



**Universidad del Papaloapan**  
**Campus Tuxtepec**

---

---

**Modificación química del almidón del plátano macho  
(*musa paradisiaca* L.) con polietileno monoalcohol  
para la obtención de un material funcionalizado.**

**TESIS**

**Para obtener el grado de  
Licenciada. En Ciencias Químicas**

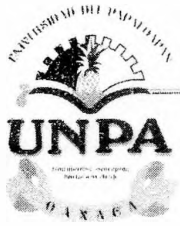
**Presenta**

**Hernández Mota Carmen María Estefania**

**Director de tesis**

**Dr. Aurelio Ramírez Hernández**

**San Juan Bautista Tuxtepec, 2018**



# UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

## CAMPUS TUXTEPEC

San Juan Bautista Tuxtepec, Oax. a 17 de enero de 2018

Asunto: Autorización de impresión de tesis

**L.P. YESENIA BARRIENTOS ARENAL**  
**JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES**  
**UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN**  
**P R E S E N T E**

Sirva la presente para infórmale que los abajo firmantes, miembros de la comisión revisora de la tesis presentada por **Carmen María Estefanía Hernández Mota** (pasante de la Licenciatura en Ciencias Químicas, número de matrícula 11060417), manifestamos que después de examinar su trabajo de tesis autorizamos la impresión del manuscrito que lleva por título "**Modificación Química del almidón de plátano macho (*Musa paradisiaca* L.) con polietileno monoalcohol para la obtención de un material funcionalizado**" para su posterior presentación y defensa por parte de la sustentante. El trabajo se realizó bajo la dirección del Dr. Aurelio Ramírez Hernández.

Sin otro asunto en particular le agradecemos la atención a la presente.

**Atentamente**

*terra uberrima, mens aperta*  
*BØu Lo-tama, chí jí jú*

**Dr. Alejandro Aparicio Saguilán**  
Profesor Investigador  
Universidad del Papaloapan

**Dr. Mario Valera Zaragoza**  
Profesor Investigador  
Universidad del Papaloapan

**Dr. Andrés Aguirre Cruz**  
Profesor Investigador  
Universidad del Papaloapan

**Dr. Aurelio Ramírez Hernández**  
Profesor Investigador  
Universidad del Papaloapan



C.c.p. M. en C. Hector López Arjona, Vice-Rector Académico de la UNPA, para su conocimiento.  
C.c.p. Dra. Roxana Martínez Pascual, Jefa de Carrera de la Licenciatura en Ciencias Químicas.

[www.unpa.edu.mx](http://www.unpa.edu.mx)

Campus Tuxtepec  
Calle Circuito Central, No.200, col. Parque Industrial  
C.P. 68301, Tuxtepec, Oax. Tel: 01 (287) 87 5 92 40

Campus Loma Bonita  
Av. Ferrocarril s/n, Cd. Universitaria  
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax. Tel: 01 (281) 87 2 22 39

## DEDICATORIA

He llegado al final de este camino,

Y han quedado marcas de huellas profundas de este recorrido.

A la fuerza sobrenatural, dios mi guía y mi alma suprema.

A mi familia, mi columna vertebral de mi vida;

A mis sobrinos Ximena, Sofía y Santiago mi motor de todos los días, a los cuales les deseo  
un mundo libre de ignorancia.

A Cada una de las personas que fueron mi apoyo en días de inmenso trabajo, desvelo y  
estrés.

Gracias, mi trofeo es también vuestro.

## AGRADECIMIENTOS

A *dios* por ser el culpable de todo y enseñarme que la vida está llena de retos, sacrificios y uno que otro golpe; por darme la dicha de la vida, el coraje, el valor de superar cada piedra en el camino; por hacerme conocer y trabajar junto a gente valiosa.

A *mi Mama* (Elia del Carmen), *Papa* (Pedro Domingo), *hermanos* (Miguel, Sarahi, Carlos, Cristina y mi hermana postiza Mariana) y *sobrinos* (Ximena, Sofía, Santiago) por ser el apoyo en toda mi vida y mi más valioso tesoro

A *mi director de tesis (mi jefecito) Dr. Aurelio Ramírez Hernández* gracias por creer en mí y permitirme ser parte de este proyecto, orientarme durante todo el tiempo, por todos los conocimientos otorgados; sobre todo por los consejos, así como por todos los ánimos en mi crisis de estrés y por su amistad no me queda más que decir #graciasprofeAurelio#.

Nada de este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo valioso de:

La *Universidad del Papaloapan Campus Tuxtepec* por ser mi madre mater durante este tiempo, la cual siempre recordare por las enseñanzas tanto estudiantil, así como humana y todos esos los momentos vividos.

A mis compañeros de viaje, mi segunda familia *mis CQ-10* (Celia, Gaby, Xhuyu, Coyo y Brandon) por compartir cada momento de estrés, cansancio, lágrimas, enojo y alegría, los quiero.

A las *chiky babys*; (Celia, Gaby, Maky y Nuria) por ser siempre mi hombro, en cada que me daba el bajón, por escuchar mis dolamas y darme los ánimos; por ser más que mis amigas, mis hermanas de aventuras por permitirme ser su amiga “**gracias totales**”.

Mis agradecimientos a mis *entrañales amigos* (empecé a recopilar una lista y son muchos) ya sabéis quien son mil gracias porque tuve la fortuna, dicha de coincidir en muy buenos y malos momentos, por escucharme y aconsejarme, así como por todos los ánimos en los momentos de desvelos, estrés y trabajo **#los quiero#**.

A la *Química Lety* por proveerme material, reactivo y ser mi jefecita del servicio social, que es ahora mi compañera, maestra de trabajo; gracias por brindarme esta increíble experiencia y enseñarme a diario.

A mis *Profesores* que durante mi formación universitaria me enseñaron lo mejor de cada uno.

A mis *sinodales* (Dr. Mario, Dr. Alejandro y Dr. Andrés) gracias por tomarse el tiempo de revisar, sugerirme las correcciones de la tesis.

Al *Dr. Lemuel Pérez Picazo* por ayudarme con la caracterización de mis muestras en RMN.

Al *Dr. Alejandro Aparicio Saguilán* por ayudarme con la caracterización de difracción de rayos X.

A *quienes pusieron obstáculos* que tuve que franquear durante mi formación, sin los cuales este trabajo no hubiera sido ni la mitad de gratificante, me han labrado una paciencia y capacidad de esfuerzo que no conocía en mi (**GRACIAS**).

*“Todo tiene su tiempo y todo lo que se requiere debajo del cielo tiene su hora”*

*(Eclesiastés 3:1).*

## RESUMEN

La copolimerización injerto del almidón con polietileno monoalcohol se llevó a cabo para obtener el compatibilizante o material funcionalizado almidón-g-PEOH. Se utilizaron dos métodos para sintetizar este copolímero, por masa y dispersión. A partir del método en masa, se obtuvo un porcentaje de conversión en masa del 86% cuando se utilizó una relación en masa AN/PEOH=4, T=130 °C y t=50 minutos. Por otra parte, utilizando el método por dispersión, se obtuvo un porcentaje de conversión en masa del 67% cuando se utilizó una relación en masa (AN/PEOH)/EC=5, T=140 °C y t=50 minutos. Por FTIR se encontró que el enlace químico C-O del almidón de plátano macho con el PE se encuentra sobrelapada con las señales de almidón nativo en el intervalo de 1000 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, por RMN esta señal se aprecia con claridad a  $\delta$  4.45 ppm del almidón modificado por el método de masa, mientras que el almidón modificado por el método de dispersión esta señal se encuentra a  $\delta$  4.12 ppm. Además esta técnica instrumental permitió elucidar la estructura química del copolímero injerto almidón-g-PEOH. Por TGA se encontró que el copolímero obtenido por ambos métodos de copolimerización presenta diferente estabilidad térmica en comparación con los homopolímeros de partida. La microscopia óptica con contraste de fase permitió observar la morfología de los gránulos del almidón y se identificó la presencia de cúmulos del almidón-g-PEOH como resultado de la unión química entre ambos polímeros. Estos cúmulos generaron un material más amorfo en comparación con los materiales de partida tal como se observó en los difractograma de DRX, este resultado favorecería la elaboración de películas a partir del copolímero injerto.

## ABSTRACT

Graft copolymerization of the starch with polyethylene monoalcohol was carried out to obtain the compatibilizer or functionalized material starch-g-PEOH. Two methods were used to synthesize this copolymer, by mass and by dispersion. From the mass method, a mass conversion percentage of 86% was obtained when a mass ratio of AN/PEOH=4, a temperature of 130 °C and a time of 50 minutes was used. On the other hand, using the dispersion method, a mass conversion percentage of 67% was obtained when a mass ratio (AN/PE-OH)/(EC) =5, a temperature of 140 °C and a time of 50 minutes was used. By FTIR it was found that the chemical bond C-O of banana starch with the PE is overlaid with the signals of native starch in the range of 1000 to 1200  $\text{cm}^{-1}$ . However, by NMR this signal is clearly seen at  $\delta$  4.45 ppm of the starch modified by the mass method, while the starch modified by the dispersion method this signal is at  $\delta$  4.12 ppm. Besides this instrumental technique also allowed to elucidate the chemical structure of the starch-g-PEOH graft copolymer. By the TGA analysis it was found that the copolymer obtained by both copolymerization methods is more thermally stable compared to the starting homopolymers. The phase contrast optics microscopy allowed to observe the morphology of the starch granules and the presence of starch-g-PEOH clusters were identified as a result of the chemical union between both polymers. These clusters generated a more amorphous material compared to the starting materials as observed in the XRD diffratograms, this result would favor the production of films from the graft copolymer.

## ÍNDICE GENERAL

<b>DEDICATORIA</b> .....	ii
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	iii
<b>RESUMEN</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	xi
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	xiv
<b>ABREVIATURAS</b> .....	xv
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	2
<b>II. ANTECEDENTES</b> .....	4
2.1. Polímeros naturales .....	4
2.2. Almidón .....	4
2.2.1. Amilosa .....	6
2.2.2. Amilopectina .....	7
2.3 El plátano macho .....	9
2.3.1. Propiedades químicas del plátano macho .....	10
2.4. Modificaciones del almidón .....	12
2.4.1. Modificación química .....	13

---

□ Hidrólisis.....	13
□ Catiónica .....	13
□ Acetilación .....	14
□ Reticulación .....	14
□ Oxidación.....	14
□ Dual.....	15
□ Modificación química por injerto .....	15
2.4.2. Técnicas de polimerización.....	16
□ 2.4.2.1. Polimerización en masa. ....	16
□ 2.4.2.2. Polimerización por dispersión.....	16
□ Pirolisis .....	18
□ Degradación catalítica.....	18
□ Degradación oxidativa .....	18
<b>III. JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>20</b>
<b>IV. HIPÓTESIS .....</b>	<b>22</b>
<b>V. OBJETIVOS .....</b>	<b>23</b>
5.1. Objetivo general.....	23
5.2. Objetivos específicos .....	23
<b>VI. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>24</b>
6.1. Reactivos.....	24

---

6.2. Desarrollo experimental.....	24
6.2.1. Modificación química del plátano macho por el método de masa.....	24
6.2.2. Modificación química del plátano macho por el método de dispersión.....	25
6.3. Caracterización química.....	26
6.3.1 Espectrometría Infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).....	26
6.3.2 Análisis térmico.....	26
6.3.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protón (RMN-H) y de carbono (RMN- 13C).....	27
6.3.4. Difracción de rayos-X (DRX).....	27
6.3.5. Determinación del contenido de humedad.....	27
6.3.6. Microscopía óptica con contraste de fase.....	28
6.3.7. Determinación del porcentaje en masa.....	28
<b>VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>29</b>
7.1. Caracterización química del copolímero injerto.....	29
7.1.1 Análisis por FTIR de la materia prima.....	29
7.2 Modificación química del plátano macho por el método de masa.....	31
7.2.3 Análisis por FTIR del almidón modificado por el método de masa, en función de la temperatura.....	38
7.2.4 Análisis por FTIR del almidón modificado por el método de masa, en función del tiempo.....	43

---

7.3 Modificación química del plátano macho por el método de dispersión.....	47
7.3.1. Análisis por FTIR de la modificación química del almidón por el método de dispersión .....	47
7.3.2 Análisis por FTIR de la modificación química del almidón por el método de dispersión por efecto temperatura .....	51
7.3.3. Análisis por FTIR de la modificación del almidón por el método de dispersion en función del tiempo.....	53
7.4. Análisis termogravimétrico del almidón nativo y el almidón modificado por el método de masa y dispersión .....	55
7.5. Análisis por resonancia magnética nuclear del almidón modificado por el método de masa y dispersión. ....	59
7.6. Análisis por microscopia óptica con contraste de fase.....	62
7.7. Análisis por difracción de rayos X.....	64
7.8. Análisis de la determinación de la humedad.....	65
<b>XVIII. CONCLUSIONES.....</b>	<b>68</b>
<b>XVI.PERSPECTIVAS .....</b>	<b>70</b>
<b>XVII.PRODUCTOS DERIVADOS DE LA TESIS.....</b>	<b>71</b>
<b>XVIII. REFERENCIAS .....</b>	<b>72</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Algunas fuentes con alto contenido de almidón, a) plátano macho verde, b) la papa y c) arroz y trigo.....	<b>5</b>
<b>Figura 2.</b> Estructura química del almidón.....	<b>6</b>
<b>Figura 3.</b> Estructura química de la amilosa.....	<b>7</b>
<b>Figura 4.</b> Estructura química helicoidal sencilla de la amilosa.....	<b>7</b>
<b>Figura 5.</b> Estructura ramificada de la amilopectina.....	<b>8</b>
<b>Figura 6.</b> Estructura química de la amilopectina.....	<b>8</b>
<b>Figura 7.</b> Planta botánica del plátano macho ( <i>musa paradisiaca</i> L).....	<b>9</b>
<b>Figura 8.</b> Patrones de difracción de rayos X de los almidones, tipo A, B, C.....	<b>12</b>
<b>Figura 9.</b> Estructura química del PE.....	<b>17</b>
<b>Figura 10.</b> Estructura del polietileno monoalcohol.....	<b>18</b>
<b>Figura 11.</b> Espectro de FTIR del almidón de plátano macho nativo y del polietileno monoalcohol.....	<b>30</b>
<b>Figura 12.</b> Espectros de FTI de los copolímeros almidón-g-PEOH por el método de masa, variando la relación en masa AN/PEOH.....	<b>32</b>
<b>Figura 13.</b> Efecto de la concentración AN/PEOH respecto a su porcentaje de conversión.....	<b>34</b>
<b>Figura 14.</b> Espectro de FTIR del almidón modificado por el método de masa (AN/PEOH=4) y almidón nativo (AN) (región 900-1200 $\text{cm}^{-1}$ ).....	<b>35</b>
<b>Figura 15.</b> Segundas derivadas del espectro de FTIR del almidón nativo (AN) y del almidón modificado (AN/PE-OH=4) por el método de masa.....	<b>36</b>
<b>Figura 16.</b> Áreas bajo la curva de la segunda derivada de AN y AN/PEOH=4.....	<b>37</b>

---

<b>Figura 17.</b> Espectros de FTIR del almidón-g-PEOH obtenido variando la temperatura.....	<b>38</b>
<b>Figura 18.</b> Viales de reacción a diferentes temperaturas: a) 100 °C, b) 110 °C.....	<b>39</b>
<b>Figura 19.</b> Viales de reacción en el intervalo de temperatura 120-150 °C.....	<b>39</b>
<b>Figura 20.</b> Efecto de la temperatura sobre la modificación almidon-g-PEOH respecto al porcentaje de conversión.....	<b>40</b>
<b>Figura 21.</b> Segunda derivada del almidón nativo y del producto modificado respecto a la temperatura $AM_{mT=130\text{ °C}}$ .....	<b>41</b>
<b>Figura 22.</b> Áreas del almidón nativo (AN) y almidón modificado $AM_{mT=130\text{ °C}}$ .....	<b>42</b>
<b>Figura 23.</b> Espectro de FTIR de los productos de almidón-g-PEOH respecto al tiempo....	<b>43</b>
<b>Figura 24.</b> Efecto del tiempo de reacción de AN/PEOH=4 por el método de masa, sobre el porcentaje de conversión.....	<b>44</b>
<b>Figura 25.</b> Segunda derivada del almidón nativo y modificado estudiado el tiempo de reacción $AM_{mt=50min}$ .....	<b>45</b>
<b>Figura 26.</b> Área bajo la curva del AN y $AM_{mt=50min}$ .....	<b>46</b>
<b>Figura 27.</b> Espectros de FTIR del copolímero almidón-g-PEOH por el método de dispersión, variando la relación en masa (AN/PEOH)/(EC). ....	<b>47</b>
<b>Figura 28.</b> Segunda derivadas de AN y $AM_d$ (aproximación a la región $650-2000\text{ cm}^{-1}$ )...	<b>49</b>
<b>Figura 29.</b> Efecto de la concentración de (AN/PEOH)/(EC) por el método de dispersión respecto a su porcentaje en masa.....	<b>50</b>
<b>Figura 30.</b> Espectros de FTIR del almidón-g-PEOH por el método de dispersión variado la temperatura ( $AM_{dT}$ ).....	<b>51</b>
<b>Figura 31.</b> Efecto de conversión del $AM_{dT}$ respecto a su temperatura en relación al porcentaje en masa.....	<b>52</b>

---

<b>Figura 32.</b> Espectro de FTIR de la modificación química del almidón-g-PEOH por el método de dispersión en función del tiempo ( $AM_{dt}$ ) .....	<b>53</b>
<b>Figura 33.</b> Efecto del porcentaje de conversión en masa de la concentración $[AN/PEOH] / [EC]$ respecto tiempo.....	<b>54</b>
<b>Figura 34.</b> Viales de reacción al inicio con respecto al tiempo por el método de dispersión al $t=0$ .....	<b>54</b>
<b>Figura 35.</b> Viales de reacción de la modificación dispersión tiempo a) 10 min, b) 20min, c) 30 min.....	<b>55</b>
<b>Figura 36.</b> Termogramas a) AN, PEOH, EC, AMm y AMd y b) segunda derivada, AMm, AMd).....	<b>56</b>
<b>Figura 37.</b> Espectros de $H^1$ a) almidón modificado masa AMm (lineas color azul) y b) almidón modificado en dispersión AMd (lineas de color rojo) y a) propuesta de la estructura de la modificación química almidón-g-PEOH. ....	<b>60</b>
<b>Figura 38.</b> Propuesta de mecanismo de reacción de la copolimerización del almidón-g-PEOH por el método de masa. ....	<b>61</b>
<b>Figura 39.</b> Propuesta de mecanismo de reacción de la copolimerización del almidón-g-PEOH por el método de dispersión. ....	<b>62</b>
<b>Figura 40.</b> Imágenes de los gránulos del almidón: a) AN, b) AMm, d) AMd. ....	<b>63</b>
<b>Figura 41.</b> Difractograma a) materias primas AN, PEOH, EC, AMm y AMd; b) acercamiento del AMm y AMd. ....	<b>64</b>
<b>Figura 42.</b> Línea de tendencia de la humedad presente en el AN, AMm y AMd. ....	<b>66</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Composición química del plátano. ....	11
<b>Tabla 2.</b> Lista de reactivos .....	24
<b>Tabla 3.</b> Clasificación de las reacciones llevadas a cabo por el método de masas.....	25
<b>Tabla 4.</b> Clasificación de las reacciones llevadas a cabo por el método de dispersión. ....	26
<b>Tabla 5.</b> Asignación de las señales de los espectros de FTIR de materia prima y del almidón modificado.....	33
<b>Tabla 6.</b> Áreas bajo la curva de la segunda derivada de FTIR AN Y AN/PEOH=4 respecto a la concentración.....	37
<b>Tabla 7.</b> Áreas de bajo la curva de la segunda derivada de FTIR AN/PEOH=4 respecto a la temperatura.....	42
<b>Tabla 8.</b> Áreas bajo la curva de la segunda derivada de FTIR AN/PEOH=4 respecto al tiempo .....	46
<b>Tabla 9.</b> Análisis térmico del copolimero injerto almidón-g-PEOH. ....	57
<b>Tabla 10.</b> Asignación del desplazamiento químico del AMm y AMd. ....	60

## ABREVIATURAS

**INEGI** Instituto Nacional de Estadística y Geografía

**OMS** Organización mundial de la salud

**PE** Polietileno

**PS** Poliestireno

**-OH** Hidroxilos

**SIAP** Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera

**PELBD** Polietileno Lineal de Baja Densidad

**PEAD** Polietileno de alta densidad

**PEBD** Polietileno de baja densidad.

**AN** Almidón nativo

**PEOH** Polietileno monoalcohol ABREVIATURA

**SAGARPA** Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación

**AM** Almidón modificado

**AMm** almidón modificado por el método de masa

**AMd** almidon modificado por el método de dispersión

**AM<sub>concent.</sub>** Almidón modificado concentración

**EC** Etilen carbonato

**AM<sub>mT=130°C</sub>** Almidón modificado por el método de masa a una temperatura de 130 °C

**AM<sub>mt=50min</sub>** Almidón modificado por el método de masa a un tiempo de 50 minutos

**AM<sub>dt</sub>** almidon modificado por el método de dispersión a una temperatura

**<sup>13</sup>C** Carbono trece

**<sup>1</sup>H** Protón

## I.INTRODUCCIÓN

Reporta el INEGI que en los últimos años el crecimiento de la población es considerado exponencial, lo que ha ocasionado que las necesidades de la población aumenten, como consecuencia a esto, que se explote sin límites a la tierra y a los productos naturales para la elaboración de materiales sintéticos como los polímeros. Los cuales presentan versátiles características físicas y químicas muy atractivas, para la mejora de la calidad de vida de los seres humanos<sup>1,2</sup>. Por lo que, hoy en día, se fabrican alrededor de 300 millones de toneladas al año de productos plásticos a nivel mundial, representando esto la base de la economía de algunos países. Sin embargo, el problema radica al terminal la vida útil de estos plásticos, la mayoría son desechados al ambiente, ya sea en depósitos o directo en la naturaleza, lo que representa un problema grave para los ecosistemas debido a su poca biodegradabilidad<sup>3</sup>. Además, su degradación por medio de calor genera gases tóxicos para el ambiente<sup>4</sup>.

En virtud de ello, en los últimos años la organización mundial de la salud (OMS) ha considerado, a este como un problema de salud así como ambiental, como posible riesgo de muerte para los seres humanos debido a su alta acumulación. Debido a la problemática anterior, hoy en día existe una creciente atención de los científicos por el desarrollo de investigaciones y de la búsqueda de alternativas de materiales más amigables con el ambiente, como es el caso de los polímeros de origen natural<sup>3,5-8</sup>.

Uno de los polímeros más abundantes en la naturaleza es el almidón. Este polímero es un recurso natural, renovable y su obtención es de bajo costo, representando una buena alternativa para competir con los polímeros sintéticos (como, el polietileno) obtenidos principalmente de una fuente no renovable (como, el petróleo).sin embargo, dado las pobres

características físicas de los materiales obtenidos a partir de solo almidón, continuamente se buscan alternativas para fortalecer estos materiales<sup>9-14</sup>.

Por este motivo, en este trabajo se realizó la modificación química del almidón de plátano macho (*musa paradisiaca* L) con un polímero sintético<sup>15-20</sup> (polietileno monoalcohol) por medio de una reacción de injerto sobre la superficie del gránulo y se obtuvo un material funcionalizado o compatibilizante. Apto para combinarse con el polietileno de postconsumo, lo cual representa una alternativa para reciclar este material. La síntesis de este copolímero injerto almidón-g-PEOH se llevó a cabo utilizando dos métodos, en masa (bulk) y en dispersión

## II. ANTECEDENTES

### 2.1. Polímeros naturales

Se puede definir un polímero como una macromolécula formada por unidades repetitivas y unidas covalentemente, llamados monómeros. Los polímeros se pueden clasificar de diferentes formas, por ejemplo, dependiendo de su origen, los polímeros se clasifican como sintéticos, naturales y artificiales<sup>21</sup>.

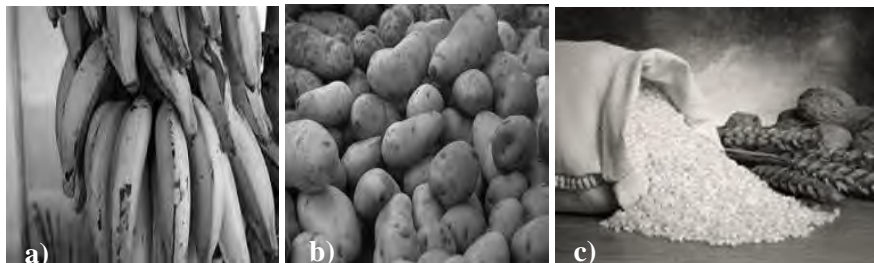
Los *polímeros sintéticos* se obtienen por síntesis en el laboratorio o industrialmente, por ejemplo, la síntesis del polietileno (PE), el poliestireno (PS) y el nylon. Mientras que los *polímeros naturales* son todos aquellos que se originan en la naturaleza, por ejemplo, el caucho del árbol del hule, el almidón, el algodón y la seda del gusano, entre otros. Los *polímeros artificiales* son los polímeros naturales modificados por el hombre<sup>21</sup>.

Actualmente, el uso de polímeros naturales ha sido objeto de muchas investigaciones debido a que estos son polímeros biodegradables, renovables, biocompatibles, no tóxicos y su extracción suele ser de bajo costo. Por lo cual, los convierte en una seria alternativa para competir ante el uso desmedido de los plásticos convencionales como el polietileno. Uno de los polímeros naturales más abundantes en la biosfera terrestre, es el almidón, del cual, en las últimas décadas ha sido objeto de muchas investigaciones y aplicaciones como material plástico<sup>22</sup>.

### 2.2. Almidón

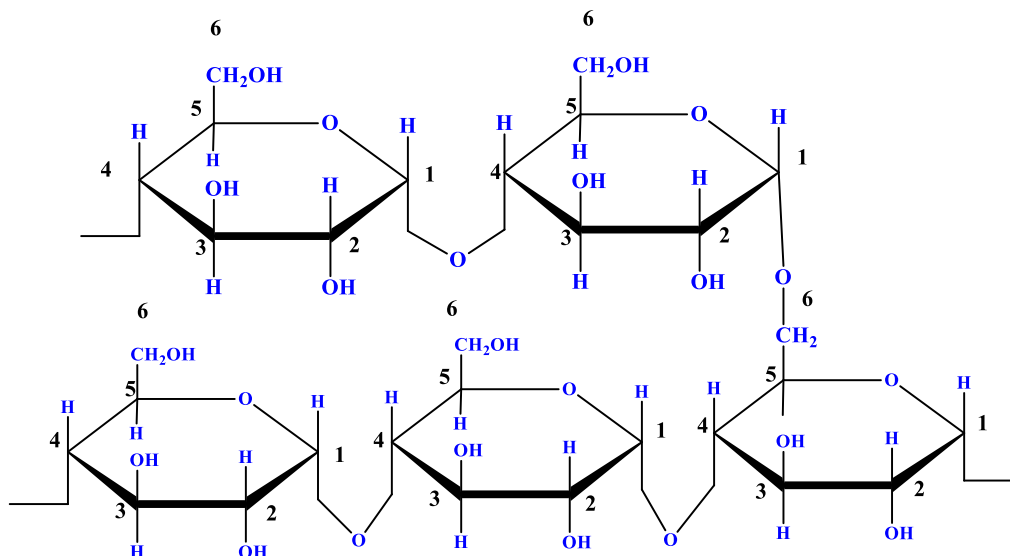
El almidón es el principal carbohidrato de reserva alimentaria de plantas y animales, se produce en vegetales por medio del proceso de fotosíntesis a partir de dióxido de carbono y agua<sup>23</sup>. El cual esta constituidos por unidades de glucosas<sup>10,23</sup>. Químicamente es un

polisacárido de origen natural formada por partículas discretas llamados gránulos cuyo tamaño varia de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , de estructura compleja que se encuentra principalmente en cereales (maíz, arroz y trigo), tubérculos (papa y camote), leguminosas (frijoles y chicharos) y frutas (mango, plátano, etc.) pero también se encuentran en los tallos, en las hojas e incluso en el polen<sup>24-25</sup> **Figura 1.**



**Figura 1.** Algunas fuentes con alto contenido de almidón, a) plátano macho verde, b) la papa y c) arroz y trigo.

El almidón está compuesto generalmente de dos estructuras poliméricas, amilosa fracción soluble en agua y una fracción insoluble conocida como amilopectina<sup>23</sup> (**Figura 2**), las cuales se encuentran normalmente en una concentración del 30% y 70%, respectivamente. Tanto la amilopectina como la amilosa están constituidas por unidades de glucosa pero difieren en tamaño y forma molecular<sup>24-25</sup>.



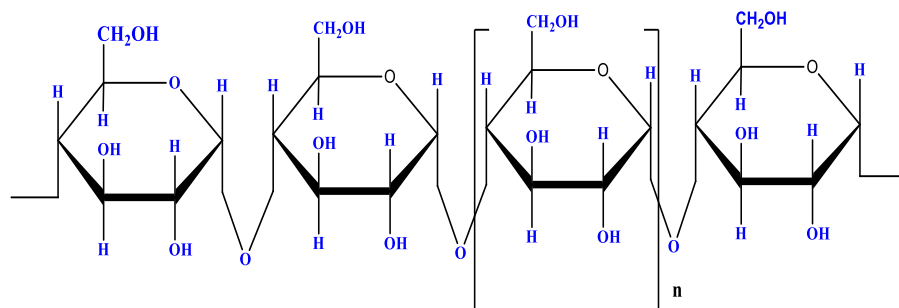
**Figura 2.** Estructura química del almidón<sup>20</sup>.

En base a su estructura química, el almidón puede experimentar reacciones químicas debido al carácter hidrofílico de los carbonos que contienen los grupos hidroxilos (-OH), esto es, en los carbonos 2, 3 y 6, de las unidades de glucosa, **Figura 2**. Estos representan, los sitios activos del almidón para llevar a cabo una posible interacción química o física con otros compuestos o materiales químicos. Esta reactividad de los almidones depende según sea mayor o menor el número de uniones por puentes de hidrogeno, del tamaño del gránulo y de su masa molecular<sup>26,28</sup>.

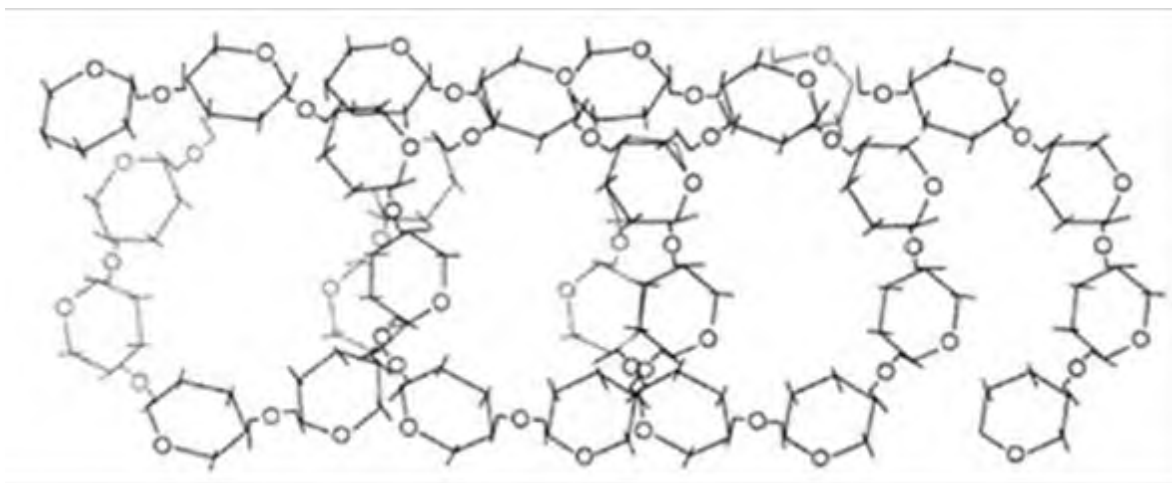
### 2.2.1. Amilosa

La amilosa es un polímero lineal situado en capas interiores del gránulo del almidón, compuesta por monómeros de glucosas, unidos por enlaces  $\alpha$ -(1-4) glucosídicos, los cuales presentan el 99% de sus enlaces. Se ha reportado que la amilosa contiene alrededor de 1000 o más unidades de glucosas ligadas entre sí<sup>26</sup> (**Figura 3**). En cuanto a su estructura en el espacio, se propone en la literatura que adopta una disposición helicoidal sencilla (**Figura 4**)

(está atribuida por la naturaleza lineal, flexible y longitud de su cadena). La amilosa suele constituir del 25 al 30% del almidón y posee un masa molar de  $10^5$  a  $10^6$  Da<sup>24,27</sup>.



**Figura 3.** Estructura química de la amilosa<sup>25</sup>.



**Figura 4.** Estructura química helicoidal sencilla de la amilosa<sup>31</sup>.

De acuerdo a la literatura, la amilosa contiene las zonas o las regiones amorfas del almidón<sup>29</sup>, es soluble en agua caliente, a partir de esta característica presenta la capacidad de formar una suspensión coloidal y películas<sup>26</sup>.

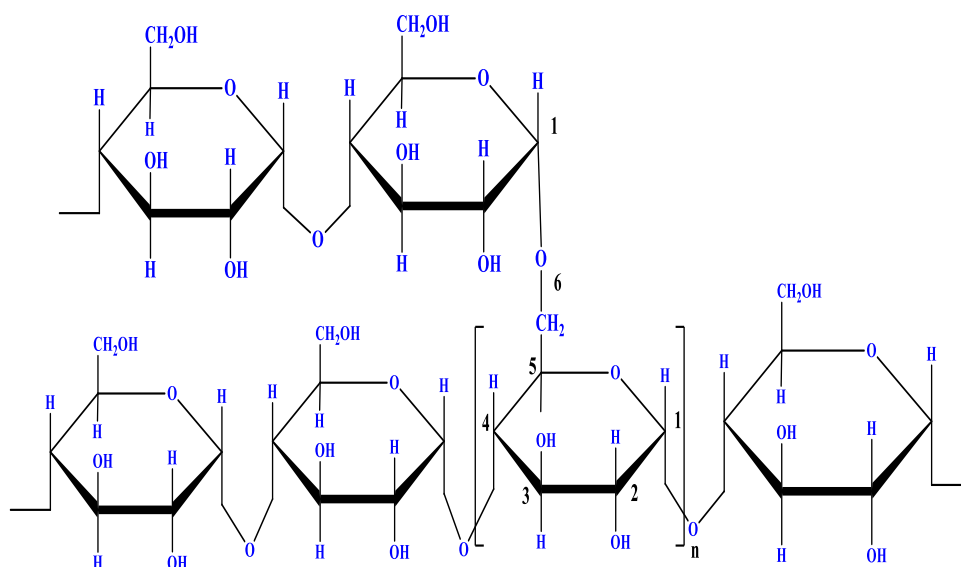
### 2.2.2. Amilopectina

Polímero semicristalino y ramificado (**Figura 5**) situado en las capas exteriores del gránulo del almidón, formado por monómero de glucosas, unidas en un 94-96% por enlaces  $\alpha$ -(1-4)

y en un 4-6% con enlaces  $\alpha$ -(1-6), estos últimos enlaces representan los puntos de ramificación del almidón<sup>30</sup>(**Figura 6**).



**Figura 5.** Estructura ramificada de la amilopectina<sup>31</sup>.



**Figura 6.** Estructura química de la amilopectina<sup>26</sup>.

La amilopectina presenta una masa molar mayor comparada con la masa molar de la amilosa, encontrándose en un intervalo de  $1 \times 10^7$  a  $1 \times 10^9$  Da y un grado de polimerización de  $10^4$  a  $10^5$ , la amilopectina es esencialmente insoluble en agua caliente<sup>24,27,32</sup> y contiene las zonas cristalinas del almidón<sup>19</sup>.

En la naturaleza hay una variedad amplia de fuentes de almidón y dependiendo de está, es la concentración de amilosa y de amilopectina. Una de las fuentes de almidón reportadas en la literatura es el almidón de plátano macho (*musa paradisiaca* L.) en su estado inmaduro<sup>11</sup>.

### 2.3 El plátano macho

El plátano es el cuarto cultivo más importante del mundo, se originó en Asia meridional y se conoce en el mediterráneo desde el año 650 cuando la especie llegó a la Isla Canaria. La especie en particular (*musa paradisiaca* L.) pertenece a la familia de las musáceas, teniendo dos variedades Cavendish (plátanos comestibles cuando están crudos) y M. Paradisiaca (plátanos machos o para cocer), botánicamente es una planta herbácea perenne gigante, (**Figura 7**); importante en países desarrollados de Asia, Latinoamérica y África, se cosecha en climas cálidos, tropicales y en todas las estaciones del año<sup>33</sup>.



**Figura 7.** Planta botánica del plátano macho (*musa paradisiaca* L.).

De acuerdo al Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (**SIAP**) de México, durante el período comprendido de 2005 a 2015, la producción nacional de plátano tuvo una tasa de crecimiento del 1.5% al pasar de dos millones 103 mil toneladas en 2005, a dos

millones 262 mil toneladas en 2015<sup>34</sup>. Por otra parte, a nivel mundial México ocupa uno de los primeros diez lugares, con una cosecha en volumen de 2.4 millones de toneladas de plátano (**SAGARPA 2016**). Los principales estados de producción del país son Chiapas, Tabasco, Veracruz y Oaxaca. Por su parte en los estados de Veracruz y Oaxaca, la región de cuenca del Papaloapan es la principal productora del plátano macho; los principales ejidos de estos productores son Santa Teresa, Papaloapan, Tres Valles, Ojitlan, Loma Bonita y San Juan Bautista Tuxtepec<sup>35</sup>.

### **2.3.1. Propiedades químicas del plátano macho**

Los nutrientes más representativos del plátano, en la pulpa contienen múltiples propiedades, es excelente fuente de potasio, magnesio, ácido fólico, rico en vitaminas A, B6, C y D, de ahí los beneficios especialmente a los huesos y músculos del cuerpo humano<sup>36</sup> sin olvidar su alto contenido de fibra.

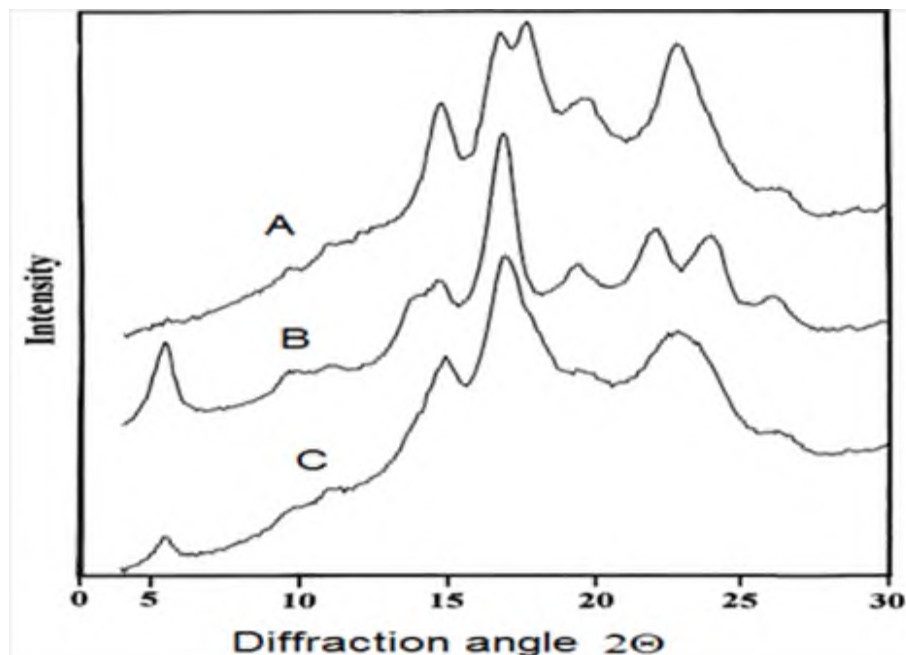
De acuerdo a la literatura, se ha aislado hasta el 70% a 80 % (base seca)<sup>37</sup> de almidón en frutas en estado inmaduro o verde, específicamente en el plátano y en el mango<sup>36</sup>. El almidón de plátano en estado nativo tiene mayor estabilidad que otros almidones, en el mismo estado, además de presentar baja solubilidad y poder de hinchamiento, lo cual le da ciertas características funcionales<sup>38</sup>. En la **Tabla 1**, se presenta la composición química del plátano macho.

**Tabla 1.** Composición química del plátano<sup>37</sup>.

Componente	Contenido (%)
Lípidos	1.85
Proteínas	2.06
Cenizas	1.89
Humedad	8.30
Almidón total	91.20

Cabe mencionar que la composición química depende del estado de maduración en el que se encuentre la fruta. En estado verde o inmaduro, en el plátano presenta mayor concentraciones de almidón con respecto al maduro.

El almidón presente en estado vegetal puede presentar dos tipos de patrones de difracción de rayos X, **Figura 8**, dependiendo de las entidades cristalinas que posea: el tipo “A” tiene picos de mayor intensidad de difracción para los ángulos  $2\theta = 15$  y  $23$ , este patrón es típico de los almidones de cereales; el tipo “B”, tiene picos de mayor intensidad de difracción para los ángulos  $2\theta = 5.6$ ,  $15$  y  $24$ , mientras que se ha estudiado recientemente que los patrones tipo C son una mezcla de los tipos A y B, aunque se reporta que estos tiene más inclinación por los tipo A; este patrón tipo C se encuentra presente en almidones de tubérculos y almidones con alto contenido en amilosa<sup>39</sup>.



**Figura 8.** Patrones de difracción de rayos X de los almidones, tipo A, B, C.

En la literatura se han reportado modificaciones químicas del almidón de plátano macho con polímeros sintéticos<sup>36,40-47</sup> y en los cuales, se ha reportado que el almidón de plátano macho presenta un patrón de difracción tipo C<sup>37</sup>.

#### **2.4. Modificaciones del almidón**

Las propiedades físicas o químicas del almidón nativo pueden ser modificadas por diferentes métodos, ya sean físicos<sup>48-56</sup>, químicos<sup>36,40-47</sup> y enzimáticos o por una combinación entre estos métodos. Los métodos físicos implican el uso de calor y humedad, mientras que las modificaciones químicas introducen grupos funcionales en la molécula de almidón usando reacciones de derivatización (por ejemplo, eterificación, esterificación, reticulación) o implican reacciones de descomposición (por ejemplo, hidrólisis y oxidación)<sup>57</sup>. La modificación química del almidón es usada para mejorar ciertas propiedades como su resistencia a sustancias químicas, su fragilidad al deterioro, sus propiedades mecánicas por exposición a la humedad, su reducida procesabilidad debido a su alta viscosidad y la

incompatibilidad con algunos solventes o polímeros<sup>58</sup>. Los almidones modificados muestran mejor estabilidad a procesamientos, su retrogradación disminuye y presentan resistencia al congelamiento<sup>45</sup>.

#### **2.4.1. Modificación química**

La adición de grupos químicos para modificar la estructura molecular del almidón es descrita como una modificación química. Un almidón modificado químicamente es aquel que ha sido reemplazado un grupo hidroxilo por un grupo químico<sup>59</sup>.

La modificación química del almidón está relacionada con las reacciones de los grupos hidroxilos vía éter, vía ésteres, vía oxidación, vía hidrólisis y reacciones tipo injerto<sup>45</sup>.

- **Hidrólisis**

La hidrólisis se lleva a cabo por métodos enzimáticos (usando  $\alpha$ -amilasas y  $\beta$ -amilasas) o soluciones con ácido clorhídrico o sulfúrico acompañado de calor, el cual facilita el rompimiento de los enlaces glucosídicos. El resultado de estos métodos es principalmente para obtener geles de gran claridad y de menor viscosidad<sup>59-60</sup>.

- **Catiónica**

La modificación catiónica, se produce generalmente haciendo reaccionar el almidón con compuestos que tiene grupos amonio, imino, amino, sulfúrico o fosfatos terciarios o cuaternarios; se emplean monómeros como cloruro de 2,3-epoxipropil trimetil amonio o cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetil amonio en procedimientos secos o húmedos. Esta modificación reduce la temperatura de gelatinización y aumenta la viscosidad, y es utilizada en la industria textil<sup>59</sup>.

- **Acetilación**

Este método de modificación se efectúa adicionando grupos funcionales acetilados, que reaccionan con grupos hidroxilos del almidón para producir un éster específico. A partir de esta modificación, el almidón aumenta su capacidad de hinchamiento y solubilidad, en comparación con el almidón nativo. La aplicación a estos productos se da en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética<sup>61</sup>.

- **Reticulación**

La reticulación del almidón se presenta cuando quedan interconectadas sus cadenas, por medio de enlaces covalentes formando una especie de red. Para llevar a cabo este tipo de modificación química se usan reactivos como el trimetofosfato de sodio, tripolifosfato de sodio, epíclorhidrina y cloruro de fosforilo, por mencionar algunos. El almidón reticulado presenta mejores propiedades de hinchamiento y disminuye su afinidad al agua. En el caso de materiales plásticos, la reticulación se usa para aislar y cubrir los cables eléctricos, ya que esta característica le otorga estabilidad al plástico frente a cambios de temperatura<sup>59</sup>.

- **Oxidación**

Permite la introducción de grupos carbonilos y carboxilos a las cadenas de almidón, se lleva a cabo por dos reacciones; la primera los grupos hidroxilos son oxidados a grupos carbonilo y después a carboxilo, la segunda involucra la degradación de las moléculas del almidón. Se efectúa con diferentes agentes químicos, como peróxidos, permanganatos, dicromatos, persulfatos; pero el más empleado el hipoclorito de sodio. Favorece las propiedades mecánicas del almidón, la estabilidad de gel y una menor tendencia a la retrodegradación<sup>59</sup>.

- **Dual**

Esta modificación química implica la combinación de varios agentes químicos y físicos, como la acetilación asistida por microondas o fosforilación por altas presiones. Los almidones modificados por este método se usan en la industria alimentaria y no alimentaria como absorbentes de metales pesados, por mencionar algunos ejemplos<sup>59</sup>.

- **Modificación química por injerto**

La modificación química del almidón mediante reacciones tipo injerto, se ha convertido, en el método más frecuente utilizado, para mejorar sus propiedades físico-mecánicas, utilizando para ello polímeros naturales, sintéticos y artificiales, en donde los monómeros de estos polímeros se injertan en la superficie del gránulo del almidón a través de sus grupos hidroxilos. El copolímero injerto puede ser utilizado como compatibilizante efectivo de mezclas a base de almidón y polímero injertado<sup>60</sup>. Los copolímeros injerto pueden ser sintetizados mediante radicales libres (*iniciación química mediante el uso de sales céricas, de KMnO<sub>4</sub>, de persulfato de potasio, por irradiación con haz de electrones, por rayos UV y por microondas*<sup>59</sup>).

En la literatura se han reportado diversas investigaciones de copolimerización del almidón por reacciones tipo injerto con un polímero sintético, algunos ejemplos se mencionan a continuación.

- **Athawale y col., (2000).** Obtuvieron el copolímero injerto de polimetacrilonitrilo con almidón de maíz seco, utilizando nitrato de amonio cérico como iniciador. Además estudiaron el comportamiento térmico y estructural, del copolímero injerto<sup>40</sup>.
- **Beliakova y col., (2004).** Realizaron la polimerización injerto del almidón con ácido metacrílico (MAA) y poli (alcohol vinílico)<sup>41</sup>.

- **Martínez Arellano y col., (2014).** Realizaron la copolimerización injerto del almidón con poli (butil acrilato) (PBA)<sup>42</sup>.
- **Ramírez-Hernández y col., (2016).** Llevaron a cabo la síntesis y caracterización del copolímero de injerto de almidón-g-PCL utilizando catalizadores de molibdeno<sup>36</sup>.

La copolimerización injerto del almidón con polímeros sintéticos representa una alternativa para mejorar las propiedades del almidón o que este adquiriera nuevas características, de tal forma, este tenga una potencial aplicación, por ejemplo, como polímeros conductores aplicados en pantallas electrocrómicas, dispositivos electrónicos, dispositivos fotovoltaicos, electrodos modificados y bio-sensores químicos<sup>36,43</sup>.

#### **2.4.2. Técnicas de polimerización**

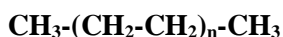
Actualmente, se estudian diversas técnicas de polimerización, las cuales tiene características y condiciones particulares, por ejemplo la polimerización en masa y la polimerización por dispersión.

- **2.4.2.1. Polimerización en masa.** Técnica simple de encapsulación química homogénea. La característica distintiva de la polimerización es que no necesita solventes en la polimerización, es decir, solo se encuentra el monómero y el iniciador en el sistema de reacción. Es una técnica económica y produce polímeros con alto grado de pureza, por ejemplo es usada para la fabricación de lentes plásticos amorfos<sup>62</sup>.
- **2.4.2.2. Polimerización por dispersión.** Técnica simple que consiste en utilizar un disolvente o medio dispersante que permita la interacción química del monómero con el iniciador o el catalizador para iniciar la polimerización. Este medio dispersante puede ser inerte en la reacción o en algunos casos puede funcionar como un

coinciador. Ejemplos de esta técnica son las emulsiones y las dispersiones poliméricas<sup>62</sup>.

## 2.5 Polietileno y polietileno monoalcohol

El Polietileno (PE) es uno de los materiales plásticos más importante y usados en el mundo, con una producción de 21.34 millones de toneladas en el 2017 y con una tasa de crecimiento de 2% anual, por lo que a nivel mundial se consume alrededor de 100 millones de toneladas plástico al año<sup>63-64</sup>. Su uso principal de él es en ensamblajes (bolsas plásticas, láminas, películas, contenedores, botellas, etc.) y la mayoría de esta cantidad de PE no es reciclada al terminar su vida útil, por lo cual, es común encontrarlo desechado en el ambiente. El PE es un polialcano saturado no biodegradable (**Figura 9**), cuya síntesis ocurrió de manera accidental, por primera vez por el químico alemán Von Pechman, en 1898 mientras calentaba diazometano<sup>65</sup>.



**Figura 9.** Estructura química del PE<sup>66</sup>.

El PE es un termoplástico no polar, inodoro, insípido, resistentes a ácidos y álcalis, que tiene elevada rigidez, baja absorción de agua y es semicristalino, entre otras características, que lo hacen ser un material atractivo para el diseño de materiales plásticos<sup>65</sup>. Sin embargo, el PE es plástico muy difícil de degradar químicamente y biológicamente. De acuerdo con la agencia de protección ambiental de Estados Unidos (EPA), cada persona en el mundo utiliza en promedio 6 bolsas de polietileno al día, lo que representa 24 kg al año y que la vida promedio útil de una bolsa es de 12 minutos y solo se recicla el 1% de PE consumido<sup>67</sup>. Los desechos de PE no se degradan en la naturaleza causando un grave problema ambiental. Por

lo que, en las últimas décadas se ha implementado métodos de reciclaje y degradación química para tratar este problema.

Los hidrocarburos saturados presentan una gran estabilidad química con relación a ácidos y bases, por su parte, el polietileno está formado por repeticiones de etileno, lo hace ser un polímero muy estable en la naturaleza, para llevar a cabo su degradación química se ha implementado métodos como:

- **Pirolisis:** consiste en la descomposición térmica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno u otros agentes gasificantes. Los productos obtenidos de esta degradación son aceites, ceras, alcanos y alquenos lineales.
- **Degradación catalítica:** se lleva a cabo usando catalizadores para obtener un porcentaje alto de polímero degradado.
- **Degradación oxidativa:** se lleva a cabo utilizando luz y calor, provocando el deterioro de las propiedades mecánicas y la fragmentación del polímero. El uso de aditivos oxidantes representa una solución prometedora a este problema<sup>65</sup>.

El polietileno de acuerdo a su estructura química es el polímero sintético más simple, sin embargo, hay diferentes tipos de polietileno, por ejemplo, el polietileno de baja densidad (PEBD), el polietileno lineal de baja densidad (PELBD), el polietileno de alta densidad (PEAD) y el polietileno monoalcohol, por mencionar algunos ejemplos. El polietileno monoalcohol es un polietileno con un grupo terminal hidroxilo (-OH) en uno de los extremos de la su cadena polimérica (**Figura 10**).



**Figura 10.** Estructura del polietileno monoalcohol.

El polietileno monoalcohol es semicristalino, con una temperatura de fusión de 108 °C, una masa molar de aproximadamente 700 Da, es soluble en tolueno y hexano<sup>66</sup>. Este polímero sintético al tener en unos de sus extremos un grupo polar, lo hace propenso a experimentar reacciones químicas con otras sustancias o polímeros sintéticos polares con mayor facilidad que el polietileno comercial. El polietileno monoalcohol es utilizado como precursor de sulfatos, aminas y ácidos carboxílicos. Además de acuerdo a la literatura, el polietileno monoalcohol es utilizado para sintetizar compositos, compatibilizantes y como aditivo en mezclas poliméricas para mejorar sus propiedades reológicas y la permeabilidad al agua, por lo que, es utilizado en la industrias de recubrimientos y ensamblaje<sup>49,68-71</sup>.

En la literatura se han reportado numerosas investigaciones sobre la modificación física del almidón con el polietileno<sup>38,40,49,50-51,71-72</sup>. Estas modificaciones físicas se han llevado a cabo con el propósito de mejorar las propiedades físico-químicas del almidón para darle una aplicación más amplia, sin embargo, la gran limitante en estas mezclas o compositos es la incompatibilidad entre el almidón y el PE, debido a que el primero es un polímero hidrofílico y el segundo es hidrofóbico, generando películas con dos fases separadas.

Se ha reportado modificaciones química del almidón con polímeros sintéticos que tiene al menos un grupo polar<sup>9-14,22,36,40-49,55,56,73</sup>.

Por otro lado, Cheng *et al.*, 2005, llevaron a cabo la síntesis de un compatibilizante entre la celulosa y el polietileno monoalcohol, para mejorar las propiedades mecánicas de la madera y su resistencia al agua<sup>54</sup>.

Hasta el momento no hay reportes en la literatura sobre la modificación química del almidón de plátano macho con polietileno monoalcohol, lo cual, hace novedosa la presente investigación.

### III. JUSTIFICACIÓN

Los plásticos convencionales, como el polietileno, sin duda han mejorado la calidad de vida de las personas. Debido a sus características físicas y químicas, como a su bajo costo para su producción a nivel industrial. Sin embargo, estos plásticos convencionales, una vez concluida su vida útil son generalmente desechados al ambiente, en donde son muy poco biodegradables. Esto trae como consecuencia, el incremento constante en la contaminación ambiental por estos plásticos, afectando principalmente la calidad de vida del resto de los organismos vivos. Por lo que, una de las alternativas, hoy en día, es el uso de los polímeros extraídos naturalmente para competir con los plásticos o polímeros convencionales. Uno de estos polímeros naturales es el almidón, por ejemplo, el almidón de plátano macho.

En México, en la región de la cuenca de Papaloapan se producen todo el año grandes cantidades de plátano macho, el cual tiene un alto contenido de almidón y de amilosa, dato es importante ya que se sabe que la amilosa favorece la formación de película. Sin embargo, los materiales obtenidos a partir de solo almidón presentan dos principales desventajas, son materiales hidrofílicos y quebradizos. En la literatura se han reportado que las modificaciones químicas y físicas del almidón han minimizado estas desventajas. La combinación química del almidón con polímeros sintéticos representa una buena oportunidad para reciclar estos plásticos. Una de las limitantes de esta combinación química es su poca compatibilidad, dado que el almidón es hidrofílico y la mayoría de los plásticos convencionales son hidrofóbicos (por ejemplo, el PE). Una solución a este problema es la síntesis de compatibilizantes o materiales funcionalizados de almidón con polímeros sintéticos.

Bajo este argumento, hasta el momento no hay trabajos reportados en la literatura sobre la combinación química del almidón de plátano macho con el polietileno monoalcohol para generar el compatibilizante o material funcionalizado almidón-g-PEOH.

#### IV. HIPÓTESIS

El polietileno monoalcohol reaccionará químicamente sobre la superficie del gránulo del almidón de plátano macho (*musa paradisiaca* L.) formando el copolímero injerto almidón-g-PEOH. La determinación de las condiciones experimentales permitirá analizar el efecto del polietileno monoalcohol sobre la superficie del gránulo del almidón así como proponer una estructura química de este.

## V. OBJETIVOS

### 5.1. Objetivo general

Llevar a cabo la modificación química del almidón de plátano macho (*musa paradisiaca* L.) con polietileno monoalcohol para la obtención de un compatibilizante o material funcionalizado.

### 5.2. Objetivos específicos

- ✓ Determinar las condiciones experimentales óptimas para llevar a cabo la modificación química del almidón de plátano de macho (*musa paradisiaca* L.) con polietileno monoalcohol.
- ✓ Caracterizar el producto resultante de la modificación química del almidón de plátano macho con polietileno monoalcohol por las técnicas instrumentales de FTIR, RMN, TGA, y DRX.
- ✓ Observar por microscopia óptica con contraste de fase la morfología del almidón modificado.
- ✓ Determinar el contenido de humedad del copolímero injerto por calentamiento.
- ✓ Analizar el efecto del polietileno monoalcohol sobre la superficie del gránulo del almidón y proponer una estructura del almidón con polietileno monoalcohol.

## VI. PARTE EXPERIMENTAL

### 6.1. Reactivos

En la **Tabla 2** se enlista los reactivos utilizados para la polimerización injerto del almidón-g-PEOH.

**Tabla 2.** Lista de reactivos.

	Nombre	Marca	Pureza	Estado	CAS Number
1	Polietileno monoalcohol (PEOH)	Sigma Aldrich	80%	Sólido	444480
2	Etilen carbonato (EC)	Sigma Aldrich	98%	Sólido	E26258
3	Aceite silicón	REASOL	-	Líquido	68083-14-7
4	Tolueno	REASOL	96.6 %	Líquido	108-88-3
5	Hexano	REASOL	98.89%	Líquido	110-543
6	Cloroformo-d (CD-CL <sub>3</sub> )	Sigma Aldrich	99.8%	Líquido	865-49-6
7	Dimetil sulfóxido-d <sub>6</sub> (DMSO-d <sub>6</sub> )	Sigma Aldrich	99.9%	Líquido	2206-27-1
8	Almidón de plátano macho ( <i>musa paradisiaca</i> L.) aislado en la Universidad del Papaloapan.	-	-	Sólido	-

### 6.2. Desarrollo experimental

Se utilizarán dos metodologías para llevar a cabo la modificación química del almidón con PEOH, en masa y en dispersión.

#### 6.2.1. Modificación química del plátano macho por el método de masa

La modificación química del almidón, por el método en masa, se realizó en un vial de

vidrio de 10 ml, en el cual se colocó 0.5 g de almidón nativo (AN) y 0.06 g a 1 g de PEOH. Posteriormente, el vial se colocó en un baño de aceite de silicón a un intervalo de temperatura de 100 °C-150 °C durante un tiempo de 0 a 60 minutos con agitación constante de 120 rpm. Una vez terminado el tiempo de reacción, al producto obtenido se le realizaron lavados con 3 mL hexano y con 3 mL tolueno, para eliminar el PEOH que no reaccionó. En seguida, el producto se filtró y se colocó en un horno (marca Scropión Scientific MOD. A62060) para su secado a una temperatura de  $45 \pm 1$  °C durante un tiempo de 90 minutos. Esta metodología se repitió por duplicado. En la **Tabla 3** se muestra la clasificación de cada uno de los experimentos llevados a cabo.

**Tabla 3.** Clasificación de las reacciones llevadas a cabo por el método de masas.

Código	Concentración en (gramos )		
	AN	PEOH	Relación AN/PEOH
P11	0.50	0.75	0.06
P12	0.50	1.00	0.50
P13	0.50	0.50	1.0
P14	0.50	0.25	2.0
P15	0.50	0.12	4.0
P16	0.50	0.06	8.0

### 6.2.2. Modificación química del plátano macho por el método de dispersión

La modificación química por el método de dispersión se llevó a cabo de manera similar que la descrita en el apartado 6.2.1, solo que a esta metodología, se le adicionó al vial de reacción etilen carbonato (EC) como dispersante, en una relación en masa de 0.5-10, (AN/EC) en la **Tabla 4** se muestra la clasificación de las reacciones llevadas a cabo.

**Tabla 4.** Clasificación de las reacciones llevadas a cabo por el método de dispersión.

Código	Concentración en (gramos )			Relación [AN/PEOH]/[EC]
	AN	PEOH	EC	
P11	0.50	0.12	0.06	10.0
P12	0.50	0.12	0.12	5.0
P13	0.50	0.12	0.25	1.0
P14	0.50	0.12	0.50	2.0
P15	0.50	0.12	0.75	0.80
P16	0.50	0.12	1.0	0.50

### 6.3. Caracterización química

El copolímero obtenido tanto por el método de masa (AMm) como por el método de dispersión (AMd), se caracterizó por las técnicas siguientes.

#### 6.3.1 Espectrometría Infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

La espectroscopia de infrarroja con reflectancia total atenuada permitió la elucidación de estructuras moleculares, en base a los grupos funcionales presentes en las materias primas y en el almidón modificado por el método en masa y el método en dispersión. Para ello se utilizó un equipo Perkin Elmer Series 100, equipado con un sistema de Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR). Los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C) con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 16 barridos en un intervalo de número de onda de  $4000\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 6.3.2 Análisis térmico

El análisis termogravimétrico (TGA) y el análisis por calorimetría diferencial de barrido (CDB) se realizó para medir la variación de la masa del almidón modificado frente a la temperatura, utilizaron dos equipos; el simultáneo CDB/TG SDT Q600 y el

TGA Q500. El método utilizado para ambos equipo fue dinámico con una rapa de calentamiento de 10 °C/min, iniciando desde una temperatura de 26 °C hasta a 800 °C y empleando una atmosfera de inerte (N<sub>2</sub>, gaseoso).

### **6.3.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protón (RMN-H) y de carbono (RMN-13C)**

Esta técnica se empleó para elucidar la estructura química del almidón modificado almidón-g-PEOH. Para ello, se utilizó un equipo Varían/Agilen 600 MHz a una frecuencia de 599.8 MHz. El almidón modificado (0.1 g) se disolvió en 3 mL de disolvente deuterado (CDCl<sub>3</sub> y DMSO-d<sub>6</sub>). Para mejorar la disolución esta se llevó a agitación constante por 30 minutos y se calentó a 45 °C por 10 minutos. Los datos fueron recolectados 24 horas después.

### **6.3.4. Difracción de rayos-X (DRX)**

Esta técnica permitió analizar el efecto en la cristalinidad del almidon modificado debido a la presencia de PE injertado sobre la superficie del gránulo de almidón. Se utilizó un difractómetro de rayos X marca Bruker Axs, modelo D8 Advance con un generador de radiación de Cu-K $\alpha$  con filtro de Ni y rejillas de 2 mm. Los análisis se llevarón a cabo de 1 a 55 en 2 $\theta$ , se utilizó una intensidad de 30 mA y un voltaje de 40 Kv.

### **6.3.5. Determinación del contenido de humedad**

La determinación del contenido de humedad del almidón modificado se realizó mediante una balanza digital acoplada a una resistencia eléctrica (marca electronic mixture balance, modelo MOC-120H). El producto obtenido (0.5 g) se colocó en la balanza y se llevó hasta una temperatura de 120 °C, la cual se mantuvo constante hasta

que la diferencia entre la masa inicial y la masa final fuera de 0.05%. Usando el software de la balanza digital.

### **7.3.6. Microscopía óptica con contraste de fase**

La morfología de los gránulos del almidón modificado fue observada usando un microscopio óptico con contraste de fase. Para ello, se utilizó un microscopio óptico de contraste de fase, marca LEICA, modelo DM300. Fijando la muestra en un portaobjeto observándola con el objetivo de 40X.

### **7.3.7. Determinación del porcentaje en masa**

La determinación del porcentaje en masa (%M) del copolimero injerto obtenido por la modificación química del almidón con PEOH se obtuvo a partir de la ecuación siguiente:

$$\%M = \frac{m_2}{m_1} (100)$$

Donde; **m<sub>2</sub>** es la masa final, **m<sub>1</sub>** la inicial

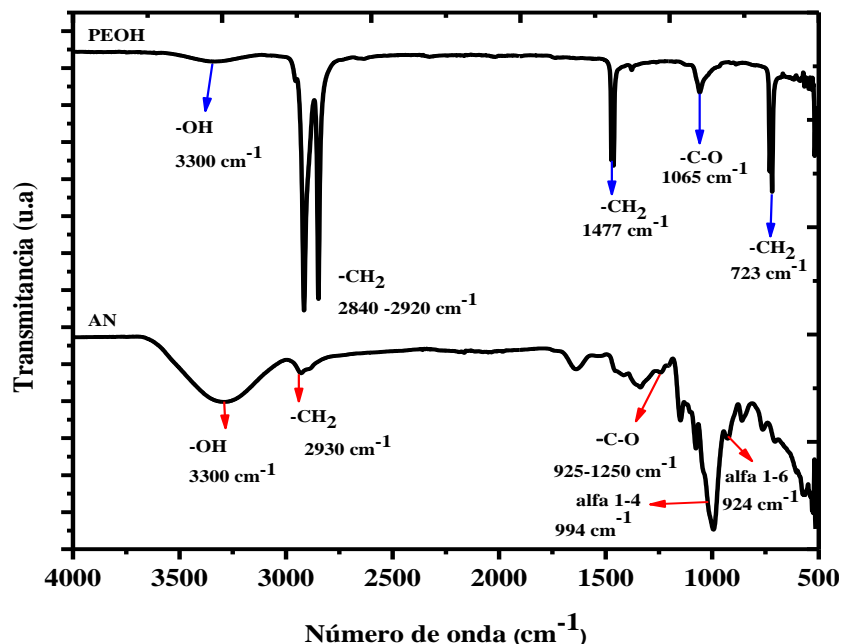
## VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.1. Caracterización química del copolímero injerto

La síntesis del copolímero injerto almidón-g-PEOH fue llevada a cabo de acuerdo a la metodología propuesta en la sección 6.2. La caracterización química del copolímero obtenido se realizó mediante diferentes técnicas instrumentales como fue la espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), termogravimetría (TGA), resonancia magnética nuclear (RMN) y difracción de rayos X. También se determinó la morfología de los gránulos del almidón modificado usando un microscopio óptico con contraste de fase y su contenido de humedad por medio de calentamiento.

#### 7.1.1 Análisis por FTIR de la materia prima

Previamente a la síntesis del copolímero injerto, se caracterizó la materia prima para verificar que está era la materia propuesta en la sección 6.2. Los espectros de infrarrojo del almidón de plátano macho en estado nativo y del polietileno monoalcohol se presentan en la **Figura 11**.



**Figura 11.** Espectro de FTIR del almidón de plátano macho nativo y del polietileno monoalcohol.

En el espectro de FTIR del almidón se observa las siguientes señales de vibración, a 3500-3300  $\text{cm}^{-1}$  la señal de vibración de alargamiento de los grupos hidroxilos (-OH) libres y asociados con moléculas de agua, a 2930  $\text{cm}^{-1}$  la señal de vibración de alargamiento de los grupos metilenos ( $\text{CH}_2$ -), a 2890  $\text{cm}^{-1}$  la señal de vibración de alargamiento de los grupos metinos (-CH), a 1647  $\text{cm}^{-1}$  la señal de vibración de deformación de los grupos hidroxilos (-OH) pertenecientes al agua (el almidón es un polímero higroscópico), en el intervalo de 1270-1456  $\text{cm}^{-1}$  se observan las señales de deformación de los grupos metinos (-CH) y grupos metilenos ( $\text{CH}_2$ ). Por otra parte, en la región conocida como la huella dactilar (en ella se encuentra en su mayoría las señales del almidón) en el intervalo de 900-1250  $\text{cm}^{-1}$  se encontró las vibraciones de alargamiento del enlace -C-O, la señal de vibración a 994  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a los enlaces glucosídicos alfa 1-4 y la señal a 924  $\text{cm}^{-1}$  a los enlaces glucosídicos alfa 1-6 del almidón.

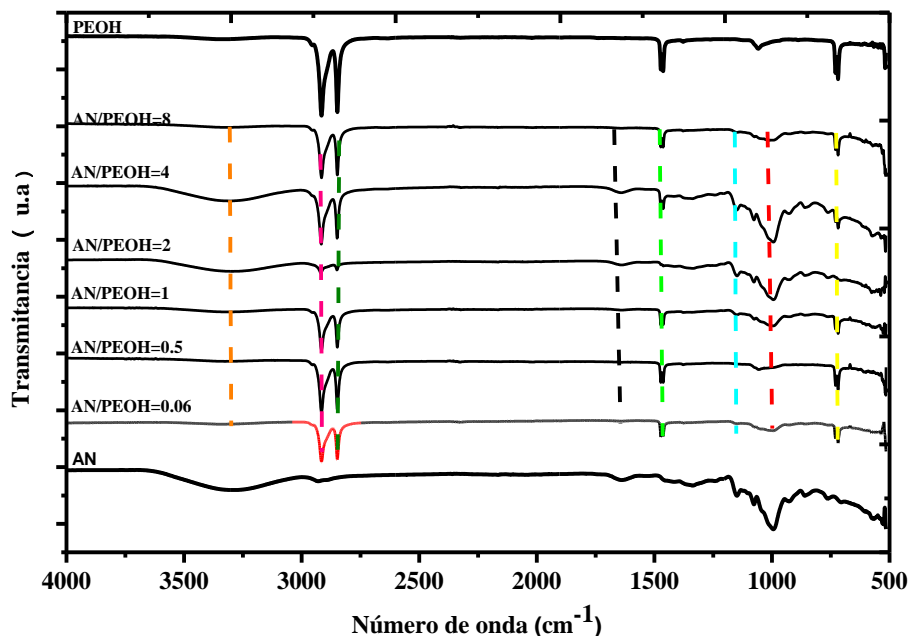
Cabe señalar que estas señales de vibración del espectro de infrarrojo del almidón son similares a las reportadas en la literatura<sup>74-76</sup>. Por otro lado, en el espectro de infrarrojo del polietileno monoalcohol, se observa la señal de vibración del grupo hidroxilo (OH) a 3300  $\text{cm}^{-1}$ , a 2960  $\text{cm}^{-1}$  se observa la señal de alargamiento del grupo metilo ( $-\text{CH}_3$ ), las señales de vibración de alargamiento de los grupos metilenos ( $-\text{CH}_2$ ) se observan en el intervalo de 2860-2920  $\text{cm}^{-1}$ , la señal de deformación de los grupos metilenos ( $-\text{CH}_2$ ) se observan en el intervalo de 1463-1470  $\text{cm}^{-1}$ , la señal de vibración del enlace  $-\text{C}-\text{O}$  aparece en 1054  $\text{cm}^{-1}$  y en el intervalo de 716-730  $\text{cm}^{-1}$  se observan las señales de vibración de esqueleto de los grupos metilenos ( $-\text{CH}_2$ ).

A partir de estos resultados de FTIR de las materias primas se concluye que estas presentaron los grupos funcionales esperados para la llevar a cabo la modificación química por copolimerización injerto entre el almidón plátano macho en su estado inmaduro y al polietileno monoalcohol.

## **7.2 Modificación química del plátano macho por el método de masa**

En la síntesis del almidón-g-PEOH se estudiaron los efectos de la relación en masa de almidón/PEOH, la temperatura y el tiempo de reacción.

Se llevó a cabo la modificación química del almidón nativo con polietileno monoalcohol por la polimerización en masa y se estudió el efecto de la relación en masa del AN/PE-OH por espectroscopia de infrarroja, **Figura 12**.



**Figura 12.** Espectros de FTI de los copolímeros almidón-g-PEOH por el método de masa, variando la relación en masa AN/PEOH.

En los espectros de FTIR del almidón modificado con polietileno monoalcohol, por el método de masa, variando la relación en masa AN/PEOH solo se observan aumento o disminución en las intensidades de las señales de vibración al variar la relación en masa de AN/PEOH, (**líneas verticales punteadas de color, Figura 12**). Por ejemplo, la señal de los grupos hidroxilos ( $-\text{OH}$ ) a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , la señal a  $1600\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración del agua y a  $1000\text{ cm}^{-1}$  la señal característica del enlace C-O del almidón<sup>77</sup>. En los espectros del copolímero injerto se observan las señales de vibración de los dos polímeros (AN y PEOH), esto quiere decir, que el producto obtenido contiene tanto el almidón como el polietileno.

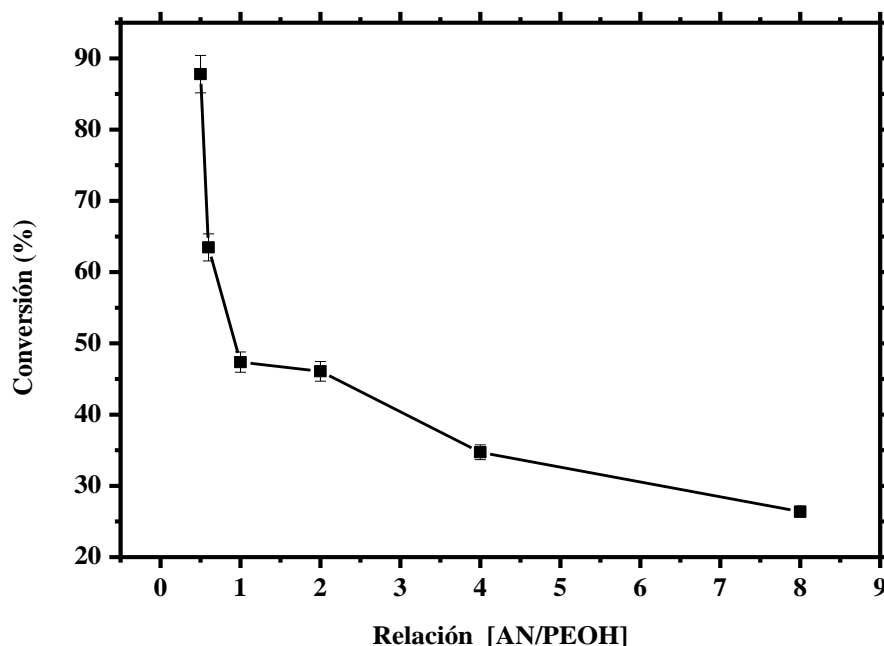
En la **Tabla 5** se presenta la asignación de las señales principales de los espectros de FTIR del almidón, PEOH y almidón modificado.

**Tabla 5.** Asignación de las señales de los espectros de FTIR de materia prima y del almidón modificado.

Señal	AN	PEOH	AN-g-PEOH
	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		
Vibración de alargamiento –OH	3300	3300	3300
Vibración de alargamiento –CH <sub>2</sub>	2930	2960	2960
Vibración de alargamiento –CH	2920	2920	2920
Deformación del agua H <sub>2</sub> O	1647	-	1647
Deformación de –CH y –CH <sub>2</sub>	1270-1456	1270-1463	1270-1456
Alargamiento -C-O	950-1250	1054	950-1250
Vibración de enlaces glucosídicos alfa 1-4	944	-	944
Vibración de los enlaces glucosídicos alfa 1-6	924	-	924
Vibración del enlace -C-O	1000-1200	1054	1000-1200
Vibración de esqueleto de los grupos metilenos -CH <sub>2</sub>	-	716-730	716-730

**Nota:** AN=Almidón nativo; PEOH=polietileno monoalcohol; AN-g-PEOH=almidon injerto polietileno monoalcohol.

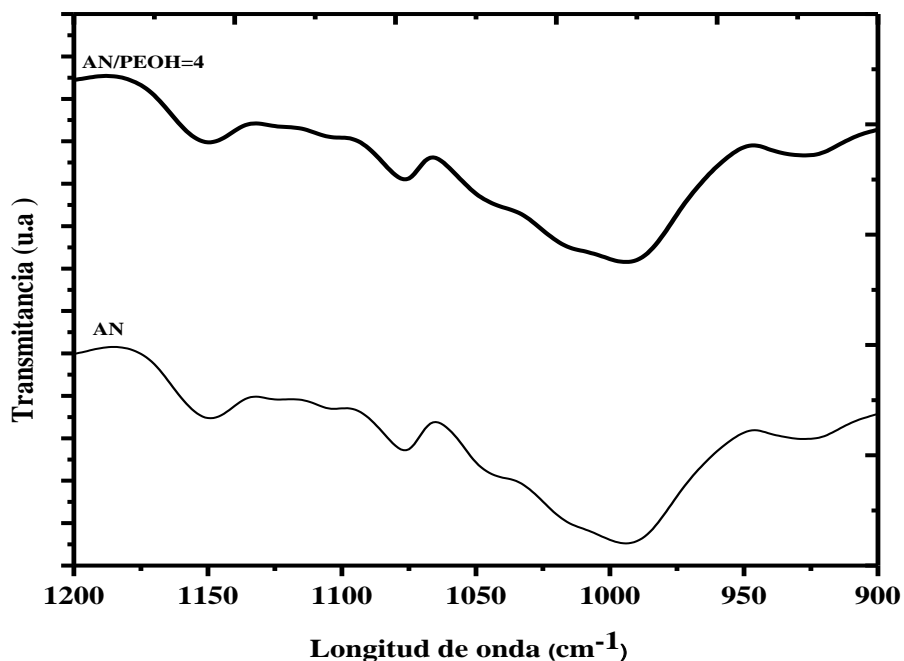
El efecto de la relación en masa en la modificación química del almidón-g-PEOH, arroja el siguiente resultado, cuando la concentración de PEOH es mayor respecto a AN la intensidad de las bandas disminuyen para el caso del almidón, caso contrario cuando disminuye la concentración de PEOH respecto al AN. Las intensidades de ambos aumenta hasta una relación igual a AN/PEOH= 4. Para valores mayores de relación en masa AN/PEOH, las intensidades disminuyen tal como se observa para la relación en masa AN/PEOH=8. Por otra parte, se determinó el rendimiento de la conversión en masa del copolímero injerto en función de la relación de AN/PEOH, en la **Figura 13** se presenta los resultados.



**Figura 13.** Efecto de la concentración AN/PEOH respecto a su porcentaje de conversión.

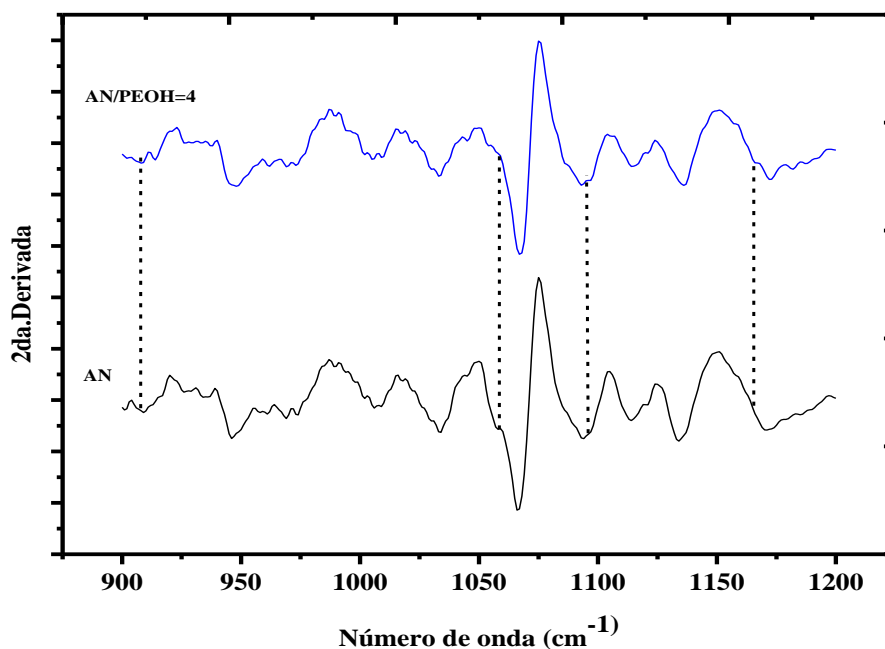
El porcentaje de conversión en masa del copolímero injerto aumenta cuando disminuye la relación en masa AN/PEOH hasta alcanzar un valor del 89%, cuando se utiliza una relación de AN/PEOH=0.5. Por otra parte, al observar la **Figura 13**, se percibe que caso contrario ocurre al aumentar la relación en masa AN/PE-OH, el rendimiento disminuye hasta alcanzar un valor del 26% cuando se utiliza una relación de AN/PE-OH=8. Estos resultados nos indica que cuando disminuye la cantidad de almidón, se espera que la interacción química del polietileno monoalcohol sobre la superficie de los gránulos del almidón sea mayor, debido a la alta disponibilidad de los grupos hidroxilos del almidón con polietileno monoalcohol, para unirse sobre la superficie del gránulo del almidón<sup>78</sup>. Pero al analizar los resultados del porcentaje de conversión en masa con los espectros de FTIR (**Figura 12**) los resultados son contrarios, esto se puede explicar que a mayores concentraciones de PEOH o de AN se favorece la homopolimerización, por lo tanto, se espera mayor sea la intensidad de las señales de vibración de cada homopolímeros con respecto al otro. A partir de los resultados de

infrarrojo y el porcentaje en masa del copolimero injerto se eligió la relación en masa de AN/PEOH=4. Sin embargo, al elegir la reacción AN/PEOH=4 como resultado de la interacción química del almidón con el polietileno monoalcohol se esperaba una señal nueva de vibración en el intervalo  $1100-1200\text{ cm}^{-1}$  debido al enlace químico C-O (Almidón-g-PEOH) pero no se aprecia en la **Figura 13**. Por lo que, se realizó un zoom o un aumento al espectro de FTIR en este intervalo vibracional para observar esta señal, pero aun así no se observan señales diferentes aparentemente, **Figura 14**.



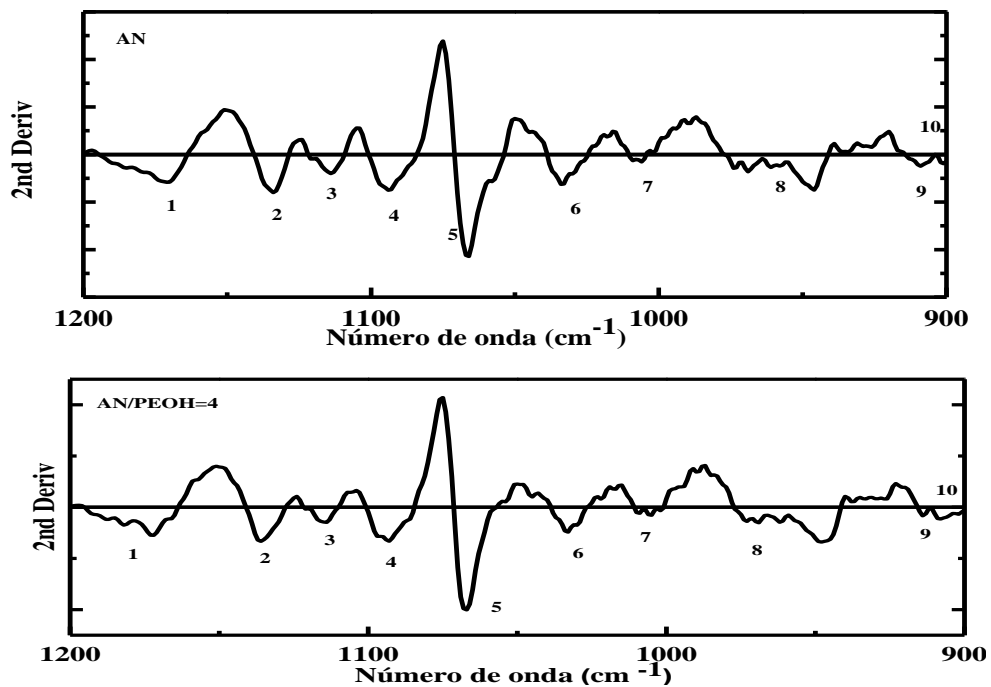
**Figura 14.** Espectro de FTIR del almidón modificado por el método de masa (AN/PEOH=4) y almidón nativo (AN) (región  $900-1200\text{ cm}^{-1}$ ).

Sin embargo, al obtener la segunda derivada de los espectros de FTIR, tanto del almidón nativo (AN) y el almidón modificado AN/PEOH=4, se logra apreciar que si hubo cambios en las señales de vibración, los cuales se indican con las líneas punteadas en la **Figura 15**.



**Figura 15.** Segundas derivadas del espectro de FTIR del almidón nativo (AN) y del almidón modificado (AN/PE-OH=4) por el método de masa.

Por lo tanto, se concluye que existe una interacción química entre el almidón nativo y el polietileno monoalcohol, este resultado nos indica que la señal esperada del enlace químico  $-C-O$  entre ambos polímero esta sobrelapada con la señal de vibración del enlace  $C-O$  del propio almidón. Tomando en cuenta lo anterior, se determinó el área bajo la curva de los espectros derivatizados (**Ver Figura 16**), los resultados se presentan en la **Tabla 6**.



**Figura 16.** Áreas bajo la curva de la segunda derivada de AN y AN/PEOH=4.

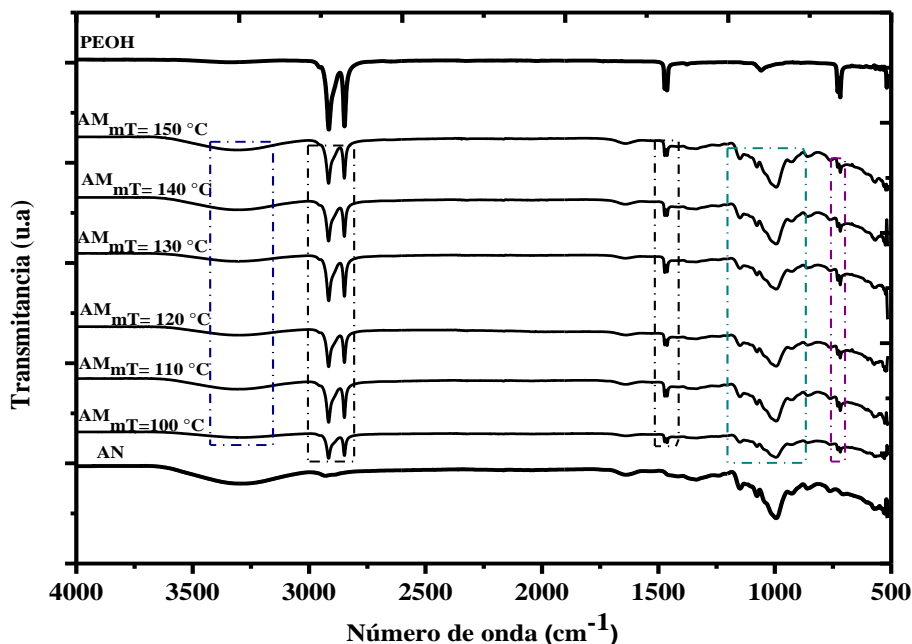
**Tabla 6.** Áreas bajo la curva de la segunda derivada de FTIR AN Y AN/PEOH=4 respecto a la concentración.

Número	Área bajo la curva	
	AN	AN/PEOH=4
1	0.96049	0.94519
2	0.58277	0.58024
3	0.26829	0.25947
4	0.73592	0.73643
5	1.76432	1.76785
6	0.48343	0.48343
7	0.03768	0.05796
8	1.07021	1.07597
9	0.12182	0.12294
10	0.04085	0.03712

A partir de los resultados de la **Tabla 6**, se puede apreciar aumento o disminución en cuanto a las áreas, esto se le puede atribuir a las diferentes vibraciones que experimenta el enlace C-O como puede ser tipo aleteo o rocking por mencionar algunas. A partir de estos resultados, se llevó a cabo el estudio del efecto de la temperatura sobre la reacción química del almidón con el polietileno monoalcohol usando una relación almidón/PEOH=4.

### 7.2.3 Análisis por FTIR del almidón modificado por el método de masa, en función de la temperatura

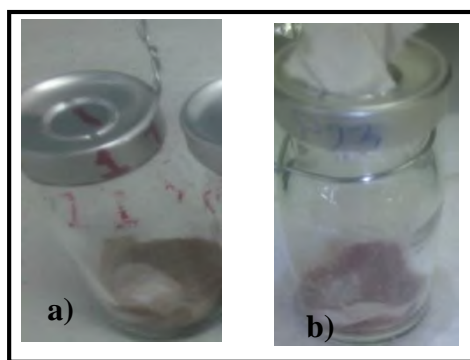
Los espectros de FTIR del almidón de plátano macho modificado con PEOH variando la temperatura de 100-150 °C se presentan en la **Figura 17**.



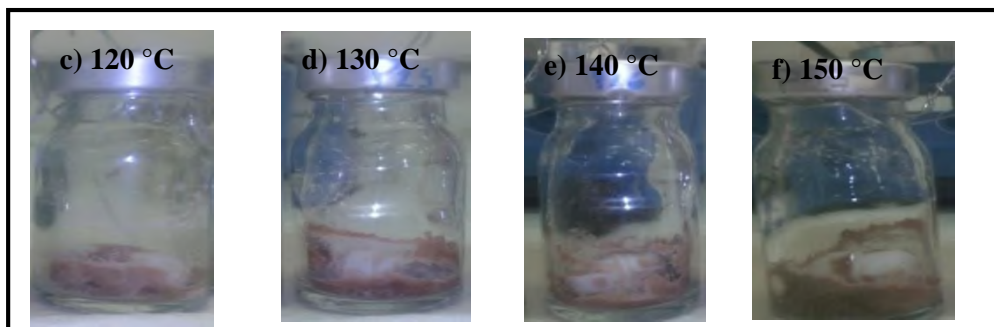
**Figura 17.** Espectros de FTIR del almidón-g-PEOH obtenido variando la temperatura.

Al igual que en el estudio del efecto de la relación en masa AN/PEOH en la síntesis del copolímero injerto, en los espectros de FTIR se observa cambios en la intensidades de las señales de vibración, al variar la temperatura de la reacción química (**Ver recuadros**

punteados de colores). Se distingue que estas señales de vibración aumentan sus intensidades, al incrementar la temperatura de la reacción. Cabe señalar que en el intervalo de temperatura de 100 a 110 °C, se observó en el vial de la reacción dos productos (AN más PEOH), esto indicó que hubo poca interacción química en este intervalo de temperatura, es decir estas temperaturas son insuficientes para llevar a cabo la reacción tipo injerto, es decir, la velocidad de la reacción se ve afectada durante las etapas de polimerización (**Figura 18**). A partir de la temperatura de 120 °C, se observó en el vial de la reacción un solo producto con apariencia diferente a la de los homopolímeros (**Figura 19**). Lo que significó que a partir de los 120 °C hubo una interacción química entre los reactantes para promover la reacción tipo injerto, tal como se ha reportado en otras copolimerizaciones<sup>78-79</sup>.

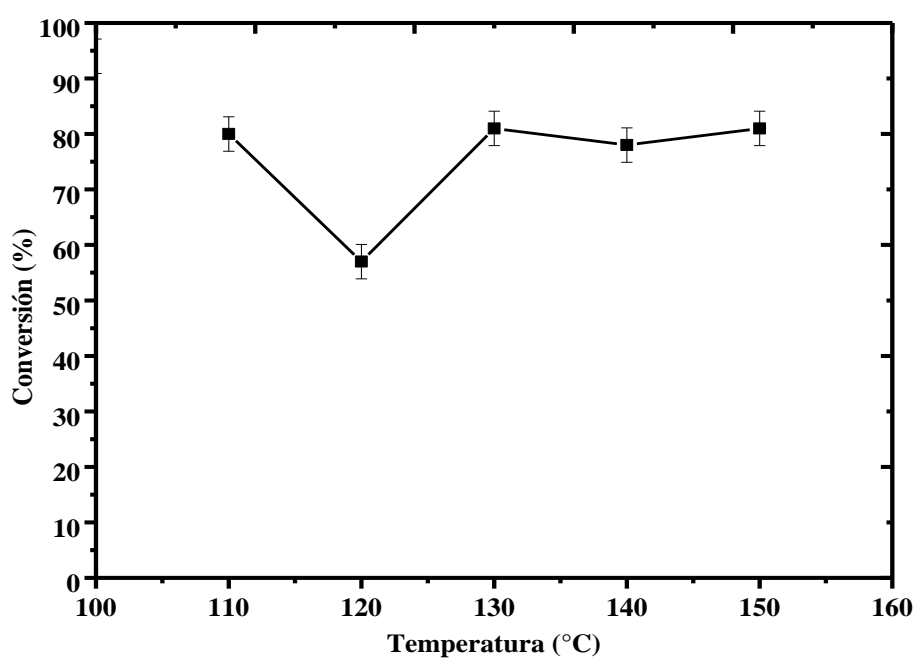


**Figura 18.** Viales de reacción a diferentes temperaturas: a) 100 °C, b) 110 °C.



**Figura 19.** Viales de reacción en el intervalo de temperatura 120-150 °C.

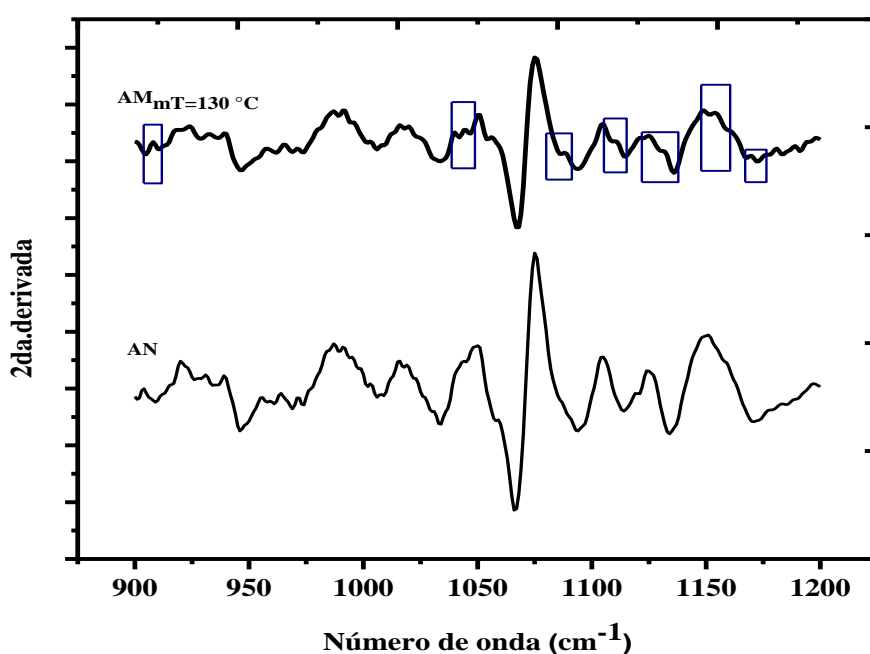
De acuerdo a estos resultados, el intervalo de temperatura de 100-110 °C se descartó para llevar a cabo la síntesis del copolímero injerto. Cabe señalar que se esperaba una señal de vibración del grupo C-O atribuida al enlace químico almidón-g-PEOH en el intervalo de 900-1200  $\text{cm}^{-1}$ , sin embargo, esta señal quedó sobrelapada con la señal C-O del propio almidón. Por otra parte, se determinó el porcentaje de la conversión en masa de las reacciones de la modificación del almidón en función de la temperatura, **Figura 20**.



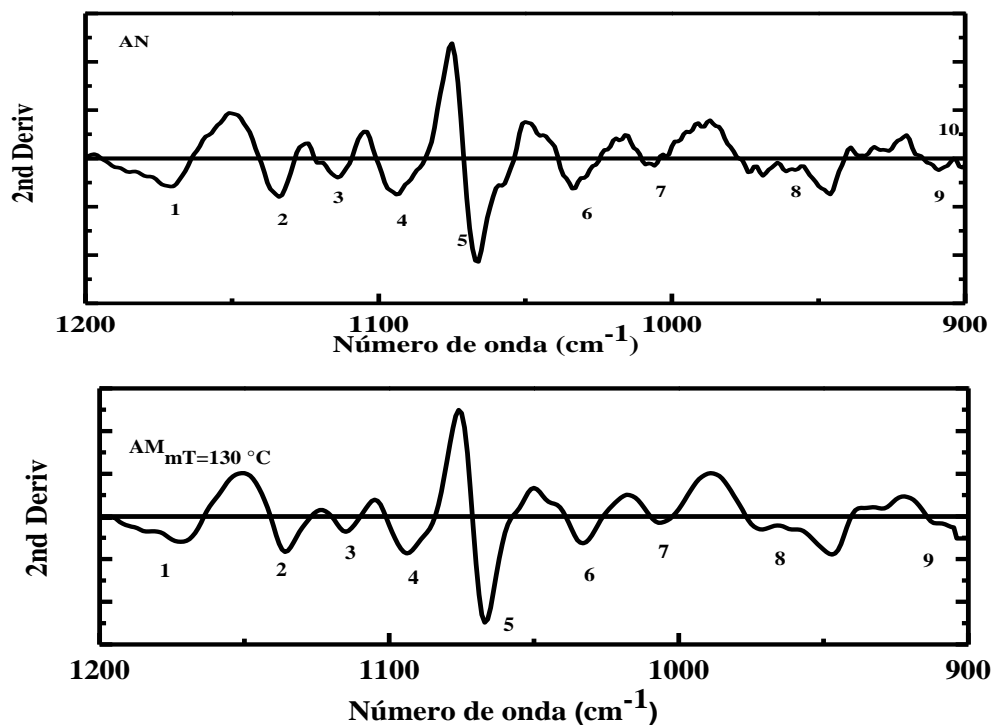
**Figura 20.** Efecto de la temperatura sobre la modificación almidon-g-PEOH respecto al porcentaje de conversión.

El porcentaje de conversión en masa con respecto a la temperatura es variable y alcanza un valor máximo de conversión en masa del 86%, a una temperatura de 130 °C. Por otra parte, a una temperatura de 120 °C se alcanzó el valor más bajo de conversión en masa que fue del 56%, lo cual se atribuye, a la cantidad de calor en vial de reacción que no fue suficiente para que se favoreciera la reacción química. A temperaturas mayores a 130 °C, comienza a

degradarse la superficie los gránulos de almidón, por lo que, se propone que la temperatura mínima para la síntesis del copolímero injerto almidón-g-PEOH es 130 °C. Por otra parte, en la primera derivada de los espectros de FTIR de la **Figura 17** se observan cambios entre el espectro de IR del almidón nativo con respecto al almidón modificado (**Figura 21**, recuadros de colores). Se puede observar que aparecen nuevas bandas y otras aumentan o disminuyen su intensidad, tal como se aprecia en los valores del área bajo la curva, **Tabla 7**.



**Figura 21.** Segunda derivada del almidón nativo y del producto modificado respecto a la temperatura  $AM_{t=130\text{ °C}}$ .



**Figura 22.** Áreas del almidón nativo (AN) y almidón modificado  $AM_{mT=130\text{ }^{\circ}\text{C}}$ .

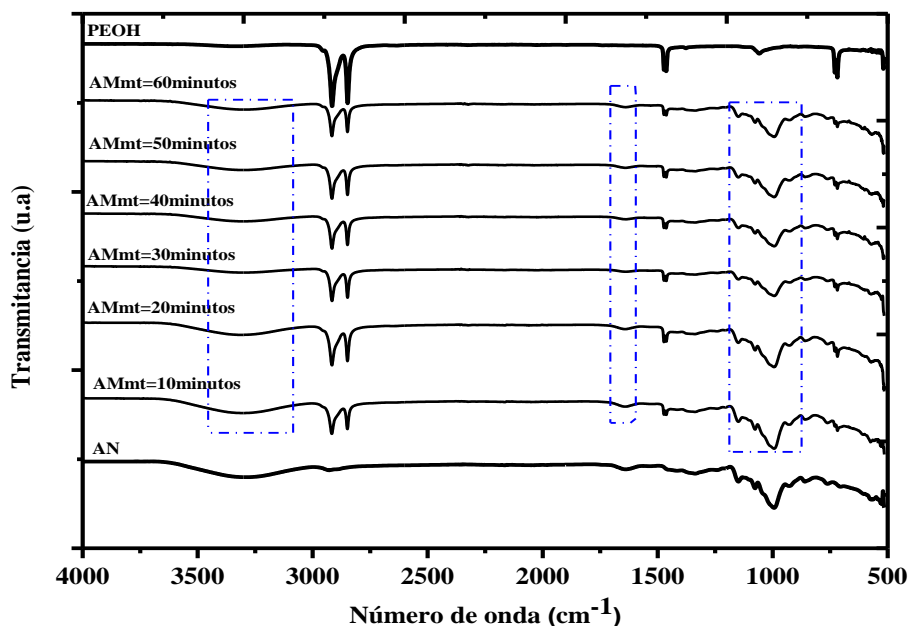
**Tabla 7.** Áreas de bajo la curva de la segunda derivada de FTIR AN/PEOH=4 respecto a la temperatura

Número	Área bajo la curva	
	AN	$AM_{mT=130\text{ }^{\circ}\text{C}}$
1	0.96049	0.5651
2	0.58277	0.3477
3	0.26829	0.1180
4	0.73592	0.4842
5	1.76432	0.9895
6	0.48343	0.2718
7	0.03768	0.0459
8	1.07021	0.7714
9	0.12182	0.0504
10	0.04085	-

Como se observa en la **Tabla 7**, hay disminución en las áreas de vibración (intervalo de 1200-900  $\text{cm}^{-1}$ ), esta es la zona de interés debido a que el enlace químico C-O (entre el almidón y el PEOH) se espera en esta zona, por lo tanto, este resultado nos indica que la superficie del gránulo de almidón nativo reaccionó con el polietileno monoalcohol.

#### 7.2.4 Análisis por FTIR del almidón modificado por el método de masa, en función del tiempo

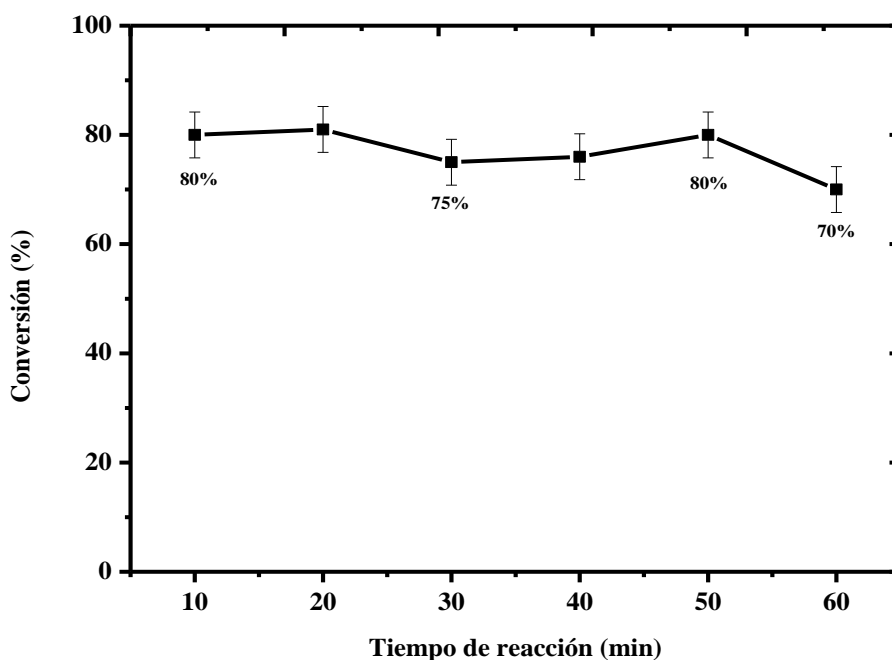
Se llevó a cabo la cinética de la reacción química del almidón de plátano macho con el polietileno monoalcohol en función del tiempo de la reacción (0 a 60 minutos). En la **Figura 23** se presentan los espectros de FTIR del producto obtenido.



**Figura 23.** Espectro de FTIR de los productos de almidón-g-PEOH respecto al tiempo.

Al incrementar el tiempo de reacción de 0 a 60 minutos se observa que la intensidad de la señal de vibración del grupo hidroxilo disminuye. Esto se debe a la formación del enlace químico C-O entre el almidón y el PEOH. Los grupos hidroxilos del almidón (C-OH)

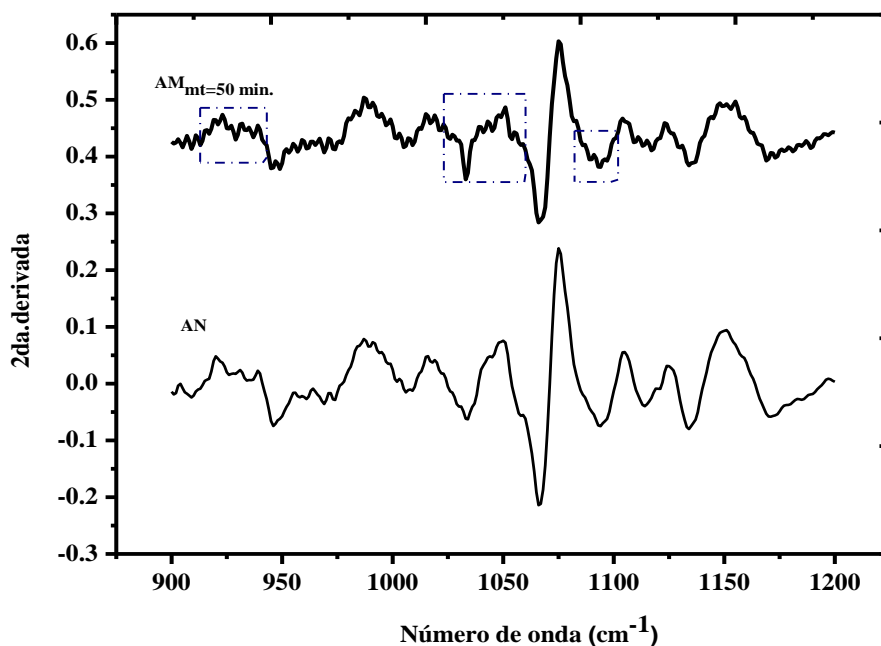
interactúan con los grupos hidróxilos del PEOH para formar el enlace C-O y la liberación de agua. Sin embargo, a simple vista no se observa cambios en los espectros de FTIR del almidón modificado. El porcentaje de conversión en masa con respecto al tiempo fue determinado, los resultados se presentan en la **Figura 24**.



**Figura 24.** Efecto del tiempo de reacción de AN/PEOH=4 por el método de masa, sobre el porcentaje de conversión.

El porcentaje de conversión en masa versus el tiempo aumenta rápidamente conforme este avanza, por ejemplo, a un tiempo de reacción 20 minutos se obtiene un rendimiento en masa cercano al 80%, mientras que al aumentar el tiempo hasta a 50 minutos, el rendimiento de conversión aumenta hasta el 86%. Por otra parte, se observa que el porcentaje de conversión disminuye hasta un valor de 70% de conversión en masa cuando se alcanza un tiempo de reacción de 60 minutos, esta disminución se debe a la degradación del almidón y a la disminución de las especies activas<sup>78</sup>. A partir de todos los resultados obtenidos de la

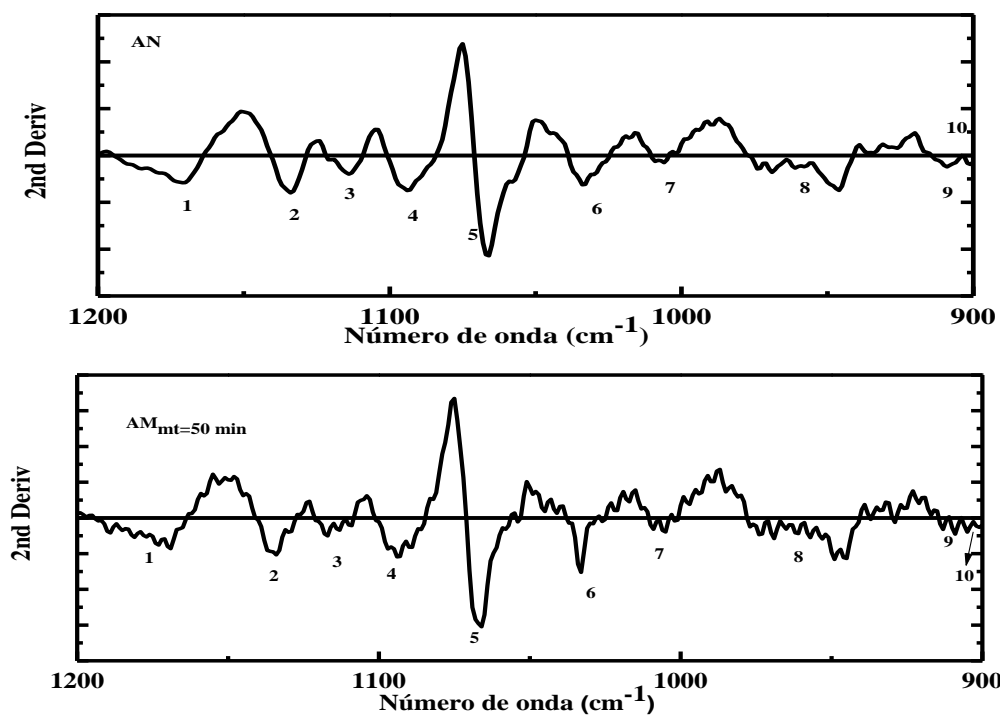
modificación del almidón usando el método en masa se propone un tiempo de 50 minutos para llevar a cabo la síntesis del copolímero injerto de almidón-g-PEOH. La segunda derivada de los espectros FTIR de la **Figura 23**, para un tiempo de reacción de 50 minutos, se presenta en la **Figura 25** en donde se observan cambios en la intensidad de las señales (disminución o aumento) en un intervalo de 900- 1200  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 25.** Segunda derivada del almidón nativo y modificado estudiado el tiempo de reacción

$$AM_{mt=50 \text{ min.}}$$

Estos cambios en las señales de vibración son significativos, sobretodo en el intervalo de 900 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Por ejemplo, en el espectro de almidón modificado en 1040  $\text{cm}^{-1}$  se aprecia un pico intenso y agudo, mientras que en el almidón nativo es más amplio y menos intenso. El cálculo del área de las señales de vibración de la segunda derivada de estos espectros de FTIR (**Figura 26**) se presenta en la **Tabla 8**.



**Figura 26.** Área bajo la curva del AN y  $AM_{mt=50min}$ .

**Tabla 8.** Áreas bajo la curva de la segunda derivada de FTIR AN/PEOH=4 respecto al tiempo.

Número	Área bajo la curva	
	AN	$AM_{mt=50m}$
1	0.96049	0.6205
2	0.58277	0.3650
3	0.26829	0.1251
4	0.73592	0.5034
5	1.76432	1.0806
6	0.48343	0.2582
7	0.03768	0.0606
8	1.07021	0.8168
9	0.12182	0.0629
10	0.04085	0.0571

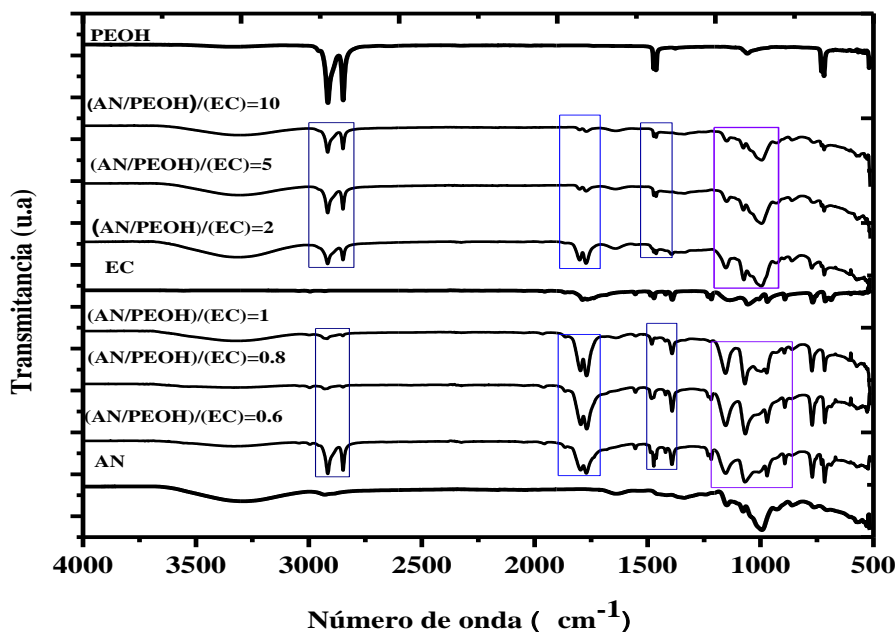
Se observa que el grado de variación de estas áreas está entre 41 y 76%, como resultado de la reacción química del polietileno monoalcohol sobre la superficie del almidón nativo.

### 7.3 Modificación química del plátano macho por el método de dispersión

Se realizó reacción química del almidón con polietileno monoalcohol usando como medio dispersante al etilen carbonato (EC) y se realizó la caracterización química usando técnicas instrumentales como la espectroscopia de infrarrojo (FTIR), análisis térmico (TGA), resonancia magnética nuclear (RMN) y difracción de rayos X (DRX).

#### 7.3.1. Análisis por FTIR de la modificación química por el método de dispersión

La síntesis del copolímero injerto almidón-PEOH se llevó acabo variando la relación en masa de (AN/PEOH)/(EC). En la **Figura 27** se presenta los espectros de FTIR de los productos obtenidos.

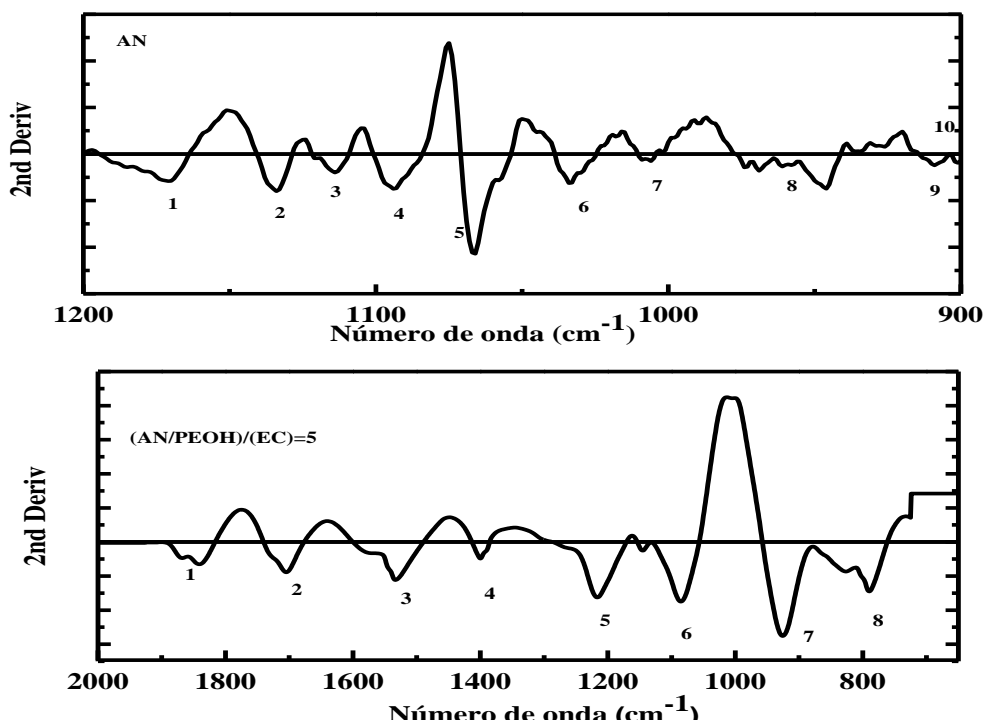


**Figura 27.** Espectros de FTIR del copolímero almidón-g-PEOH por el método de dispersión, variando la relación en masa (AN/PEOH)/(EC).

En los espectros se puede observar que en la región de 3200 a 3600  $\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde a las vibraciones de alargamiento del grupo hidroxilo (OH) libre y asociado con agua, hay una disminución en su intensidad cuando disminuye la cantidad de etilen carbonato y viceversa, cuando aumenta la cantidad de EC aumenta la intensidad de esta señal. En los espectros se observa que cuando la relación en masa (AN/PEOH)/(EC) es mayor a uno aumenta ligeramente y luego disminuye nuevamente, esto se debe probablemente a la interacción entre el almidón y el etilen carbonato con el polietileno monoalcohol formando puentes de hidrógeno. Esto queda evidenciado en la intensidad de las señales de alargamiento del grupo metileno y del grupo carbonilo, del EC en los intervalos de 2930 a 2960  $\text{cm}^{-1}$  y 1700 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, en estas variaciones en masa de (AN/PEOH)/(EC). De igual forma, para sus correspondientes vibraciones de deformación de estos tres grupos en los intervalos de 1400 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  y 1000 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

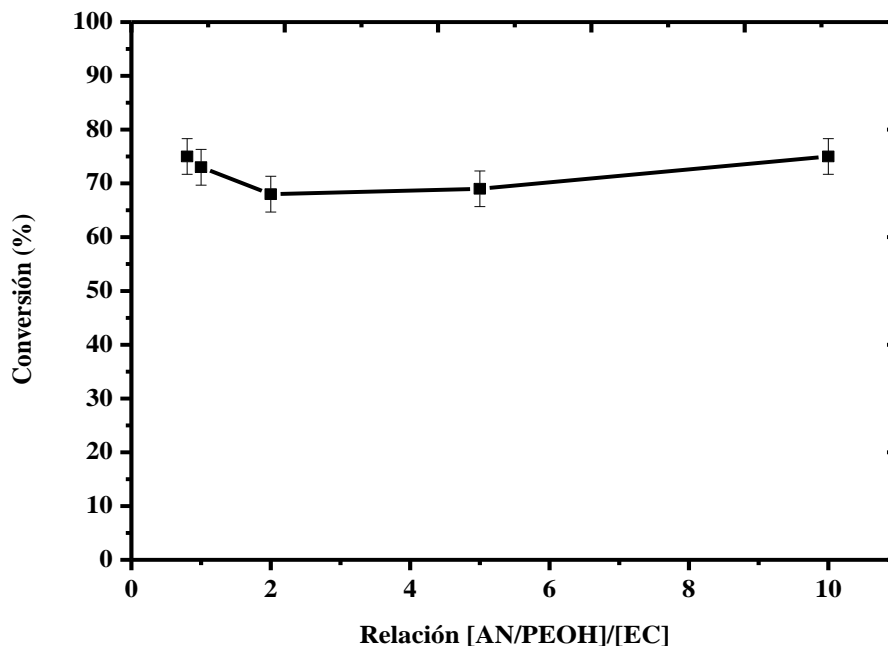
Por otra parte, las señales de vibración del grupo C-O del almidón disminuyen al aumentar la concentración de EC. Por lo que, al elegir una relación adecuada para la síntesis de este copolímero por el método de dispersión, es importante tomar en cuenta las señales de vibración del almidón porque esto indicaría que probablemente el gránulo del almidón aún se conserva después de las condiciones de copolimerización. Por ejemplo, al observar el espectro de IR de la relación en masa de (AN/PEOH)/(EC)=5, **Figura 27**, se observa que las señales de vibración del almidón están presentes en el espectro del almidón sin modificar y modificado. A partir de la segunda derivada de estos espectros, de esta misma relación en masa y haciendo una ampliación en el intervalo de vibración de 600 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , se puede observar que si hay cambios significativos, **Figura 28**. Por ejemplo, al comparar las señales de la zona 1-1, 4-4, 5-5, 7-7 del AN y del (AN/PEOH)/(EC)=5, se puede concluir que se llevó

a cabo la reacción de copolimerización del almidón de plátano macho con el polietileno monoalcohol debido a los cambios observados en las señales (aumento de las áreas bajo la curva).



**Figura 28.** Segunda derivadas de AN y  $\text{AM}_d$  (aproximación a la región 650-2000  $\text{cm}^{-1}$ ).

Los resultados del porcentaje de conversión en masa obtenidos indican que al aumentar la masa del etilen carbonato, este aumenta ligeramente, tal como se muestra en la **Figura 29**.

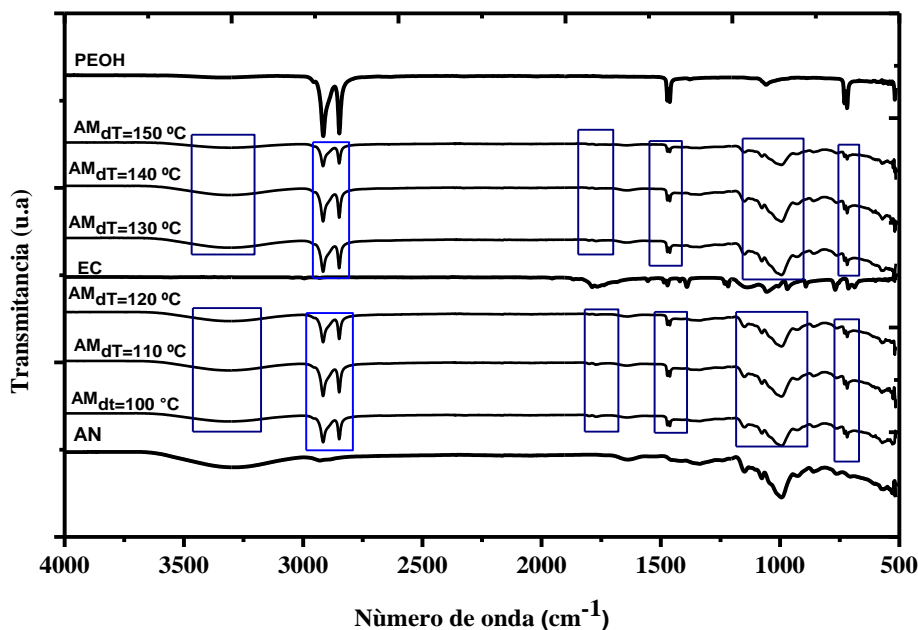


**Figura 29.** Efecto de la concentración de (AN/PEOH)/(EC) por el método de dispersión respecto a su porcentaje en masa.

Se podría considerar prácticamente como constante el porcentaje de conversión en masa en el intervalo de la relación de (AN/PE-OH)/8EC) de 2 y 5 con un porcentaje de 64-69%. El máximo valor de porcentaje de conversión es de 75% utilizando una relación en masa de (AN/PE-OH)/(EC)=10, mientras que el valor mínimo se alcanza en una relación en masa de (AN/PE-OH)/(EC)=2 con un 64% de conversión. Se sabe que la función del etilen carbonato en el medio de reacción es la de dispersar los reactivos, por lo que, la mínima cantidad de EC es conveniente para la copolimerización. Por lo cual, él se propone una relación en masa de (AN/PEOH)/(EC)=5.

### 7.3.2 Análisis por FTIR de la modificación química del almidón por el método de dispersión por efecto temperatura

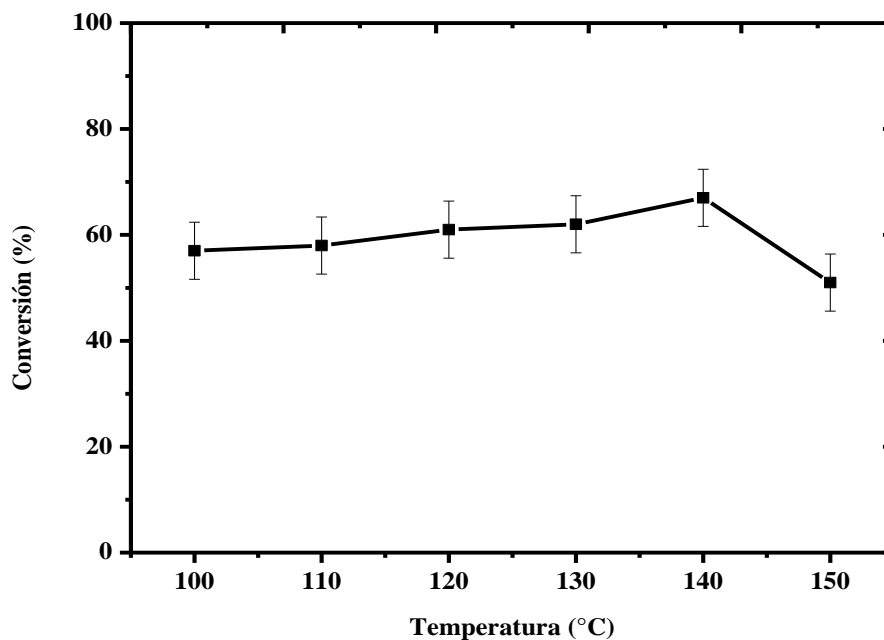
El efecto de la temperatura sobre la síntesis del copolímero injerto almidón-g-PEOH, se puede observar en los espectros de FTIR presentados en la **Figura 30**.



**Figura 30.** Espectros de FTIR del almidón-g-PEOH por el método de dispersión variado la temperatura (AMdT).

Se puede observar que hay cambios en las intensidades de las señales de vibración, por ejemplo, en las que corresponden a los grupos funcionales del carbonilo e hidroxilo, en  $1720\text{ cm}^{-1}$  y  $3300\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Estas intensidades disminuyen conforme aumenta la temperatura de síntesis. De acuerdo a lo reportado en la literatura<sup>82</sup> la velocidad de una reacción química aumenta cuando aumenta temperatura pero también el producto es más propenso a su degradación o reacciones colaterales. A una temperatura mayor a  $130^\circ\text{C}$ , el gránulo del almidón se degrada más rápido. Por lo que, se puede observar cambios en las

señales de vibración del almidón modificado cuando aumenta la temperatura en comparación con el almidón sin modificar. El efecto del comportamiento del porcentaje de conversión en masa del copolímero sintetizado versus la temperatura se presenta a continuación en la **Figura 31**.

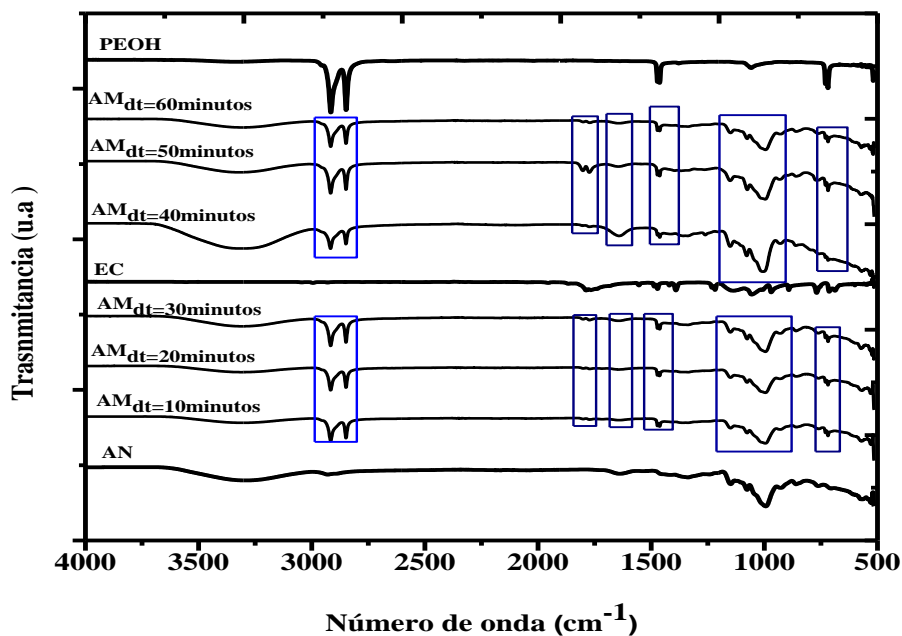


**Figura 31.** Efecto de conversión del AMdT respecto a su temperatura en relación al porcentaje en masa.

El valor del porcentaje de conversión en masa del copolímero sintetizado va aumentando conforme aumenta la temperatura de 10 en 10 grados hasta alcanzar un valor máximo de 67% a una temperatura de 140 °C y después disminuye a un valor de 51% una temperatura de 150°C.

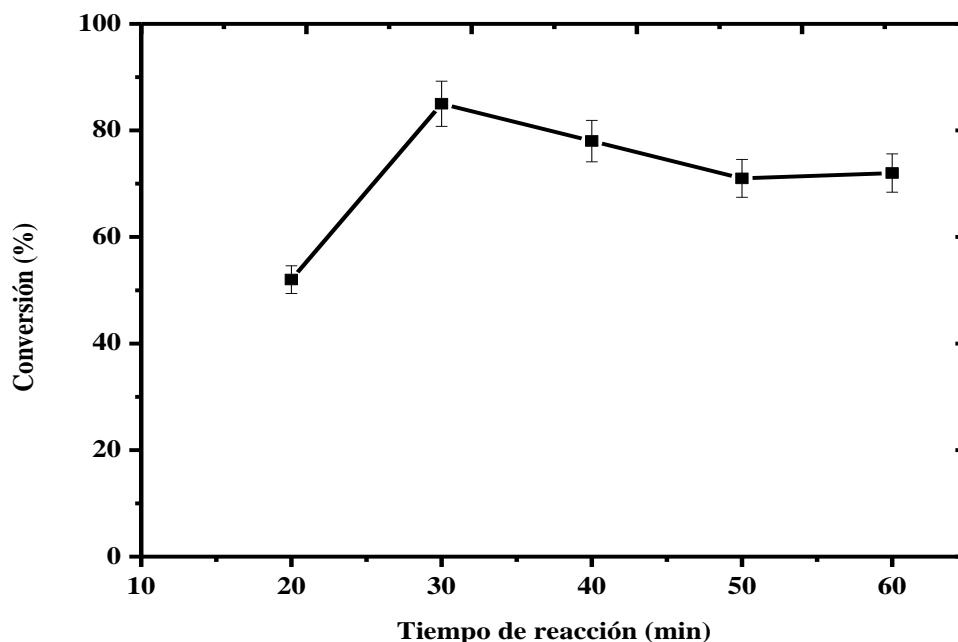
### 7.3.3. Análisis por FTIR de la modificación del almidón por el método de dispersión en función del tiempo

El análisis por FTIR de la síntesis del copolímero injerto frente al tiempo se presenta en la **Figura 32**.



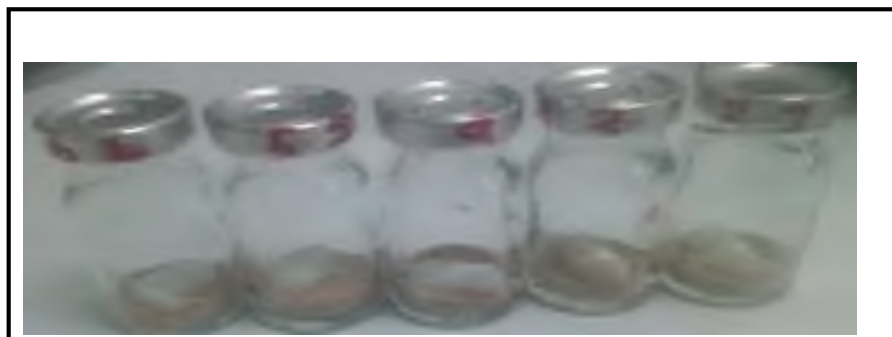
**Figura 32.** Espectro de FTIR de la modificación química del almidón-g-PEOH por el método de dispersión en función del tiempo.

Se puede apreciar en los espectros que la intensidad de la señal de vibración del grupo hidroxilo ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ) disminuye conforme aumenta el tiempo de reacción, esto indica que estos grupos son modificados con el PEOH para formar el enlace químico almidón-g-PEOH. El comportamiento del porcentaje de conversión en masa con relación al tiempo se presenta en la **Figura 33**.

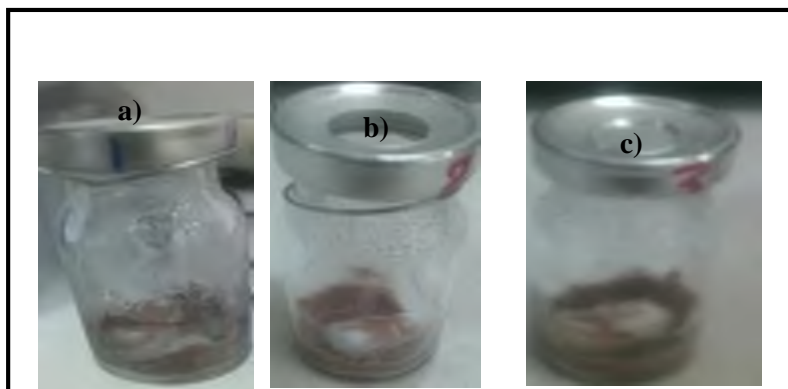


**Figura 33.** Efecto del porcentaje de conversión en masa de la concentración [AN/PEOH] / [EC] respecto tiempo.

Se puede observar que conforme aumenta el tiempo, el porcentaje de conversión en masa va disminuyendo, sin embargo, a tiempo de reacción menores a 30 minutos se puede apreciar cada uno de los componentes de los reactantes en el vial de reacción (**Figura 34 y 35**), por lo que, se asume que a tiempos menores de 30 minutos parte del porcentaje en conversión en masa, está aún presente la masa de los reactantes.



**Figura 34.** Viales de reacción al inicio con respecto al tiempo por el método de dispersión al  $t=0$ .



**Figura 35.** Viales de reacción de la modificación dispersión tiempo a) 10 min, b) 20min, c) 30 min.

A un tiempo de 50 minutos se alcanza una conversión de 69% mientras que a un valor de 60 minutos se alcanza un valor de 70%, pero para fines de estabilidad térmica de los gránulos de almidón, se propone un el tiempo de 50 minutos.

#### **7.4. Análisis termogravimétrico del almidón nativo y el almidón modificado por el método de masa y dispersión**

Para determinar el comportamiento térmico del copolímero sintetizado se llevó a cabo su análisis por termogravimetría, en la **Figura 36** se muestran las curvas de los termogramas tanto de la materia prima como el de los productos de los copolímeros sintetizados. En la **Tabla 9**, se muestran las temperaturas de descomposición de almidon nativo y el almidon modificado por el método de masa y dispersión.

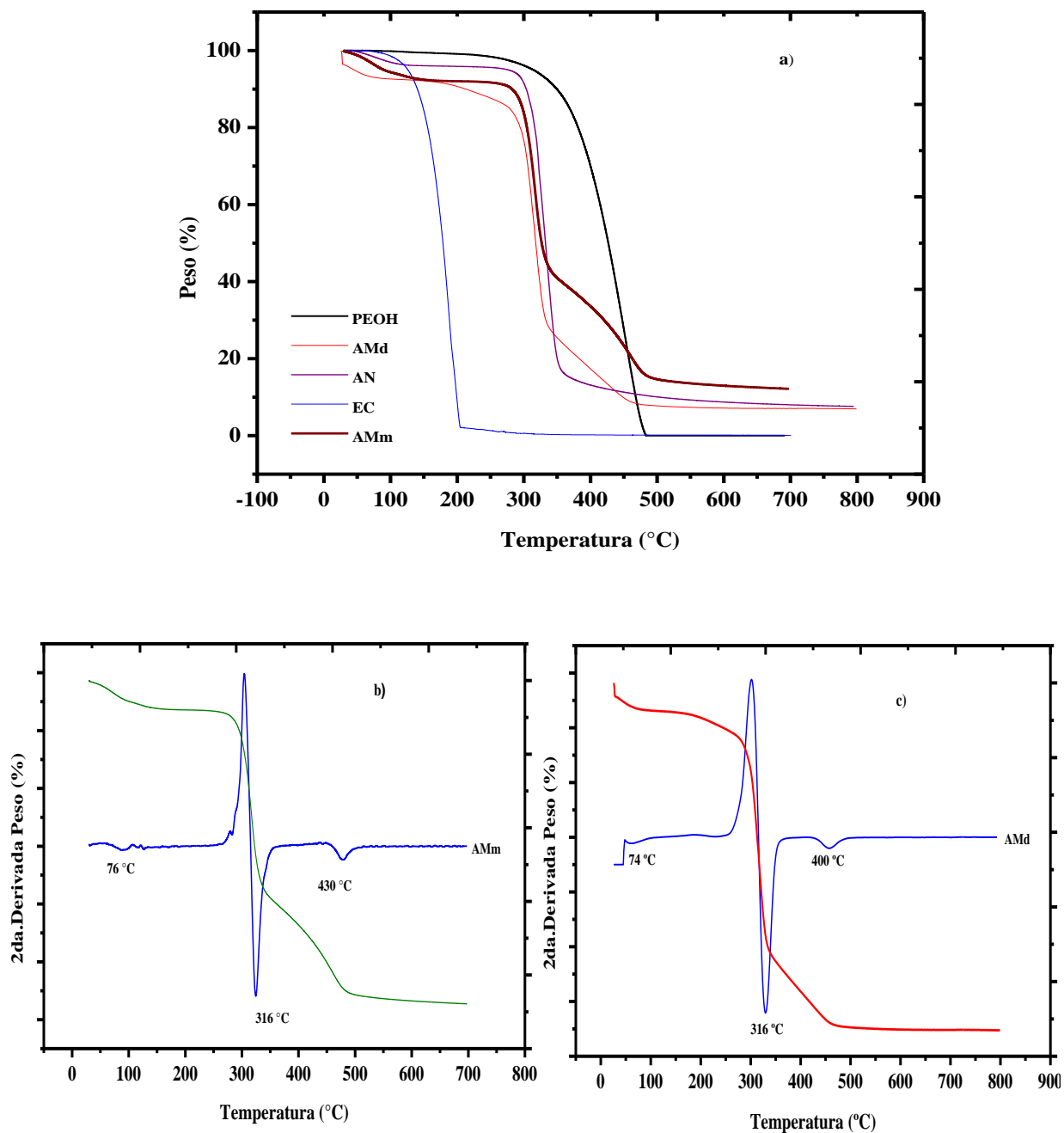


Figura 36. Termogramas a) AN, PEOH, EC, AMm y AMd y b) segunda derivada, AMm, AMd).

**Tabla 9.** Análisis térmico del copolimero injerto almidón-g-PEOH.

Temperaturas de descomposición (°C)				
Muestras	2da.Derivadas			
AN	76	330	-	-
PEOH	450	-	-	-
AMm	76	316	430	-
AMd	-	74	316	400

En los termogramas de la materia prima se observa la temperatura de descomposición del polietileno monoalcohol y del almidón nativo (**Figura 36a**). Estas temperaturas se observan con claridad a partir de sus derivadas. Para el caso del termograma del almidón este se degrada a 330 °C y a 76 °C el agua que se encuentra presente en él; respectivamente, resultados similares reportados<sup>83-84</sup> y para el polietileno monoalcohol se degrada completamente a 450 °C respectivamente. En cuanto a las masas residuales, el polietileno monoalcohol se degrada al 100%, es decir, no presenta masa residual, en cambio el almidón se degrada un 89%, quedando por lo tanto, generada un 11% de masa residual. Esta masa está compuesta principalmente por minerales presentes en el gránulo del almidón. El termograma del almidón modificado por el método de masa (**Figura 36b**) presenta la descomposición de tres especies químicas diferentes y esto es más evidente al obtener la segunda derivada del porcentaje de masa respecto a la temperatura (**Figura 36b**). Estas tres especies se descomponen a las temperaturas de 76 °C, 316 °C y 430 °C, las cuales corresponde a las temperaturas de degradación del agua, del almidón y el polietileno monoalcohol, respectivamente. El almidón en el copolímero disminuyó su estabilidad térmica en 14 °C, la cual fue consecuencia de su interacción química con el polietileno monoalcohol. Por otra parte, la estabilidad térmica del polietileno monoalcohol en el

disminuyó 20 °C, estos resultados indican que se obtuvo un material menos estable térmicamente, comparado con los materiales de partida. El área bajo la curva de estas dos señales en el termograma a las temperaturas de 316 °C y 430 °C de la **Figura 36b**, es de 2.5. Este resultado nos indica que el copolímero almidón-g-PEOH obtenido se encontraría en una proporción aproximadamente de 1:4 con respecto al PEOH, es decir por 4 cadenas de almidón hay un enlace de tipo injerto. En cuanto a la masa residual del copolímero injerto se degrada en un 82%, es decir, queda una masa residual de 12% que corresponde a los minerales presentes en el producto.

Por otra parte, el almidón modificado por el método de dispersión en el termograma de la **Figura 36a** muestra la descomposición de tres especies químicas diferentes y esto, es evidente al observar la segunda derivada del termograma de la **Figura 36c**, estas tres especies se descomponen a las temperaturas de 74 °C, 316 °C y 400 °C, las cuales corresponden a las temperaturas de degradación del agua, almidón y polietileno monoalcohol, respectivamente.

El almidón en el copolímero disminuyó su estabilidad térmica en 14 °C, la cual fue consecuencia de la interacción química del polietileno monoalcohol. Por otra parte, la estabilidad térmica del polietileno monoalcohol disminuyó 50 °C su estabilidad térmica. Estos resultados indican que se obtuvo un material menos resistente térmicamente.

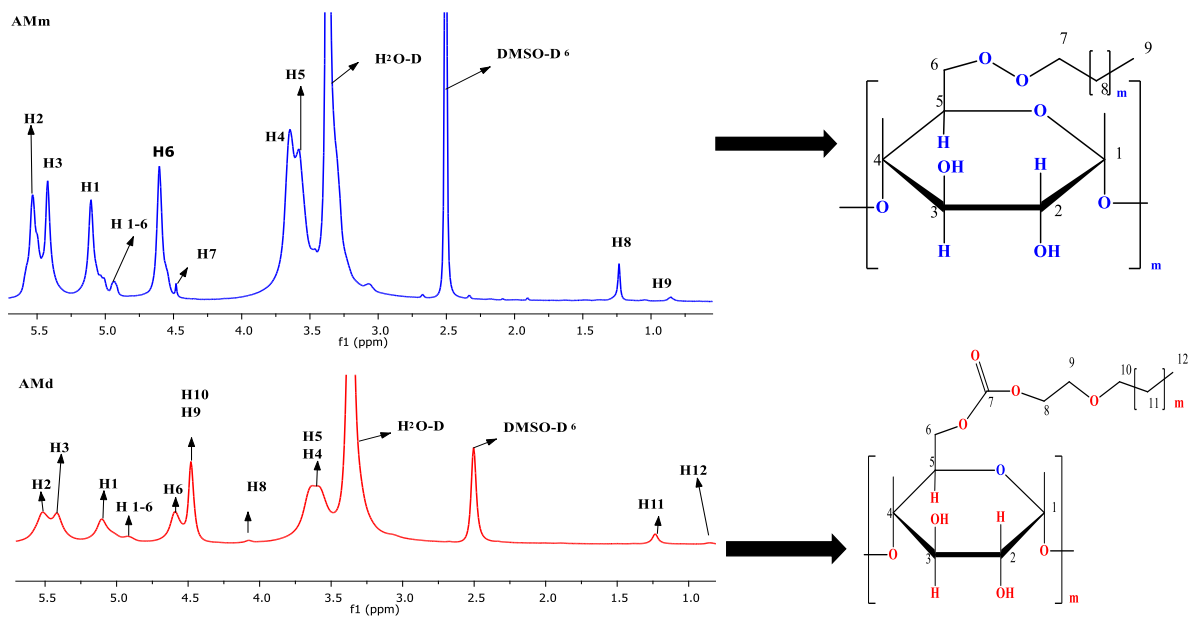
La relación del área bajo la curva de las señales del polietileno monoalcohol y el almidón a las temperaturas de 316 °C, 400 °C de la **Figura 36c** es de 0.1. Este resultado nos indica que el copolímero almidón-g-PEOH obtenido se encontraría en una proporción aproximadamente de 1:10 con respecto al polietileno monoalcohol, es decir una cadena por diez cadenas de almidón hay un enlace tipo injerto. En cuanto a la masa residual se obtiene un valor de 3%, la cual corresponde a cenizas o minerales presentes en el producto.

Comparando los resultados de los termogramas de los copolímeros sintetizados tanto por el método de dispersión como por el método de masa, se concluye que se obtienen materiales con mucha menor estabilidad térmica que los materiales de partida. Esto es debido en la proporción que se encuentran ambos polímeros en el copolímero injerto. Por otra parte, utilizando el método de dispersión se genera menor porcentaje de masa residual en comparación al método de masa.

#### **7.5. Análisis por resonancia magnética nuclear del almidón modificado por el método de masa y dispersión.**

Para realizar la elucidación estructural del almidón modificado por ambos métodos, en masa y dispersión, se realizó la espectroscopia de resonancia magnética nuclear por  $^1\text{H}$  utilizando  $\text{CDCl}_3$  y  $\text{DMSO-d}_6$  como disolventes deuterados.

Los espectros de  $^1\text{H}$  del almidón modificado en masa y almidón modificado en dispersión (**Figura 37**) y a) la propuesta de estructura del producto de la modificación química del almidón-g-PEOH injerto. Los desplazamientos químicos que corresponden a los metilenos ( $\text{CH}_2$ ) del almidón, el metilo ( $\text{CH}_3$ ) y los metilenos ( $\text{CH}_2$ ) del polietileno monoalcohol en 1.6, 0.86 y 1.25 ppm, respectivamente y la señal  $\alpha$ -(1-4) y la señal  $\alpha$ -(1-6) se presentan en 3.58 ppm y 5 ppm, respectivamente. Los desplazamientos del almidón de plátano macho y del polietileno son similares a los reportados en la literatura,<sup>37,86-88</sup>. En la **Tabla 10** se hacen las asignaciones de las señales de protón.



**Figura 37.** Espectros de  $^1\text{H}$  a) almidón modificado masa AMm (líneas color azul) y b) almidón modificado en dispersión AMd (líneas de color rojo) y a) propuesta de la estructura de la modificación química almidón-g-PEOH.

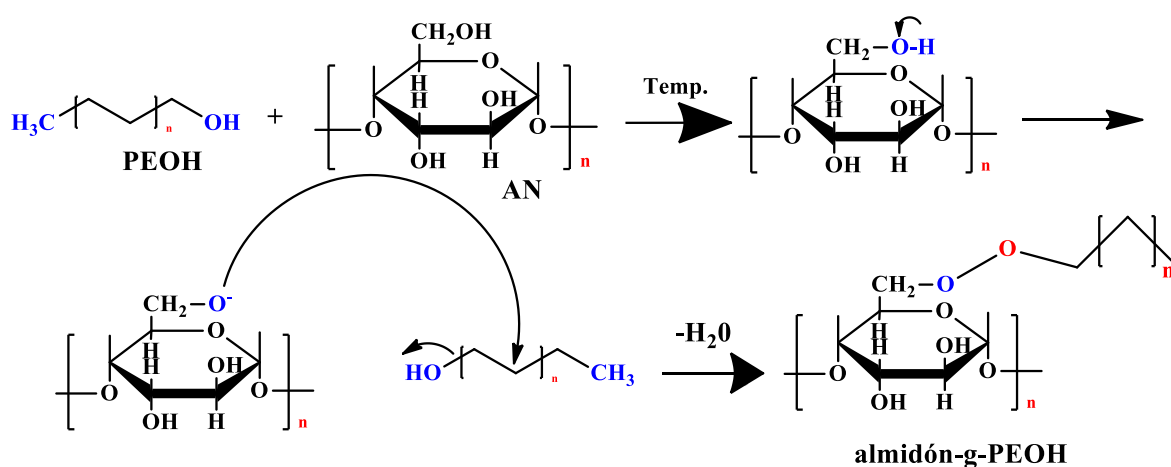
**Tabla 10.** Asignación del desplazamiento químico del AMm y AMd.

<b>Almidón-g-PEOH</b>			
<b>AMm</b>		<b>AMd</b>	
$^1\text{H}$ Asignación	Desplazamiento químico (ppm)	$^1\text{H}$ Asignación	Desplazamiento químico (ppm)
H-1	5.11	H-1	5.11
H-2	5.49	H-2	5.49
H-3	5.39	H-3	5.39
H-4	3.58	H-4	3.58
H-5	3.65	H-5	3.65
H-6	4.57	H-6	4.57
H-1-6	5	H-1-6	5
H-7	4.8	H-8	4.12
H-8	1.25	H-9, H-10	4.44
H-9	0.86	H-11	1.25
		H-12	0.86

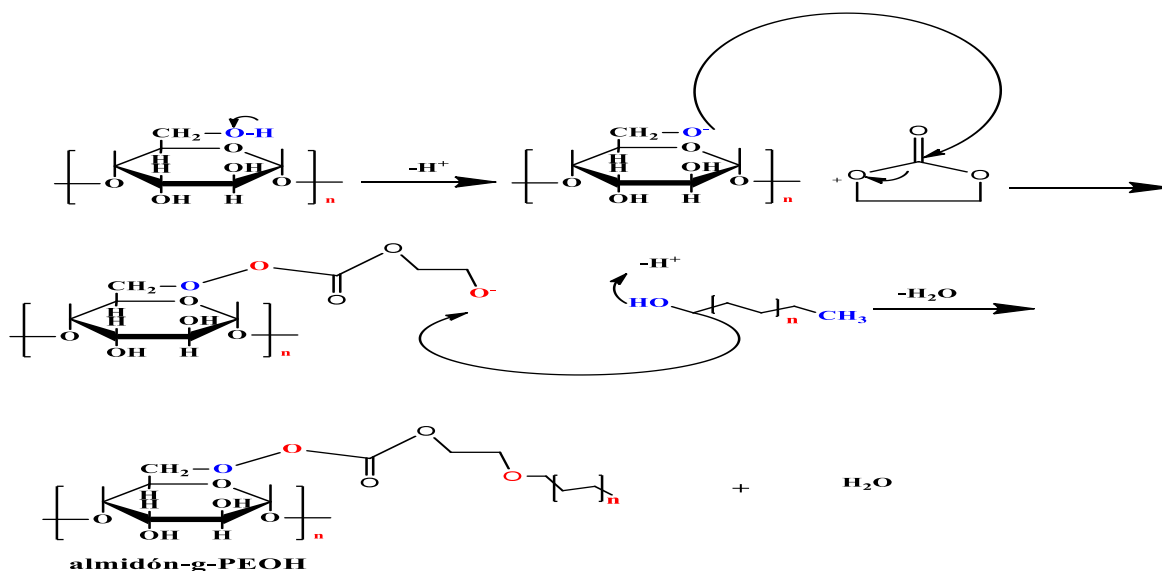
La señal del enlace químico C-O del almidón con PEOH se observa en  $\delta$  4.8 ppm, la cual corresponde a la señal del protón del PEOH (H7) enlazado al oxígeno del almidón, O-C-H para el caso del almidón modificado por el método de masa. Esta última indica que se obtuvo el copolimero injerto de almidón-g-PEOH tal como se concluyó por el análisis de infrarrojo.

Mientras que para la modificación química por el método de dispersión se observa la señal del enlace químico C-O del almidón con PEOH a  $\delta$  4.12 ppm, la cual corresponde a la señal de protón del PEOH (H8) enlazado al oxígeno del almidón, O-C-H.

Los espectros de RMN de AMm y AMd, presentan similares señales, sin embargo, el espectro de AMd son más anchas que las observadas en AMm, debido a la presencia o ausencia del EC en la reacción química. La intensidad de las señales de los metilenos del EC y PE, son más intensas que las del almidón debido a la poca solubilidad de este en los disolventes deuterados. En la **Figura 38** se presenta una propuesta del mecanismo de la reacción tipo injerto entre el almidón de plátano macho y el polietileno monoalcohol por el método de masa y en la **Figura 39** se presenta el mecanismo de reacción por el método de dispersión.



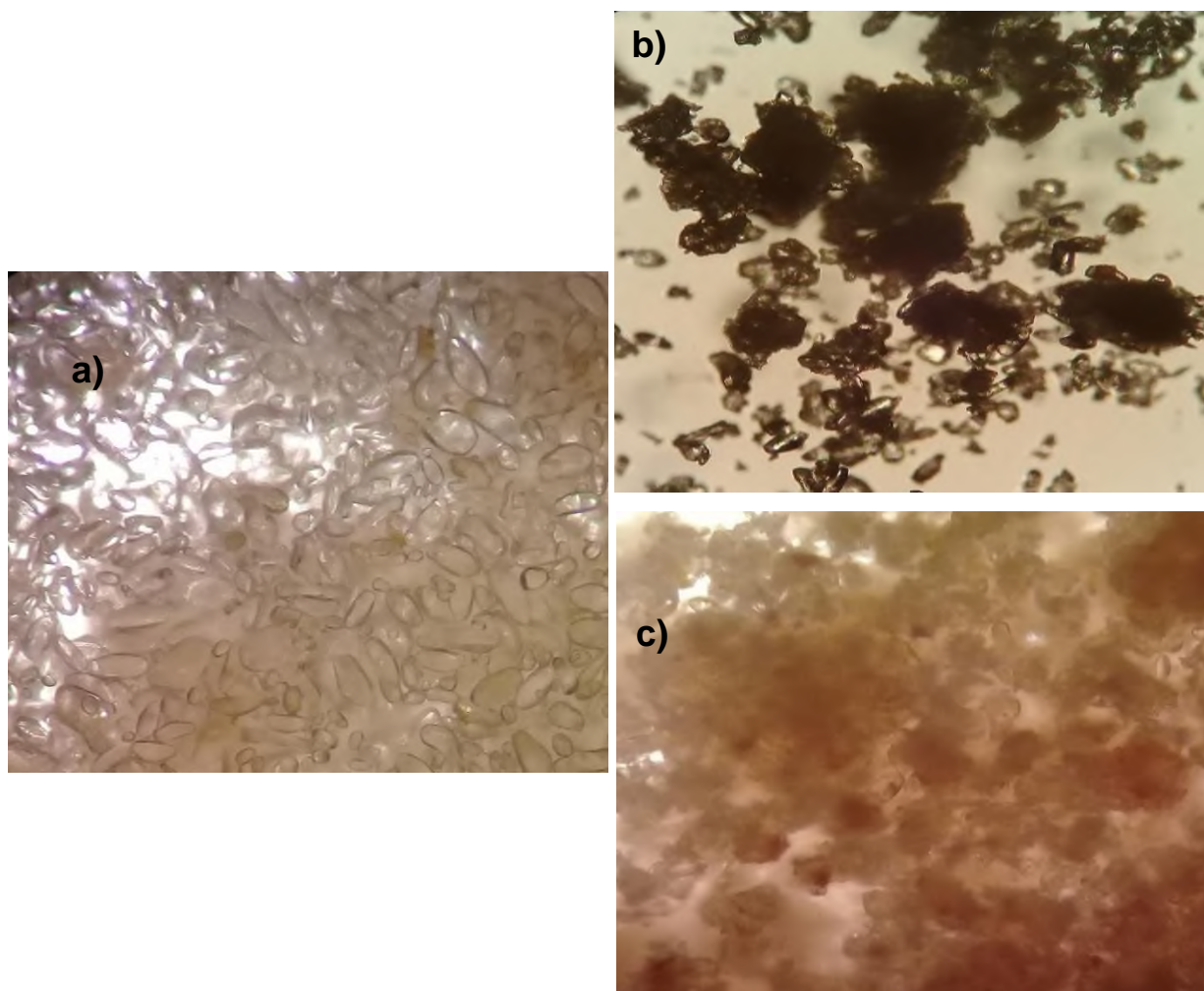
**Figura 38.** Propuesta de mecanismo de reacción de la copolimerización del almidón-g-PEOH por el método de masa.



**Figura 39** Propuesta de mecanismo de reacción de la copolimerización del almidón-g-PEOH por el método de dispersión.

### 7.6. Análisis por microscopía óptica con contraste de fase

La determinación de la morfología de los gránulos de almidón se obtuvo usando un microscopio óptico con contraste de fase (objetivo de 40X). En la **Figura 40** se observa la imagen del almidón nativo (**Figura 40a**), presentando la mayoría de los gránulos de almidón una forma ovalada tal como se ha reportado por otros investigadores<sup>82,89</sup> y el resto de los gránulos con forma poliédricas. El tamaño de los gránulos del almidón fue variable, esto concuerda con lo reportado en la literatura<sup>90-91</sup>.



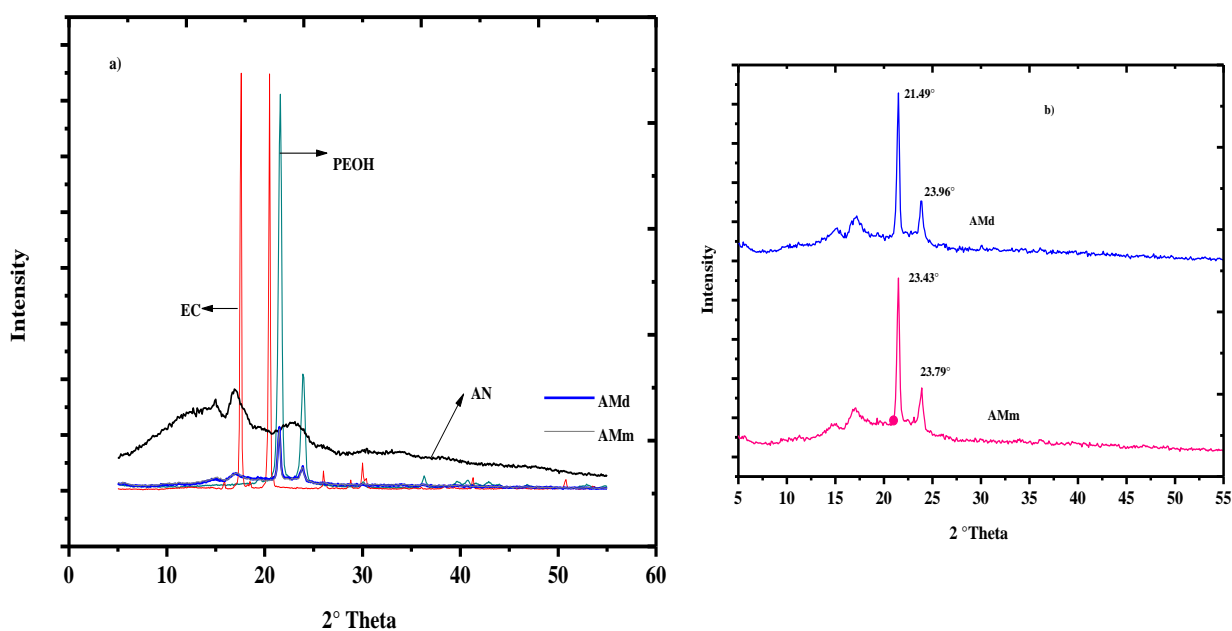
**Figura 40.** Imágenes de los gránulos del almidón: a) AN, b) AMm, d) AMd.

El almidón modificado por el método en masa (**Figura 40b**) y por el método de dispersión (**Figura 40c**), se observa en ambos casos cúmulos que están sobre la superficie de los gránulos del almidón, y esto indica la interacción química entre el almidón nativo y el PEOH. Cabe señalar que a partir de las imágenes se observa mayor aglomerado o cúmulos para el caso del método de copolimerización en masa en comparación con el método de copolimerización por dispersión. Esto se debe a que en este último método se usó EC como medio dispersante, lo cual, provocó una mayor separación de los gránulos del almidón y por lo tanto, una disminución en el tamaño de los cúmulos. Estos cúmulos pueden favorecer la

interacción química del almidón modificado con polietileno de postconsumo para la elaboración de un material que compita con los plásticos convencionales y contrarreste el efecto negativo de estos últimos en la naturaleza.

### 7.7. Análisis por difracción de rayos X

El almidón nativo de plátano macho (*musa paradisiaca* L.) presentó un patrón de difracción tipo C, el cual está formado por los patrones de difracción tipo A y tipo B (**Figura 41**) tal como se ha reportado en la literatura<sup>90-98</sup>. El difractograma del AN presenta picos en  $2\theta = 5.5$ , 15, 17.3 y 23, estos picos son similares a los reportados por otros investigadores<sup>35,90</sup>.



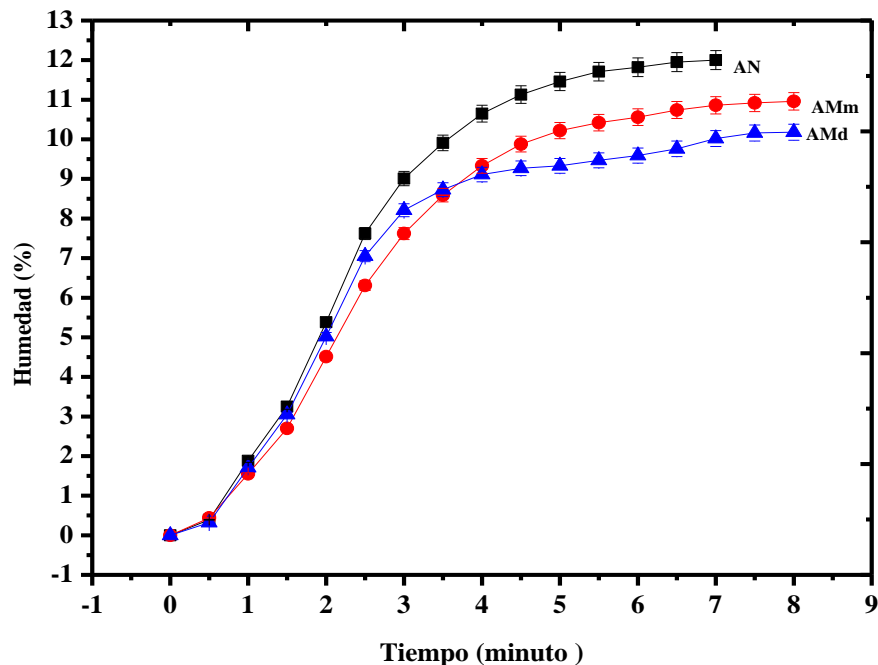
**Figura 41** . Difractograma a) materias primas AN, PEOH, EC, AMm y AMd; b) acercamiento del AMm y AMd.

En el difractograma del polietileno monoalcohol presenta dos picos en  $2\theta = 21.5$  y  $23.9$ , la presencia de estos picos nos indica que es un polímero cristalino de acuerdo a lo reportado por otros investigadores<sup>90,99-101</sup>. En el difractograma del almidón modificado con polietileno monoalcohol por ambos métodos (masa y dispersión) se reduce la intensidad de los picos

provocada por la modificación química de los homopolímeros. Esto es debido a la interacción química que hay entre los dos polímeros, provocando reducción de las zonas cristalinas. Por otra parte, comparando el área bajo la curva de los picos de polietileno monoalcohol con respecto a los picos del mismo en el almidón modificado tanto por el método en masa como por el método de dispersión, se concluye que hay una disminución del 24% de la cristalinidad usando el método en masa y en un 30% de usando el método de dispersión. Este resultado significa que en ambos métodos se generó un material amorfo y se sabe que esta característica tiene grandes ventajas, como por ejemplo el producto obtenido facilitará la elaboración de sus películas<sup>36,102</sup>.

#### **7.8. Análisis de la determinación de la humedad**

Se determinó el contenido de humedad del copolímero obtenido por medio de calentamiento y pérdida de masa usando termobalanza, en la **Figura 42** se observa la variación de la humedad, que presentó tanto el AN, AMm y el AMd. Se puede apreciar que las tres muestras tienen un comportamiento similar.



**Figura 42.** Línea de tendencia de la humedad presente en el AN, AMm y AMd.

La tendencia en todos los casos es exponencial conforme avanza el tiempo, alcanzando el AN a los 7 minutos un porcentaje de humedad del 12.05%. Este resultado indica que el almidón es un compuesto hidrofílico tal como lo reportan en la literatura<sup>69, 102</sup> por otra parte, al mismo tiempo el AMm alcanza un valor de humedad de 11.0%, mientras que el AMd alcanza un valor de 10.0%. Al comparar el contenido de la humedad de estas tres muestras, resulta que el almidón modificado mejora su resistencia a la humedad en 1% y en 2%, esto es por el método en masa y por el método en dispersión, respectivamente. Siendo este último método de modificación del almidón mejor en cuanto a esta característica. Este resultado comprueba lo observado en el análisis por difracción de rayos X, la disminución de la humedad del almidón como consecuencia del enlace C-O genera un material amorfo. La diferencia de los valores de humedad entre ambos métodos se debe probablemente a que la presencia del EC favorece la interacción de los grupos hidroxilos del almidón con el PEOH

y la interacción del EC con el almidón nativo, generando un material más hidrofóbico. Los resultados de humedad de AN concuerdan con lo reportado en la literatura para otros tipos de almidón modificados por otra metodología<sup>102</sup>.

A partir de los dos métodos de síntesis para la obtención del copolímero injerto almidón-g-PEOH propuesto en este trabajo de investigación, se puede concluir que se obtiene valores altos de porcentaje de conversión en masa, además resulta ser un proceso económico ya que el almidón es un producto natural; su obtención es de bajo costo y se utiliza cantidades mínimas de PEOH.

## XVIII. CONCLUSIONES

La copolimerización injerto del almidón con polietileno monoalcohol se llevó a cabo mediante el uso de dos métodos, en masa y en dispersión. A partir de la caracterización química del copolímero almidón-g-PEOH por FTIR se encontró que el enlace químico C-O del almidón de plátano macho con el PEOH se encuentra sobrelapado con las señales de almidón nativo en el intervalo de 1000 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, por RMN esta señal se aprecia con claridad a  $\delta$  4.45 ppm y además esta técnica instrumental permitió elucidar la estructura química del copolímero injerto almidón-g-PEOH para el caso del almidón modificado por el método de masa y por el método de dispersión se observa a  $\delta$  4.12 ppm. La microscopia con contraste de fase, permitió observar la morfología de los gránulos del almidón modificado y se identificó la presencia de cúmulos del almidón-g-PEOH como resultado de la unión química entre ambos polímeros. Estos cúmulos generaron un material más amorfo en comparación con los materiales de partida, tal como se observó en la disminución de la intensidad de los picos en los difractogramas de DRX, este resultado favorecería la elaboración de películas a partir del copolímero injerto. A partir del análisis por termogavimetría se encontró que el copolímero obtenido por ambos métodos de copolimerización presenta diferente estabilidad térmicamente en comparación con los homopolímeros de partida.

La combinación química del almidón con polímeros sintéticos de posconsumo representa una buena oportunidad para reciclar estos plásticos, como el caso de copolímero injerto almidón-g-PEOH.



## XVI.PERSPECTIVAS

- Llevar a cabo la elaboración de las películas del copolímero injerto almidón-g-PEOH y caracterizarlas por diferentes técnicas instrumentales.
- Realizar estudios de microscopia electrónica de barrido para analizar si la reacción se llevó a cabo en la superficie de los gránulos de almidón
- Estudiar las propiedades reológicas y las propiedades mecánicas del copolímero injerto.
- Llevar a cabo la elaboración de las películas de almidón-g-PEOH con PE de postconsumo.
- Estudiar la biodegradabilidad de las películas elaboradas.

## XVII.PRODUCTOS DERIVADOS DE LA TESIS

- Congreso: Ponencia oral



La Universidad Autónoma de Guadalajara  
a través del  
Decanato de Diseño, Ciencia y Tecnología

otorga el presente

*Reconocimiento*

a

Hernández-Mota, C., y Ramírez-Hernández, A.

Por la presentación en formato Oral del trabajo

**MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN DE PLÁTANO MACHO (MUSA PARADISIACA L)  
CON POLIETILENO MONOALCOHOL PARA OBTENCIÓN DE UN MATERIAL.**

durante el **6° Congreso Internacional de Biología, Química y Agronomía**  
**"Ciencia e innovación para la Salud"**, llevado a cabo del 27 al 29 de  
septiembre.

Zapopan, Jalisco, México, 29 de septiembre de 2017.



MSC. Tomas Ornelas Salas  
Director de la Facultad de Ciencias Químicas



MVZ Fernando Gabriel Cinco Castellanos  
Director de la Facultad de Ciencias Biológico Agropecuarias

## XVIII. REFERENCIAS

1. Bastón R. E., (1990). Dexus Research Inc. Industrial Applications for Adhesives. Adhesives and Sealants. **ASM International**.
2. Brown Gómez, A., Vázquez, H.; Alba, L., Reyna, M., García, J. L., Rodríguez, M.E., (2007). Estudio de un polímero funcionalizado de sacarosa. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, 27-32.
3. Meneses, J., Corrales, C., Valencia, M., (2007). Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. **Revista EIA**, 8, 57-67.
4. Mark, J. E., Peterson, B. Z., Eman, B., Bahar, I., Kloczkowski, A., (2001). High performance biodegradable materials from oriented starch derivatives, Google Patents.
5. Pothan, L. A., Thomas, S., (2004). Effect of hybridization and Chemical modification on the water-absorption behavior of banana fiber–reinforced polyester composites. **Journal of Applied Polymer Science**, 91(6), 3856-3865.
6. Raghavan, D., Emekalam, A., (2001). Characterization of starch/polyethylene and starch/polyethylene/poly (lactic acid) composites. **Polymer Degradation and Stability**, 72(3), 509-517.
7. Kiatkamjornwong, S., Thakeow, P., Sonsuk, M., (2001). Chemical modification of cassava starch for degradable polyethylene sheets. **Polymer Degradation and Stability**, 73(2): 363-375.
8. Medina, J. A., Salas, J.C., (2008). Caracterización morfológica del granulo de almidón nativo: Apariencia, forma, tamaño y su distribución. **Revista de ingeniería**, (27): 56-62.

9. Ortiz, V., Velazco, R., Fernández, A., Enrique, M., Roa, D., (2015). Obtención de una película a base de almidón hidroxipropilado producida por extrusión soplado. **Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial**, 13(1).
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), 487-497.
11. Zamudio Flores, P.B., Bello Pérez, L.A., Vargas-Torres, A., Hernández-Uribe, J.P., Romero-Bastida, C.A., (2007). Caracterización parcial de películas preparadas con almidón oxidado de plátano. **Agrociencia**, 41(8), 837-844.
12. Zamudio-Flores, P.B., Ochoa Reyes, E., Órnelas Paz, J.J., Tirado Gallegos, J.M., Bello Pérez, L.A., Rubio Ríos, A., Cárdenas Félix, R.G., (2015). Caracterización fisicoquímica, mecánica y estructural de películas de almidones oxidados de avena y plátano adicionadas con betalaínas. **Agrociencia**, 49(5), 483-498.
13. Peñaranda Contreras, O.I., Perilla Perilla, J., Ernesto Algecira E., Néstor A., (2008). Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos. **Ingeniería e Investigación**, 28, 47-52.
14. Joaqui, D.D., Villada, C.H.S., (2013). Propiedades ópticas y permeabilidad de vapor de agua en películas producidas a partir de almidón. **Biotecnología en el sector agropecuario y agroindustrial**, 11, 59-68.
15. Bello Pérez, L. A., Contreras Ramos, S. M., Romero Manilla, R., Solorza Feria, J., Jiménez Aparicio, A., (2002). Propiedades químicas y funcionales del almidón modificado de plátano *Musa paradisiaca* L. **Agrociencia**, 36(2), 169-180.

- 
16. Guerra DellaValle, D., Bello Pérez, L.A., González-Soto, R. A., Solorza-Feria, J., Arámbula Villa, G., (2008). Efecto del tiempo de reacción en la acetilación del almidón de plátano. **Revista mexicana de ingeniería química**, 7(3), 283-291.
17. Ruiz, G., Montoya, C., Paniagua, M., (2009). Degradabilidad de un polímero de almidón de yuca. **Revista EIA**, 12.
18. Aperador Chaparro, W., Pardo Cuervo, O., Sanabria, W., (2012). Efecto de la modificación del almidón de arracacha y la concentración del plastificante sobre las propiedades mecánicas de películas biodegradables.
19. Wang, N., Yu, J., Chang, P. R., Ma, X., (2008). Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly (lactic acid) blends. **Carbohydrate Polymers**, 71(1), 109-118.
20. Masina, N., Choonara, Y. E., Kumar, P., du Toit, L. C., Govender, M., Indermun, S., Pillay, V., (2017). A review of the chemical modification techniques of starch. **Carbohydrate Polymers**, 157, 1226-1236.
21. Rico, M.B., Gomis A.M., (2012). **Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades**, Universidad de Alicante. España.
22. Bello Flores, C.A., (2014). Almidón de plátano modificado con Anhidro octenil succínico (OSA) como candidato para estabilizar emulsiones. Tesis de Maestría. Centro de desarrollo de productos bióticos-Instituto Politécnico Nacional.
23. McMurry, J., (2012). **Química Orgánica**. Octava edición. Cengage Learning, Capítulo 25, 1028-1029.
24. Biliaderis, C. G., (1991). The structure and interactions of starch with food constituents. **Canadian Journal of physiology and pharmacology**, 69(1), 60-78.

- 
25. Pena, A., Arrollo, A., Gómez, A., Tapia, R., (1988). **Bioquímica**, Segunda edición. Limusa. México, Capítulo 5, 143-144.
26. Ortuño, Á. V., (1998). **Introducción a la química industrial**, Reverté, Capítulo 14, 464-474.
27. Guan, J., Hanna, M.A., (2004). Extruding Foams from Corn Starch Acetate and Native Corn Starch. **Biomacromolecules**, 5(6), 2329-2339.
28. Geissman, T. A., (1973). **Principios de química orgánica**, Reverté. España, Capítulo 18, 567-570.
29. Morrison, R. T. and R. N. Boyd., (1998). **Química orgánica**, Quinta edición, Pearson Educación, Capítulo 38.
30. Pacheco, D., D. P. Leal., (2004). **Bioquímica médica**, Limusa, pág. 252-253
31. Nuffield, F., (1975). **Química avanzada**. Reverte, vol.2., pag.344.
32. Wolfe, D. H. H. y M. Del Consuelo., (1996). **Química general, orgánica y biológica**, McGraw-Hill Interamericana, pag.432-433.
33. Song, M.-b., TANG, Lu-ping., ZHANG, Xue-lian., Mei, BAI., PANG, Xue-qun., (2015). Effects of high CO<sub>2</sub> treatment on green-ripening and peel senescence in banana and plantain fruits. **Journal of Integrative Agriculture**, 14(5), 875-887.
34. SAP. Servicio de producción agrícola [en línea <http://www.freshplaza.es/article/104912/M%C3%A9xico-El-pl%C3%A1tano-de-Colima-tiene-buenas-oportunidades-de-exportaci%C3%B3n>] (revisado el 20/11/2017).

35. SAGARPA (Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación) [en línea <http://www.scielo.org.mx/pdf/agro/v47n4/v47n4a8.pdf>] (revisado el 10 de septiembre del 2017).
36. Ramírez Hernández, A., Mata Mata, J.L., Aparicio Saguilán, A., González García, G., Hernández Mendoza, H., Gutiérrez Fuentes, A., Báez-García, E., (2016). The effect of ethylene glycol on starch-g-PCL graft copolymer synthesis. **Starch-Stärke**, 68(11-12), 1148-1157.
37. Bello Pérez, L. A y O. Paredes López., (1999). "El almidón: lo comemos, pero no lo conocemos." **Ciencia: Revista de la Academia Mexicana de Ciencias** 50(3): 29-33.
38. Zhang, C., Li, Kaichang., Simonsen, John., (2006). Terminally functionalized polyethylenes as compatibilizers for wood-polyethylene composites. **Polymer Engineering & Science**, 46(1), 108-113.
39. Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., Biliaderis, C.G., Ogawa, H., Kawasaki, N., (1997). Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), wheat starch and soluble starch for food packaging applications. Part 2. **Carbohydrate Polymers**, 33(4), 227-242.
40. Athawale, V. y V, Lele., (2000). Syntheses and characterisation of graft copolymers of maize starch and methacrylonitrile. **Carbohydrate Polymers**, 41(4), 407-416.
41. Beliakova, M. K., Aly, A.A., Abdel Mohdy, F.A., (2004). Grafting of poly (methacrylic acid) on starch and poly (vinyl alcohol). **Starch-Stärke**, 56(9), 407-412.
42. Martínez Arellano, A. C., Rivera Armenta, J. L., Mendoza Martínez, A. M., Díaz Zavala, N.P., Robles, J.G. S., Banda Cruz, E. E., (2014). Estudio de copolimerización injerto del acrilato de butilo sobre almidón empleando sistema iniciador redox. **Química. Nova**, 37(3), 426-430.

43. Meimoun, J., Wiatz, V., Saint Lope, R., Parcq, J., Favrelle, A., Bonnet, F., Zinck, P., (2017). "Modification of starch by graft copolymerization." **Starch-Stärke**.
44. Najemi, L., Jeanmaire, T., Zerroukhi, A., Raihane, M., (2010). Organic catalyst for ring opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone in bulk. Route to starch-graft-polycaprolactone. **Starch/starke**, 62, 147–154.
45. Sugih, A. K, Picchioni, F., Janssen, L., Heeres, J., (2009). Synthesis of poly ( $\epsilon$ )-caprolactone grafted starch co-polymers by ring-opening polymerisation using silylated starch precursors. **Carbohydrate Polymers**, 77, 267–275.
46. Chen L., Nia, Y., Biana, X., Xueyu, Q., Zhuanga X., Chena, X., Jinga, X., (2005). A novel approach to grafting polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone onto starch granules. **Carbohydrate Polymers**, 60, 103–109.
47. Dubois, P., Krishnan, M., Ramani, N., (1999). Aliphatic polyester-grafted starch-like polysaccharides by ring-opening polymerization. **Polymer**, 40, 3091–3100.
48. Zamudio Flores, P. B., Ochoa Reyes, E., Órnelas Paz, J.J., Tirado Gallegos, J.M., Bello Pérez, L.A., Rubio Ríos, A., Cárdenas Félix, R.G., (2015). Caracterización fisicoquímica, mecánica y estructural de películas de almidones oxidados de avena y plátano adicionadas con betalaínas. **Agrociencia**, 49(5), 483-498.
49. Kiatkamjornwong, S., Thakeow, P., Sonsuk, M., (2001). Chemical modification of cassava starch for degradable polyethylene sheets. **Polymer Degradation and Stability**, 73(2), 363-375.
50. Aghavan, D., Emekalam, A., (2001). Characterization of starch/polyethylene and starch/polyethylene/poly (lactic acid) composites. **Polymer Degradation and Stability**, 72(3): 509-517.

51. Raj, B., K, Udaya S., Siddaramaiah., (2004). Low density polyethylene /starch blend films for food pack aging applications. **Advances in Polymer Technology**, 23(1): 32-45.
53. Hamza, Z. P., Anna Dilfi, K. F., Kurian Thomas, Bhat. Saritha G., (2009). Biodegradability Studies on LDPE-Starch Blends Using Amylase-Producing Vibrios. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, 58(5). 257-266.
54. Zhang, C., Li, K., Simonsen, J., (2006). Terminally functionalized polyethylenes as compatibilizers for wood–polyethylene composites. **Polymer Engineering & Science**, 46(1), 108-113.
55. Zerroukhi, A., Jeanmaire, T., Raveyre, C., Ainsler, A., (2012). Synthesis and characterization of hydrophobically modified starch by ring opening polymerization using imidazole as catalyst. **Starch/Stärke**, 64, 613-620.
56. Rutot, D., Degee, P., Narayan, R., Dubois, P., (2000).Aliphatic polyester-grafted starch composites by in situ ring opening polymerization. **Composite Interfaces**, 7, 215-225.
57. Sorrentino, A., Gorrasi, Giuliana Vittoria, V., (2007). Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science &Technology**, 18(2), 84-95.
58. Thomas, D. J. y Atwell, W. A., (1999). Starches: Practical Guides for the Food Industry. **Eagan Press Handbook Series AACCC**, St. Paul, Minnesota, USA.
59. Halley, P. y L. Averous., (2014). **Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications**, Elsevier Science.
60. Fennema, O. R., (2000). **Química de los alimentos**, Acirbia pag.238-239.

- 
61. Sorrentino, A., Gorrasi, Giuliana Vittoria, V., (2007). Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, 18(2), 84-95.
62. Rodríguez F.; Rodríguez B.E., (1984). **Pincipios de polimeros**. El Manual Moderno.
63. Mounir, E., Mark, M.D., Yaman, B., (2016). Grafting low molecular weight polyethylene onto cellulose nanocrystal surfaces via esterification **.International conference on nanotechnology for renewable material.**
64. Pinzón Moreno, D. D., Clodoaldo, S., (2017). Low-density polyethylene waste/recycled wood composites. **Composite Structures**.176, 1152-1157.
65. Demirors, M., (2011). The history of olyethylen.100+ years of plastics. Leo Baekeland and Beyond **.ACS Symposium Series**. 1080, 115-145.
- 66 .Polyethylene monoalcohol 444480. Sigma-Aldrich. [En línea]. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/444480?lang=es&region=M>. [revisado el 05/04/2017].
67. El universal [En línea]. Disponible en <http://archivo.eluniversal.com.mx/primer/32501.html> (revisado el 23/octubre/2017).
68. Utracki, L.A., (2004). **Clay-containing Polymeric Nanocomposites**, Rapra Technology Limited. Reino Unido.
69. Torres, A.V., (2007) Elaboración y caracterización mecánica de películas degradables de polietileno y almidón de plátano modificado .IX congreso de ciencia de los alimentos y V foro de ciencia y tecnología de los alimentos.

70. Aghavan, D., Emekalam, A., (2001). Characterization of starch/polyethylene and starch/polyethylene/poly (lactic acid) composites. **Polymer Degradation and Stability**, 72(3), 509-517.
71. Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., Biliaderis, C.G., Ogawa, H., Kawasaki, N., (1997). Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), wheat starch and soluble starch for food packaging applications. Part 2. **Carbohydrate Polymers**, 33(4), 227-242.
72. Raj, B., K, Udaya S., Siddaramaiah., (2004). "Low density polyethylene /starch blend films for food pack aging applications. **Advances in Polymer Technology**, 23(1), 32-45.
73. Zerroukhi, A., Jeanmaire, T., Raveyre, C., Ainsler, A., (2012). Synthesis and characterization of hydrophobically modified starch by ring opening polymerization using imidazole as catalyst. **Starch/Stärke**, 64, 613-620.
74. R., Avilés. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir de almidón de yuca **Ingeniería y Ciencia**.
75. R., T., Conley. Espectroscopia de infrarrojo .Editorial Alambra, **Primera edición española**, 94(99), 126-135 (1979).
76. Martínez Arellano, A. C., Rivera Armenta, J.L., Mendoza-Martínez, A.M., Díaz Zavala, N.P., Sandoval Robles, J.G., Banda-Cruz, E.E., (2013). Estudio de copolimerización injerto del acrilato de Butilo sobre almidón empleando sistema iniciador redox.
77. García Tejeda, Y. V., Zamudio Flores, P.B., Bello Pérez, L.A., Romero Bastida, C. A., Solorza Feria, J., (2011). "Oxidación del almidón nativo de plátano para su uso potencial en la fabricación de materiales de empaque biodegradables: caracterización física, química, térmica y morfológica." **Revista Iberoamericana de Polímeros**, 12(3): 125-135.

78. Lutfor M. R., Sdik, J.H., Rahman, M.Z.A. y Ahmad, M., (2010). Modification of sago starch by graft copolymerization .Efect of reaction conditions on grafting parameters. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, 52(3), 189-201.
79. Soliman, E., Mansour, E-H., Hassan H.A y Hassan, N.A.M., (2014). “Optimization of Graft Polymerization and Performance of Carboxymethyl Chitosan / Polyacrylamide Flocculants”. **Journal of Research & Developments in Chemistry**, Article ID 351498.
80. Colinet, I., Dulong, V., Hamaide, T., Le Cerf, D., and Picton, L., (2009). New amphiphilic modified polysaccharides with original solution behaviour in salt media. **Carbohydrate Polymers**, 75, 454-462.
81. Fritz H., Aichholzer W., Seidenstucker T., Widmann B., (1995). Quantitative analysis of chemically modified starches by <sup>1</sup>H-NMR Spectroscopy. **Starch/Starke**, 47, 475-491.
82. Olguin Arancibia, N.X., González Galán, A., (2014). Extraction and partial characterization of different non-traditional sources of starches growing in Santa Cruz, Bolivia. Universidad autónoma Gabriel Rene Moreno Facultad Ciencias Farmacéutica y Bioquímica Instituto de Investigación F.C.F.B.
83. Ramirez Hernández, A., Aparicio Saguilán, A., Mata Mata, J. L., González García, G., Hernández Mendoza, H., Gutiérrez Fuentes, A. and Báez García, E., (2017). Chemical modification of banana starch by the in situ polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone in one step. **Starch/Stärke**, 69(5), 1-10.
84. Shanshan, L., Jiyou, G., Jun, C., Haiyan, T.,Yanhua, Z., (2015). Effect of annealing on the thermal properties of poly (lactic acid)/starch blends. **Int. J. Biol.Macromol.**, 74, 297-303.

85. Abdul, Kaleel, S. H., Kottukkal Bahuleyan, B., Masihulhah, J., Al Harthi, M., (2011). Thermal and mechanical properties of polyethylene/doped-TiO<sub>2</sub> nanocomposites synthesized using in situ polymerization. **Journal of Nanomaterials**, 1-6.
86. Graaf, R. A., Lammers, G., Janssen, L. P. B. M., Beenackers, A. A. C. M., (1995). Quantitative analysis of chemically modified starches by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. **Starch/Stärke**, 47, 469-475.
87. Cheng, H. N., Neiss, T., (2012). Solution NMR spectroscopy of food polysaccharides. **Polym. Rev.**, 52, 81–114.
88. Dust, J. M. Fang, Z. H., Harris, J. M. (1990). Proton NMR characterization of poly(ethylene glycols) and derivatives. **Macromolecules**, 23(16), 3742–3746.
89. Aparicio Saguilán, A., Valera Zaragoza, M., Perucini Avendaño, M., Páramo Calderón, D. E., Aguirre Cruz, A., Ramírez Hernández, A., Bello Pérez, L.A., (2015). "Lintnerization of banana starch isolated from underutilized variety: morphological, thermal, functional properties, and digestibility." **CyTA Journal of Food**, 13(1): 3-9.
90. Pelissari, F. M., *et al.* (2012). Isolation and characterization of the flour and starch of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Starch – Stärke**, 64(5), 382-391.
91. Agama-Acevedo, E., Bello Pérez, L.A., Pacheco Vargas, G., Evangelista Lozano, S., (2015). Estructura interna de los gránulos de almidón de plátano mediante gelatinización química superficial: propiedades morfológicas, fisicoquímicas y moleculares. **Revista mexicana de ingeniería química**, 14, 73-80.
92. Manrique Quevedo, N., González Soto, A., Madian Othman, A., García Suárez, J., Bello Pérez, I. A., (2007). "Caracterización de mezclas de almidones de mango y plátano pregelatinizados mediante diferentes condiciones de extrusión." **Agrociencia**, 41(6).

93. Chang, S M., Li C, Y., Yang C, C., (1991). X-ray diffraction patterns of some Taiwan native starches. Bulletin of the Institute of Chemistry, **Academica Sinica**, 38:91-98.
94. Waliszewski, K.N., Aparicio, M.A., Bello, L.A., Monroy, J.A., (2003). Changes of banana Starch by Chemical and physical modification. **Carbohydrate Polymers**, 52: 237-242.
95. De La Torre Gutiérrez, L., Torruco Uco, J.G., Castellanos Ruelas, A., Chel Guerrero, L.A., Betancur Ancona, D., (2007). Isolation and structure investigations of square banana (Musa balbisiana) starch. **Starch/Starke**, 59: 326-333.
96. Thys, R. C. S.; Westfahl, H.; Norena, C. P. Z.; Marczak, L. D. F.; Silveira, N. P.; Cardoso, M. B., (2008). Effect of the alkaline treatment on the ultrastructure of C-type starch granules. **Biomacromolecules**, 9, 1894–1901.
97. Wang, S.; Yu, J.; Yu, J., (2008). Conformation and location of amorphous and semi-crystalline regions in C-type starch granules revealed by SEM, NMR and XRD. **Food Chem**, 110, 39–46.
98. Peroni-Okita, F. H. G.; Simao, R. A.; Cardoso, M. B.; Soares, C. A.; Lajolo, F. M.; Cordenunsi, B. R., (2010). In vivo degradation of banana starch: structural characterization of the degradation process. **Carbohydrate. Polym**, 81, 291–299
99. Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., Biliaderis, C.G., Ogawa, H., Kawasaki, N., (1997). Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), wheat starch and soluble starch for food packaging applications. Part 2. **Carbohydrate Polymers**, 33(4), 227-242.
100. Raj, B., K, Udaya S., Siddaramaiah., (2004). "Low density polyethylene /starch blend films for food pack aging applications. **Advances in Polymer Technology**, 23(1), 32-45.

101. Hamza, Z. P., Anna Dilfi, K. F., Kurian, T., Bhat, S. G., (2009). Biodegradability Studies on LDPE-Starch Blends Using Amylase-Producing Vibrios. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, 58(5), 257-266.
102. Rubio Anaya, M., Guerrero Beltrán, J.A., (2012). Polímeros utilizados para la elaboración de películas biodegradables. **Temas selectos de ingeniería de alimentos**, 6-2, 173-181.