY. (2010). Shape memory polymer and multifunctional composite. In: Jiang HY, Schmidt A. *The structural variety of shape memory polymers*. 21–64.
- [35] Smith, F. W., y Hashemi, J. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. México, D.F.: McGrawHill
- [36] Stupenengo, Franco. (2011). *Materiales y materias primas, materiales compuestos*. Argentina. Industria Argentina.
- [37] Guozhong, C. (2004). Nanostructures and nanomaterials, synthesis, properties and applications, *Imperial college press*.
- [38] Aguilar, L., (2007). Encyclopedia of Pharmaceutical Technology [Versión electrónica]. Pinehurst, North Carolina, USA. Informa healthcare.
- [39] Sánchez, M. (2017). *Nanopartículas de plata: preparación, caracterización y propiedades con aplicación en inocuidad de los alimentos*. Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- [40] Monge, M. (2014). Nanopartículas de plata: Métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. *Anales De Química*, 105. (1).
- [41] Trinetta, V., (2016). Biodegradable Packaging. *Reference Module in Food Science*.
- [42] H. Qiao, 2006. A systematic computer-aided approach to cooling system optimal design in plastic injection molding.

CAPÍTULO 3

CAPÍTULO 3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

Para la obtención del almidón de papa termoplástico, se adquirió almidón de papa y glicerol grado técnico marca Meyer, además de agua purificada marca Acua Azul. Para la obtención de las nanopartículas de plata se utilizó ácido gálico, agua desionizada marca Meyer y nitrato de plata (AgNO_3), hidróxido de amonio (NH_4OH) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) de la marca Fermont.

3.2. Métodos

3.2.1. Síntesis de nanopartículas de plata (NPP)

Las NPP se obtuvieron usando un método previamente descrito [1]. En un vaso de precipitado de 1 L se disolvieron 0.0676 g de AgNO_3 en 400 ml de agua desionizada, independientemente, se disolvieron 0.0400 g de ácido gálico en 40 ml de agua desionizada. Bajo agitación magnética (450 rpm) se agregó la disolución de ácido gálico a la de AgNO_3 , e inmediatamente después el valor de pH de la disolución se ajustó a 10 agregando gota a gota una disolución 7.7 M de hidróxido de amonio (NH_4OH), y utilizando un potenciómetro marca UP-25 de DENVER INSTRUMENT para el monitoreo del pH. Por último, se calentó la solución a 60°C por 24 horas para eliminar el agua y obtener las nanopartículas (Figura 3.1).

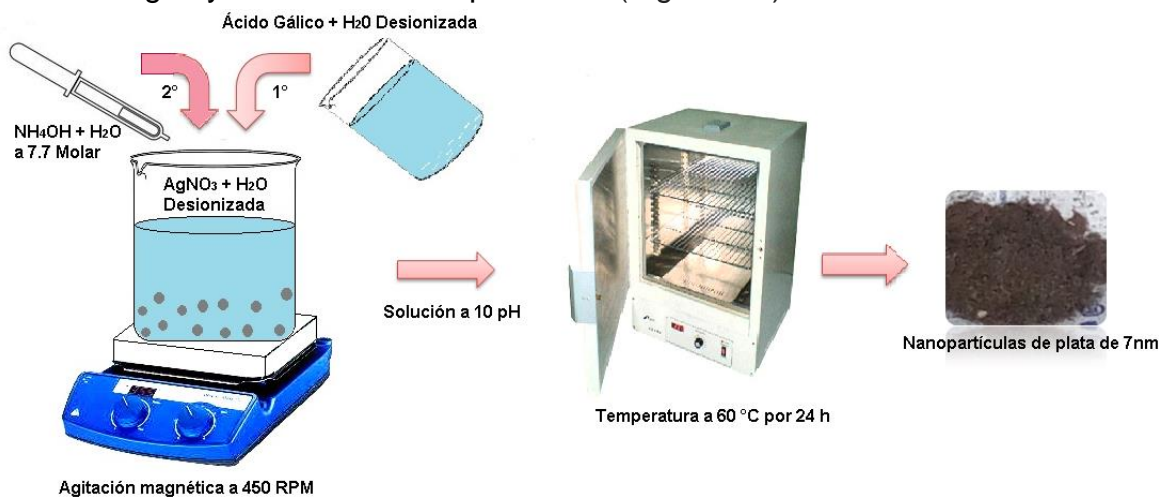


Figura 3.1. Proceso de obtención de las nanopartículas de plata.

3.2.2. UV-vis

Las nanopartículas producidas se caracterizaron por espectroscopia de absorción ultravioleta visible utilizando un espectrómetro UV-1800 de SHIMADZU (Figura 3.2) en el rango de longitud de onda de 300-800 nm para determinar el tamaño de las NPP obtenidas.



Figura 3.2. Espectrómetro UV-1800 marca SHIDMAZU (Fuente: News medical).

3.2.3. FT-IR ATR

Los espectros FT-IR se recolectaron para el polvo obtenido de nanopartículas de plata. Los espectros se registraron en el rango de números de onda de $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ en condiciones estándar con 32 barridos usando el espectrómetro NICOLET 6700 FT-IR de Thermo SCIENTIFIC (Figura 3.3).



Figura 3.3. Espectrómetro NICOLET 6700 FT-IR marca Thermo SCIENTIFIC (Fuente: American Pharmaceutical Review).

3.2.4. Difracción de rayos-X (DRX)

Se utilizó difracción de rayos-X (DRX) para el análisis cualitativo de fases cristalinas del polvo de las nanopartículas de plata. El equipo utilizado fue un Difractómetro marca Rigaku Modelo Ultima IV (Figura 3.4) con tubo de Cu cuya longitud de onda es de 1.54 Angstroms. La configuración usada fue de Bragg Brentano. Las condiciones de la corrida fueron de 5 a 80°C en 2θ y a una velocidad de $10^\circ \text{C}/\text{min}$.

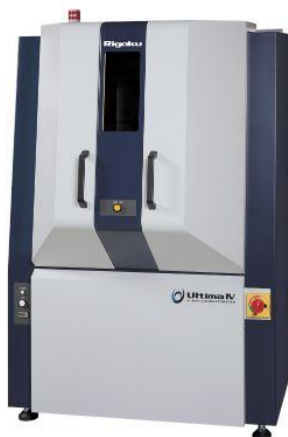


Figura 3.4. Difractómetro Rigaku Ultima IV (Fuente: Representaciones Techlab SAC).

3.3. Caracterización del almidón de papa

3.3.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se realizó un estudio morfológico del polvo de almidón de papa con contenido de humedad del 20.5 % y 20 % de glicerol por medio de imágenes de electrones retrodispersados (BED-S). Se utilizó un microscopio electrónico de barrido, JSM IT300LV JEOL, Japan (Figura 3.5), operado a 10 kV y una magnificación de 50x, 100x y 500x.



Figura 3.5. Microscopio electrónico de barrido, JSM IT300LV (CIIDIR Oaxaca).

3.3.2. Difracción de rayos-X (DRX)

Un Difractómetro marca Rigaku Modelo Ultima IV (Figura 3.4) con tubo de Cu cuya longitud de onda es de 1.54 Angstroms, fue utilizado para el análisis cualitativo de las fases cristalinas del almidón de papa en polvo. La configuración usada fue de Bragg Brentano. Las condiciones de la corrida fueron de 5 a 80 °C en 2θ y a una velocidad de 10 °C/min.

3.3.3. Contenido de humedad

Se determinó el contenido de humedad inicial del polvo de almidón por medio del método de secado por horno (arsa) con base en la NOM-116-SSA1-1994 [1] a una temperatura de 105 °C durante 5 horas. El experimento se realizó por triplicado y los valores se expresan como el promedio del porcentaje de humedad \pm la desviación estándar.

3.3.4. Condiciones de procesamiento, acondicionamiento y obtención de especímenes de almidón de papa termoplástico y sus nanocompuestos con nanopartículas de plata.

Antes de procesar el almidón de papa se ajustaron tres distintas concentraciones de glicerol para plastificarlo (10, 20 y 30 % en peso) y tres concentraciones de contenido de humedad (20.5 %, 22.6 % y 24.75 %) respecto al peso. El almidón se mezcló con agua purificada y glicerol bajo agitación manual en un vaso de precipitado. El

almidón plastificado se dejó en reposo por 24 horas a temperatura ambiente antes del procesamiento. Posteriormente, se tamizó la muestra en un colador para uniformar la mezcla y el tamaño de la partícula. Para los nanocompuestos, se realizó el procedimiento anterior agregando el porcentaje de NPP correspondiente (0.5 %, 1.0 % y 2.0 %) respecto al peso, 24 horas antes de su procesamiento (Figura 3.6).



Figura 3.6. Mezclas del material a procesar para obtener especímenes.

El almidón de papa termoplástico y los nanocompuestos fueron obtenidos utilizando una extrusora de doble husillo a escala de laboratorio (DSM explore MC-5 con longitud del tornillo de 100 mm, L/D de 18 y capacidad de 5 cm³), con un perfil de temperaturas de 100 °C, 110 °C, 120 °C [2], en la entrada, procesado y salida, respectivamente. El almidón se procesó a 20 rpm (debido a las propiedades reológicas del material) durante 1 minuto [3] y 100 rpm para la salida. Inmediatamente después que el material fue extruido se alimentó en una inyectora DSM Explore IM5.5, con una temperatura de barril de 120 °C y temperatura de molde de 35 °C, el material fue inyectado con una presión de 10 bar en 10 segundos. Se obtuvieron 5 probetas tipo V de acuerdo a la norma ASTM D638 [4] (Figura 3.7).

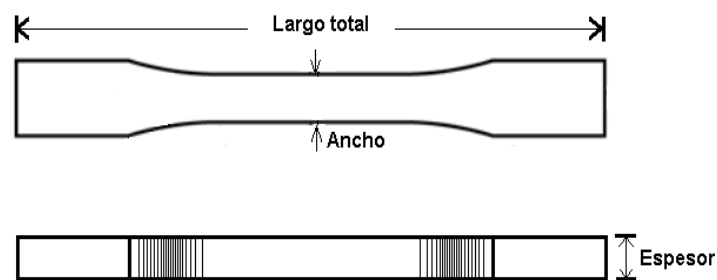


Figura 3.7. Probetas para ensayos de tensión (Fuente: ASTM D638).

Después de obtener los especímenes, se acondicionaron a temperatura ambiente durante 15 días en desecadores que contenían una solución de ácido sulfúrico (39 % de concentración) para obtener una humedad relativa (HR) de 59 % [5].

Se prepararon 12 diferentes formulaciones para obtener almidón de papa termoplástico con diferente contenido de humedad (20.50 %, 22.60 % y 24.75 % en

peso) y nanocompósitos con diferente carga de NPP (0.5 %, 1.0 y 2.0 % en peso) para cada contenido de humedad. En la Tabla 3.1 se muestra la nomenclatura para cada variable de espécimen respecto al agua y nanopartículas de plata agregados.

Tabla 3.1. Nomenclatura de especímenes.

Contenido de humedad final	Contenido de NPP (%)	Código*
20.50 %	0.0	A20
	0.5	A20NP05
	1.0	A20NP1
	2.0	A20NP2
22.60 %	0.0	A22
	0.5	A22NP05
	1.0	A22NP1
	2.0	A22NP2
24.75 %	0.0	A25
	0.5	A25NP05
	1.0	A25NP1
	2.0	A25NP2

* Donde almidón de papa = A, nanopartículas de plata = NP y 0.5, 1 o 2 corresponde al % de NP

El contenido de humedad de cada espécimen fue determinado por el método termogravimétrico [2]. El experimento se realizó por triplicado y los valores se expresan como el promedio del porcentaje de humedad \pm la desviación estándar.

La densidad de los materiales se calculó mediante el cociente entre el peso de las muestras (estabilizadas) y su volumen (base·ancho·altura), la geometría de los especímenes fue rectangular. El experimento se llevó a cabo por triplicado expresando los valores como el promedio del volumen \pm la desviación estándar.

3.3.5. FT-IR ATR

Espectros de FT-IR se registraron en el rango de números de onda de 4000-650 cm^{-1} en condiciones estándar con 32 barridos usando el espectrómetro NICOLET 6700 FT-IR de Thermo SCIENTIFIC (Figura 3.3). Las muestras utilizadas fueron cilíndricas con medidas de 6 mm x 3 mm (diámetro y espesor respectivamente). Se realizó una lectura por muestra.

3.3.6. Tiempo de retracción

Se evaluó el tiempo y el porcentaje de retracción final de los especímenes de almidón termoplástico y sus nanocompósitos (ecuación 1). Para medir la longitud de cada muestra se utilizaron hojas milimétricas y cuadrículadas junto con un vernier digital, se tomaron videos y fotografías por cada muestra (Figura 3.8 y 3.9). El experimento se realizó por triplicado y los valores se expresan como el promedio del tiempo de retracción en intervalos de tiempo \pm la desviación estándar.

$$\text{Retracción \%} = 100 - \frac{(L_f)(100)}{L_i} \quad (1)$$

Dónde:

L_f = Longitud final en mm (después de que el material ya no presenta retracción)

L_i = Longitud inicial en mm (longitud total del molde, tipo V).

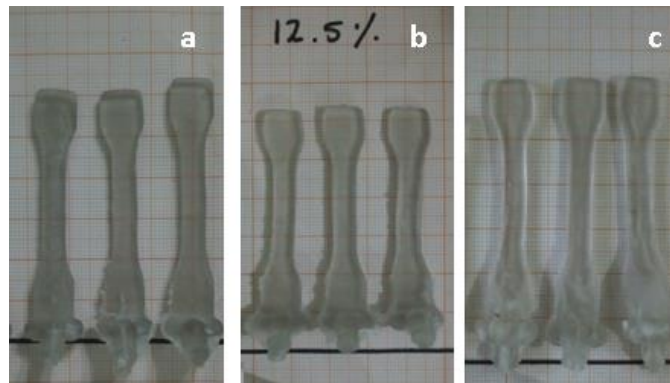


Figura 3.8. Especímenes estabilizados dimensionalmente de almidón de papa termoplástico a) A20, b) A22 y c) A25.

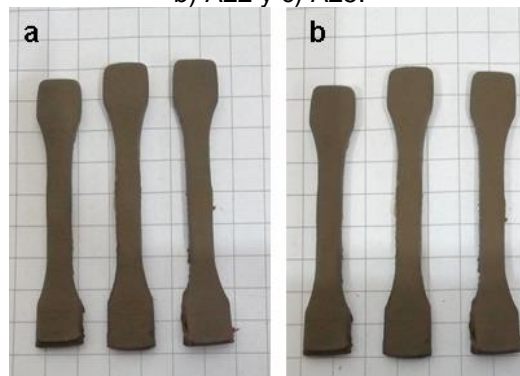


Figura 3.9. Proceso de retracción de los nanocompuestos (A10NP05) a) $t = 2$ min, b) $t = 4$ min.

3.3.7. Análisis termomecánico (TMA)

Para obtener el coeficiente de expansión térmica lineal y la temperatura de transición vítrea (T_g) se utilizó un analizador termomecánico TA instruments TMAQ400 (Figura 3.10 a). Se analizaron las 12 variables obtenidas. Los análisis se realizaron de 0 a 100 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, utilizando modelos cilíndricos con 6 mm de diámetro y entre 2.5 - 3 mm de altura (Figura 3.10 b). Para conocer la T_g de las muestras se utilizó el software del equipo “Universal Analysis”, ésta se obtiene al calcular el cambio de pendiente en la curva obtenida. El coeficiente de expansión térmica lineal se obtuvo mediante las normas ASTM E-831 [6] y ASTM E-2113 [7]. El experimento se llevó a cabo 4 veces para cada formulación.

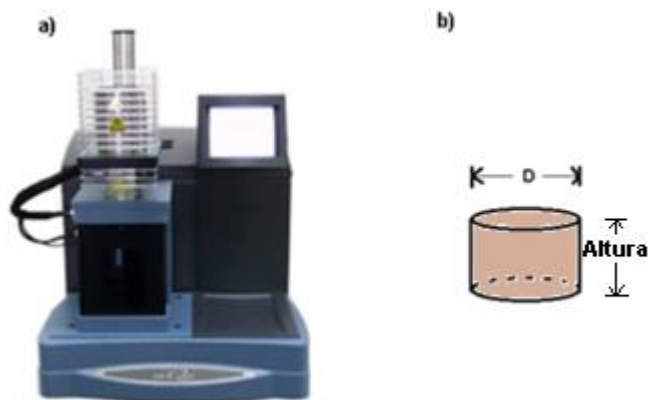


Figura 3.10. a) Analizador termomecánico TMAQ400 y b) geometría de muestra utilizada para el análisis.

3.3.8. Análisis dinámico-mecánico (DMA)

Se realizaron pruebas dinámicas a flexión de los especímenes obtenidos utilizando el equipo TA instruments TMAQ400. El modo TMA dinámico proporcionó datos de Módulo de almacenamiento (E'), mediante la aplicación de un perfil de fuerza sinusoidal. Los especímenes fueron rectangulares con medidas de 16 mm x 4 mm x 1.6 mm (Figura 3.11 b), se utilizó una rampa de temperatura de 0 a 100 °C con una tasa de calentamiento de 5 °C/min, se utilizó también una fuerza modulada de 0.3 N a 0.5 Hz. El análisis se llevó a cabo una vez para cada formulación.

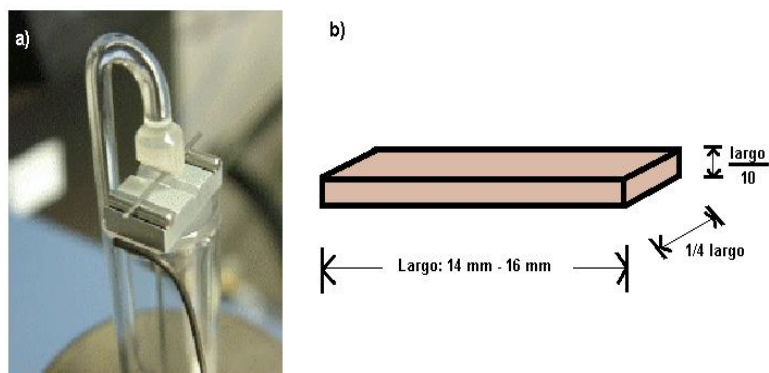


Figura 3.11. a) Probeta de flexión de aluminio de baja fricción y b) geometría de la muestra utilizada para el análisis.

3.3.9. Análisis termogravimétrico (TGA-DSC)

Se realizó el análisis de degradación del material y la medición cuantitativa de los efectos térmicos endotérmicos y exotérmicos de las 12 formulaciones propuestas. Para el análisis se utilizó un equipo METTLER TOLEDO TGA/DSC 2, modelo STAR[®] System (Figura 3.12 a). El ensayo se realizó bajo una atmosfera de N₂ con un rango de temperatura de 30 °C a 550 °C y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Las muestras utilizadas tuvieron un peso entre 6 mg y 9 mg (Figura 3.12 b). El análisis se llevó a cabo una vez para cada formulación.

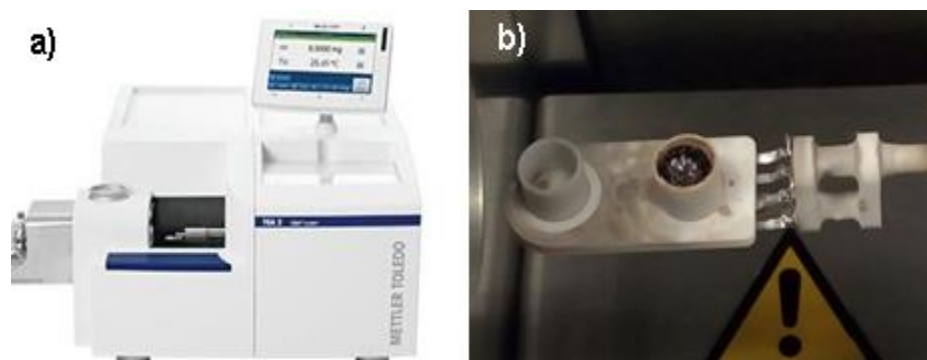


Figura 3.12. a) Equipo METTLER TOLEDO TGA/DSC 2 y b) muestra del almidón con NPP contenido en crisol.

3.3.10. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido, JSM IT300LV (JEOL, Japan) fue utilizado para observar la superficie de 2 muestras de almidón termoplástico con diferente contenido de humedad (20.5 % y 24.75 %), con parámetros de 6 kV, utilizando imágenes de electrones secundarios (SED) y magnificaciones de 100X y 500X. También, se observó la morfología de las superficies de fractura a tensión del almidón termoplástico y sus nanocompuestos (A20, A20NP05 y A20NP2), el equipo fue operado a 10 kV con imágenes de electrones retrodispersados (BED-S) y una magnificación de 500X.

3.3.11. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Para estudiar los tiempos de relajación T_1 y T_2 se utilizó un espectrómetro (12.9 MHz) marca Oxford Instruments modelo MARAN DRX HF 12/50 (Figura 3.13). Se utilizaron los especímenes con un 20.5 % de contenido de humedad, es decir, el almidón termoplástico y sus 3 concentraciones de NPP (0.5 %, 1.0 % y 2.0 %). El análisis se llevó a cabo por triplicado con muestras independientes, con 1024 escaneos, 60 ecos, ancho de barrido de 100000 Hz y un tiempo de retracción de 1.5 s.



Figura 3.13. Espectrómetro Oxford Instruments modelo MARAN DRX HF 12/50.

3.3.12. Memoria de forma de especímenes

A los especímenes de almidón de papa termoplástico y sus nanocompuestos se les aplicó una “historia termomecánica”. Previamente, los nanocompuestos, una vez extruidos, se estabilizaron en un desecador bajo una HR = 59 % por 15 días. Para generar la historia termomecánica sobre el espécimen tipo V ASTM D638 [4], totalmente recto inicialmente (Figura 3.14 a), éste se calentó por inmersión durante 60 s en agua purificada (Acua Azul) a una temperatura de $T_g + 20$ °C. Transcurrido el tiempo el espécimen se dobló de 0 a 180 ° (Figura 3.14 b) sacando la muestra del agua y secándola con un paño de microfibras, se utilizaron pinzas de presión y cinta adhesiva (Truper®), para mantener la flexión. Inmediatamente después, los especímenes se enfriaron en un congelador Mabe® a una temperatura de 3 °C, mientras se mantenía la flexión mecánica (manteniéndola solo con la cinta adhesiva), esto con la finalidad de fijar la forma temporal. La cinta adhesiva se quitó eliminando así el agente causal de la deformación, posteriormente, los especímenes se mantuvieron a temperatura ambiente para realizar el procedimiento de recuperación.

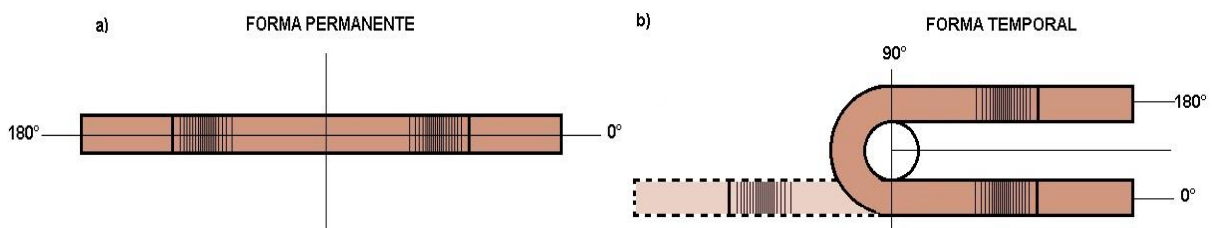
Para evaluar la recuperación de la forma de los especímenes se utilizó un método previamente descrito [2, 8, 9, 10], lo cual implica sumergir los especímenes en agua purificada a 37 °C. El ángulo de recuperación (Figura 3.14 c) fue monitoreado de cerca en el tiempo utilizando una cámara Canon EOS Rebel T3i.

La razón de recuperación de forma (R_r) se calculó a partir de la relación de los diferentes ángulos antes y después de la recuperación utilizando los ángulos recuperados (θ_r) y los ángulos deformados (θ_d) en la forma temporal, como se indica en la ecuación 2:

$$R_r(\%) = \left(\frac{\theta_d - \theta_r}{\theta_d} \right) 100 \quad (2)$$

La relación de fijación de la forma (R_f) se calculó a partir de la relación del ángulo fijo (θ_f) y el ángulo deformado θ_d como se muestra en la ecuación 3:

$$R_f(\%) = \left(\frac{\theta_f}{\theta_d} \right) 100 \quad (3)$$



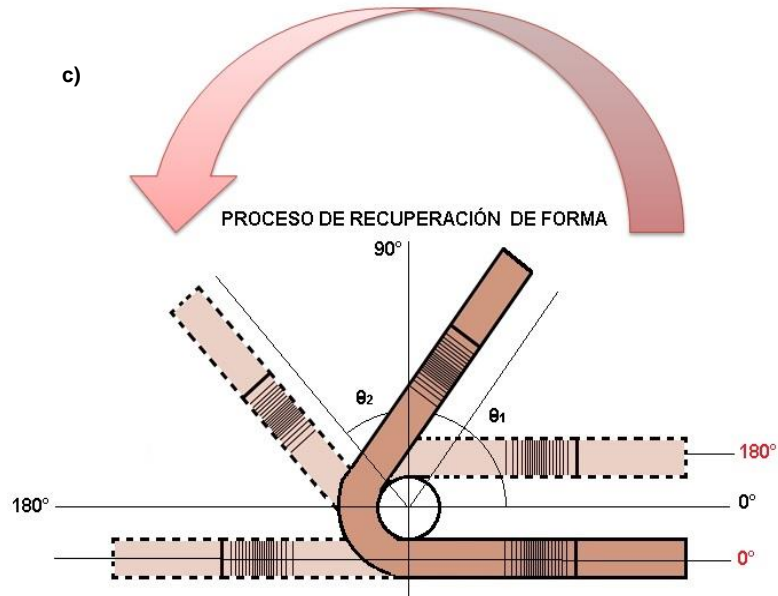


Figura 3.14. a) Espécimen recto, forma permanente, b) espécimen doblado a 180 °, forma temporal y c) proceso de recuperación de forma respecto al ángulo y tiempo.

Se utilizaron 5 muestras para cada formulación de humedad y contenido de NPP, presentando los valores promedios tanto de la razón de recuperación como la de fijación, con su respectiva desviación estándar.

Referencias bibliográficas

- [1] Martínez, G. A., Niño, M.N., Martínez, G.F., Martínez M.J., Ruiz, F. (2008). Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. *J Nanopart Res.* 10(1007). 1343-1348.
- [2] Beilvert, F. Chaubet , L. Chaunier, S. Guilois, G. Pavon-Djavidb, D. Letourneur, A. Meddahi-Pellé, D. Lourdin. (2013). Shape-memory starch for resorbable biomedical devices. *Carbohydrate Polymers.* 99. Pag. 242–248
- [3] Gutiérrez, M. C., del Carmen Núñez-Santiago, M., Romero-Bastida, C. A., & Martínez-Bustos, F. (2014). Effects of coconut oil concentration as a plasticizer and yucca schidigera extract as a surfactant in the preparation of extruded corn starch films. *Starch - Stärke*, 66(11-12), 1079-1088.
- [4] Norma ASTM D638-14. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. United States, 15 of December 2014.
- [5] Wilson, R. (1921). Humidity Control by Means of Sulfuric Acid Solutions, with Critical Compilation of Vapor Pressure Data. *THE JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY.* 13(4). Pag. 326-331.
- [6] Norma ASTM E831-14. Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis. United States. 20 of January 2016.
- [7] Norma ASTM E2113-04. Standard Test Method for Length Change Calibration of Thermomechanical Analyzers. United States. 1 of October 2004.
- [8] Vechambre, C., Buleon, A., Chaunier, L., Gauthier, C., & Lourdin, D. (2011). Understanding the Mechanisms Involved in Shape Memory Starch: Macromolecular Orientation, Stress Recovery and Molecular Mobility. *Macromolecules*, 44(23), 9384-9389.
- [9] Lan, X., Liu, Y., Lv, H., Wang, X., Leng, J., & Du, S. (2009). Fiber reinforced shape-memory polymer composite and its application in a deployable hinge. *Smart Materials and Structures*, 18(2).
- [10] Leng, J., Lan, X., Liu, Y., & Du, S. (2011). Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science*, 56(7), 1077–1135.

CAPÍTULO 4

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Obtención de nanopartículas de plata (NPP)

Para la obtención de NPP (Figura 4.1), el ácido gálico se utilizó como un agente reductor y estabilizador, esto debido que la reacción de oxidación de los grupos fenólicos en el ácido gálico fue el causante de la reducción de iones plata de Ag^+ a Ag^0 , y el compuesto quinoide producido con un sistema cetoenol puede adsorberse en la superficie de las NPP, lo que explica su estabilización [1, 2, 3]. La reacción de reducción se lleva a cabo al ajustar el pH de la solución a 10, a este valor de pH se espera que los grupos fenólicos se ionicen para que la reacción de reducción sea más rápida y las partículas obtenidas sean mayoritariamente esféricas [2]. Una vez que se formaron las NPP, se removió el agua, dejando un sedimento que era recolectado con una espátula de corte fino y almacenado en un recipiente hermético con sílica gel. Siguiendo la metodología establecida, se obtuvieron 107 mg de NPP por cada “lote”, obteniendo un rendimiento del 85 %.



Figura 4.1. Obtención del polvo de nanopartículas de plata

4.1.1. UV-vis

Se obtuvieron los espectros de absorción del ácido gálico y del nitrato de plata, con la finalidad de determinar el tamaño de las NPP en disolución coloidal. El ácido gálico no mostró ningún máximo en su espectro, mientras que en el espectro del nitrato de plata se obtuvo una banda ancha con un máximo a 439 nm (Figura 4.2). Esto ayudó a corroborar que el máximo obtenido del espectro de absorción de la mezcla de reacción corresponde a las nanopartículas, descartando que la lectura sea por algún otro reactivo.

Para corroborar el tamaño de la nanopartícula se obtuvieron espectros de absorción del medio de reacción. En la Figura 4.2 se aprecia que las nanopartículas de plata muestran una banda estrecha, que presenta un máximo a 409 nm. Martínez y colaboradores (2008) [2], reportaron que la técnica de espectroscopia de UV-vis, es útil para determinar el tamaño de partícula, debido a la relación existente con la

banda de plasmón superficial resonante (SPR, por sus siglas en ingles). Para la variación del tamaño de nanopartículas, para lo cual se utiliza la teoría de dispersión de Mie, la cual indica que, a cualquier variación en el índice de refracción del ambiente local alrededor de la superficie del coloide, debe de conducir a algunos cambios en la intensidad y/o posición del pico SPR, por lo que el factor más influyente en la posición de frecuencia de la banda de plasmón es el tamaño de la partícula. Se obtiene entonces un máximo de 409 nm que se correlaciona con un tamaño de nanopartículas de aproximadamente 7 nm, de acuerdo a la técnica utilizada [2].

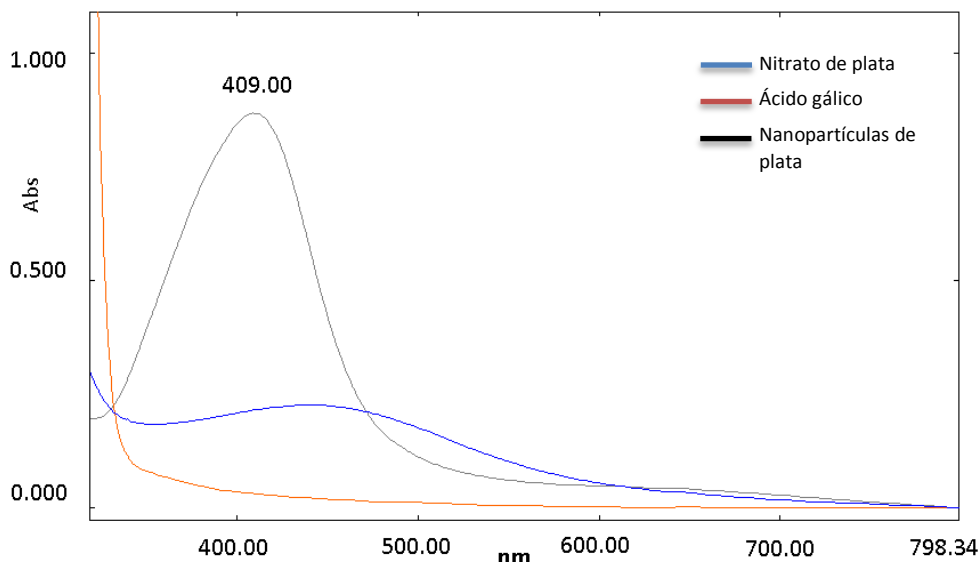


Figura 4.2. Espectro UV de las nanopartículas de plata sintetizadas.

4.1.2. FT-IR ATR

En la figura 4.3 se muestran los espectros obtenidos del polvo del ácido gálico (estabilizado a una HR de 59 %) y el polvo de las NPP. Para el espectro del ácido gálico se observa el estiramiento del enlace O-H de 2900 a 3450 cm^{-1} aproximadamente, donde se traslapan las señales de los hidroxilos fenólicos y el del ácido carboxílico, debido a la formación de puentes de hidrogeno; además de las bandas en 1695 y 1613 cm^{-1} asociadas a los carbonilos (C=O). En el espectro de las NPP, debido a la reacción de oxidación que sufren los grupos OH del ácido gálico, las bandas asociadas al estiramiento de los hidroxilos se vuelven más estrechas, de 2900 a 3350 cm^{-1} aproximadamente, evidenciando una disminución en la formación de puentes de hidrógeno debido a la formación de los grupos quinoide, sin embargo, hay conservación de estos grupos en la parte exterior de las nanopartículas. Por último, se observa que las bandas asociadas al ácido gálico de 1695 y 1613 cm^{-1} desaparecen en el espectro de las NPP.

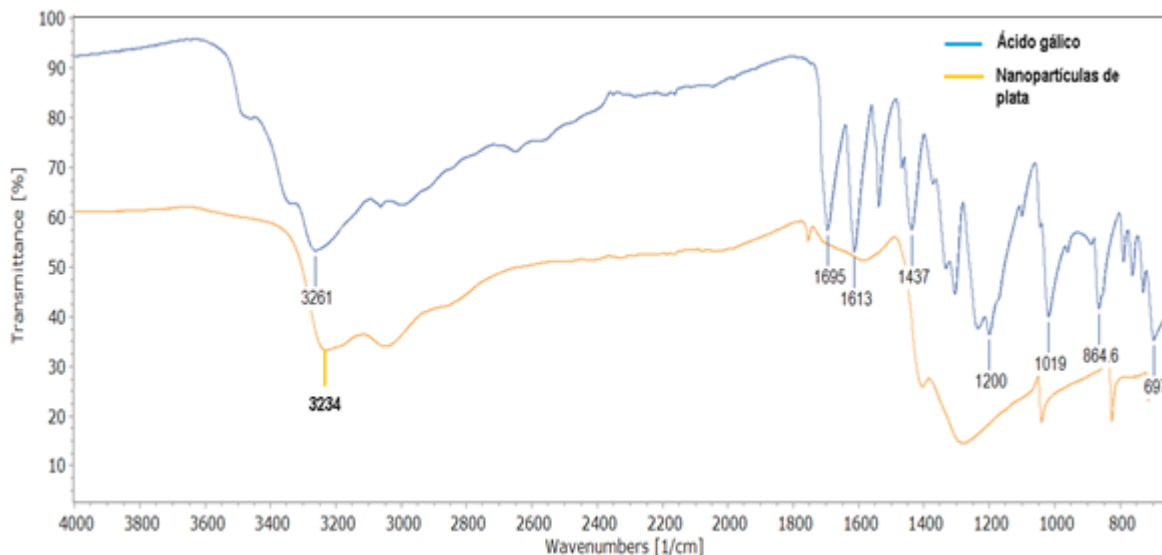


Figura 4.3. Espectros de FT-IR ATR del ácido gálico y las NPP.

4.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 4.4 se observa el difractograma obtenido para las NPP. Se muestra la posición angular de las reflexiones localizadas a $2\theta = 38^\circ$, 44° , 65° y 78° , mostrando reflexiones de Bragg correspondientes a los conjuntos de planos (111), (200), (220) y (311). De acuerdo a los índices de Miller sumados, se tiene que la estructura es cúbica centrada en la cara (FCC) de acuerdo a la plata elemental, esto concuerda con la ficha de difracción de polvos del JCPDS 04-0783.

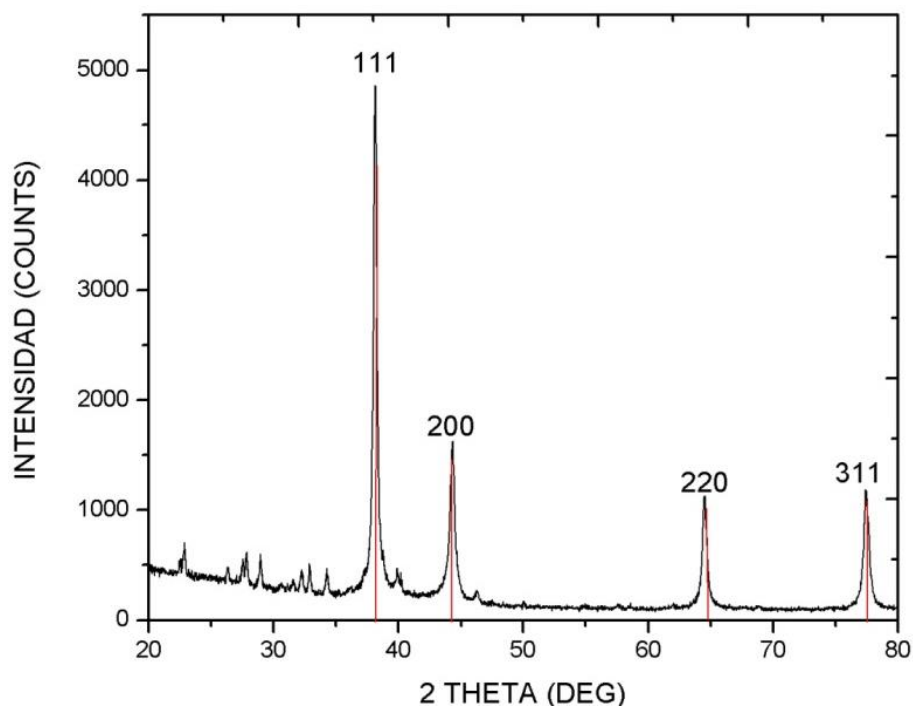


Figura 4.4. Difractograma de las nanopartículas de plata obtenidas por síntesis química.

Las señales que sobresalen antes de los 40 ° pueden asociarse con el ácido gálico y sus derivados oxidados [4].

4.2. Caracterización del polvo de almidón de papa

4.2.1. Determinación del contenido de humedad

Debido a que la humedad es un parámetro que afecta seriamente el comportamiento de memoria de forma y las propiedades tanto mecánicas como térmicas, con base en la norma NOM-116-SSA1-1994, se determinó que el contenido de humedad en el almidón de papa en polvo fue de $15.09 \pm 0.15 \%$.

4.2.2. Microscopia electrónica de barrido del almidón de papa

Las diferencias morfológicas existentes entre almidones de papa, son mayores en comparación con cualquier otro cultivo de otra fuente botánica, esto debido a las diferentes prácticas agrícolas [5, 6]. En la figura 4.5 se presentan las micrografías del polvo de almidón de papa. De acuerdo a estas, el gránulo generalmente tiene tamaños heterogéneos, de entre 5 y 70 micrómetros [5, 7]. Los gránulos mayores poseen formas ovoides, mientras que los pequeños tienden a presentar formas esféricas. Las micrografías muestran también que las superficies de los gránulos son lisas y homogéneas, en comparación con gránulos de almidón provenientes de otras fuentes, como el de maíz y yuca [5, 6, 8].

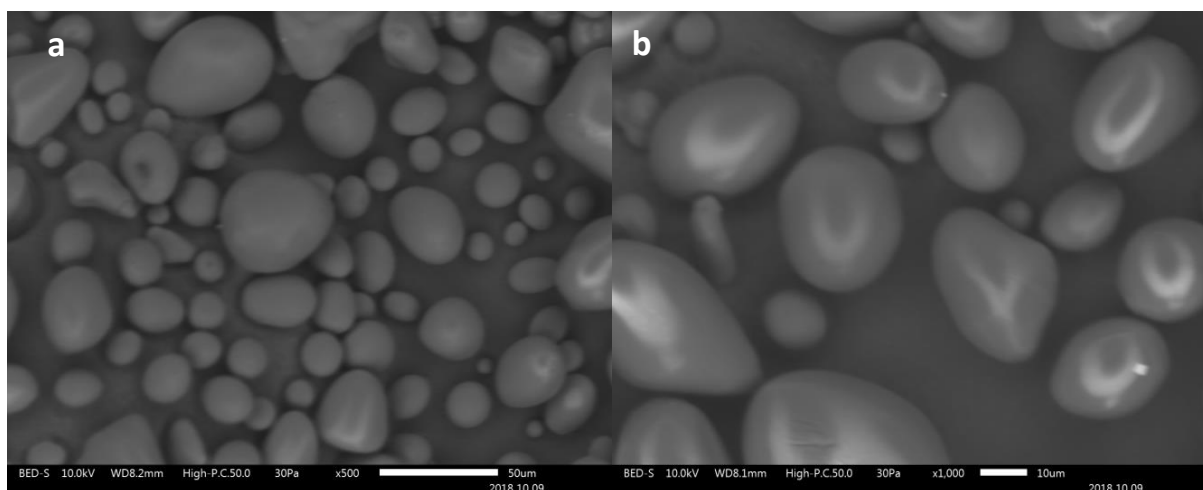


Figura 4.5. Micrografías del polvo de almidón de papa a) 500x y b) 1000x.

4.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)

El difractograma de rayos X que se presenta en la figura 4.6, muestra que el polvo del almidón de papa utilizado, presenta patrones de cristalinidad tipo B [9, 10] con señales en $2\theta = 10^\circ, 15^\circ, 17^\circ, 19^\circ, 22^\circ, 24^\circ, 26^\circ$ y 34° , dichos picos son característicos del almidón de papa nativo. Debido a que solo se estudió el polvo de almidón de papa, se espera que al momento de agregar un porcentaje de agua y/o

glicerol dicho patrón de difracción varíe, haciendo también que pueda variar el porcentaje de cristalinidad del almidón [10, 11].

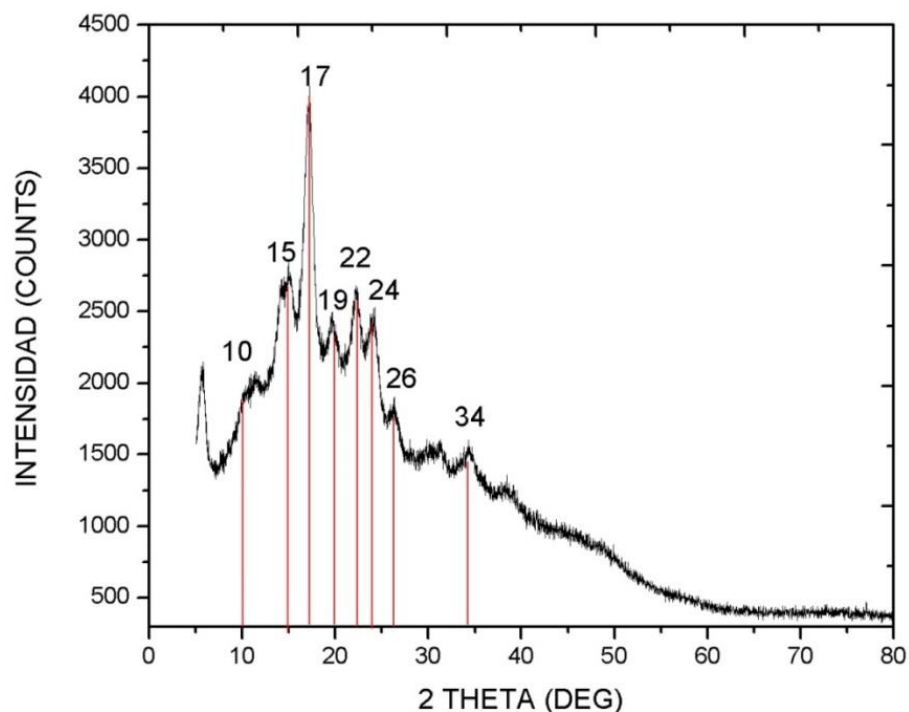


Figura 4.6. Diffractograma del almidón de papa grado técnico.

4.3 Obtención de especímenes y su caracterización

4.3.1. Determinación de porcentaje de glicerol y condiciones de procesamiento

Con la finalidad de determinar el efecto de la concentración de glicerol (10, 20 y 30 % en peso) en la procesabilidad de las mezclas a través de la extrusora, se ajustó el contenido de humedad del almidón a un 20.50 % en peso y se utilizó una velocidad de procesamiento a 100 rpm, de acuerdo a parámetros utilizados en el procesamiento de almidón de maíz para el mismo equipo [12].

Al evaluar el procesamiento de las tres mezclas obtenidas, únicamente la que contenía el 20 % de glicerol fue procesable, es decir, el material fluyó de la válvula de salida al barril de inyección, obteniendo los especímenes requeridos, por lo cual se utilizó esta cantidad de plastificante en las formulaciones a estudiar.

Posteriormente, se variaron las velocidades de alimentación y procesamiento, con el objetivo de observar fluidez en las muestras. En la Tabla 4.1, se presentan variaciones a los dos tipos de velocidades utilizados durante la extrusión-inyección del almidón (procesamiento y salida), utilizando como parámetros iniciales las velocidades reportadas para la obtención de almidón de papa termoplástico con memoria de forma.

Tabla 4.1. Evaluación del procesamiento en función de la velocidad del husillo.

Procesamiento (rpm)	Salida (rpm)	Resultado
100	200	Se procesó
50	200	Se procesó
20	20	Sin procesarse
20	50	Sin procesarse
20	100	Se procesó
20	150	Sin procesarse

* La mezcla utilizada para variar las condiciones de procesamiento contiene un 20.5 % de humedad y 20 % de glicerol.

De las 6 condiciones de procesamiento propuestas, solo en 3 de ellas se obtienen especímenes, las condiciones de procesamiento cuyo resultado fue “sin procesarse” fue debido a que el material no fluyó y por consecuencia la fuerza en el extrusor aumento de manera súbita y por encima del límite máximo recomendado por el fabricante. Para obtener almidón de papa termoplástico, el cual presente propiedades de memoria de forma eficientes, se han manejado velocidades de procesamiento bajas, de entre 20 - 25 rpm [13, 14, 15, 16], en comparación con las manejadas con el almidón de maíz (100 – 150 rpm) [17]. Como lo reportan diversos autores, las bajas revoluciones de procesamiento utilizadas en la obtención de almidón de papa termoplástico, se deben a un aumento significativo de la viscosidad del almidón de papa fundido o gomoso, cuando se aplican valores de velocidad de mezclado mayores a 20 rpm, esto es característico de un fluido no newtoniano [13, 14, 15, 18]. Con base en lo anterior se decidió que la velocidad de procesamiento sería de 20 rpm y 100 rpm para la salida.

4.3.2. Obtención y retracción de especímenes

La obtención de almidón de papa termoplástico por el método de extrusión-inyección, a diferentes concentraciones de humedad (20.50, 22.60 y 24.75 %), condujeron a la obtención de especímenes translucidos y no porosos, a simple vista (Figura 4.7). Inicialmente, los especímenes presentan una longitud de 74.5 mm, posteriormente, debido a la retrogradación del material, se observa una disminución en la longitud, en función del contenido de humedad (Figura 4.9), observándose, una retracción mayor, a mayor concentración de humedad.



Figura 4.7. Probetas de almidón de papa a) A20, b) A22 y c) A25.

Por otro lado, se obtuvieron nanocompósitos con diferente contenido de humedad (20.50, 22.60 y 24.75 %) y de NPP (0.5, 1.0 y 2.0 %). Los especímenes obtenidos (Figura 4.8), son de color café oscuro, no presentan poros a simple vista, y macroscópicamente, se perciben con una buena dispersión de las NPP en la matriz, ya que no se aprecian aglomeraciones y no hay paso de luz visible en toda la muestra, lo cual podría indicar que el proceso de extrusión-inyección fue efectivo para la dispersión de las NPP en el almidón de papa termoplástico. De acuerdo a la retrogradación del material, conforme el porcentaje de NPP aumenta, su retracción disminuye, dichos resultados se presentan en la tabla 4.4 (Anexo) y la figura 4.9.



Figura 4.8. Nanocompósitos a base de almidón de papa con diferente humedad, reforzadas con distintas cargas de NPP.

De acuerdo a la figura 4.9, se observa que a mayor contenido de humedad, en el almidón termoplástico, se presenta mayor porcentaje de retracción, siendo la muestra A25 la que más se retrae. Respecto a los nanocompósitos, aquellos con cargas de 0.5 % no muestran diferencias significativas en su porcentaje de retracción respecto al correspondiente para el almidón termoplástico, cuando se tiene contenidos de humedad bajos (20.5 %), no obstante, los nanocompósitos con el 1.0 y 2.0 % de NPP, si muestran diferencias en su porcentaje de retracción respecto a la matriz, obteniendo valores inferiores para todos los contenidos de humedad propuestos. Cuando son comparados los valores de porcentaje de retracción entre los nanocompósitos se observa que a bajos contenidos de humedad (20.5 %), existe una relación inversa entre el contenido de NPP y el porcentaje de retracción, sin embargo, esta relación deja de ser significativa cuando se aumenta el contenido de humedad. Seguramente, asociado al aumento de volumen libre entre las cadenas poliméricas provocado por el agua.

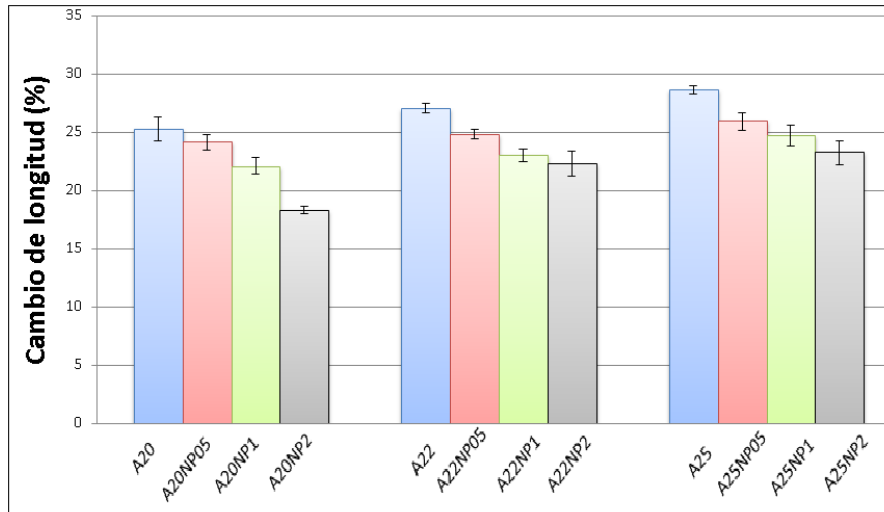


Figura 4.9. Promedio del porcentaje de retracción total del almidón de papa termoplástico y sus nanocompuestos.

En la figura 4.10 se puede observar que durante el primer minuto de obtención del espécimen, la tasa de retracción es mayor que en los minutos posteriores, independientemente del contenido de humedad de las formulaciones, después de ese minuto, las curvas presentan pendientes menores, asociadas a la disminución de tasa de retracción, hasta observar pendientes cercanas a 0, después de los 25 minutos, para las muestras con contenido de humedad bajo (20.50 %) y después de 15 minutos para las muestras con contenido de humedad alto (22.60 y 24.75%).

Después de estos tiempos, las dimensiones de los especímenes no cambian, a temperatura ambiente. Además, la retracción de éstos, es menor para formulaciones con menor cantidad de humedad, y mayor para las de alto contenido de humedad, seguramente, porque la humedad genera un mayor volumen libre entre las cadenas, lo cual permite la retrogradación de las cadenas poliméricas y posteriormente el aumento de la fase cristalina [19].

En el 2019 Tomaszewska y colaboradores estudiaron el porcentaje de retracción en el almidón de papa termoplástico obtenido por extrusión, logrando obtener aproximadamente un 10 % de retracción durante los primeros dos días, dicho efecto lo asocian al proceso de cristalización del almidón termoplástico, además los autores discuten sobre la retracción mayor que sufre el almidón de papa en comparación con los almidones de otras fuentes, como lo es el de maíz y yuca [19].

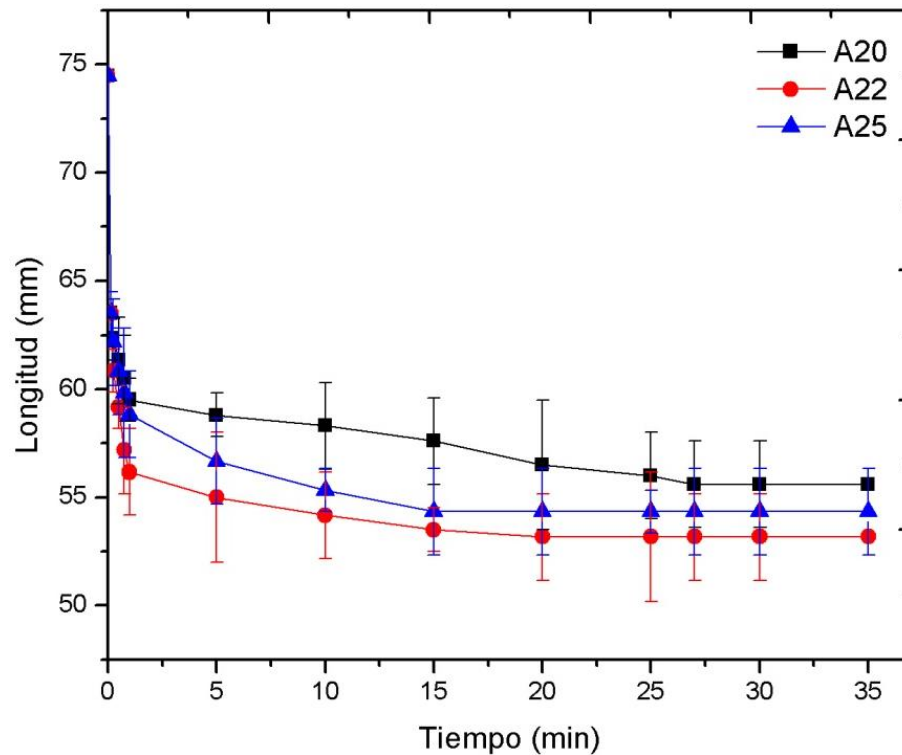


Figura 4.10. Curvas del cambio de longitud en función del tiempo para cada concentración de humedad del almidón de papa termoplástico.

Para los nanocompuestos la estabilización dimensional a temperatura ambiente, sucede en tiempos más cortos que para la matriz correspondiente, aunque, al igual que el almidón termoplástico, la mayor parte de la retracción se observa antes del primer minuto (Figura 4.11 a 4.13).

Para los nanocompuestos con bajo contenido de humedad el tiempo de estabilización se reduce de 26 a 15 minutos, respecto al almidón termoplástico, para los nanocompuestos con alto contenido de humedad, el tiempo de estabilización disminuye de 15 a 10 minutos, respecto a la matriz. Por otro lado, cuando se observa el porcentaje de retracción, los nanocompuestos presentan una menor retracción, cuando aumenta la cantidad de NNP, de entre un 5 % y 7 % respecto a la matriz correspondiente.

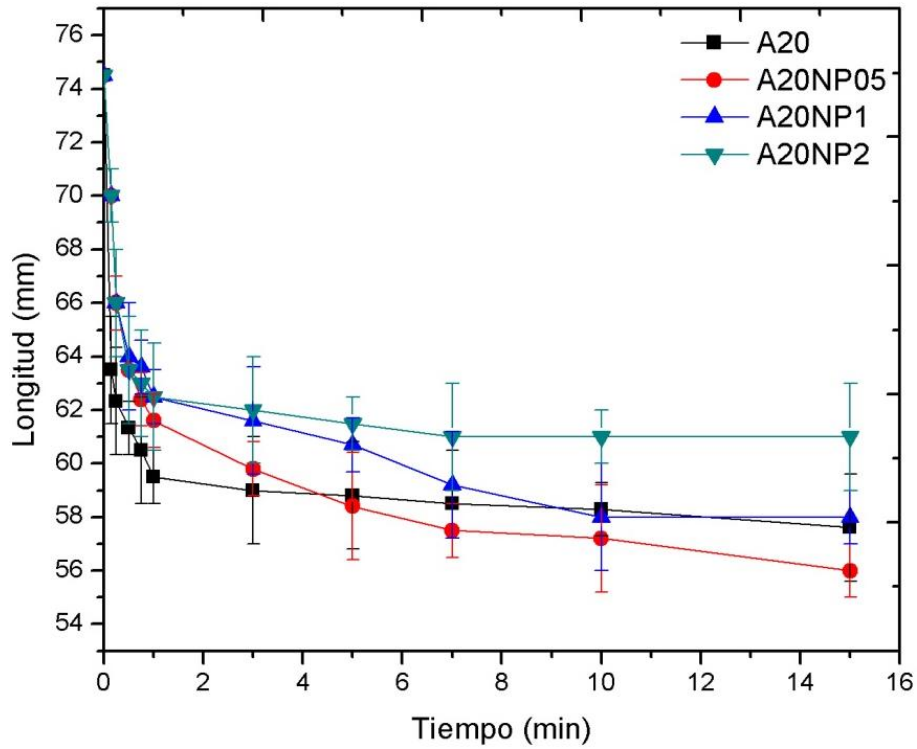


Figura 4.11. Curvas del cambio de longitud en función del tiempo para 20.50 % de humedad con distinto contenido de NPP.

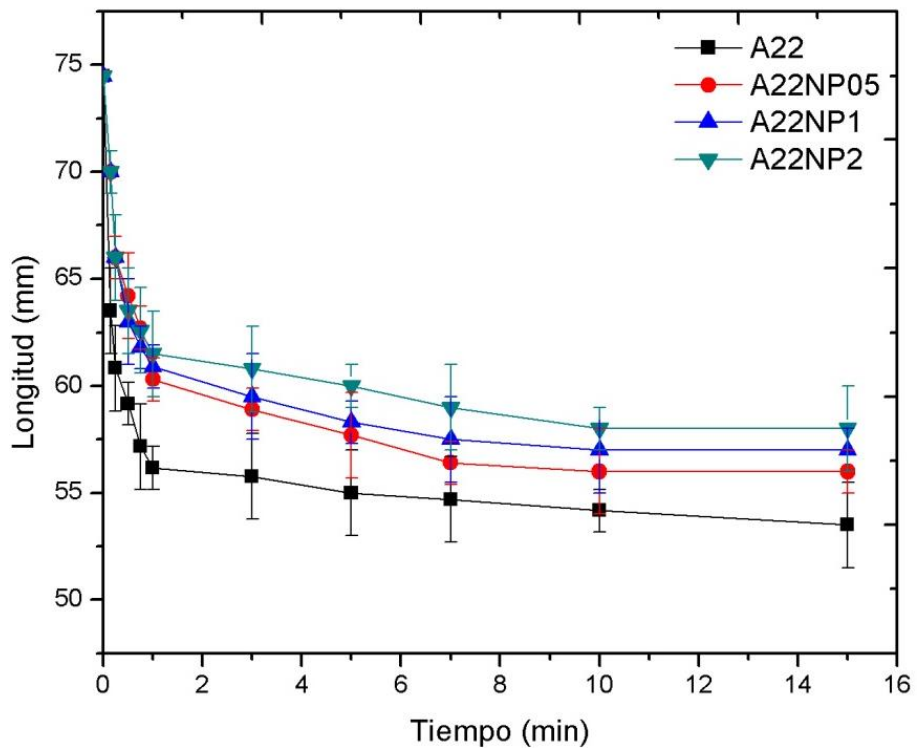


Figura 4.12. Curvas del cambio de longitud en función del tiempo para 22.60 % de humedad con distinto contenido de NPP.

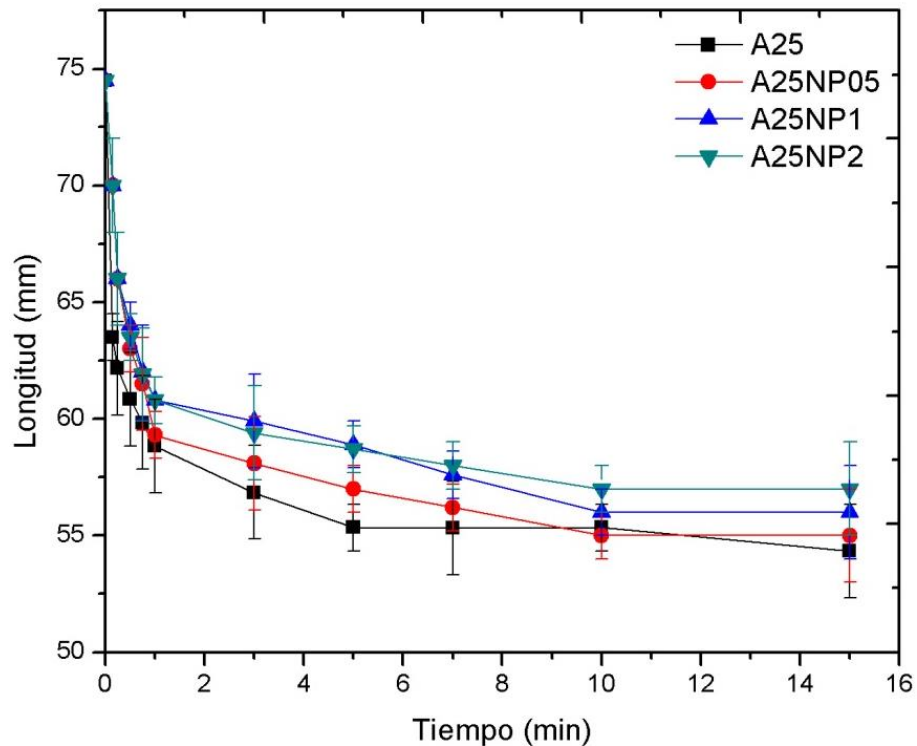


Figura 4.13. Curvas del cambio de longitud en función del tiempo para 24.75 % de humedad con distinto contenido de NPP.

El fenómeno de la retrogradación o retracción se da a causa del cizallamiento a altas temperaturas (100, 110, 120 °C), condiciones a las cuales es sometido el material durante el proceso de extrusión e inyección, el material al estar fundido se encuentra en estado amorfo, y conforme se enfría sus moléculas comienzan a empaquetarse (cristalizar) reduciendo el volumen específico del almidón termoplástico [20], debido a que las estructuras buscan minimizar su energía mediante el incremento de interacciones intermoleculares. En este sentido, las NPP ocupan parte del volumen libre generado en el procesamiento y se generan puntos de anclaje entre las cadenas poliméricas y las nanopartículas que presentan grupos hidroxilos, formando puentes de hidrogeno e impidiendo el movimiento de las cadenas poliméricas, lo que permite observar a nivel macroscópico que los nanocompuestos se retraigan menos que su matriz correspondiente y en consecuencia a tiempos menores [20].

4.3.3. Contenido de humedad y densidad

La determinación del contenido de humedad de los especímenes se realizó antes y después de estabilizarlos a una HR de 59 %, los resultados son presentados en las figuras 4.14 y 4.15, además sus datos cuantitativos se muestran en la sección de anexos en la tabla 4.2.

De acuerdo a la figura 4.14 se puede apreciar que existe una pérdida de humedad tanto en el almidón de papa termoplástico, como en los nanocompuestos, después de ser obtenidos por el método de extrusión-inyección, las muestras A20NP2, A22NP2 y A25NP2 muestran un contenido de humedad de 13, 10, 12 %, respectivamente. La pérdida de humedad en las muestras oscila entre un 5 y 12 % de agua). El almidón de papa termoplástico presenta un mayor contenido de humedad, respecto a sus respectivos nanocompuestos, además, se observa que cuanto mayor es el contenido de humedad inicial, la pérdida de humedad también es mayor en los nanocompuestos, respecto a la matriz. Cuando se observa el efecto de las nanopartículas en el contenido de humedad de los especímenes, se observa que, a bajos contenidos de humedad inicial, no hay diferencias significativas en las pérdidas de humedad, por la presencia de las NPP, sin embargo, a altos contenidos de humedad inicial, se observa que el aumento en el contenido de NPP disminuye el contenido de humedad final. Tal efecto se asocia a la interacción de las cadenas poliméricas con las NPP, por lo que las interacciones del agua con las cadenas disminuyen, haciendo que se volatilice en el proceso de extrusión [13, 15, 17].

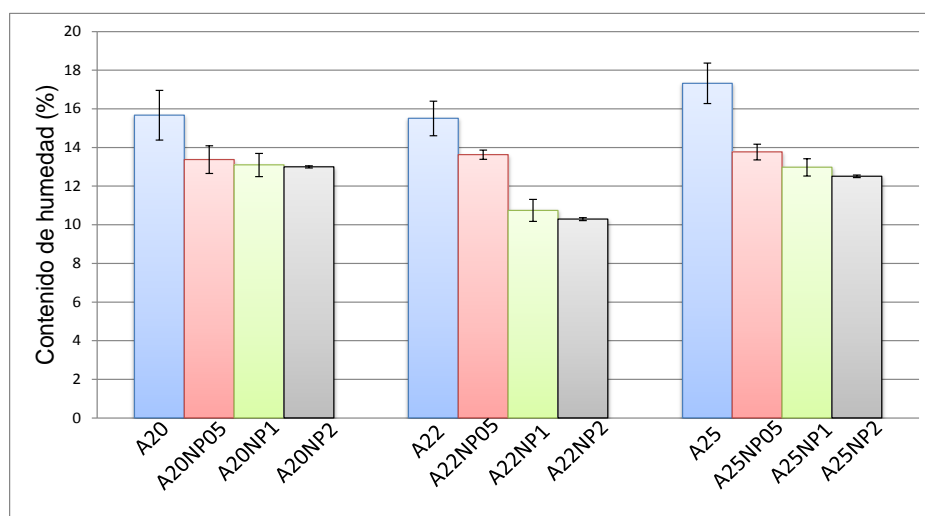


Figura 4.14. Comparación de contenido de humedad inicial de acuerdo al porcentaje de NPP, muestras sin estabilizarse.

De acuerdo a los resultados obtenidos de la figura 4.14, se decidió estabilizar las muestras bajo una HR de 59 %, esto para que al momento de realizar los análisis posteriores los especímenes no muestren variabilidad. Después de estabilizar las muestras se observa que no hay diferencias significativas en el contenido de humedad final, respecto al contenido de humedad inicial o de NPP. Las muestras se estabilizan alrededor de 14-15 % de contenido de humedad (Figura 4.15), dicha estabilización se asocia al carácter hidrofílico del almidón de papa [13, 16, 17, 18].

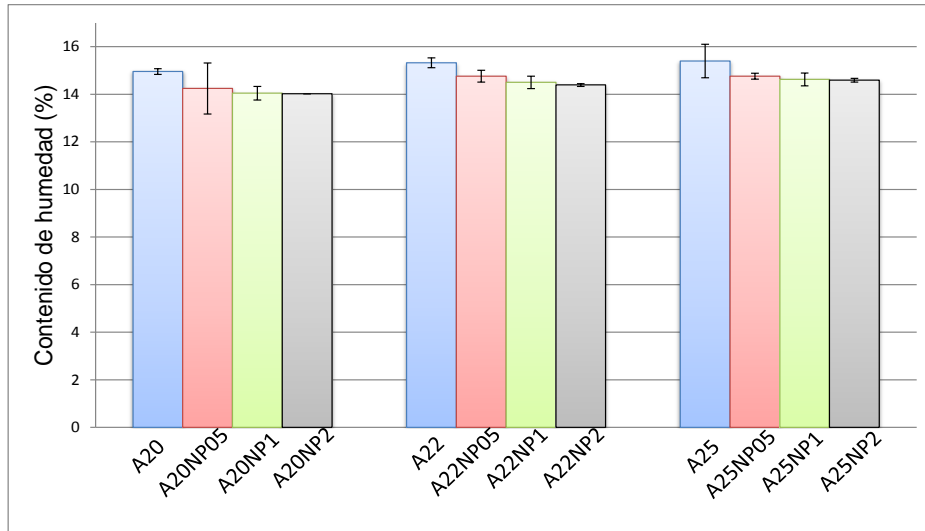


Figura 4.15. Comparación de contenido de humedad inicial de acuerdo al porcentaje de NPP, muestras estabilizadas bajo HR = 59 %.

Por otra parte, los valores de la densidad de los materiales se muestran en la tabla 4.3 (Anexos) y en la figura 4.16 se grafican. A bajos contenidos de humedad (20.50 %), se observa una mayor densidad de los nanocompuestos respecto a la matriz, en cambio a altos contenidos de humedad (22.60 y 24.75 %), se obtienen valores de densidad menores para los nanocompuestos con bajas concentraciones de NPP (0.5 %) y mayores para los nanocompuestos con altas concentraciones (2.0 %), respecto a los valores de la matriz.

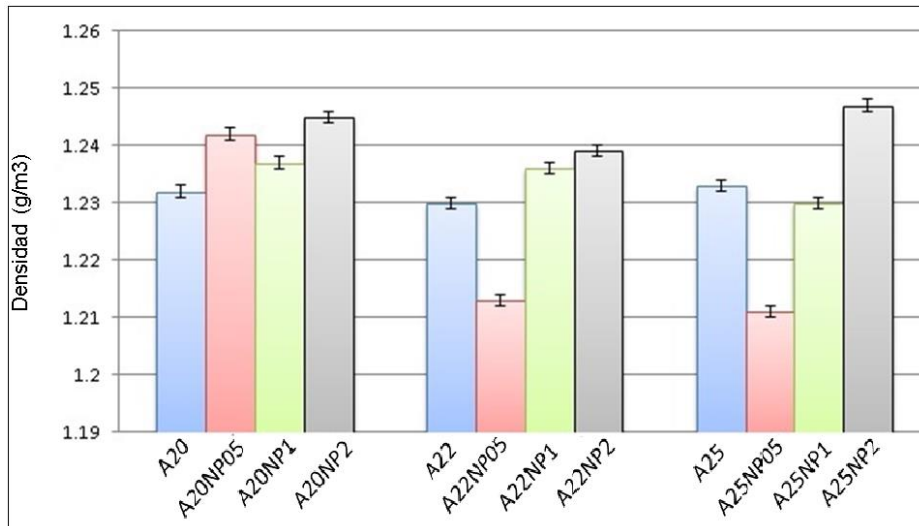


Figura 4.16. Densidad de las muestras de acuerdo a su contenido de NPP.

Estos resultados se deben probablemente a que a altas concentraciones de NPP, estas ocupan el volumen libre generado por el plastificante, formando una estructura compacta, y en consecuencia haciéndola más densa, en cambio a bajas

concentraciones, la cantidad de nanopartículas permite la existencia de volumen libre, debido a que no hay suficiente cantidad de NPP para saturar el volumen libre.

4.3.4. Análisis FT-IR

En la figura 4.17 se presentan las curvas de FT-IR para el almidón de papa con 20.0 y 20.5 % en peso de glicerol y humedad, respectivamente. En 3272 cm^{-1} , se observan las tensiones simétricas y asimétricas de los grupos hidroxilo O-H del almidón, glicerol y agua, en 2952 cm^{-1} se observa la tensión C-H del almidón y del glicerol, la banda en 1645 se asocia al doblamiento de las moléculas de agua [21], las bandas de 1077 cm^{-1} y 997 cm^{-1} se encuentran asociadas a los estiramientos C-O dado que toda la estructura del almidón plastificado (almidón de papa, agua y glicerol) está formada por C-O.

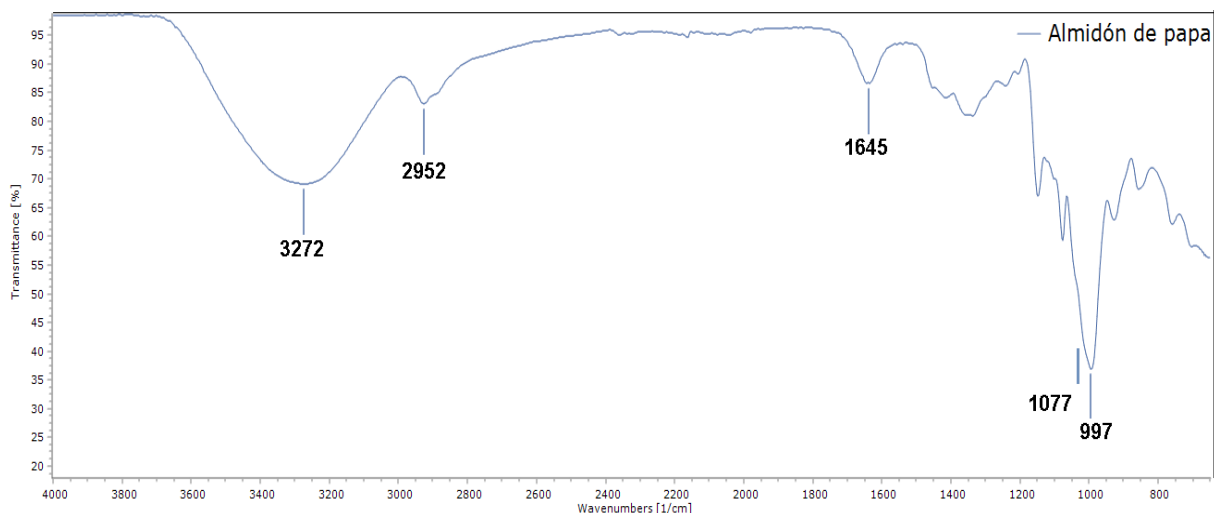


Figura 4.17. Espectro FT-IR ATR de la muestra A20.

En la figura 4.18 se encuentran los espectros de la muestra de almidón de papa termoplástico (A20) y sus nanocompuestos (A20NP05 y A20NP1). Dichos espectros no muestran una diferencia en comparación con el polvo del almidón de papa, además, las NPP no son detectables bajo ninguna variación de carga ni de humedad, estos resultados se explican porque la concentración de NPP es muy baja y no poseen ninguna señal distinguible respecto a las del almidón, es decir, las señales de las NPP se traslapan con las del almidón.

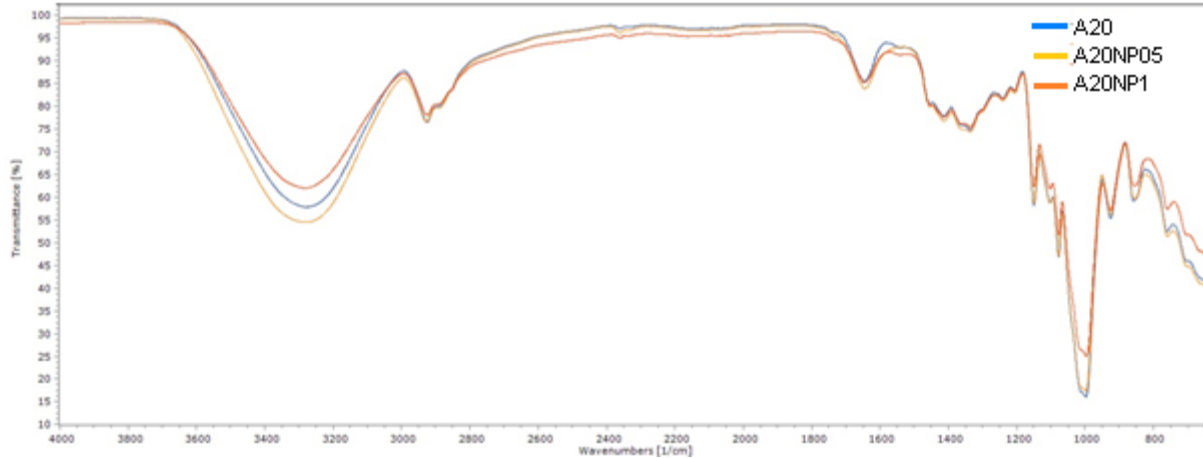


Figura 4.18. Espectros FT-IR ATR de las muestras A20, A20NP05 y A20NP1.

En la figura 4.19 se presentan los espectros del almidón de papa termoplástico con diferente contenido de humedad, no existe una diferencia en la altura de la banda de 3284 cm^{-1} , a diferencia de las figuras 4.20 y 4.21, en las cuales se presentan los nanocompuestos con la misma carga y diferente contenido de humedad, observándose una diferencia en la altura para la misma banda de 3284 cm^{-1} , lo cual podría estar asociado al contenido de humedad interno, como se discutió en las determinaciones de contenido de humedad de los especímenes antes de ser estabilizados, la diferencia de humedad es más notable conforme el porcentaje de carga de NPP va en aumento. La formación de los grupos funcionales debido al ácido gálico (creados durante la síntesis), es la parte orgánica que interactúa con los grupos OH del almidón de papa, lo que sugiere la formación de enlaces físicos entre la matriz y el refuerzo.

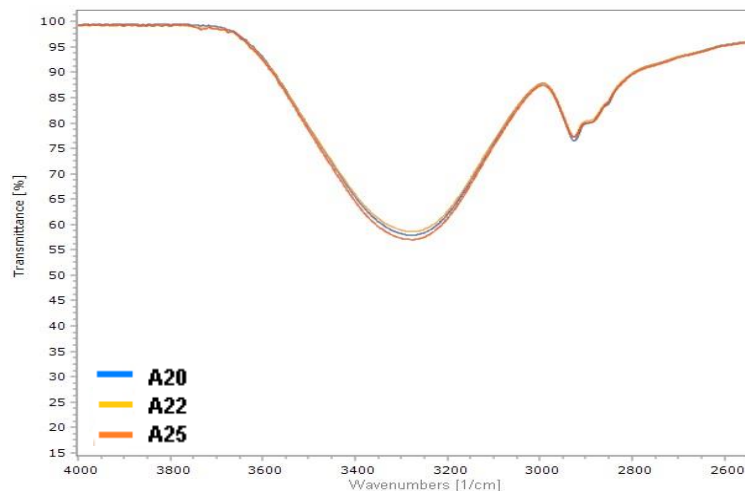


Figura 4.19. Espectros FT-IR ATR de los especímenes procesados con diferente contenido de humedad.

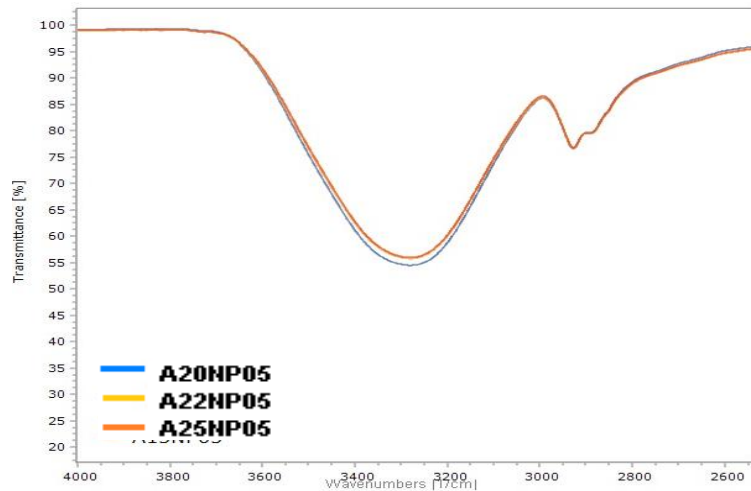


Figura 4.20. Espectros FT-IR ATR de los especímenes procesados con diferente contenido de humedad y 0.5 % de porcentaje de NPP.

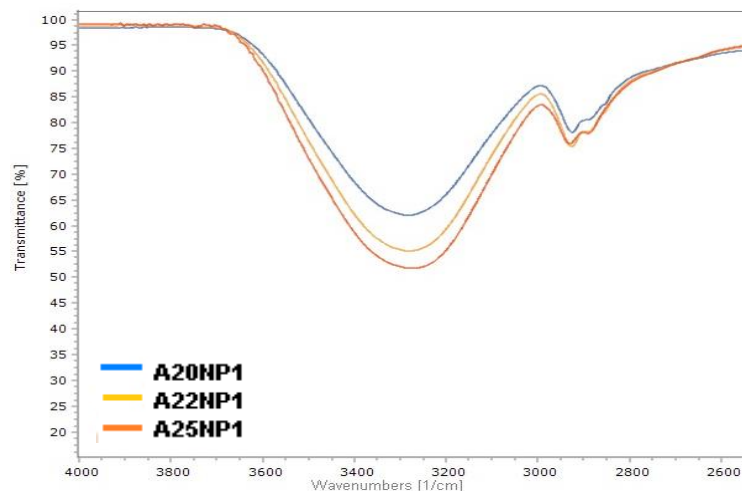


Figura 4.21. Espectros FT-IR ATR de los especímenes procesados con diferente contenido de humedad y 1.0 % de porcentaje de NPP.

Con un mayor número de experimentos y el cálculo promedio de la altura existente en la banda de $3284 \text{ cm}^{-1} \pm$ su desviación estándar, se podría reemplazar el método termogravimétrico por un análisis cuantitativo más rápido, mediante FTIR, esto debido a la estrecha relación existente de la variabilidad del contenido de humedad y la intensidad de la señal.

4.3.5. Análisis termomecánico (TMA)

La temperatura de transición vítrea (T_g) y el coeficiente de expansión térmica lineal (α , a $37 \text{ }^\circ\text{C}$) de los especímenes fue determinada por TMA, los resultados son presentados en la Tabla 4.5

Tabla 4.5. Tg y coeficiente de expansión térmica lineal (α) del almidón de papa termoplástico y sus nanocompósitos.

Muestra	Tg*	$\alpha \left(\frac{\mu\text{m}}{\text{m} \cdot ^\circ\text{C}} \right)$
A20	26 °C	105.49 ± 5.27
A20NP05	22 °C	82.57 ± 4.12
A20NP1	22 °C	79.59 ± 3.97
A20NP2	21 °C	77.85 ± 3.89
A22	25 °C	100.34 ± 5.01
A22NP05	22 °C	80.54 ± 4.02
A22NP1	20 °C	77.63 ± 3.88
A22NP2	23 °C	76.07 ± 3.80
A25	24 °C	95.52 ± 4.77
A25NP05	22 °C	79.63 ± 3.98
A25NP1	22 °C	76.50 ± 3.82
A25NP2	22 °C	74.38 ± 3.71

* El error en el cálculo de la temperatura de transición vítrea es de ± 1 °C de acuerdo a las especificaciones del equipo

Para el almidón de papa termoplástico a diferentes contenido de humedad, no se observan diferencias significativas tanto en la Tg (alrededor de 25°C), como en el CTE (alrededor de 100 $\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$), esto se debe que las muestras fueron estabilizadas a un contenido de humedad (14 % – 15 %). Los resultados de Tg difieren con los reportados por Beilvert y colaboradores en el 2014 [13] para almidón de papa termoplástico obtenido por extrusión, en donde se reporta una Tg de 14 °C (por DSC), observándose una diferencia de 11 °C en comparación con el valor de Tg para el almidón termoplástico obtenido en este trabajo, esto debido a que los especímenes de este trabajo fueron sometidos a un segundo proceso (inyección) generando una mayor pérdida de agua, y con ello un aumento de la Tg, además se debe considerar que la técnica de medición de Tg en este trabajo fue TMA.

Todos los nanocompósitos presentan un Tg alrededor de 22 °C, observándose una caída ligera en la Tg de 5 a 2 °C, respecto a la matriz correspondiente, Andrea Dorigato y Alessandro Pegoretti (2018) [22] desarrollaron un nanocompósito basado en resina epoxi con nanopartículas de plata por el método de casting, mostraron que la adición de nanopartículas de plata disminuía 6 °C respecto a la matriz (de 49 a 43 °C). Dicha disminución en la Tg de la matriz con NPP puede deberse a la capacidad de las nanopartículas de generar volumen libre, así como de absorber y disipar energía al estar dispersas por la matriz, haciendo que al liberar energía se genere el movimiento de las moléculas, sin embargo, estos factores resultan poco efectivos para disminuir la Tg, debido a que las nanopartículas, también generan dificultades para el movimiento de las cadenas poliméricas, al presentar interacciones tipo puente de hidrogeno con las mismas, por lo cual no se observan

diferencias en el contenido de NNP en los nanocompuestos, respecto a los valores de Tg del material [23].

De acuerdo a los resultados de la tabla 4.5, las NPP también logran influir en el coeficiente de expansión térmica, al ser comparados con los valores de CTE de la matriz correspondiente. Sin embargo, cuando se comparan los CTE de los nanocompuestos, no se observan diferencias significativas por la cantidad de NNP, como ya ha sido explicado para la Tg. A diferencia de los resultados obtenidos en la sección 4.3.2., en donde se observa que la retracción es menor a contenidos mayores de NPP.

Se puede observar que las muestras A20, A22 y A25 presentan dos transiciones (Figura 4.22 a 4.24), una alrededor de los 25 °C y otra arriba de los 60 °C. Esto se debe probablemente a que las cadenas poliméricas buscan regresar a su anterior posición original y en consecuencia formar la fase cristalina, existiendo entonces dos estructuras diferentes.

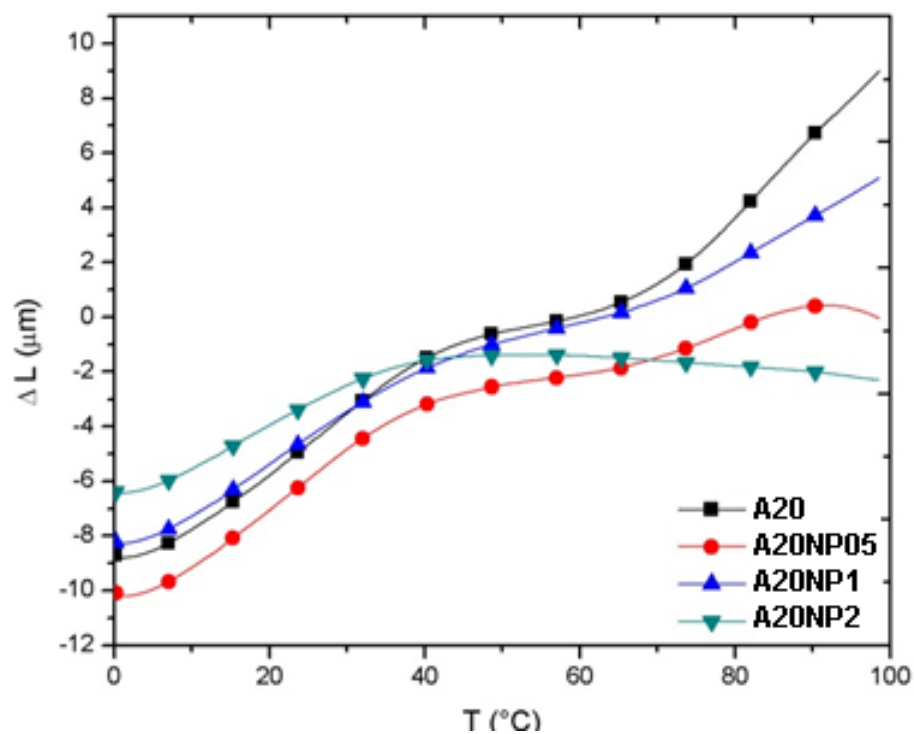


Figura 4.22. Curvas del cambio dimensional en función de la temperatura (TMA), para la obtención de la Tg de los especímenes A20, A20NP05, A20NP1 y A20NP2.

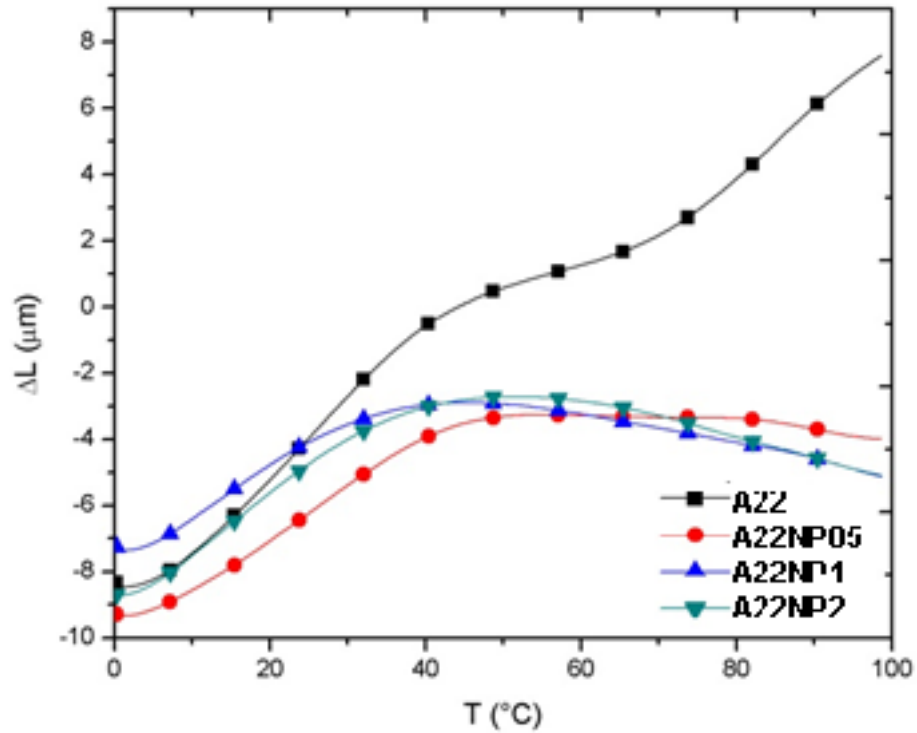


Figura 4.23. Curvas del cambio dimensional en función de la temperatura (TMA), para la obtención de la Tg de los especímenes A22, A22NP05, A22NP1 y A22NP2.

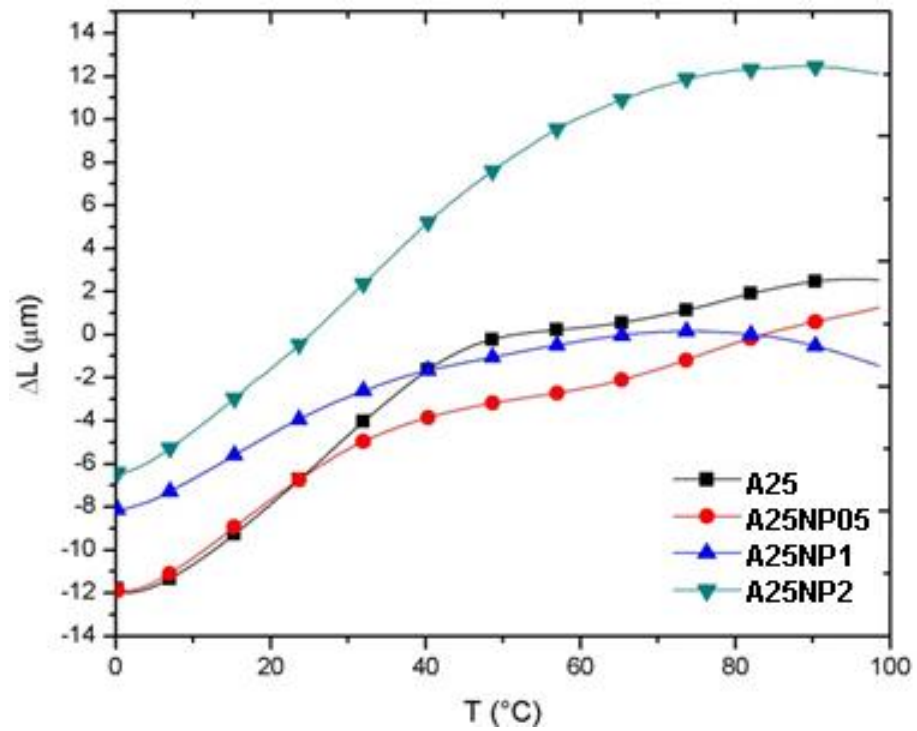


Figura 4.24. Curvas del cambio dimensional en función de la temperatura (TMA), para la obtención de la Tg de los especímenes A25, A25NP05, A25NP1 y A25NP2.

Los nanocompósitos, únicamente presentan una transición alrededor de los 22 °C, la presencia de las NPP al 1 y 2 % generan la desaparición de la segunda transición, esto sucede gracias a la homogeneidad de la matriz causada por la destrucción del gránulo de almidón cuando están presentes las NPP, debido a las interacciones físicas formadas de los puentes de hidrogeno, entre las cadenas poliméricas y las NPP [14, 24].

4.3.6. Análisis dinámico-mecánico (DMA)

Las curvas del módulo de almacenamiento en modo de flexión (E') en función de la temperatura son presentadas en las Figuras 4.25 a 4.27. Se puede observar que los nanocompósitos con 2.0 % de NPP presentan valores de E' más altos que los especímenes de la matriz termoplástica, independientemente del contenido de humedad inicial de las muestras. Esto es un indicativo del reforzamiento mecánico que ofrecen las nanopartículas a la matriz [25]. Este reforzamiento mecánico, también ocurre a bajas concentraciones de NPP (0.5 y 2.0 %), en aquellos nanocompósitos donde el contenido de humedad inicial fue bajo (20.5 %), lo cual podría estar asociado a la competición en las interacciones de puente de hidrogeno, entre las NPP, la matriz y el agua, a bajas concentraciones de humedad, se favorecerían las interacciones NPP-matriz, permitiendo dispersar los esfuerzos mecánicos en todo el material. Además, los materiales con contenido de humedad de 20.5 % presentan valores E' más altos, debido a que el agua actúa como un plastificante, generando volumen libre, si hay una menor cantidad de agua, el volumen libre será menor, lo cual resultará en un material más rígido

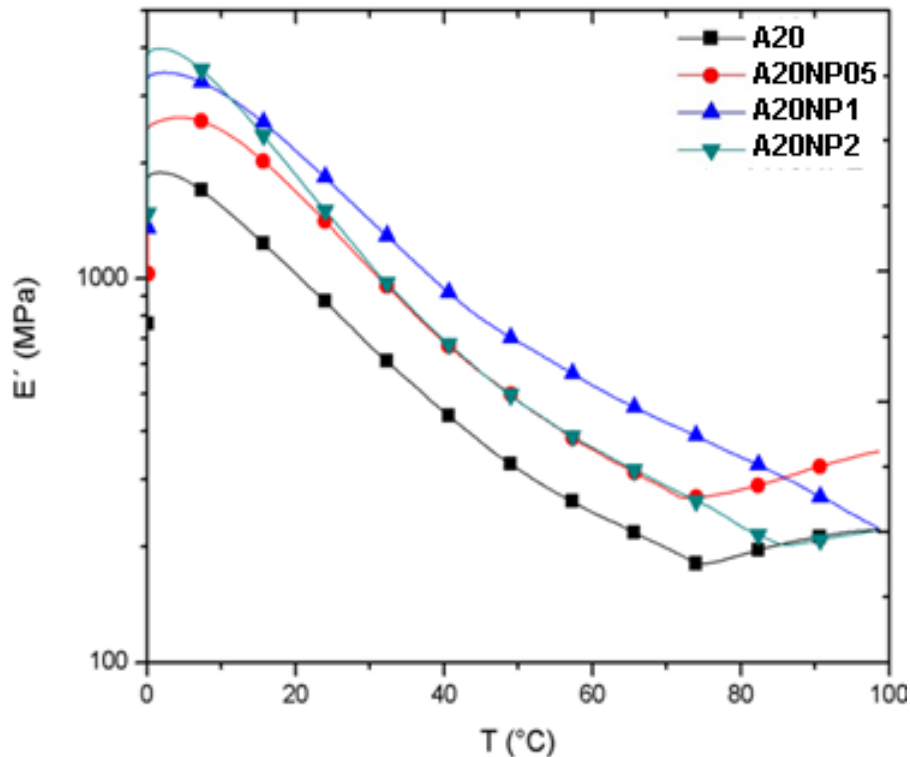


Figura 4.25. Curvas del módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura (DMA) de los especímenes A20, A20NP05, A20NP1 y A20NP2.

En la figura 4.25 se observa que el espécimen A20NP2 muestra una mayor pendiente, o una caída súbita del E' con respecto a la temperatura, lo cual favorece a la memoria de forma. La misma tendencia es observada para los especímenes A22NP2 Y A25NP2 (Figura 4.26 y 4.27 respectivamente). Si bien, cuando aumenta el contenido de humedad, el cambio de E' ocurre en una ventana de temperaturas más corta, cuando disminuye el contenido de humedad, la caída del E' es más amplia, ambas consideraciones son importantes para controlar la memoria de forma de un material, pues mientras una está asociada a los tiempos de recuperación de la forma, la otra estaría asociada a la eficiencia en la recuperación. Por lo cual, el espécimen A22NP2, presentaría un mejor balance en las propiedades dinámico-mecánicas, que favorecen el control de la memoria de forma de los nanocompuestos de almidón de papa reforzados con NPP [23, 24]. Por otra parte, se observa también que después de los 55 °C los especímenes muestran un cambio de pendiente de negativa a positiva, esto resulta de las propiedades viscoelásticas del almidón de papa, es decir, después de esa temperatura algunos materiales comienzan a presentar un comportamiento similar a los líquidos.

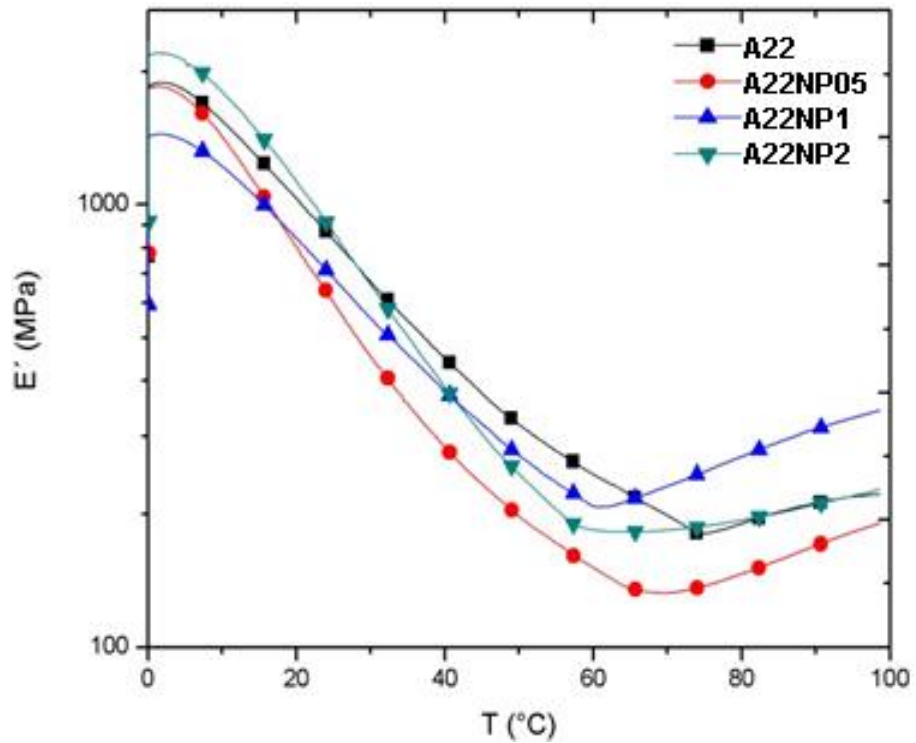


Figura 4.26. Curvas del módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura (DMA) de los especímenes A22, A22NP05, A22NP1 y A22NP2.

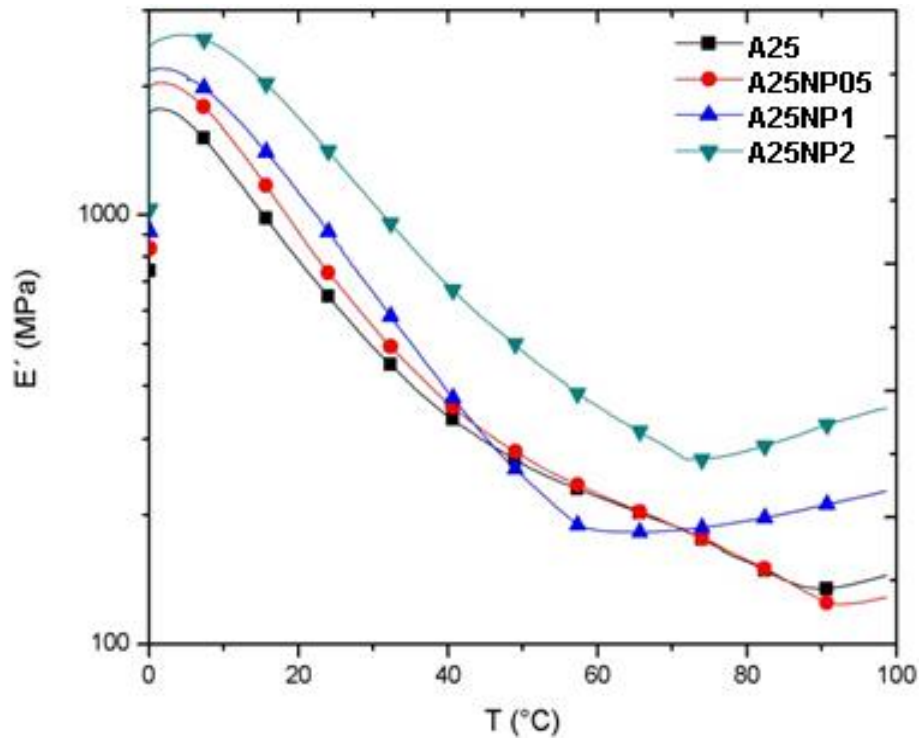


Figura 4.27. Curvas del módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura (DMA) de los especímenes A25, A25NP05, A25NP1 y A25NP2.

4.3.7. Análisis termogravimétrico (TGA-DSC)

Los termogramas que muestran la pérdida de masa del almidón de papa termoplástico y los nanocompuestos se muestran en la figura 4.28. Las curvas DTGA (Figuras 4.29 a 4.31) corresponden a la primera derivada de los datos de TGA.

En general, las muestras del almidón de papa termoplástico y los nanocompuestos muestran un comportamiento termodegradativo similar en el rango de temperatura en la que se llevó a cabo el análisis. Se sugieren tres zonas de temperatura principales de pérdida de peso [26, 27, 28, 29] la primera asociada a la pérdida de agua, la segunda etapa se asocia a la volatilización del glicerol y la ruptura de las cadenas poliméricas del almidón, y la tercera a la descomposición por oxidación del almidón parcialmente descompuesto.

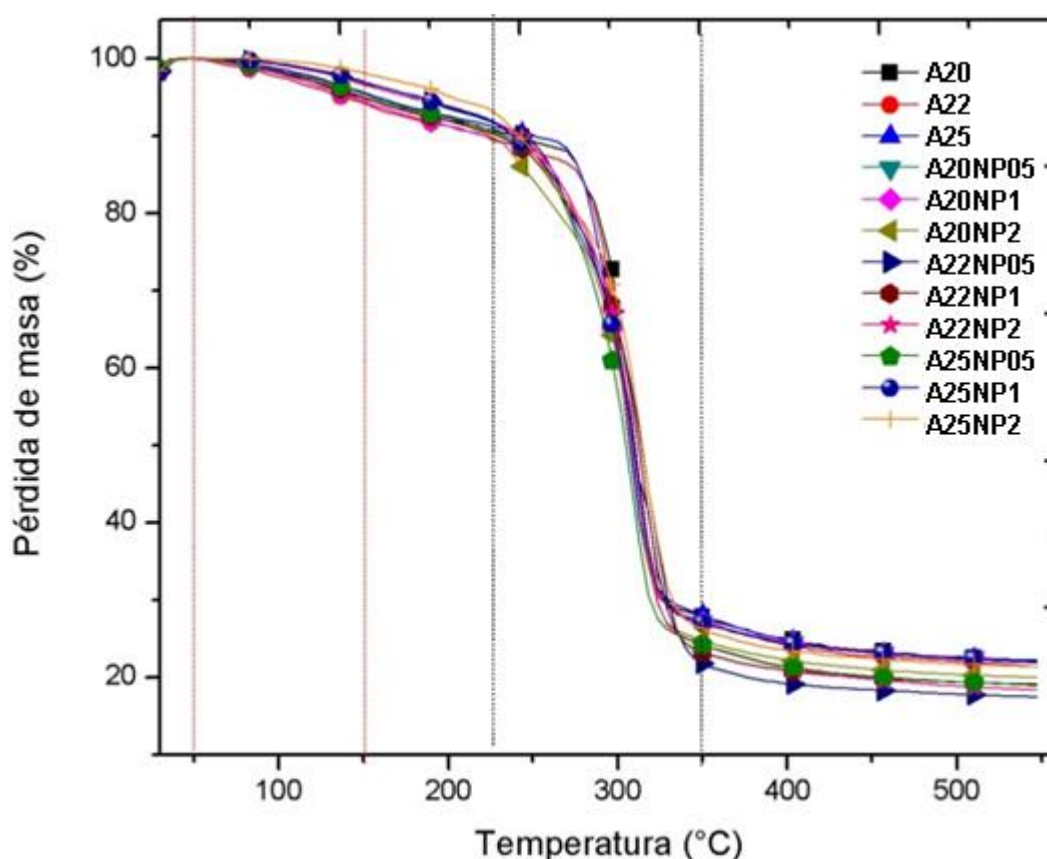


Figura 4.28. Intervalos de descomposición de las diferentes formulaciones de almidón termoplástico y los nanocompuestos.

Una primera etapa se observa a partir de los 70 °C hasta los 150 °C (Figura 4.29, 4.30 y 4.31), esto se debe a la pérdida de agua que sufren las muestras durante el ensayo. Posteriormente, una segunda etapa comienza a los 120 °C, asociada a la volatilización del glicerol, a la misma temperatura y hasta 300°C se lleva a cabo la ruptura de las cadenas poliméricas del almidón, resultando en tamaños de cadenas menores con una polidispersión más alta [29]. La última etapa entre 300 °C a

350 °C está asociada a la descomposición termo-oxidativa de las cadenas resultantes en la etapa anterior [29], en esta etapa, debido a la falta de glicerol, disminuye las interacciones entre este componente y las cadenas poliméricas del almidón, lo que hace que la degradación de las cadenas sea mucho más sencilla [26, 30]. Las diferencias en el pico mayor de degradación en DTGA (Figura 4.29 a 4.31) del almidón termoplástico y los nanocompuestos (para todos los contenidos de humedad) se deben probablemente a la diferente tasa de degradación de la amilosa y la amilopectina, siendo la amilosa la primera en degradarse debido a su estructura lineal [31].

En el 2003 Mano y colaboradores reportaron que la degradación térmica del almidón comienza en los 300 °C, con la condensación entre los grupos hidroxilos de las unidades de glucopiranososa para formar enlaces éter, liberar moléculas de agua y algunas otras que quedan atrapadas en la estructura. La estructura de las cadenas del almidón se rompe a los 400 °C; a temperaturas más altas (500 °C – 600 °C) se forman reacciones que hacen estructuras aromáticas, inclusive entrecruzadas, en forma de residuos carbonosos [29].

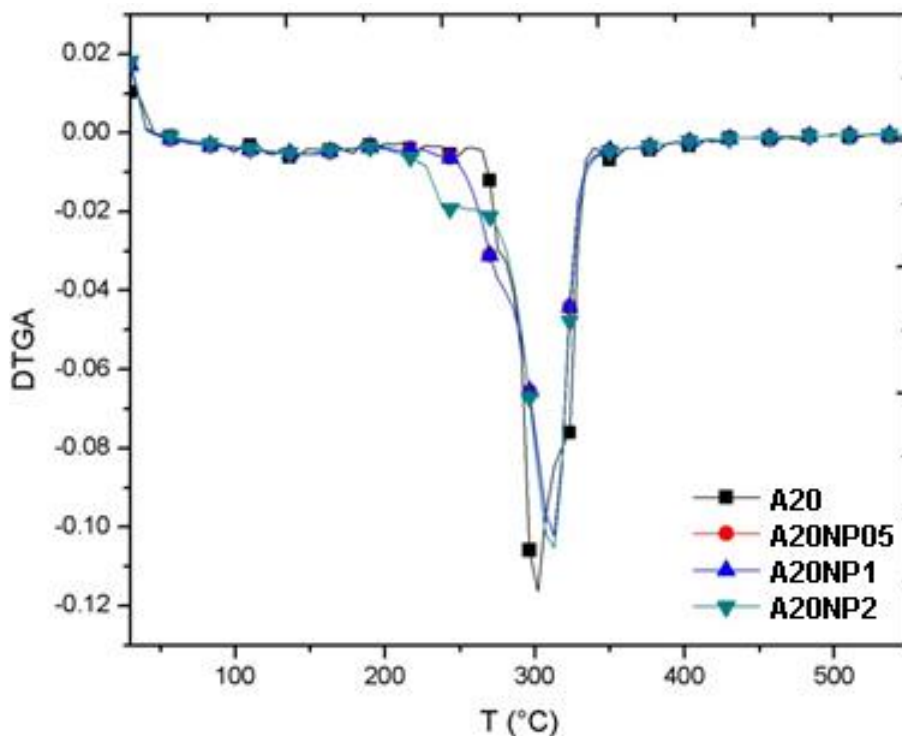


Figura 4.29. DTGA del almidón termoplástico y los nanocompuestos A20, A20NP05, A20NP1 y A20NP2.

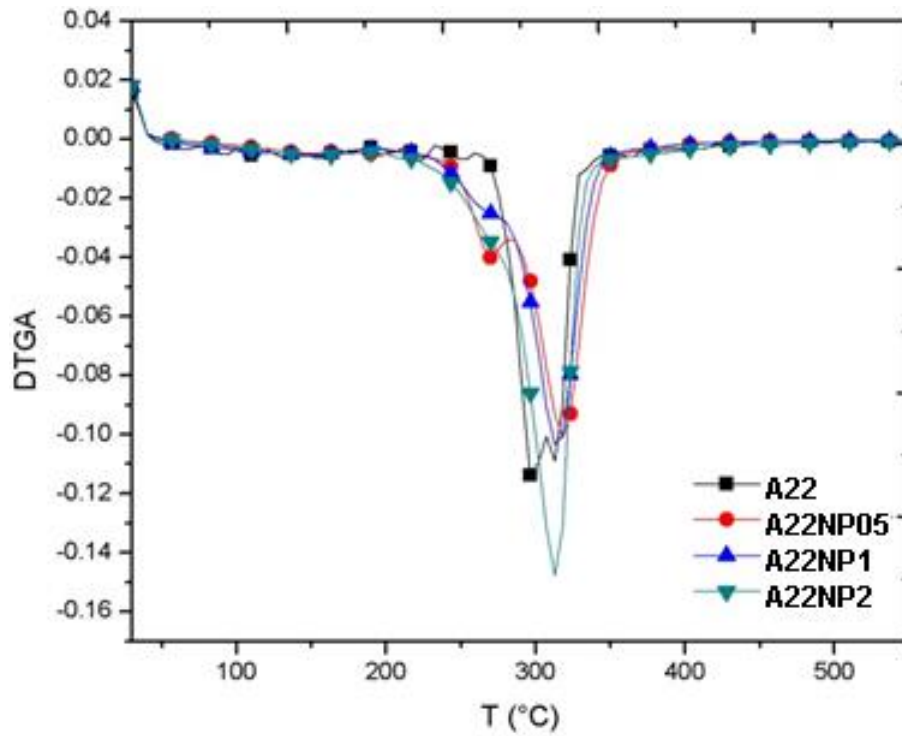


Figura 4.30. DTGA del almidón termoplástico y los nanocompuestos A22, A22NP05, A22NP1 y A22NP2.

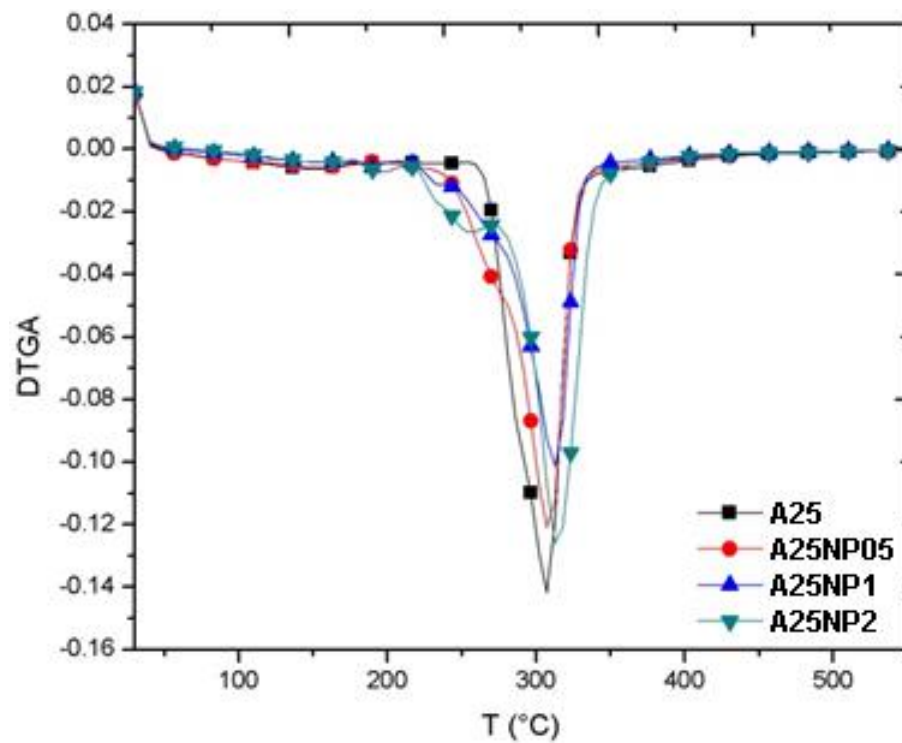


Figura 4.31. DTGA del almidón termoplástico y los nanocompuestos A25, A25NP05, A25NP1 y A25NP2.

En la tabla 4.6 se muestran los valores obtenidos por rango de temperatura y porcentaje de pérdida de masa, así como la pérdida de masa total y la temperatura de degradación máxima.

Tabla 4.6. Rangos de descomposición del almidón termoplástico y los nanocompuestos.

Muestra	Pérdida de masa	TD ₁ máx.	Pérdida de masa	TD máx.	Residuo a 550 °C
	%	°C	%	°C	%
A20	11.90	139	70.39	302	22.07
A20NP05	12.42	150	70.84	312	22.19
A20NP1	12.89	149	70.66	312	22.14
A20NP2	11.02	150	73.11	312	19.97
A22	14.35	155	69.47	296	21.40
A22NP05	10.57	147	77.62	318	17.44
A22NP1	10.00	155	76.23	313	19.12
A22NP2	10.32	155	73.22	312	18.30
A25	10.78	151	68.52	307	21.94
A25NP05	11.72	154	73.93	307	18.92
A25NP1	7.85	190	71.00	312	22.19
A25NP2	6.82	197	72.53	313	21.32

La temperatura de degradación máxima se presenta como el mínimo del pico principal en los termogramas DTGA (obtenido cuantitativamente en la tabla 4.6). De acuerdo a los resultados obtenidos se observa que la temperatura máxima de degradación aumenta con la carga de las nanopartículas en comparación con su respectiva matriz, elevándose hasta 22 °C [29].

El porcentaje de residuo de masa final, disminuye para algunos nanocompuestos al aumentar el porcentaje de NPP, no así para las muestras A22NP1, A22NP2, A25NP1 y A25NP2. Dicha disminución probablemente se deba a la energía disipada por las NPP al momento de llevar a cabo dicho análisis, logrando degradar las cadenas del polímero eficientemente.

La curva DSC (Figura 4.32) fue obtenida simultáneamente con los termogramas TGA, estas curvas ayudan a conocer las reacciones o cambios de fase endotérmica y exotérmica del proceso que se llevó a cabo. Para todas las muestras analizadas se observa una reacción endotérmica antes de los 300 °C, esto se debe a que el proceso necesita energía para romper los puentes de hidrogeno formados con el agua y glicerol que lo constituyen. En el rango de los 300 a 350 °C la pendiente cambia, en consecuencia, se dice que se tiene una reacción exotérmica, el rango es el mismo en el que diversos autores sugieren que la descomposición del almidón se lleva a cabo [29].

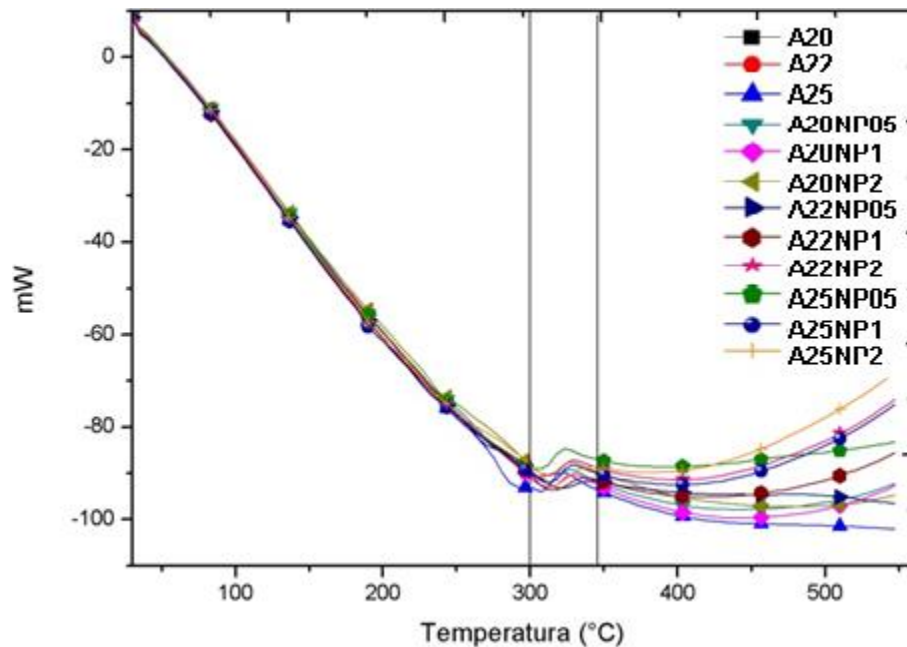


Figura 4.32. Curva DSC del almidón de papa termoplástico y los nanocompuestos.

4.3.8. Microscopia electrónica de barrido

En la Figura 4.33 se presentan las imágenes de las muestras A20 (a y b) y A25 (c y d) Las 4 microfotografías presentadas muestran una visión superficial de los especímenes, a diferentes aumentos, se observa un aumento en la rugosidad de la superficie, cuando el contenido de la humedad aumenta, debido al mayor volumen libre que permite la retrogradación de las cadenas poliméricas.

En estado fundido o gomoso, el plastificante causa la fragmentación y desestructuración de los gránulos de almidón, ya que al difundirse el plastificante en el gránulo se reducen los enlaces de hidrogeno entre las cadenas del polímero, posteriormente, cuando el material solidifica las cadenas del polímero tienden a reagruparse, formando nuevamente algunos gránulos, los cuales se logran observar en la superficie de las 4 microfotografías. [32, 33].

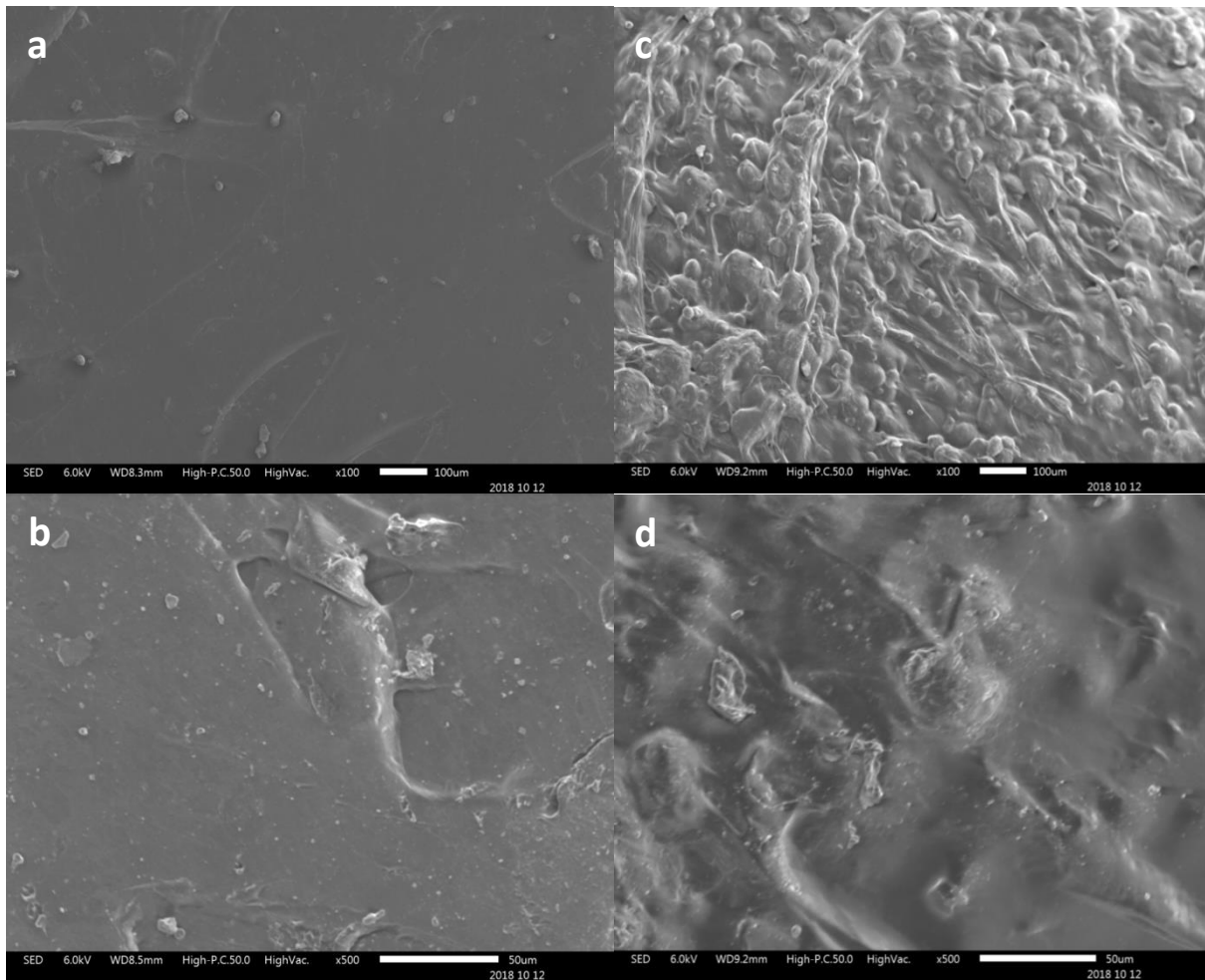


Figura 4.33. Micrografías de microscopía electrónica de barrido para A20 (a, b) y A25 (c, d).

Por otra parte, se obtuvieron micrografías de las muestras fracturadas A20, A20NP05 y A20NP2, esto con la finalidad de observar la dispersión de las NPP en los especímenes (Figura 4.34). Se utilizó la técnica de electrones retrodispersados por el “brillo” que generaba en algunos puntos, lo que probablemente, son las NPP embebidas dentro del almidón termoplástico, la micrografía 4.34 a, muestra la morfología de la zona fracturada del almidón termoplástico (A20) con algunos gránulos (circulo azul) que no fueron desestructurados durante el procesamiento. En la micrografía 4.34 b, se observa que el nanocompósito A20NP05 tiene pocos gránulos (circulo azul) y lo que probablemente son las nanopartículas aglomeradas (puntos blancos), dispersadas por toda la zona fracturada (círculo rojo). En comparación con la muestra A20NP2 (Figura 4.34 c) la muestra A20NP05 tiene menor cantidad de puntos.

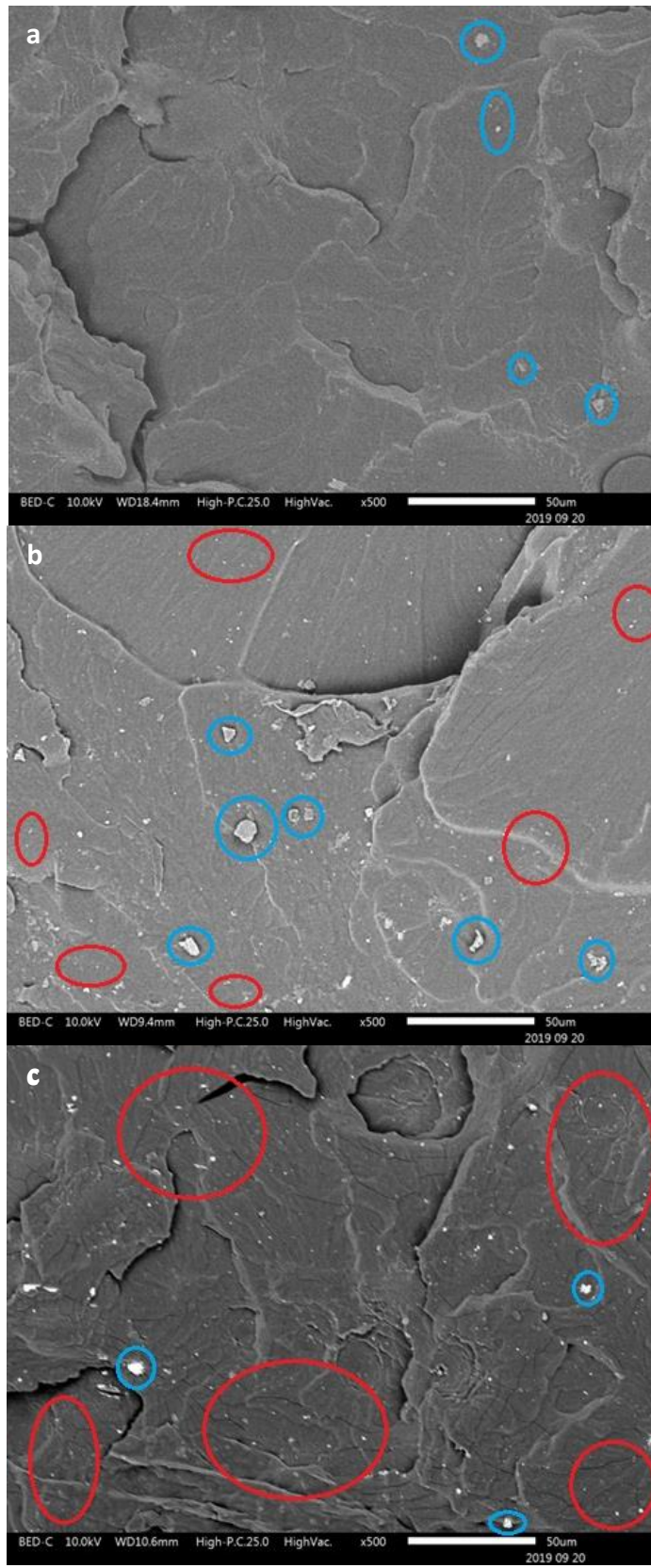


Figura 4.34. Micrográficas para las muestras fracturadas a) A20, b) A20NP05 y c) A20NP2, (0) Nanopartículas, (0) Gránulos de almidón.

En la muestra A20NP2, se observa una buena dispersión de las NPP en la matriz de almidón de papa termoplástico, debido al procesamiento de extrusión-inyección. La rugosidad en los cortes de los especímenes, no se modifica por la presencia de las nanopartículas, debido a que las NPP funcionan como puntos de anclaje de las cadenas poliméricas, lo que hace que la muestra no se retraiga en comparación con las de almidón termoplástico (Figura 4.33) lo cual resulta en especímenes más estables dimensionalmente, como ya se corroboró en la sección de retracción y CTE.

4.3.9. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La RMN se realizó para las muestras con un contenido de humedad de 20.5 % de humedad para observar tendencias que pudieran explicar el fenómeno de memoria de forma. Se obtuvieron tiempos de relajación T_1 y T_2 para el almidón termoplástico y sus nanocompuestos. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Tiempos de relajación T_1 y T_2 para el almidón termoplástico y sus nanocompuestos.

Muestra	T_1		T_2	
	(μ s)	%	(μ s)	%
A20	7.6	42.0	875.6	95.0
	67.9	58.0	4318.6	5.0
A20NP05	2.1	23.6	1516.5	96.5
	25.5	76.4	8599	3.5
A20NP1	3.9	28.5	1494	94.3
	29.2	71.5	5649	5.7
A20NP2	2.6	28.6	1456.3	98.0
	24.4	71.4	6913.6	2.0

El tiempo T_1 nos ayuda a determinar el tiempo que tardan en liberar la energía los protones a través de la red (entre ellos), aunque no se puede distinguir que tipos de hidrógenos se relacionan a la relajación (hidrógenos de la amilosa, amilopectina, ácido gálico, glicerol o agua) si se puede saber que existen dos tiempos, es decir, dos tipos de compuestos distintos, lo que sugiere que existen dos componentes que se relajan en ese intervalo de tiempo. El tiempo más corto de T_1 para cada muestra se puede asociar a hidrógenos con una estructura más “compacta”, esto se debe a que los protones transfieren más energía al moverse dentro de dichas zonas, por otro lado, los tiempos más largos de T_1 se asocian a zonas con menor compactación, es decir menos densas y menos rígidas.

Para el almidón termoplástico se observa que el 42 % de sus hidrógenos se encuentran compactados, en zonas más densas, esto debido a que el tiempo de relajación es muy rápido (7.6 μ s), por el contrario, el tiempo de relajación del 58 % de los hidrógenos es más largo (67.9 μ s), lo que resulta en que los hidrógenos se encuentran más libres. Para los nanocompuestos, en todos los casos, los dos tiempos

de relajación de T_1 disminuyeron más del 60 %, lo que sugiere que dichos materiales se vuelven más densos, aun conservando los dos tiempos de relajación, como se discutió en las propiedades físicas de los materiales (Figura 4.11).

Para los materiales cementantes dichos tiempos se relacionan con el tamaño de poro, aunque el almidón termoplástico y los nanocompuestos no muestran poros (micrografías sección 4.3.8), si se pueden asociar dichos resultados a la densidad de los materiales por los tiempos de relajación del hidrogeno, lo que permite afirmar la disminución del volumen libre en los nanocompuestos.

Los tiempos de relajación T_2 para materiales cementantes determinan el tamaño de poro de dichos materiales, en este caso para todos los materiales obtenidos el T_2 es mayor al 95 % lo que sugiere que independientemente de la existencia de poros (posiblemente nano) o no dentro del almidón termoplástico y sus nanocompuestos, dichos materiales son totalmente homogéneos.

4.3.10. Evaluación de la memoria de forma

Los tiempos de relajación obtenidos por RMN determinan que a mayor contenido de NPP los materiales se vuelven más densos, a mayor densidad se espera mayor disipación de energía, al existir mayor disipación de energía se espera una mayor eficiencia en la recuperación de forma. De igual manera, los resultados del análisis dinámico-mecánico sugieren que conforme aumenta el porcentaje de NPP el material se vuelve más rígido (mayor deformación elástica reversible), lo que para los ensayos de memoria de forma es conveniente, debido a la formación de entrecruzamientos físicos más estables. La razón de recuperación, tiempos de recuperación y la relación de fijación se presentan en la tabla 4.8.

Tabla 4.8. Razón de recuperación (R_r), tiempo total de recuperación (T) y relación de fijación (R_f) del almidón de papa termoplástico y sus nanocompuestos.

Muestra	R_r(%)	T (min)	R_f(%)
A20	85.5 ± 1.1	6.50 ± 0.10	88.3 ± 1.0
A20NP05	87.9 ± 1.5	5.30 ± 0.15	89.6 ± 1.5
A20NP1	95.9 ± 1.6	3.10 ± 0.12	95.9 ± 1.6
A20NP2	98.3 ± 1.3	2.01 ± 0.05	98.5 ± 1.3
A22	86.6 ± 1.8	6.55 ± 0.15	89.9 ± 0.9
A22NP05	89.5 ± 2.7	5.45 ± 0.17	92.6 ± 1.6
A22NP1	95.5 ± 1.3	3.07 ± 0.08	97.3 ± 1.1
A22NP2	98.6 ± 1.1	2.03 ± 0.06	98.1 ± 0.8
A25	87.5 ± 1.6	6.48 ± 0.14	87.6 ± 2.1
A25NP05	92.8 ± 2.3	5.29 ± 0.10	94.5 ± 1.7
A25NP1	94.6 ± 1.1	3.18 ± 0.13	95.9 ± 1.8
A25NP2	98.4 ± 1.0	2.00 ± 0.05	98.7 ± 0.5

De acuerdo a los resultados de la tabla 4.8 se puede observar que el aumento de la razón de recuperación se da progresivamente al aumentar el contenido de NPP en el almidón termoplástico. Para el almidón termoplástico y los nanocompuestos con el 0.5 % de carga el tiempo estimado de recuperación total es de entre 5 y 7 minutos, por otro lado, los nanocompuestos con el 1 y 2 % muestran una rápida recuperación, estimando su recuperación total entre 2 y 3 minutos, estos resultados son similares sin importar el contenido de humedad. El tiempo en el que se recuperan los especímenes está influenciado por el porcentaje de NPP (Tabla 4.8). Los resultados obtenidos difieren con los de otros autores, donde generalmente la recuperación total de almidón de papa termoplástico extruido se da en 5 minutos [13-17], dichos tiempos de recuperación aumentan para el almidón termoplástico obtenido en este trabajo, debido probablemente al contenido de humedad alcanzado por dichos autores y a la presencia de una única etapa de obtención (la extrusión) (27 %). Por otra parte, para los nanocompuestos los tiempos de recuperación se acortan (de 5 a 3 y 2 minutos), teniendo una razón de recuperación similar a los ya obtenidos (98 – 99 %), esto sucede debido a la presencia de las NPP en la matriz, como se ha discutido para la retracción.

En la figura 4.35 se muestra el proceso de recuperación de forma de las formulaciones con el 20.50 % de humedad. Conforme el tiempo transcurre, se analizan los ángulos formados por los especímenes (como se muestra en la figura 3.14). Dichos ángulos aparentes se miden paralelamente con la terminación del espécimen (el extremo que presenta movilidad).

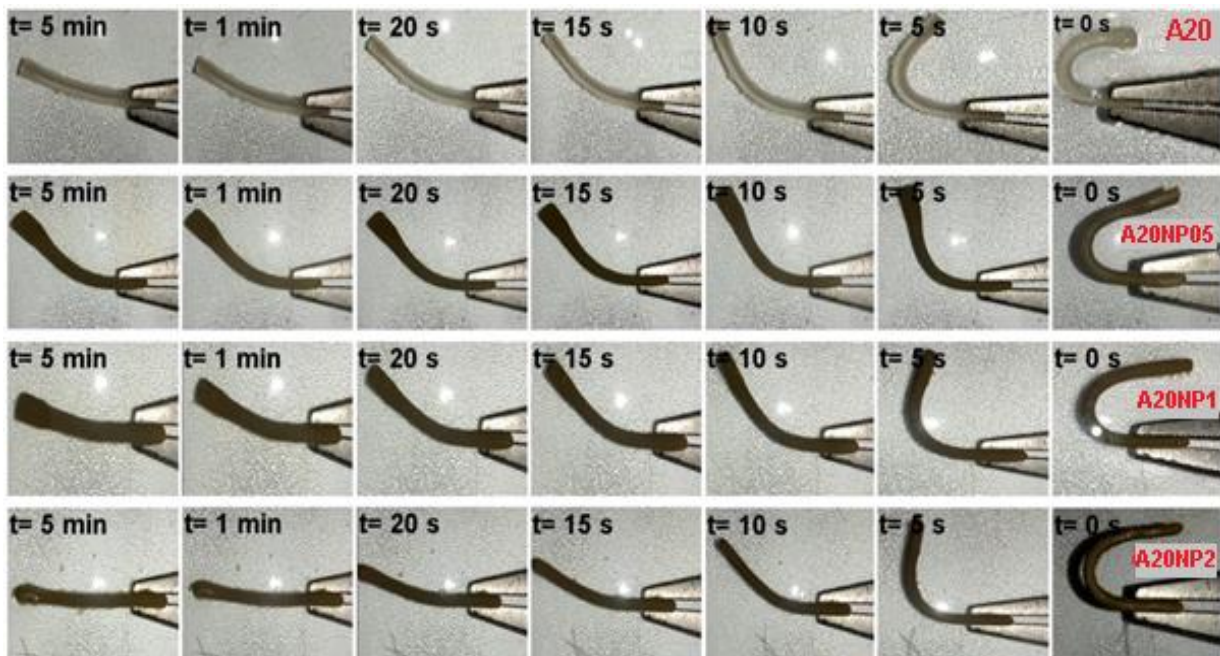


Figura 4.35. Recuperación de memoria de forma del almidón termoplástico y los nanocompuestos.

Se puede observar que en los primeros 20 segundos los especímenes recuperan más del 75 % de su forma original, como se mencionó anteriormente, estos resultados son similares sin importar el contenido de humedad, debido a que las muestras fueron estabilizadas a 59 % de HR.

La estructura del almidón de papa, como ya se había mencionado, está conformada por dos polímeros homólogos, la amilosa y la amilopectina (Figura 4.36 a). Al momento de plastificar el almidón, la amilopectina pierde la estructura semicristalina y la amilosa continúa con la estructura amorfa, dejando un polímero amorfo en estado gomoso o fundido, al enfriarse el material, una parte de la amilopectina cristaliza. Esto permite la formación de puntos de unión, por las interacciones intermoleculares. Estos puntos de anclaje o entrecruzamientos físicos, son aquellos en los que se forman uniones a través de puentes de hidrogeno, y que ayudan a comprender el proceso de memoria de forma del almidón de papa termoplástico.

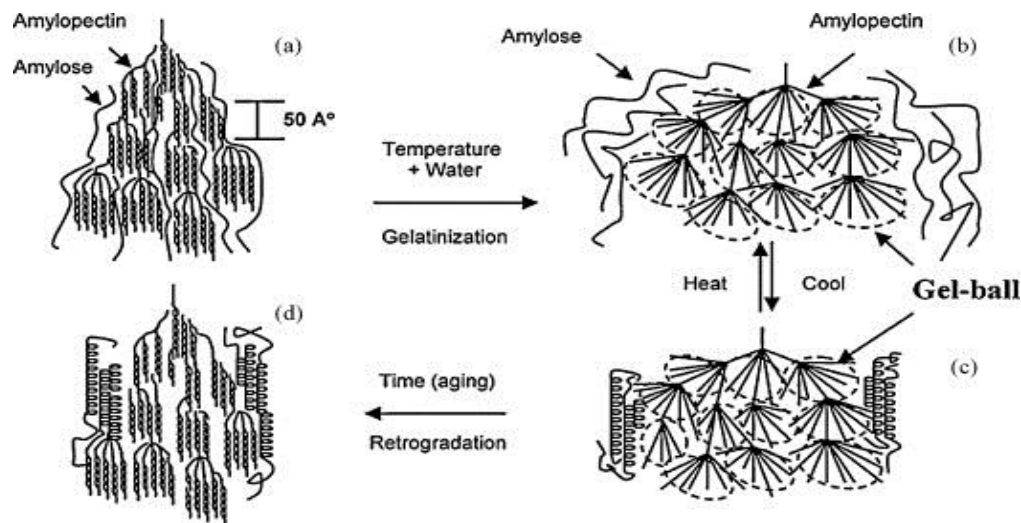


Figura 4.36. Transiciones de fase del almidón durante el proceso térmico (Tomado de [16]).

Cuando los especímenes salen del proceso de extrusión-inyección, las cadenas poliméricas interactúan formando entrecruzamientos físicos, obteniendo una estructura de menor energía (tendencia a formar estructuras helicoidales). Cuando se comienza a realizar la historia termomecánica, el primer paso es calentar y doblar el espécimen a 180 ° (forma temporal), en este momento, los puentes de hidrogeno formados originalmente, se rompen, debido a que las cadenas se alargan por efecto de la deformación a 180 °, esto genera nuevos entrecruzamientos físicos temporales, posiblemente con un mayor contenido de energía.

Para fijar la forma temporal, el espécimen debe ser enfriado por debajo de su T_g , esto sucede debido a que los nuevos entrecruzamientos no se encuentran en equilibrio, por lo que se necesita congelarlos (quitar movilidad a las cadenas).

Para que el almidón sea capaz de recuperar su forma se necesita aplicar cierta energía de “activación” para que la energía almacenada en las moléculas del polímero se libere y éste comience a tener movilidad, generando nuevamente entrecruzamientos físicos a través de puentes de hidrógeno, volviendo a un arreglo de equilibrio, es decir, a la geometría permanente [24].

En el caso de los nanocompuestos con memoria de forma, las nanopartículas de plata tienen mayor capacidad calorífica en comparación con el polímero, por lo que estas son capaces de almacenar energía, entre más cantidad de nanopartículas existan embebidas dentro del almidón de papa, mayor será la capacidad de almacenamiento de energía. Por consecuencia, al estimular el material a $37\text{ }^\circ\text{C}$ se aporta energía de “activación” al sistema, haciendo que la energía almacenada se disipe acelerando el movimiento de las cadenas y mostrando una recuperación más rápida y en menor tiempo. Por otro lado, los grupos expuestos de las nanopartículas pueden formar puentes de hidrogeno con las cadenas del polímero, lo que produce entrecruzamientos físicos en tres dimensiones, es decir, las nanopartículas actúan como puntos de unión ocupando lugares generados por el volumen libre del material, esto sucede debido a los grupos funcionales creados durante la síntesis de las nanopartículas, ya que la parte orgánica es la encargada de la formación de dichos puntos de unión (Figura 4.37). Al estar embebidas dentro del material las nanopartículas cumplen dos funciones, como generadoras de entrecruzamiento y como almacenadoras de energía, lo que evidentemente optimiza el proceso de recuperación de forma de los nanocompuestos.

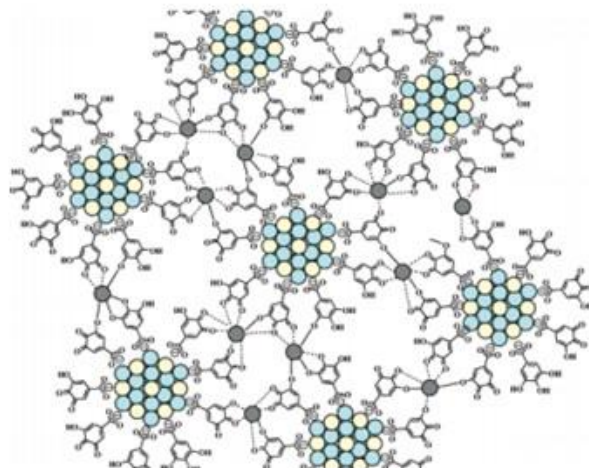


Figura 4.37. Formación del complejo metálico que conduce a la agregación de nanopartículas (Tomado de [34]).

En resumen, el almidón de papa termoplástico obtenido en este trabajo presentó memoria de forma, con un tiempo de recuperación similar al reportado por otros autores (5 – 7 minutos) [13, 14, 15, 16, 17]. Además, se pudo disminuir el tiempo de recuperación de forma, al agregar nanopartículas de plata, los resultados demuestran que con el 1 % de nanopartículas es suficiente para aumentar la razón de recuperación por arriba del 95 %, teniendo un tiempo de recuperación de alrededor de tres minutos.

Referencias bibliográficas

- [1] Wang, W., Chen, Q., Jiang, C., Yang, D., Liu, X., Xu, S. (2007). One-step synthesis of biocompatible gold nanoparticles using gallic acid in the presence of poly-(N-vinyl-2-pyrrolidone). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301(1), 73-79.
- [2] Martínez, G. A., Niño, M.N., Martínez, G.F., Martínez M.J., Ruiz, F. (2008). Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. *J Nanopart Res.* 10(1007). 1343-1348.
- [3] Martínez, F., Thi, E. P., Silverman, J. M., de Oliveira, Carolina Camargo, Svensson, S. L., Hoek, A. V., Bach, H. (2012). Antibacterial activity, inflammatory response, coagulation and cytotoxicity effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 8(3), 328-336.
- [4] Singh, D., Singh Maniyari Rawat, M., Semalty, A., Semalty, M. (2011). Gallic acid-phospholipid complex: drug incorporation and physicochemical characterization. *Letters in Drug Design & Discovery*, 8(3), 284-291.
- [5] Medina, J. A., & Salas, J. C. (2008). Caracterización morfológica del granulo de almidón nativo: Apariencia, forma, tamaño y su distribución. *Revista De Ingeniería*, 27, 56.
- [6] Singh, J., Singh, H., & McCarthy, O. J. (2006). Physico-chemical and morphological characteristics of New Zealand taewa (maori potato) starches. *Carbohydrate Polymers*, 64(4), 569-581.
- [7] Hernando, O., Castañeda, J., & Ortiz, C. A. (2013). Caracterización estructural y térmica de almidones provenientes de diferentes variedades de papa. *Acta Agronómica*, 62(4), 289-295.
- [8] Kaur, L., Singh, N., & Sodhi, N. S. (2002). Some properties of potatoes and their starches II. morphological, thermal and rheological properties of starches. *Food Chemistry*, 79(2), 183-192.
- [9] Pardo C, O. H., Castañeda, J. C., & Ortiz, C. A. (2013). Caracterización estructural y térmica de almidones provenientes de diferentes variedades de papa. *Acta Agronómica*, 62(4), 289-295.
- [10] Rivas González, M., Méndez Montealvo, M. Guadalupe C, Sánchez Rivera, M. M., Núñez Santiago, M. C., & Bello Pérez, L. A. (2008). Caracterización morfológica, molecular y fisicoquímica del almidón de plátano oxidado y lintnerizado. *Agrociencia*, 42(5).

- [11] González, B., Robles, M., Padilla, J., Gutiérrez, M., Barrera, A., Navarro, C., Rodríguez, F., Del Toro, C. (2018). Preparación y caracterización de almidón modificado para elaborar a futuro biopelículas para productos hortofrutícolas. *XX Congreso internacional, Inocuidad de alimentos*. 240-243.
- [12] Reyes, A., Ferreira, D., Texeira, M., Fanguero, R., Gutiérrez, M. (2019). "Mechanical properties of corn starch biocomposites reinforced with Agave salmiana fibers and subjected to accelerated aging", ICNF 2019, Porto Portugal, 1-3 Julio, Poster. No publicado.
- [13] Beilvert, F. Chaubet, L. Chaunier, S. Guilois, G. Pavon-Djavidb, D. Letourneur, A. Meddahi-Pellé, D. Lourdin. (2013). Shape-memory starch for resorbable biomedical devices. *Carbohydrate Polymers*. 99. Pag. 242–248
- [14] Vechambre, C., Buleon, A., Chaunier, L., Gauthier, C., & Lourdin, D. (2011). Understanding the Mechanisms Involved in Shape Memory Starch: Macromolecular Orientation, Stress Recovery and Molecular Mobility. *Macromolecules*, 44(23), 9384-9389.
- [15] Chaunier, L., & Lourdin, D. (2009). The shape memory of starch. *Starch - Stärke*, 61(2), 116-118.
- [16] Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., & Li, L. (2009). Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, 34(12), 1348-1368.
- [17] Mendes, J. F., Paschoalin, R. T., Carmona, V. B., Sena Neto, A. R., Marques, A. C. P., Marconcini, J. M., Oliveira, J. E. (2016). Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydrate Polymers*, 137, 452-458
- [18] Chaunier, L., Véchambre, C., Lourdin, D. (2012). Starch-based foods presenting shape memory capabilities. *Food Research International*, 47(2), 194-196.
- [19] Tomaszewska-Ciosk, E., Zdybel, E., & Drożdż, W. (2019). Model of retrogradation of extruded potato starch. *Starch – Stärke*.
- [20] Beltrán, M., Marcilla, A., (2012). *Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades*. Alicante, España. Universidad de Alicante.
- [21] Larkin, Peter. (2011). *Infrared and Raman Spectroscopy*. USA. 1a edition. Elsevier.
- [22] Dorigato, A., & Pegoretti, A. (2018). Shape memory epoxy nanocomposites with carbonaceous fillers and in-situ generated silver nanoparticles: Shape memory epoxy

nanocomposites with carbonaceous fillers and in-situ generated silver nanoparticles. *Polymer Engineering & Science*, 10.1002.

- [23] Kotharangannagari, V., Krishnan, K. (2016). Biodegradable hybrid nanocomposites of starch / lysine and ZnO nanoparticles with shape memory properties. *Materials and design*. 109(2016). 590-595.
- [24] Leng, J., Lan, X., Liu, Y., & Du, S. (2011). Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science*, 56(7), 1077-1135.
- [25] Gutiérrez, M. C., De Paoli, M., & Felisberti, M. I. (2012). Biocomposites based on cellulose acetate and short curauá fibers: Effect of plasticizers and chemical treatments of the fibers. *Composites Part A*, 43(8), 1338-1346.
- [26] García, N. L., Famá, L., Dufresne, A., Aranguren, M., & Goyanes, S. (2009). A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. *Food Research International*, 42(8), 976-982.
- [27] Montero, B., Rico, M., Rodríguez-Llamazares, S., Barral, L., & Bouza, R. (2017). Effect of nanocellulose as a filler on biodegradable thermoplastic starch films from tuber, cereal and legume. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1094-1104.
- [28] Malmir, S., Montero, B., Rico, M., Barral, L., Bouza, R., & Farrag, Y. (2018). Effects of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) microparticles on morphological, mechanical, thermal, and barrier properties in thermoplastic potato starch films. *Carbohydrate Polymers*, 194, 357-364.
- [29] Mano, J. F., Koniarova, D., & Reis, R. L. (2003). Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14(2), 127-135.
- [30] Cyras, V. P., Tolosa Zenklusen, M. C., & Vázquez, A. (2006). Relationship between structure and properties of modified potato starch biodegradable films. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(6), 4313-4319.
- [31] Aggarwal, P., & Dollimore, D. (1997). The combustion of starch, cellulose and cationically modified products of these compounds investigated using thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 291(1), 65-72.
- [32] Cuevas, Z. (2017). Obtención y caracterización de almidones termoplásticos obtenidos a partir de almidones injertados con poliésteres biodegradables. (Tesis Doctoral). Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Yucatán, México.

- [33] Castaño, J., Bouza, R., Rodríguez, S., Carrasco, C., & Vinicius, R. (2012). Processing and characterization of starch-based materials from pehuen seeds. *Carbohydrate Polymers*. 88, 299-307.
- [34] Yoosaf, K., Ipe, B. I., Suresh, C. H., & Thomas, K. G. (2007). In situ synthesis of metal nanoparticles and selective naked-eye detection of lead ions from aqueous media. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(34), 12839-12847

Conclusiones

Con base en los resultados de esta investigación se concluye que:

Las condiciones óptimas de procesamiento en el extrusor para el almidón de papa con o sin NPP y con un 20 % de glicerol, son de 20 y 100 rpm a la entrada y salida, respectivamente, esto debido a las propiedades de fluidez del almidón de papa termoplástico.

Todos los especímenes obtenidos por extrusión-inyección muestran una retrogradación (denominada como retracción longitudinal) que depende directamente del contenido de humedad, es decir, a mayor humedad mayor retracción. La retrogradación de los nanocompuestos obtenidos son inversamente proporcionales al contenido de NPP, es decir, la presencia de las NPP aumenta la estabilidad dimensional del almidón de papa termoplástico.

Para los especímenes estabilizados en un ambiente de HR del 59 %, la incorporación de las NPP a la matriz polimérica provocó, en comparación con el almidón termoplástico, una caída en la Tg en alrededor de 4 °C independientemente de la concentración de NPP. En cuanto al coeficiente de expansión térmica (α), las NPP disminuyen el valor de éste en una relación inversamente proporcional, es decir, a mayor concentración de NPP menor α . Respecto al módulo de almacenamiento (E') a flexión, los nanocompuestos con el 2.0 % de carga presentan mayor modulo, sin importar el contenido de humedad, por lo cual presentan mayor rigidez.

Los tiempos de relajación obtenidos por RMN (T_1 y T_2) indican que la presencia de las NPP en el almidón termoplástico produce una estructura más compacta, generando materiales más densos, homogéneos y rígidos.

El almidón de papa termoplástico obtenido en este trabajo presentó memoria de forma, con una R_r del 85 %, mientras que la presencia de NPP hace que el almidón termoplástico sea más eficiente al mostrar el fenómeno de memoria de forma con una R_r entre 95 y 98 %. Además, la adición de las NPP permite tener control sobre el tiempo de recuperación, ya que los tiempos de recuperación obtenidos fueron de 7, 5, 3 y 2 min a una concentración de NPP de 0.0, 0.5, 1.0 y 2.0 % respectivamente. Lo que pone de manifiesto que se obtuvieron nanocompuestos de almidón de papa con NPP que muestran un efecto de memoria de forma más rápido, controlado por el contenido de éstas.

ANEXOS

Tabla 4.2. Contenido de humedad de los especímenes estabilizados a 59 % HR y sin estabilizarse.

Muestra	HR = 59 %	Sin estabilizarse
	Contenido de humedad (%)	Contenido de humedad (%)
A20	14.9542 ± 0.1162	15.6701 ± 1.2887
A20NP05	14.2409 ± 1.0706	13.3695 ± 0.7186
A20NP1	14.0405 ± 0.2856	13.0939 ± 0.6000
A20NP2	14.0156 ± 0.0025	12.9963 ± 0.0546
A22	15.3237 ± 0.2056	15.5052 ± 0.8934
A22NP05	14.7606 ± 0.2513	13.6283 ± 0.2360
A22NP1	14.4968 ± 0.2611	10.7420 ± 0.5704
A22NP2	14.3896 ± 0.0568	10.2895 ± 0.0785
A25	15.3981 ± 0.7017	17.3185 ± 1.0453
A25NP05	14.7605 ± 0.1252	13.7648 ± 0.4056
A25NP1	14.6236 ± 0.2714	12.9714 ± 0.4478
A25NP2	14.5935 ± 0.0785	12.5124 ± 0.0658

Tabla 4.3. Densidad de las muestras estabilizadas a una HR = 59 %.

Muestra	Largo* (cm)	Ancho* (cm)	Espesor* (cm)	Volumen* (cm ³)	Peso (g)	Densidad (g/cm ³)
A20	2.788	0.561	0.271	0.423	0.522 ± 0.002	1.232 ± 0.001
A20NP05	3.212	0.574	0.254	0.468	0.581 ± 0.002	1.242 ± 0.001
A20NP1	3.161	0.576	0.275	0.500	0.619 ± 0.002	1.237 ± 0.001
A20NP2	3.125	0.541	0.265	0.448	0.557 ± 0.002	1.245 ± 0.001
A22	2.838	0.564	0.255	0.408	0.502 ± 0.002	1.230 ± 0.001
A22NP05	2.791	0.587	0.286	0.468	0.568 ± 0.002	1.213 ± 0.001
A22NP1	2.889	0.563	0.273	0.444	0.548 ± 0.002	1.236 ± 0.001
A22NP2	2.956	0.558	0.272	0.448	0.556 ± 0.002	1.239 ± 0.001
A25	2.388	0.624	0.29	0.432	0.532 ± 0.002	1.233 ± 0.001
A25NP05	2.397	0.567	0.302	0.410	0.497 ± 0.002	1.211 ± 0.001
A25NP1	2.558	0.59	0.304	0.458	0.564 ± 0.002	1.230 ± 0.001
A25NP2	2.609	0.56	0.308	0.450	0.561 ± 0.002	1.247 ± 0.001

* Se obtiene para cada medición una desviación estándar de 0.001

Tabla 4.4. Promedio del tiempo de retracción total del almidón de papa termoplástico y sus nanocompuestos.

Muestra	Retracción (%)	Desviación estándar (%)
A20	25.27	± 1.02
A20NP05	24.15	± 0.67
A20NP1	22.09	± 0.73
A20NP2	18.32	± 0.35
A22	27.06	± 0.38
A22NP05	24.82	± 0.40
A22NP1	22.99	± 0.54
A22NP2	22.32	± 1.08
A25	28.62	± 0.38
A25NP05	25.94	± 0.76
A25NP1	24.69	± 0.88
A25NP2	23.26	± 1.02