

---

# UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

## MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

TESIS

Estudio de la combinación física y química del caucho natural con el producto de la degradación de PET (botella) y la elaboración de sus películas usando almidón.

PRESENTA:

**HIDEKY PANTOJA CABRERA**

DIRECTOR DE TESIS

**DR. AURELIO RAMÍREZ HERNÁNDEZ**

CO-DIRECTOR DE TESIS

**DR. ÁNGEL MARCOS FERNÁNDEZ**

SAN JUAN BAUTISTA TUXTEPEC, OAXACA, 2022



# UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

OFICIO	DEP-MCQ/2022/115
ASUNTO	Autorización de impresión de tesis

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México a 29 de Septiembre de 2022

**M. EN C. HÉCTOR LÓPEZ ARJONA**  
VICE-RECTOR ACADÉMICO  
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Sirva la presente para informarle que el jurado del examen para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas del **C. Hideky Pantoja Cabrera**, con número de **Matrícula 20130001**, ha autorizado la impresión del manuscrito que lleva por título "**Estudio de la combinación física y química del caucho natural con el producto de la degradación de PET (botella) y la elaboración de sus películas usando almidón**", para su posterior presentación y defensa por parte del sustentante.

Agradezco su atención y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración.

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



**Dr. José Abad Zavaleta**  
Jefe de la División de Estudios de Posgrado



C.c.p.- Hideky Pantoja Cabrera - Estudiante  
C.c.p. Dr. Aurelio Ramirez Hernández – Director de tesis.  
C.c.p. Dra. Karla Viridiana Castro Cerritos – Coordinadora de la Maestría en Ciencias Químicas  
C.c.p. M. E. Yesenia Barrientos Arenal – Jefa del Departamento de Servicios Escolares.  
C.c.p. Archivo

**CAMPUS TUXTEPEC**  
C. Circuito central No. 200, Col. Parque Industrial.  
C.P. 38301, Tuxtepec, Oax.  
Tel. 01(287)8759240

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

**CAMPUS LOMA BONITA**  
Av. Ferrocarril S/N, Ciudad universitaria.  
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax.  
Tel. 01(281)8729230

## **Agradecimientos**

A Dios, por ser el mi guía de mi vida.

A mis padres, por apoyarme y confiar en mí en todo momento.

A mi hermana, por ser mi compañera de vida y enseñarme a ser una mejor persona.

A mis amigos, gracias por tan bellos momentos.

Al Dr. Aurelio Ramírez Hernández, por aceptar ser mi asesor y por toda la confianza brindada durante mi estadía.

Al Dr. Ángel Marcos Fernández, por aceptar ser mi co-asesor de investigación y por su apoyo brindado.

Al Dr. Mario Valera Zaragoza, Dr. Lemuel Pérez Picaso, Dr. Alejandro Aparicio Sagilán, Dr. Jorge Conde Acevedo y al Dr. José Báez García quienes formaron parte de los revisores de este manuscrito y me ayudaron a mejorar el trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el apoyo brindado a través la beca otorgada.

A la Universidad del Papaloapan (UNPA) por permitirme cumplir uno de mis objetivos personales en sus instalaciones y por todo lo otorgado.

## Contenido

<b>FIGURAS.....</b>	<b>4</b>
<b>TABLAS.....</b>	<b>7</b>
<b>ABREVIACIONES.....</b>	<b>8</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>9</b>
<b>2. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>11</b>
2.1 CAUCHO NATURAL.....	11
2.2 PET.....	16
<b>3. ANTECEDENTES.....</b>	<b>22</b>
3.1 CINÉTICA QUÍMICA DE LA DEGRADACIÓN DE PET .....	23
3.1.1 POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO DE ETILEN CARBONATO (EC) .....	23
3.1.2 NUEVAS RUTAS A MACROGLICOLES DIFUNCIONALES USANDO CARBONATO DE ETILENO: REACCIÓN CON DEGRADADO DE PET .....	26
3.2 PROPIEDADES MECÁNICAS, MORFOLOGÍA Y CARACTERÍSTICAS MOLECULARES DE PET ENDURECIDO CON CAUCHO NATURAL.....	28
3.3 CARACTERIZACIÓN DE GRUPOS FINALES DE CAUCHO NATURAL, USO DE RMN DE ALTA SENSIBILIDAD .....	29
3.4 TRATAMIENTO CON HIDRÓXIDO DE SODIO (NAOH) DE RESIDUOS DE CAUCHO Y EL EFECTO SOBRE SUS PROPIEDADES .....	29
<b>4. JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>30</b>
<b>5. HIPÓTESIS .....</b>	<b>31</b>
<b>6. OBJETIVOS.....</b>	<b>31</b>
6.1 OBJETIVO GENERAL.....	31
6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	31
<b>7. MATERIALES Y REACTIVOS .....</b>	<b>32</b>
<b>8. METODOLOGÍA.....</b>	<b>33</b>
8.1 REACCIÓN QUÍMICA <i>IN SITU</i> DEL PET CON EL CAUCHO NATURAL (RQ) .....	33
8.2 REACCIÓN QUÍMICA EN CADENA O PASOS DEL PET CON LÁTEX DE CAUCHO NATURAL (RQC).....	35
8.3 ELABORACIÓN DE LAS PELÍCULAS.....	37
<b>9. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>39</b>
CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LAS REACCIONES.....	39
9.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	39
9.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	39
9.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) .....	39
9.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) .....	39
9.5 PERFILES DE PASTA (PASTING).....	40
CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS .....	40

9.6 PROPIEDADES MECÁNICAS .....	40
9.7 CONTENIDO DE HUMEDAD .....	41
9.8 SOLUBILIDAD .....	41
9.9 DEGRADACIÓN .....	41
9.10 POTENCIAL ELÉCTRICO .....	42
<b>10. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>43</b>
10.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA .....	43
10.2 REACCIÓN QUÍMICA DEL CAUCHO NATURAL CON KOH Y EC.....	53
10.2.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	54
10.2.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) .....	59
10.2.3 PERFILES DE PASTA (PASTING) .....	61
10.3 REACCIÓN QUÍMICA <i>IN SITU</i> DEL CAUCHO NATURAL CON EL PET .....	64
10.3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	65
10.3.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) <sup>1</sup> H Y <sup>13</sup> C .....	69
10.3.3 PERFIL REOLÓGICO (PASTING) .....	73
10.4 ELABORACIÓN DE LAS PELÍCULAS RQ/ALMIDÓN .....	76
10.4.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	76
10.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	79
10.4.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) .....	80
10.4.4 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS PELÍCULAS .....	82
10.4.5 CONTENIDO DE HUMEDAD Y SOLUBILIDAD DE LAS PELÍCULAS .....	84
10.4.6 BIODEGRADACIÓN Y DEGRADACIÓN QUÍMICA DE LAS PELÍCULAS .....	86
10.4.7 VOLTAJE ELÉCTRICO DE LAS PELÍCULAS .....	88
10.5 REACCIÓN EN CADENA DEL CAUCHO NATURAL CON PETDEG (RQC) .....	89
10.5.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	90
10.5.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) <sup>1</sup> H Y <sup>13</sup> C .....	96
10.5.3 PERFIL REOLÓGICO (PASTING) .....	100
10.6 ELABORACIÓN DE LAS PELÍCULAS RQC/ALMIDÓN .....	101
10.6.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	102
10.6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	103
10.6.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) .....	104
10.6.4 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS PELÍCULAS .....	106
10.6.5 CONTENIDO DE HUMEDAD Y SOLUBILIDAD DE LAS PELÍCULAS .....	107
10.6.6 BIODEGRADACIÓN Y DEGRADACIÓN QUÍMICA DE LAS PELÍCULAS .....	108
10.6.7 VOLTAJE ELÉCTRICO DE LAS PELÍCULAS .....	110
<b>11. CONCLUSIONES .....</b>	<b>111</b>
<b>12. PERSPECTIVAS.....</b>	<b>112</b>
<b>13. PRODUCTOS GENERADOS DE LA PRESENTE TESIS.....</b>	<b>113</b>
<b>14. REFERENCIAS .....</b>	<b>114</b>

## Figuras

<b>Figura 1.</b> Estructura del caucho natural.....	11
<b>Figura 2.</b> Estructura química del caucho natural y sus grupos terminales completos.....	11
<b>Figura 4.</b> Reacción oxidativa del caucho natural.....	15
<b>Figura 5.</b> Estructura química de PET. ....	16
<b>Figura 6.</b> Síntesis del PET.....	17
<b>Figura 7.</b> Posible mecanismo de reacción por combinación de un ataque de alquilenocarbono y un ataque de carbonilo-carbono. ....	24
<b>Figura 8.</b> Descarboxilación. ....	24
<b>Figura 9.</b> Eliminación bimolecular (E2). ....	25
<b>Figura 10.</b> Estructura química promedio de PET degradado después de 24 h. ....	26
<b>Figura 11.</b> Estructura química promedio de PET degradado después de 48 h. ....	27
<b>Figura 12.</b> Puentes de hidrógeno entre el carbonilo grupo de PET con grupos hidroxilos caucho natural. ....	28
<b>Figura 13.</b> Grupos terminales del caucho natural de Hevea Brasilensis.....	29
<b>Figura 14.</b> Metodología de la reacción química del caucho natural con el PET.....	33
<b>Figura 15.</b> Metodología de la reacción química del PETdeg con látex de caucho natural. ....	35
<b>Figura 16.</b> Elaboración de las películas por el método casting.....	37
<b>Figura 17.</b> Espectro de FTIR de PET. ....	43
<b>Figura 18.</b> Barrido de calentamiento para la muestra de PET. ....	44
<b>Figura 19.</b> Barrido de enfriamiento para la muestra de PET.....	45
<b>Figura 20.</b> Espectros de FTIR del látex de caucho natural y el producto seco. ....	46
<b>Figura 21.</b> Primer barrido de calentamiento para la muestra del látex de caucho natural. ....	49
<b>Figura 22.</b> Segundo barrido de calentamiento para la muestra del látex de caucho natural. ....	50
<b>Figura 23.</b> Espectro de FTIR del PET degradado.....	52
<b>Figura 24.</b> fotografía del producto líquido.....	53
<b>Figura 25.</b> Espectro de FTIR del producto líquido. ....	54
<b>Figura 26.</b> Estructura química del producto líquido obtenido EC (HO-EO <sub>11</sub> -EC <sub>4</sub> -OH) [31]. ....	55
<b>Figura 27.</b> Primera derivada del espectro de FTIR del producto líquido. ....	55
<b>Figura 28.</b> Fotografía del producto sólido. ....	56
<b>Figura 29.</b> Espectro comparativo de FTIR del producto sólido y del caucho seco. ....	57
<b>Figura 30.</b> Primera derivada del grupo carbonilo del caucho seco ( <b>A</b> ) y el producto sólido ( <b>B</b> ). ....	58
<b>Figura 31.</b> Termograma del producto sólido. ....	59
<b>Figura 32.</b> DTG del producto sólido. ....	60
<b>Figura 33.</b> Curvas de Pasting del producto sólido con almidón de plátano macho en diferentes proporciones. ....	62
<b>Figura 34.</b> Producto de la reacción in situ. Por 45 min, 4h y 24h. ....	64
<b>Figura 35.</b> Espectros de FTIR de los productos obtenidos de la reacción in situ (RQ). ...	65

<b>Figura 36.</b> Ampliación de la zona de carbonilo de los espectros de FTIR de la reacción in situ.....	66
<b>Figura 37.</b> Ampliación de la zona del doble enlace de los espectros de FTIR de la reacción in situ.....	67
<b>Figura 38.</b> Ampliación de la zona de metileno e hidroxilo de los espectros de FTIR de la reacción in situ.....	68
<b>Figura 39.</b> Espectro de protón en $\text{CDCl}_3$ del producto RQ tras 24 horas de reacción.....	69
<b>Figura 40.</b> Espectro de protón de la zona de alifáticos y aromáticos en $\text{CDCl}_3$ del producto RQ/PETdeg tras 24 horas de reacción.....	70
<b>Figura 41.</b> Espectro de carbono en $\text{CDCl}_3$ del producto RQ tras 24 horas de reacción....	71
<b>Figura 42.</b> Espectro de carbono de la zona de alifáticos en $\text{CDCl}_3$ del producto RQ tras 24 horas de reacción.....	72
<b>Figura 43.</b> Estructura química propuesta del producto RQ.....	73
<b>Figura 44.</b> Curvas de Pasting de la muestra RQ con almidón de plátano macho en diferentes proporciones. ....	74
<b>Figura 45.</b> FTIR de las películas de almidón nativo y de los productos de la reacción química. ....	76
<b>Figura 46.</b> Película PQ1.....	78
<b>Figura 47.</b> Micrografías por SEM: a) PA b) PQ1.....	79
<b>Figura 48.</b> Termograma de las películas almidón/RQ. ....	80
<b>Figura 49.</b> DTG de las películas almidón/RQ.....	81
<b>Figura 50.</b> Contenido de humedad y solubilidad de las películas almidón/RQ.....	85
<b>Figura 51.</b> Hidrólisis acuosa de las películas de almidón/RQ. ....	86
<b>Figura 52.</b> Degradación enterrada de las películas almidón/RQ.....	87
<b>Figura 53.</b> Fotografía del producto de la RQC (PETdeg/latex 1:4). ....	90
<b>Figura 54.</b> Espectros de FTIR de los productos lavados de la reacción en cadena. ....	91
<b>Figura 55.</b> Ampliación de la zona de carbonilo de los espectros de FTIR de la reacción en cadena. ....	92
<b>Figura 56.</b> Ampliación de la zona del doble enlace de los espectros de FTIR de la reacción en cadena. ....	93
<b>Figura 57.</b> Ampliación de la zona del metileno e hidroxilo de los espectros de FTIR de la reacción en cadena. ....	94
<b>Figura 58.</b> Espectro de protón en $\text{CDCl}_3$ del producto RQC tras 24 horas de reacción....	96
<b>Figura 59.</b> Espectro de protón de la zona de alifáticos y aromáticos en $\text{CDCl}_3$ del producto RC/RQC.....	96
<b>Figura 60.</b> Espectro de carbono en $\text{CDCl}_3$ del producto RQC tras 24 horas de reacción..	98
<b>Figura 61.</b> Espectro de carbono de la zona de alifáticos en $\text{CDCl}_3$ de los productos RQ/RQC.....	98
<b>Figura 62.</b> Estructura química propuesta del producto RQC. ....	99
<b>Figura 63.</b> Curvas de Pasting de la muestra RQC con almidón de plátano macho en diferentes proporciones. ....	100
<b>Figura 64.</b> Fotografía de la película PC1. ....	102
<b>Figura 65.</b> FTIR de las películas almidón/RQC. ....	102
<b>Figura 66.</b> Micrografías por SEM: a) PA b) PC2. ....	103
<b>Figura 67.</b> Termograma de las películas almidón/RQC. ....	104

<b>Figura 68.</b> DTG de las películas almidón/RQC.....	105
<b>Figura 69.</b> Contenido de humedad y solubilidad de las películas almidón/RQC.....	107
<b>Figura 70.</b> Hidrólisis acuosa de las películas de almidón/RQC. ....	108
<b>Figura 71.</b> Degradación enterrada de las películas de almidón/RQC. ....	109

## Tablas

<b>Tabla 1.</b> Propiedades físicas del caucho natural.....	14
<b>Tabla 2.</b> Propiedades físicas de PET. ....	18
<b>Tabla 3.</b> Ventajas y desventajas de los métodos de reciclaje químico de PET .....	21
<b>Tabla 4.</b> Formulaciones para las películas. ....	37
<b>Tabla 5.</b> Área bajo la curva del grupo hidroxilo y $\text{CH}_n$ .....	47
<b>Tabla 6.</b> Identificación de las bandas de vibración en FTIR del caucho natural. ....	48
<b>Tabla 7.</b> Determinación del contenido de agua en el látex de caucho natural. ....	51
<b>Tabla 8.</b> Temperaturas de descomposición de Caucho natural de distintas fuentes y el producto sólido. ....	61
<b>Tabla 9.</b> Porcentajes de materias utilizadas para el análisis Pasting. ....	61
<b>Tabla 10.</b> Picos de viscosidad máximos de la mezcla almidón/producto sólido. ....	63
<b>Tabla 11.</b> Relación de áreas de los grupos carbonilo/doble enlace a partir de los productos obtenidos. ....	68
<b>Tabla 12.</b> Porcentajes de materias utilizadas para el análisis Pasting. ....	73
<b>Tabla 13.</b> Picos de viscosidad máximos. ....	74
<b>Tabla 14.</b> Temperaturas de degradación de películas de almidón y PQ1. ....	82
<b>Tabla 15.</b> Resultado de las pruebas mecánicas de las películas almidón/RQ.....	83
<b>Tabla 16.</b> Potencial eléctrico de las películas almidón/RQ. ....	88
<b>Tabla 17.</b> Relación de áreas de los grupos carbonilo/doble enlace de los productos obtenidos. ....	95
<b>Tabla 18.</b> Área bajo la curva del grupo carbonilo e hidroxilo del $\text{PET}_{\text{deg}}$ y de la reacción en cadena (RQC). ....	95
<b>Tabla 19.</b> Porcentajes de materias utilizadas para el análisis Pasting. ....	100
<b>Tabla 20.</b> Picos de viscosidad máximos. ....	101
<b>Tabla 21.</b> Resultado de las pruebas mecánicas de las películas almidón/RQC.....	106
<b>Tabla 22.</b> Potencial eléctrico de las películas almidón/RQC. ....	110

## Abreviaciones

PET: poli(etilen-tereftalato).

PETdeg: PET degradado

°C: grado centígrado.

Tg: temperatura de transición vítrea.

EC: etilen carbonato.

KOH: hidróxido de potasio.

rpm: revoluciones por minuto.

TPA: ácido tereftálico.

FTIR: Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

RMN: Espectrometría de resonancia magnética nuclear.

TGA: análisis termogravimétrico.

DSC: calorimetría diferencial de barrido.

SEM: microscopia electrónica de barrido.

nm: nanómetro

Tm: temperatura de fusión

µm: micras

mm: milímetro

Cp: capacidad calorífica

ppm: partes por millón

EG: etilenglicol

CO<sub>2</sub>: dióxido de carbono

# 1. Introducción

## 1.1 Historia del caucho Natural

La historia del caucho es antigua, los mayas y otros aborígenes americanos extrajeron el caucho natural de los árboles de *Hevea Brasilensis*, transformaban esa sustancia viscosa en pelotas, y, jugaban con ellas un juego con connotaciones sagradas, en el que a veces los perdedores eran ejecutados ritualmente. Esas pelotas se pudrían, puesto que, el caucho no curado se vuelve muy oloroso y en pocos días comienza a pudrirse, debido a la relación con la ruptura de las proteínas, como sucede con las proteínas de la leche, pero también con la ruptura de las largas moléculas de caucho a medida que se oxidan en el aire o en tierra [1].

El caucho natural (NR del inglés natural rubber), es un polímero natural obtenido directamente de la naturaleza, producido por la coagulación del látex del árbol *Hevea Brasilensis*, único debido a sus extraordinarias propiedades elásticas [2]. Se estima en 7.9 millones de toneladas la producción de caucho natural a nivel mundial, que se emplea en la fabricación de neumáticos, mangueras, artículos impermeables y aislantes, etc., sin que en la mayoría de sus aplicaciones exista otro material alternativo.

Por otra parte, uno de los polímeros sintéticos con mayor demanda es el poli (etilen-tereftalato) (PET), con un consumo cercano a los 13 millones de toneladas anuales. Más de la mitad de su producción es utilizada para producir botellas de refresco, de los cuales se estima que entre el 60 y el 80% de los desechos recolectados de los mares están compuestos de plástico. Los residuos de PET son altamente resistentes a la degradación en condiciones ambientales naturales debido a que son inertes, hidrófobos, y de alto peso molecular, se recogen en rellenos sanitarios o se dispersan como residuos [3].

La contaminación por este plástico es uno de los problemas más comunes y conocidos en todo el mundo. Debido a sus características físicas y químicas, los plásticos tienen un tiempo de degradación muy largo.

Tan solo en México durante el año 2019 el consumo de PET fue de 900 mil toneladas, de los cuales cerca de 90 millones de botellas de refrescos y de agua están hechos con este material. Estas grandes cantidades de PET producidas presentan dos problemas potenciales. Uno tiene que ver con los materiales de desecho durante su producción y el otro con la eliminación de los productos hechos con PET.

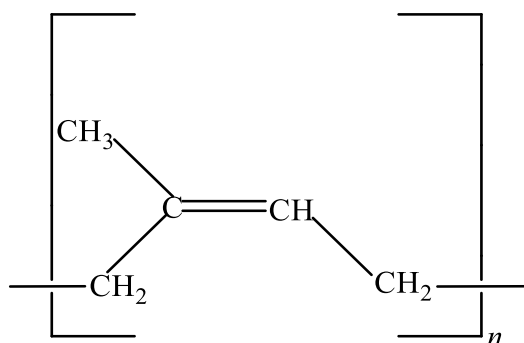
México es líder en el continente americano en acopio y reciclaje de PET, con el 50.4 % del material reutilizado, sin embargo, el PET reciclado (RPET) no puede emplearse para producir estos recipientes debido a que las temperaturas implicadas en el proceso no son lo suficientemente altas como para asegurar la esterilización del producto [4].

Por estas razones, diversos estudios han mostrado interés por obtener productos de alto valor añadido mediante nuevos materiales plásticos biodegradables, derivado de lo anterior. En la presente investigación se llevó a cabo la reacción química del caucho natural con el producto de la degradación de PET (PETdeg), para estudiar sus propiedades mediante diversas técnicas instrumentales, y proponer el uso de este material.

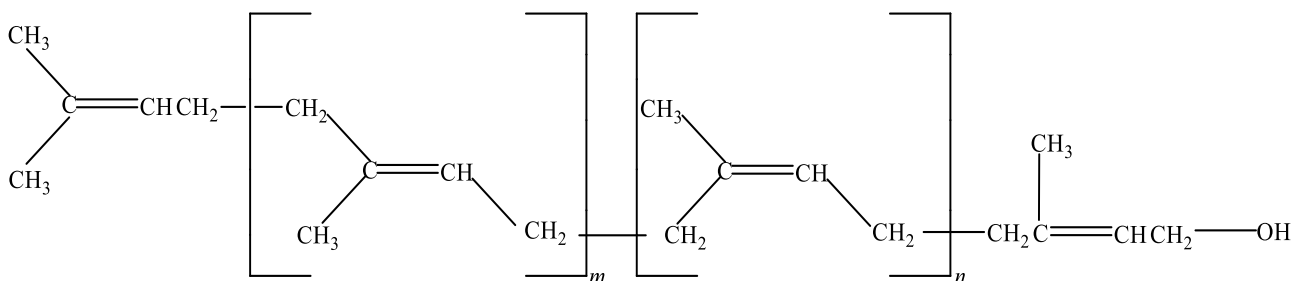
## 2. Marco teórico

### 2.1 Caucho natural

Es un polímero del tipo elástico, cuya estructura química principal es 1,4-poliisopreno con isomería geométrica en su forma *cis*, formado por repeticiones de monómeros de isopreno (2-metilbutadieno) con uniones regulares entre el primer y cuarto carbono (cabeza-cola) como se muestra en la **Figura 1**. Sin embargo, se han reportado estudios donde se describe una estructura que consta de tres partes (**Figura 2**). Un ( $\omega$ ) grupo final que contiene un grupo dimetil alilo que es probable que surjan mediante la escisión de enlaces terminales, aunque se desconoce si dicha terminación se genera *in vivo* o durante el proceso de polimerización. Dos grupos *trans* (m), una cadena larga de configuración *cis* (n), y un ( $\alpha$ ) como grupo final que contiene grupos terminales (**-OH**) [5].



**Figura 1.** Estructura del caucho natural.



**Figura 2.** Estructura química del caucho natural y sus grupos terminales completos.

Es parcialmente apolar, soluble en disolventes alifáticos, aromáticos y organoclorados, pero no se disuelve fácilmente debido a su alto peso molecular [6]. Se extrae de la naturaleza mediante una incisión profunda en la corteza del árbol, pero además se puede sintetizar en el laboratorio, sin embargo, el producto sintético no es tan elástico como el natural. En su estado natural, es un hidrocarburo blanco o incoloro y se da como una suspensión coloidal acuosa en látex [7]. En ciencia y tecnología de polímeros, la palabra látex es usada para denotar una dispersión coloidal estable de una sustancia polimérica, en la que el caucho se encuentra en forma de partículas esféricas con un diámetro medio inferior a una micra que se mantiene dispersa de manera relativamente estable en la fase acuosa [6].

Cumple los requisitos estructurales de un elastómero, las macromoléculas que forman el caucho natural son altamente flexibles, mantienen fuerzas intermoleculares débiles, y su flexibilidad es debida al elevado número de grados de rotación libres que pueden experimentar los enlaces en la cadena polimérica, y, por tanto, a las innumerables conformaciones distintas, con poco o sin cambio energético [8].

Se elabora a partir de la suspensión del látex, el cual es un líquido lechoso con partículas de caucho en suspensión. Si bien el *Hevea Brasiliensis* es originario de la selva amazónica de Brasil, fue llevado a Inglaterra en 1876 y de allí exportado a otras zonas bajo dominio británicas, determinando que hoy las principales plantaciones, (90% del mercado mundial) se encuentran en el sudeste asiático, principalmente en Malasia.

Su masa molecular de este biopolímero es muy elevada, con valores promedio entre  $3.4 \times 10^6$  y  $10.2 \times 10^6$  Dalton [2].

### **2.1.1 Propiedades físicas y químicas del caucho natural**

El látex de caucho natural es una sustancia coloide con un peso específico de 0.96 a 0.98 y un pH en el rango de 6.5 a 7.0 [9]. Constituida por agua entre el 52 y 72% de su composición, entre el 27% y 40% está compuesto del hidrocarburo bio-polímero de caucho natural y el resto corresponde a proteínas, cenizas, quebrachitol, ácidos nucleídos azúcares y minerales que actúan como activadores y antioxidantes naturales, pero varían atendiendo al tipo de árbol (diferentes clones), edad del árbol y estación del año.

La presencia de proteínas, ácidos grasos, carbohidratos, fosfolípidos, aminoácidos, sales inorgánicas y otros compuestos naturales dependen de la especie productora del caucho, e intervienen decisivamente en las propiedades finales de este [6].

Obtenida en forma de gotas en suspensión, es solidificado mediante "coagulación" por ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ) o acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) a un pH de 4.8 a 5.0. Este caucho coagulado se procesa en máquinas provistas de cilindros rotatorios, para obtener así un material laminado denominado "caucho bruto" [10]. Es un material flexible, pero con el tiempo se oxida lentamente y comienza a fragilizarse, por lo que debe ser sometido a otros procesos. En la industria no existe un elastómero sintético con las propiedades adecuadas capaz de sustituirlo en la multitud de aplicaciones de este bio-polímero. Por esta razón, es el caucho más importante a nivel industrial, contribuyendo al 36% de la producción mundial de elastómeros [11].

El caucho natural se caracteriza por su elasticidad, viscosidad, repeler al agua, ser elástico, fuerte, y baja conductividad eléctrica y calorífica. Este tipo de materiales pueden ser deformados por aplicación de una tensión, se estiran con facilidad, y también resisten a la compresión, cuya deformación es reversible sin llegar a la rotura, además es blando en caliente, duro y quebradizo en frío, y al estirarlo no vuelve a adquirir después la forma primitiva.

Algunas propiedades físicas del caucho natural se dan en la siguiente **Tabla 1** [12].

**Tabla 1.** Propiedades físicas del caucho natural

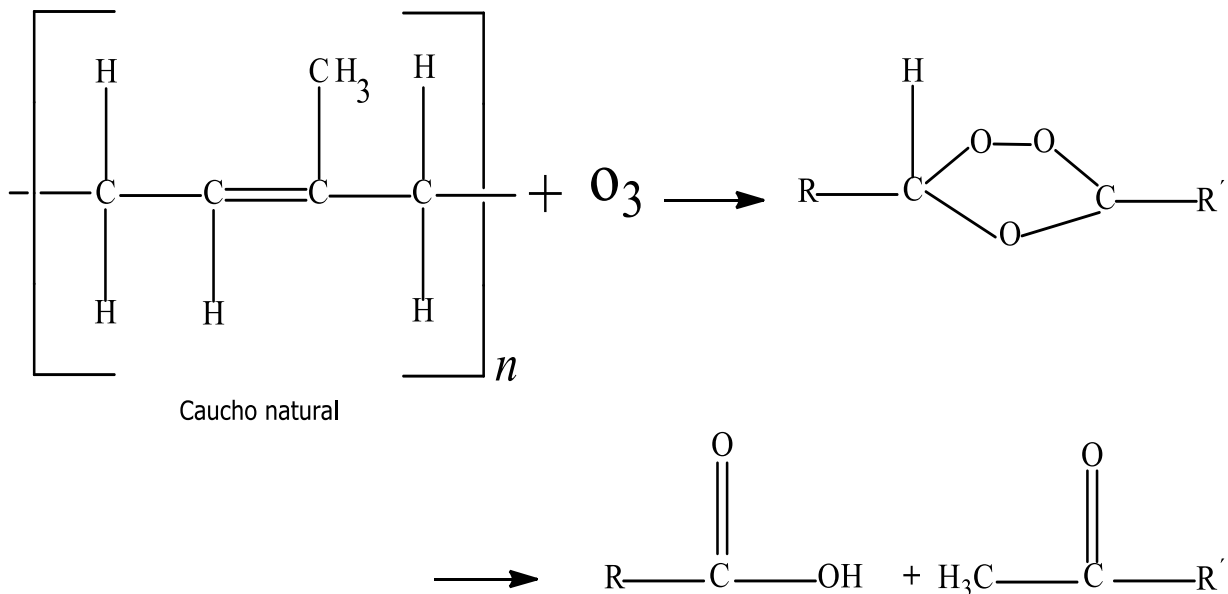
<b>Densidad gr/cm<sup>3</sup> (20°C)</b>	0.913
<b>Calor de combustión J/Kg</b>	45.2x10 <sup>6</sup>
<b>Temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) °C</b>	35.45
<b>Temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) °C</b>	-72.15
<b>Calor de fusión (ΔH) J/mol</b>	4393
<b>(Determinada por el uso de diluyente)</b>	
<b>Conductividad S/m</b>	60

A la temperatura del aire líquido, alrededor de -195°C el caucho puro es sólido, duro y transparente, de 0 a 10°C es frágil y opaco, y por encima de 20°C se vuelve blando, flexible y translúcido, al amasarlo o calentarlo por encima de 50°C, el caucho adquiere una textura de plástico pegajoso, a temperaturas de 200°C o superiores se descompone, otras de las propiedades significativas son la resistencia al desgarre, impacto, abrasión y al crecimiento de grietas [13].

Cuenta con propiedades intermedias entre los sólidos y los fluidos viscosos, aunque sus propiedades se modifican sustancialmente con la adición de diversas sustancias: cargas, aceleradores, antioxidantes. No obstante, al ser un caucho diénico, tiene baja resistencia al calor y al envejecimiento; ya que es muy sensible a la oxidación y al ozono por lo que es necesario protegerlo mediante anti degradantes y antioxidantes [6].

Dicha susceptibilidad al ataque por el ozono hace que se agriete y envejezca cuando está expuesto a este contaminante, de hecho, anteriormente se empleaba el agrietamiento del caucho natural como una prueba para la presencia de ozono, el ozono ataca el caucho natural y materiales similares, oxidando y rompiendo los dobles enlaces

en el polímero según la siguiente reacción, **Figura 3**.



**Figura 3.** Reacción oxidativa del caucho natural.

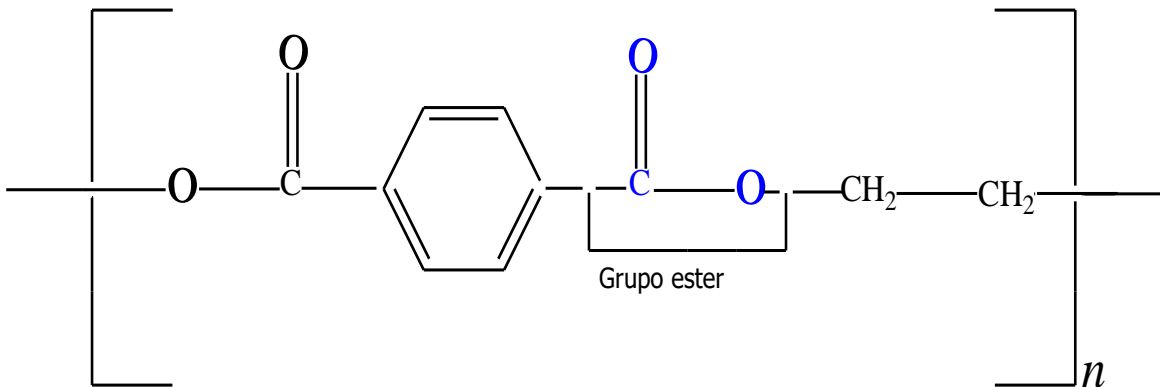
Este tipo de reacción de escisión oxidativa causa la rotura de los enlaces de la molécula del polímero, dando por resultado un deterioro, por lo que es necesario protegerlo mediante anti degradantes y antioxidante. En el estado no vulcanizado, el caucho se deforma fácilmente cuando recibe solicitaciones mecánicas, exhibiendo bajas propiedades mecánicas y pudiendo ser solubilizado en disolventes apropiados, de esta forma, el caucho no vulcanizado tiene un valor comercial limitado. Charles Goodyear descubrió que a una temperatura superior a 100°C en combinación química con el azufre, el producto resultante tiene propiedades mucho más útiles; no se deforma por el calor, no es quebradizo en frío y, sobre todo, no es pegajoso [14,15].

Tiene una gran reactividad química que hace posible su reticulación por prácticamente cualquier sistema de vulcanización, esto es, azufre/acelerantes, peróxidos, azidas, radiación y otros. Asimismo, esta gran reactividad hace posible su modificación química por reacciones de epoxidación, cloración, hidroclicación, injertos y otras, que mejoran o proporcionan nuevas e interesantes propiedades que amplían sus campos de aplicación [16].

## 2.2 PET

El PET pertenece al grupo de los materiales sintéticos denominados poliésteres, cuya categoría la constituye el PET al contener el grupo funcional éster en su cadena principal. Es un poliéster aromático, y fue sintetizado por los científicos británicos Whinfield y Dickson en el año 1941, quienes lo patentaron como polímero para la fabricación de fibras [17].

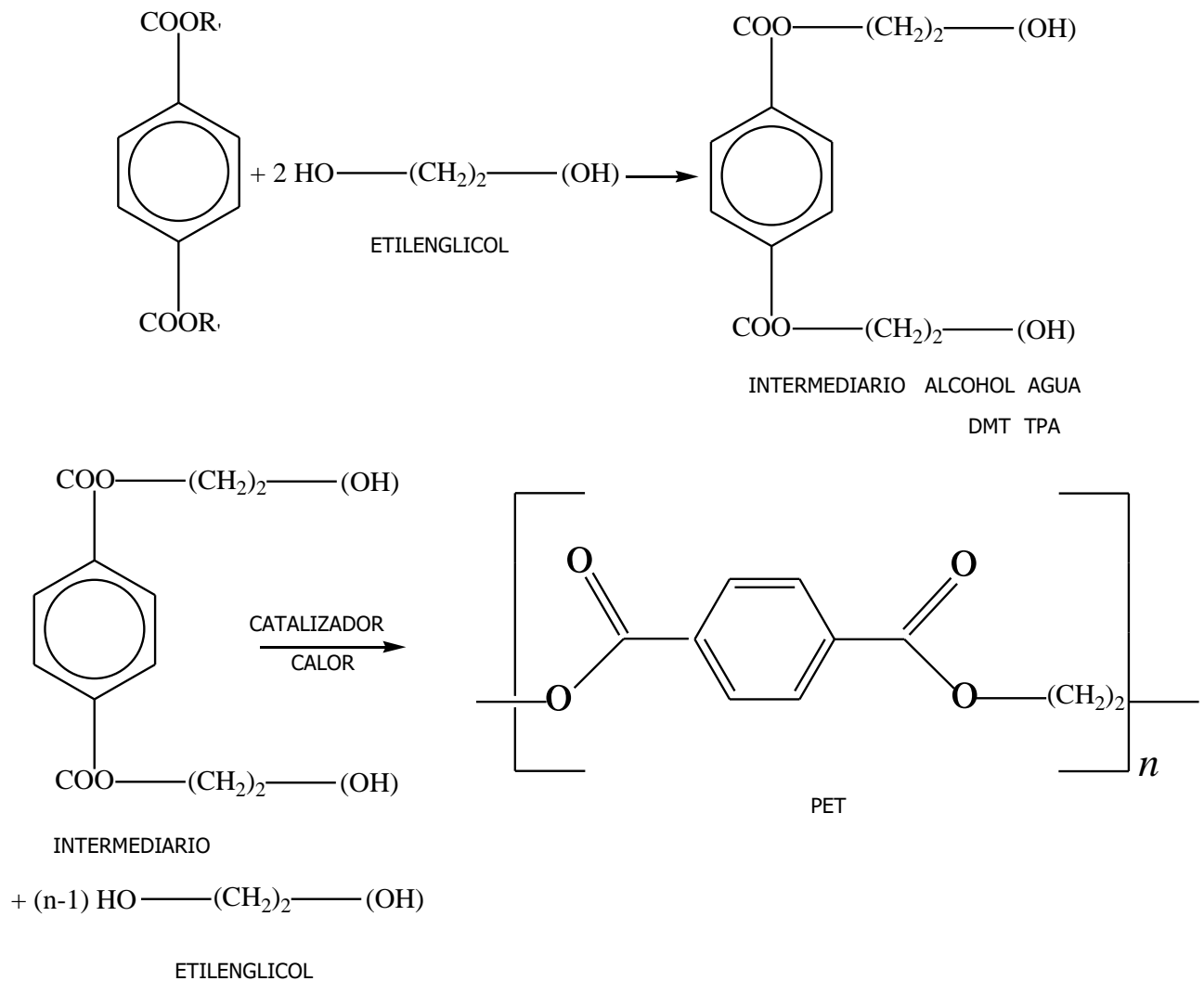
El polímero está compuesto de unidades repetitivas de etileno y tereftalato, como se muestra en la **Figura 4**.



**Figura 4.** Estructura química de PET.

Su denominación técnica es poli (etilén-tereftalato) más conocido por sus siglas en inglés PET (Polyethylene Terephthalate), forma parte del grupo de los termoplásticos, no contiene ningún tipo de enlace químico entre cadenas, solo atracciones del tipo electroestático, razón por la cual es posible reciclarlo [18].

Se obtiene por la reacción directa de esterificación del dimetil tereftalato (DMT) o el ácido tereftálico (TPA) con el etilenglicol, formando un "monómero" el cual se somete a una policondensación para obtener un polímero de cadena larga que contiene cerca de 100 unidades repetitivas, mientras que la reacción de esterificación tiene lugar con la eliminación del agua o metanol como subproducto. La fase de policondensación, que se efectúa en condiciones de alto vacío, libera una molécula de glicol cada vez que la cadena se alarga una unidad repetitiva [18]. Tal como se muestra en la **Figura 5**.



**Figura 5.** Síntesis del PET.

Conforme la cadena va creciendo, existe un aumento en el peso molecular y en la viscosidad de la masa y proporcionando así una mayor resistencia mecánica. Es un material lineal, con una gran transparencia y dureza, muy resistente, tanto al desgaste y a los productos químicos, como al impacto, a la rotura y al fuego [19]. Tiene un alto punto de fusión, posee buena barrera a gases, buena resistencia tensil, buena resistencia al rasgado, excelente estabilidad dimensional.

### 2.2.1 Propiedades físicas y químicas de PET

El PET es una resina de alto punto de fusión. Algunas propiedades físicas del PET se dan en la siguiente **Tabla 2**.

**Tabla 2.** Propiedades físicas de PET.

<b>Densidad gr/cm<sup>3</sup></b>	1.335
<b>Entalpía de fusión KJ/mol</b>	2.69
<b>Calor de combustión KJ/Kg</b>	-2.16x10 <sup>4</sup>
<b>Punto de fusión °C</b>	250-265

Presenta una alta resistencia mecánica, tenacidad y resistencia a la fatiga, desde 150°C hasta -175°C, además presenta buena resistencia química a solventes, una temperatura de transición vítrea (Tg) de aproximadamente 85°C y su capacidad calorífica es de (1200 J/kgK-1350 J/kgK).

Es un importante material polimérico ampliamente utilizado en la producción de envase, películas, y que se han utilizado como sustituto de los materiales de ingeniería tradicionales como el acero y el aluminio en la fabricación, debido a su buen rendimiento en propiedades mecánicas, químicas, electrónicas y de biocompatibilidad, no obstante, hay solo unas cuantas aplicaciones para el PET reciclado de baja pureza. Aunado a lo anterior, el destino final de las botellas de bebidas hechas de PET se ha convertido en un problema a escala mundial, ya que este tipo de polímero desprende sustancias como el antimonio o bisfenol A, perjudiciales para la salud [19].

Sin embargo, puede ser depolimerizado químicamente para obtener materia prima de partida como los monómeros; estos monómeros pueden ser utilizados para sintetizar nuevos polímeros con buenas propiedades para aplicaciones diversas [20,21].

Tanto el caucho natural como el PET han mejorado la vida diaria de los seres humanos y se han convertido en dos de los principales materiales para el crecimiento y desarrollo

económico de los países, sin embargo, la necesidad de materiales poliméricos que cumplan con determinadas especificaciones ha propiciado, la síntesis de nuevos polímeros o materiales, para obtener mejores productos con propiedades finales distintas que atiendan problemáticas mundiales como la contaminación ambiental.

### **2.2.2 Degradación química de PET**

Los plásticos se han convertido en materiales comunes de nuestra vida cotidiana, y muchas de sus propiedades, como durabilidad, versatilidad y peso ligero, siguen siendo factores importantes a la hora de intentar reemplazarlos. El PET, por ejemplo, no crea un peligro directo para el medio ambiente, pero debido a su fracción sustancial por volumen en el flujo de residuos y su alta resistencia a los agentes atmosféricos y biológicos, se considera como un material nocivo para el medio ambiente [22]. En 2019, Greenpeace afirmó que solo el 7% de estas botellas recolectadas para reciclaje se convirtieron en botellas nuevas, en lugar de fabricar un nuevo envase de plástico, los plásticos se reprocesan físicamente en productos de menor calidad o valor que ya no son reciclables [23]. Por lo anterior, diversos estudios han desarrollado métodos para el reciclaje químico mediante la elección de diferentes parámetros y catalizadores.

Entre las estrategias para el reciclaje de desechos plásticos se puede realizar la siguiente clasificación [24]:

- 1) Reutilización de residuos plásticos en algunas aplicaciones que requieren estándares más bajos, especialmente aquellos que no están en contacto directo con materiales comestibles.
- 2) Conversión química de los residuos plásticos en diferentes productos con diferentes características como la conversión de residuos de PET en poliésteres insaturados. Los materiales modificados se pueden utilizar como adhesivos y en la producción de nuevos materiales.

- 3) Despolimerización de los residuos plásticos en sus componentes primarios, como ácido tereftálico y etilenglicol en el caso de PET, además de cantidades de otros ácidos dicarboxílicos como maleico, succínico, tartárico y ácidos isoftálicos y propilenglicol.

El reciclaje químico de residuos plásticos ha recibido mucha atención de parte de la comunidad científica como medio para obtener productos valiosos. Los procesos para el reciclaje químico de residuos de PET se dividen principalmente en: (1) metanólisis, (2) glicólisis, (3) hidrólisis, (4) metanólisis supercrítica (5) e hidrólisis supercrítica [25]. La siguiente **Tabla 3** muestra las ventajas y desventajas de los métodos de reciclaje químico de PET [22].

**Tabla 3.** Ventajas y desventajas de los métodos de reciclaje químico de PET

<b>ASPECTOS DE EVALUACIÓN</b>	<b>METANÓLISIS</b>	<b>GLICÓLISIS</b>	<b>HIDRÓLISIS</b>
Flexibilidad en utilizar una variedad de desecho	Bajo: desechos industriales bien definidos (-)	Medio (±)	Medio (±<)
Condiciones de la degradación	Altos parámetros: T<300°C (573.15 K) p<4 Mpa (40 Bar, 580.151 Psi)	t<280 °C (±) (553.15 K)	Ácida T<100°C (273.15 K) Alcalina T<250°C(523.15K) Neutra T<300°C (573.15 K) p<4 Mpa (±) (40 Bar, 580.151 Psi)
Condiciones de seguridad Medios corrosivos y/o tóxicos	Alto requisito (-) Metanol tóxico (-)	Convencionales (+) (+)	Altos requisitos (-) Ácidos o álcalis fuertes (±)
Aspectos económicos	Para las instalaciones en grande (+)	Para las instalaciones pequeñas o mediana (+)	Si (±)
Flexibilidad del producto	Bajo: DMT, EG (-)	Alta: Oligómeros y mezclas (+)	Bajo: TPA, EG (-)
Observaciones	Aplicado en lo industrial: instalaciones grandes	Comercialmente aplicado: instalaciones pequeñas o medias	TPA de gran pureza comercialmente aplicado

Escala de evaluación: (-) negativo, (±) intermedio y (+) positivo

### 3. Antecedentes

Las mezclas a base de PET se clasifican como una clase muy especial de mezclas de polímeros; esto se debe a sus aplicaciones multifuncionales, el área de termoplásticos ha sido objeto de numerosas publicaciones, revistas y patentes que confirman innovaciones y avances en productos reciclados para obtener mezclas de polímeros.

La mezcla de dos o más polímeros juntos para producir mezclas o aleaciones es una práctica bien establecida cuya estrategia es, lograr especificados y deseables propiedades físicas, sin necesidad de combinar redes de polímeros particulares, su importancia radica en la versatilidad y la viabilidad a soluciones en la industria para el mejoramiento de plásticos, ingeniería y especiales.

Las mezclas físicas reportadas entre el caucho natural y el PET normalmente vienen con una composición alta en termoplástico y baja de caucho, con una composición cercana a 70:30 en masa. La mayoría de los termoplásticos y el caucho son inmiscibles entre sí debido a una alta tensión interfacial y/o adherencia, lo que lleva a una separación de fase gruesa, dando lugar a propiedades mecánicas indeseables de bajo rendimiento mecánico. Sin embargo, esta desventaja puede mejorarse mediante la adición de un tercer componente denominado copolímero de injerto o bloque, o mediante la formación *in situ* de copolímeros durante el mezclado, dando lugar a nuevos y útiles materiales con propiedades mejoradas [26].

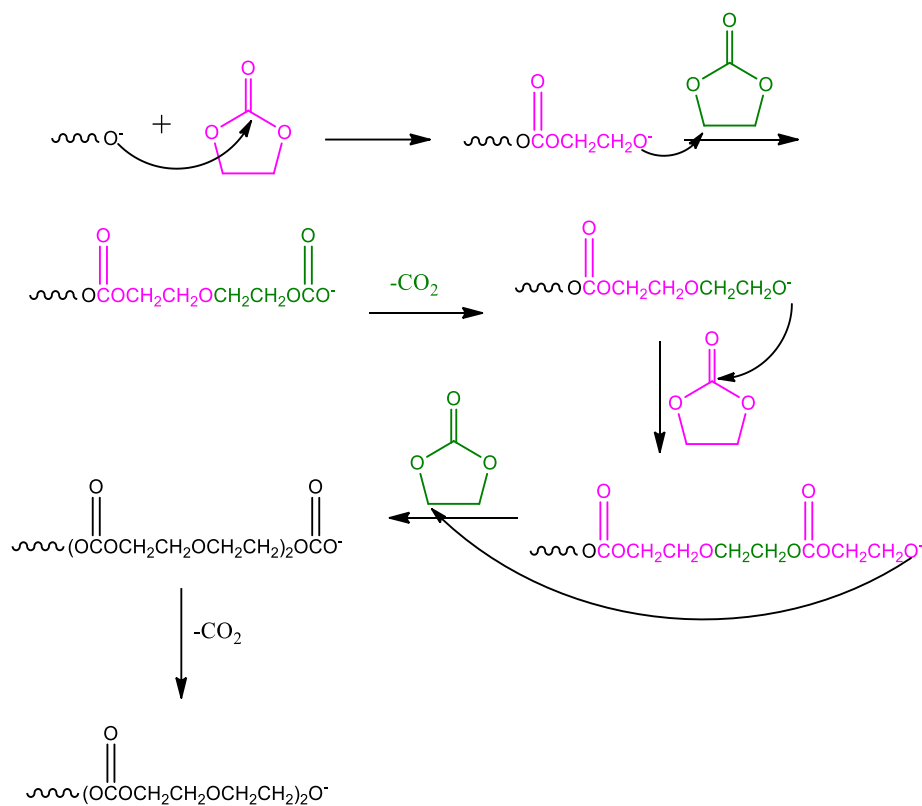
El PET es un componente muy polar formado por dos terminales funcionales diferentes (hidroxilo y carboxilo), mientras que el caucho natural es parcialmente polar. Estudios realizados por [5] concluyen que los extremos terminales del caucho contienen grupos hidroxilos. Aunado a lo anterior [27,28] reportaron cambios en el grupo terminal del caucho natural, que pueden mejorar su polaridad con un tratamiento alcalino. Lo anterior, podría inducir la factibilidad de llevar a cabo la reacción química del caucho natural con el producto de la degradación de PET.

### **3.1 Cinética Química de la degradación de PET**

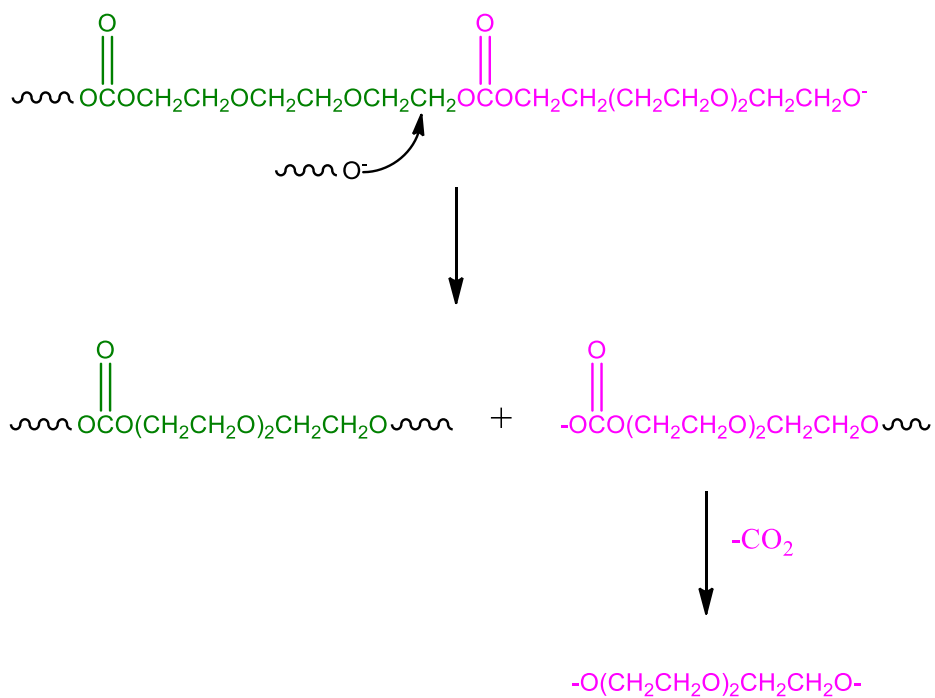
Ramírez-Hernández y col. [29] analizaron la degradación de PET variando la temperatura y la concentración de hidróxido de potasio en 1-butanol, manteniendo constante el tamaño y peso de la muestra. El intervalo de temperatura utilizado fue de 110°C a 150°C y las concentraciones de hidróxido de potasio en 1-butanol en el intervalo 0.4 a 4.4 molar. Bajo estas condiciones de reacción, ellos encontraron una degradación del 99% de PET en un tiempo de una hora. Ellos obtuvieron dos fases: una orgánica y una sólida. La fase sólida fue un polvo soluble (tereftalato de potasio) en soluciones ácidas. Además, midieron la cinética de degradación de PET en función del tiempo, a una temperatura de 150°C y una concentración de 3.34 M. A partir de estos resultados y comparando con modelos matemáticos de degradación encontrados en la literatura, y propusieron que la degradación de PET sigue un modelo de degradación potencial.

#### **3.1.1 Polimerización por apertura de anillo de etilen carbonato (EC)**

Lee y col. [30] estudiaron la polimerización por apertura de anillo de etilen carbonato (EC) usando hidróxido de potasio (KOH) como iniciador. Evaluaron los cambios en las relaciones EC/KOH y la temperatura de reacción. Los datos de composición indican que las cadenas poliméricas se forman mediante dos rutas posibles para reaccionar el monómero. Uno es por ataque al carbono carbonilo y el otro es por ataque al carbono alquileo seguida de una descarboxilación tal como se muestra en la **Figura 6 y 7**.



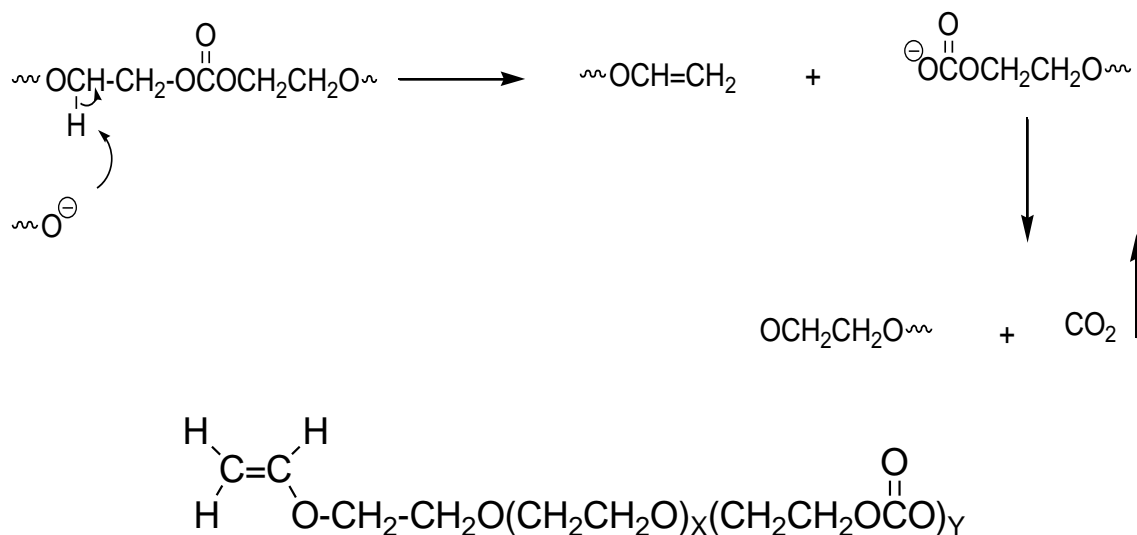
**Figura 6.** Posible mecanismo de reacción por combinación de un ataque de alqueno-carbono y un ataque de carbonilo-carbono.



**Figura 7.** Descarboxilación.

Sin embargo, existe la posibilidad de formar un grupo final vinil por medio de una eliminación bimolecular (E2), siempre y cuando todo el monómero sea consumido en la reacción dando lugar a una insaturación. Siendo posible siempre que haya grupos de carbonato en la columna vertebral y suficiente cantidad de aniones de alcoholato. Dando como resultado la escisión de la cadena y también racionaliza la disminución del contenido de carbonato, dando como resultado final, la estructura de la **Figura 8**.

### Eliminación bimolecular (E2)

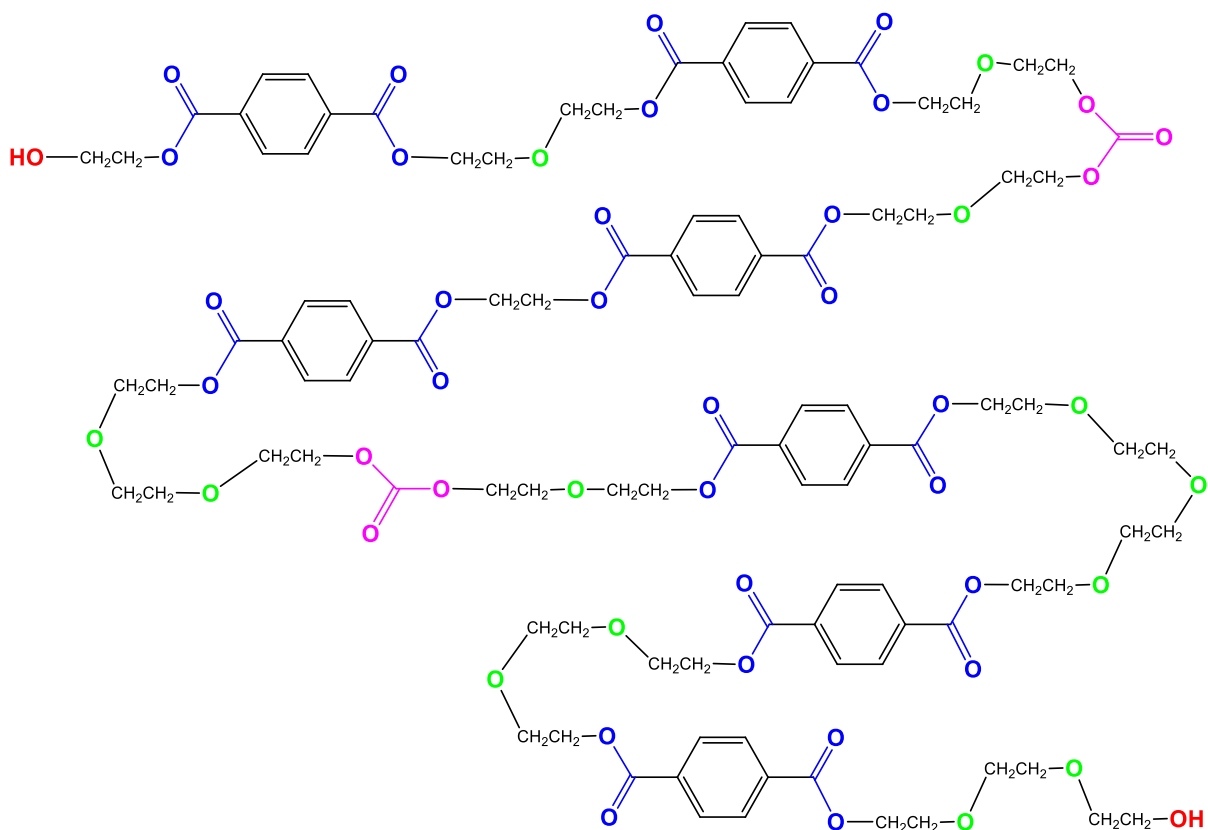


**Figura 8.** Eliminación bimolecular (E2).

### 3.1.2 Nuevas rutas a macroglicoles difuncionales usando carbonato de etileno: Reacción con degradado de PET

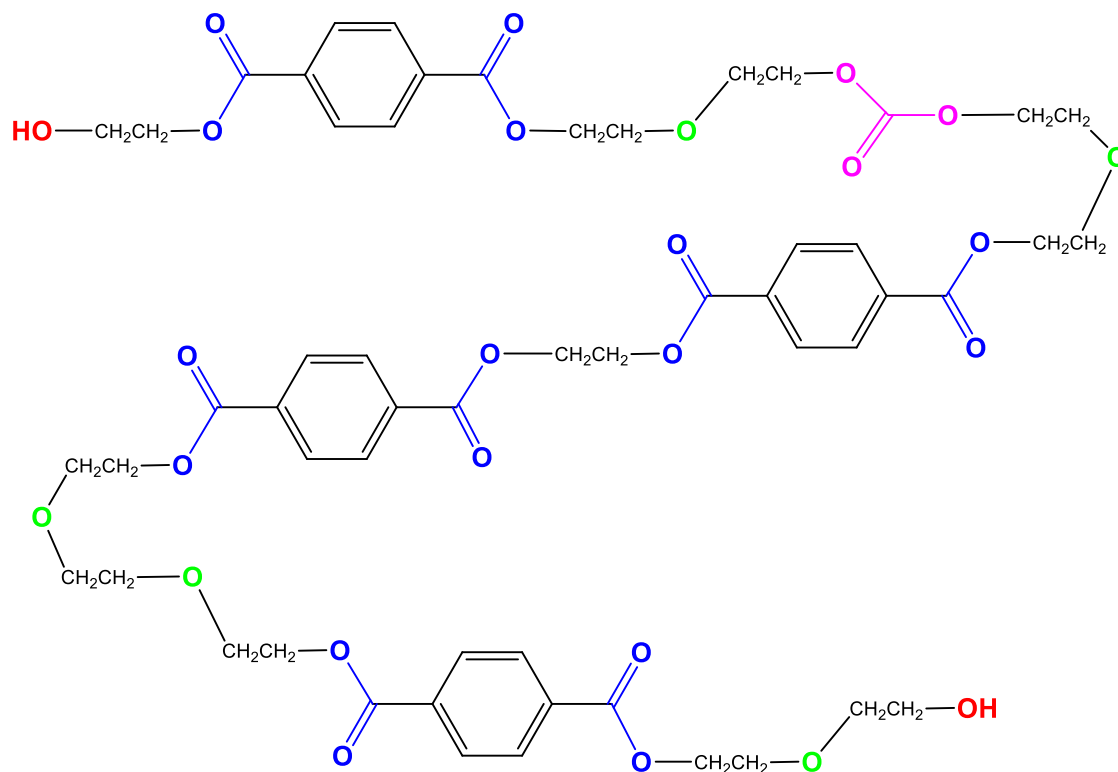
Espinoza-García [31] realizó la degradación de PET (botella) con EC en masa catalizado por KOH a 130°C y estudió la estructura química de los productos degradados de PET. La degradación química se llevó a cabo con las siguientes concentraciones; PET (0.50 g), EC (1.00 g) y KOH (0.050 g), bajo condiciones de calentamiento a 130°C durante 24 h y 48h.

El EC reaccionó con el KOH para producir oligómeros con un contenido limitado de grupos carbonatos. El PET se degradó a oligómeros difuncionales de aproximadamente 1000-2000 Da de masa molar con cadenas cortas de poliéter que conectan a anillos de tereftalato con un contenido significativo de grupos carbonato después de 24 horas de reacción cuya estructura promedio se presenta en la **Figura 9**.



**Figura 9.** Estructura química promedio de PET degradado después de 24 h.

La reacción de PET botella por 48h produce cadenas más cortas que la reacción de PET por 24h. La estructura promedio del producto degradado de PET botella después de 48h se presenta en la **Figura 10**.

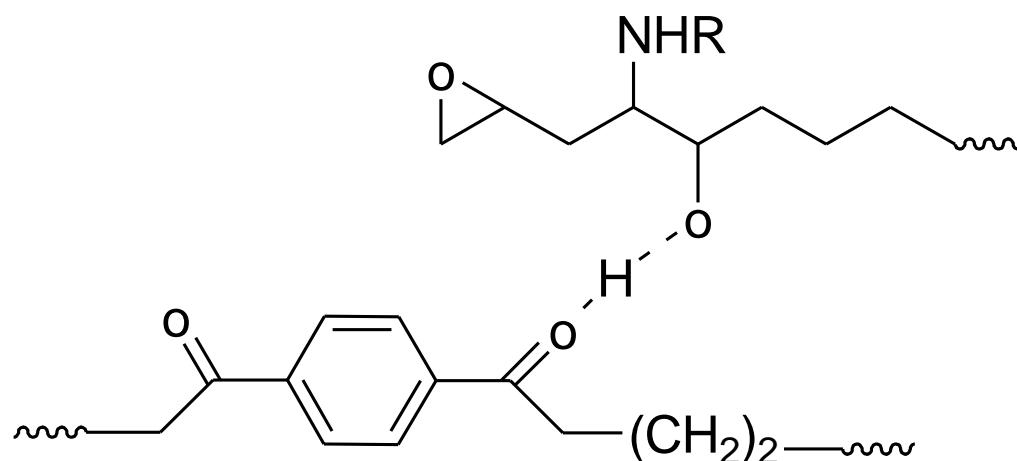


**Figura 10.** Estructura química promedio de PET degradado después de 48 h.

Finalmente, se propuso que estos oligómeros pudieran encontrar aplicación como polioles para la síntesis de poliuretanos.

### 3.2 Propiedades mecánicas, morfología y características moleculares de PET endurecido con caucho natural

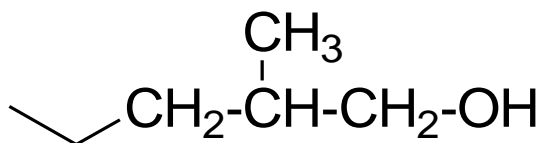
Pranee P y col. [32] en el 2007 estudiaron la mezcla en estado fundido de PET y caucho natural en una extrusora de doble tornillo, donde su principal objetivo fue determinar los parámetros que afectan a las propiedades de la mezcla, tales como; las cantidades de caucho en las mezclas y las velocidades del tornillo. Encontrando que, las propiedades mecánicas del módulo de Young y la resistencia al impacto como las características morfológicas de la mezcla de PET/caucho están influenciadas por la cantidad de caucho y las condiciones de procesamiento, cabe resaltar que estos valores se obtuvieron sin modificación química del caucho. Lo anterior sucedió bajo una temperatura de 120°C durante 10 h en un horno, primero secaron el PET, posteriormente, el caucho natural fue triturado, para finalmente llevarlo a un molino de rodillo y concluir en una extrusora de doble tornillo. La resistencia al impacto de la mezcla de PET/caucho (80/20% en peso) usando una velocidad de tornillo de 100 rpm, se aumentó siete veces más en comparación con el PET puro. Los resultados obtenidos se estudiaron mediante características moleculares por medio de RMN de  $^{13}\text{C}$  en estado sólido con MAS y CP/MAS, donde, se propone una interacción intermolecular del tipo puente de hidrógeno entre el grupo hidroxilo del caucho natural y el grupo carbonilo de PET. Tal como se muestra en la **Figura 11**.



**Figura 11.** Puentes de hidrógeno entre el carbonilo grupo de PET con grupos hidroxilos caucho natural.

### 3.3 Caracterización de grupos finales de caucho natural, uso de RMN de alta sensibilidad

Kitaura y col. [33] estudiaron los grupos terminales del caucho natural de *Hevea Brasiliensis*, siguiendo la literatura establecen que existe la posibilidad de encontrar dos tipos de terminaciones,  $\alpha$ -end  $[-CH_2C(CH_3)=CHCH_2-OH]$  o  $\omega$ -end  $[(CH_3)_2C=CHCH_2-]$ . A través de la saponificación el producto con hidróxido de potasio al 85% en etanol/agua (5:1) en volumen a 70°C durante 3h. las mediciones de RMN se realizaron mediante espectroscopia de RMN  $^1H$ ,  $^{13}C$  y 2D, encontrando que, por su cambio químico existe la posibilidad de atribuir un desplazamiento a la siguiente terminación  $\alpha$ -end  $[CH_2CHCH_3CH_2OH]$  tal como se muestra en la **Figura 12**.



**Figura 12.** Grupos terminales del caucho natural de *Hevea Brasiliensis*.

### 3.4 Tratamiento con hidróxido de sodio (NaOH) de residuos de caucho y el efecto sobre sus propiedades

Nuzaimah y col. [28] estudiaron el tratamiento óptimo de concentraciones de NaOH sobre trozos de caucho y una matriz de poliéster. Las concentraciones utilizadas de NaOH fueron 1%, 4%, 7% y 10% (en volumen). El tratamiento con NaOH al 7% y al 10% proporciona una mejor humectabilidad e hidrofilia del caucho. La cual, indujo grupos funcionales que aumentan la energía de su superficie. Por tanto, los grupos polares crearon más conexiones en la matriz mejorando así la adhesión al caucho. Esto debido a que cuanto mayor es la polaridad de la superficie del caucho mayor es la contribución a la presencia de elementos hidrofílicos como el grupo carboxilo y aumentando por tanto la presencia del grupo funcional hidroxilo (**-OH**). Los resultados anteriores se demostraron mediante análisis FTIR.

## **4. Justificación**

México posee condiciones óptimas para el cultivo del caucho natural, en el 2016 el estado de Oaxaca ocupó el cuarto lugar de productor de caucho mexicano con 6,313 toneladas. Particularmente en el estado de Oaxaca, el 79% de las plantaciones se localizan en la región del Papaloapan, y se encuentra favorecida para esta actividad agrícola por su valor comercial, cercanía a los centros de consumo y bajo condiciones agroclimáticas favorables. En México, la cantidad de los materiales que se reciclan es infinitamente inferior a la cantidad de producción de nuevos materiales plásticos, tal es el caso del envase de PET, que generalmente son depositados de forma irresponsable al medio ambiente después de su vida útil.

Con el objetivo de desarrollar nuevos materiales, cuyo fin es la sostenibilidad económica y ecológica, aprovechando los recursos naturales que se encuentran en la región, se ven favorecidos diversos estudios científicos, mediante el cual, en la Universidad del Papaloapan el presente trabajo optó por desarrollar las bases que sustenten la obtención de un nuevo material a partir de la reacción química del caucho natural con residuos de PET, para estudiar sus propiedades mediante diversas técnicas, y proponer una posible aplicación del material obtenido.

## 5. Hipótesis

El caucho natural reaccionará químicamente e interaccionará físicamente con el producto de la degradación de PET para obtener un material con características químicas y físicas distintas a los materiales de partida.

## 6. Objetivos

### 6.1 Objetivo general

Llevar a cabo la reacción química del caucho natural con el producto de la degradación de PET.

### 6.2 Objetivos específicos

- Extraer el caucho natural y establecer el tipo de botella de PET a utilizar.
- Determinar las condiciones adecuadas para llevar a cabo la reacción química del caucho natural y los desechos de PET, esto es, la relación en masa entre ellos, temperatura y tiempo de reacción.
- Llevar a cabo la reacción química *in situ* del del caucho natural con el PET.
- Llevar a cabo la reacción química en cadena o pasos entre el caucho natural con el PET previamente degradado.
- Caracterizar los productos obtenidos por las técnicas instrumentales de FT-IR, RMN, DSC, TGA, SEM.
- Elaborar y realizar la caracterización parcial de las películas de los productos obtenidos usando almidón de plátano macho (*Musa paradisiaca* L.)
- Proponer uso de las películas obtenidas.

## 7. Materiales y reactivos

Parrilla calentamiento y agitación IKA rct basic ikamag safety co,

Barra de agitación magnética, octogonal 28.6x7.9 mm.

Cristalizador de vidrio marca pyrex 100x50

Matraz balón

Reactivos:

Los reactivos utilizados son de la marca Sigma-Aldrich.

Etilen carbonato (EC)

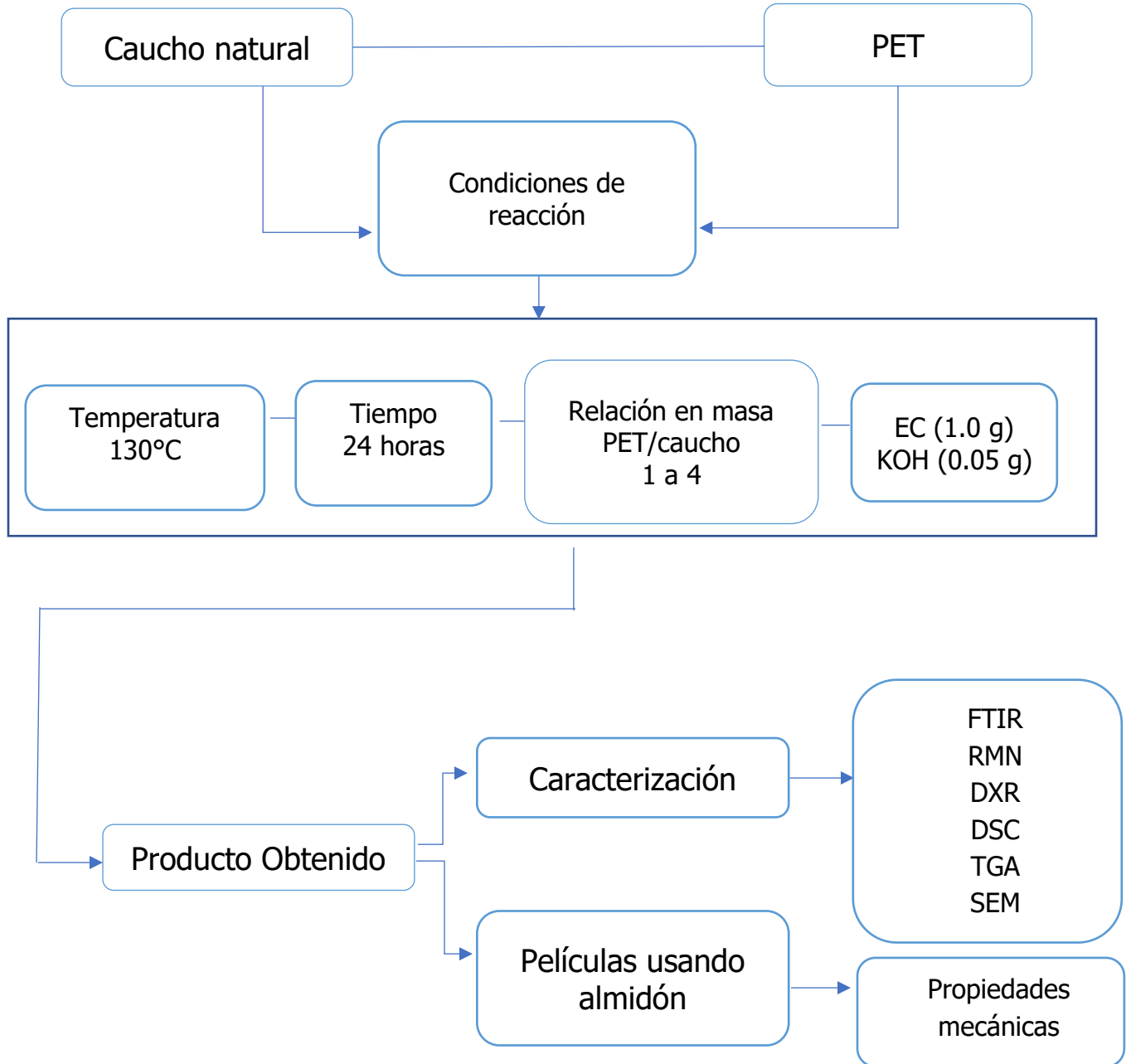
hidróxido de potasio (KOH)

Cloroformo deuterado

PET de una botella de agua con un espesor de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ .

## 8. Metodología

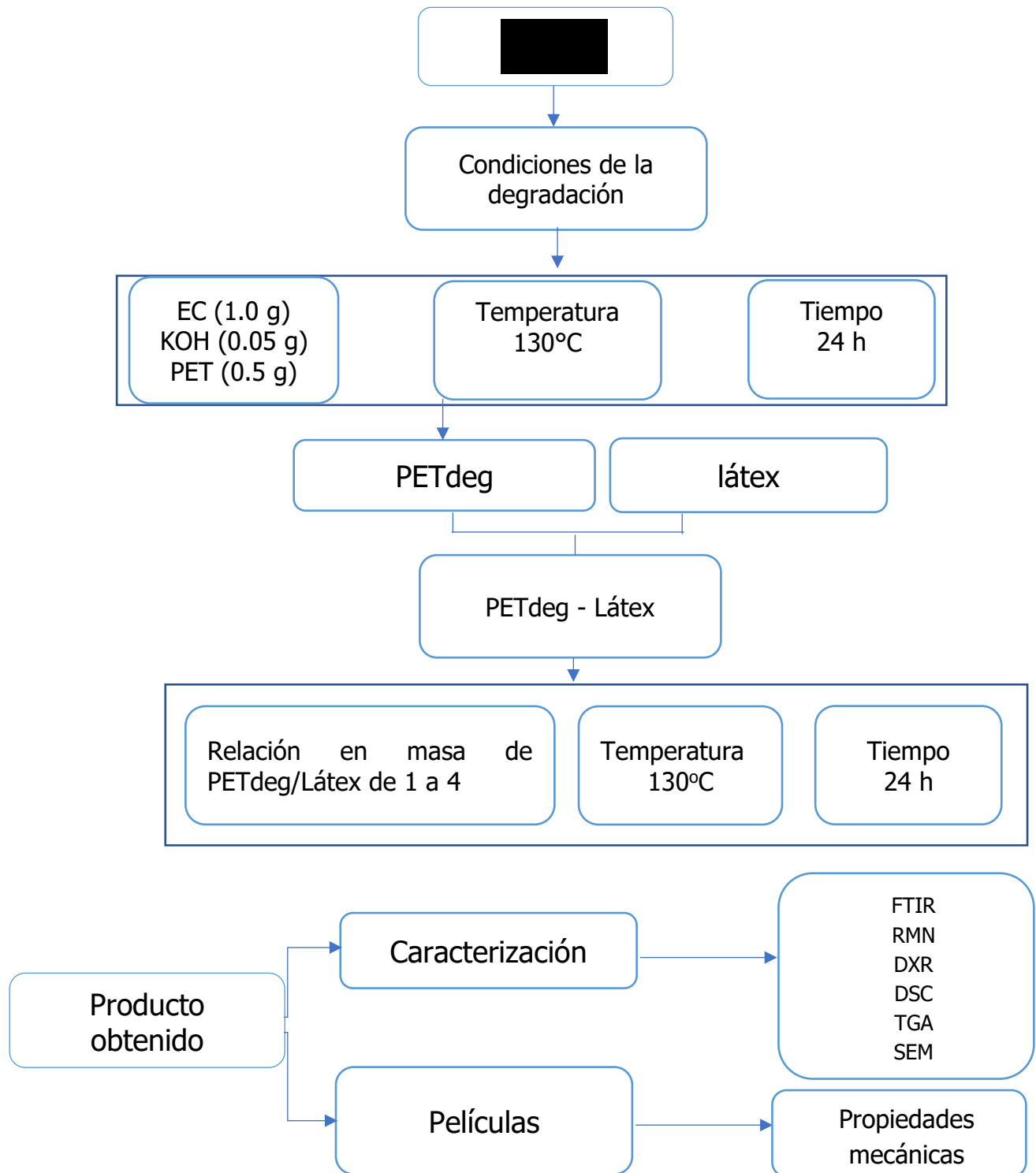
### 8.1 Reacción química *in situ* del PET con el caucho natural (RQ)



**Figura 13.** Metodología de la reacción química del caucho natural con el PET.

Se estudió la reacción química *in situ* del caucho natural con el PET utilizando las condiciones de reacción reportadas por Espinoza et al. [31]. En un matraz de 25 mL de fondo redondo, se añadió 0.5 g de PET, 0.05 g de KOH, 1.0 g de EC y 0.5 g de caucho natural. Posteriormente, el matraz se colocó en baño de aceite de silicón a una temperatura de 130°C con agitación constante (200 rpm) durante un tiempo de 24h. El producto obtenido fue un sólido viscoso de color café oscuro (**RQ**). Esta metodología se repitió variando la cantidad de caucho de 0.5 a 2.0 g.

## 8.2 Reacción química en cadena o pasos del PET con látex de caucho natural (RQC)



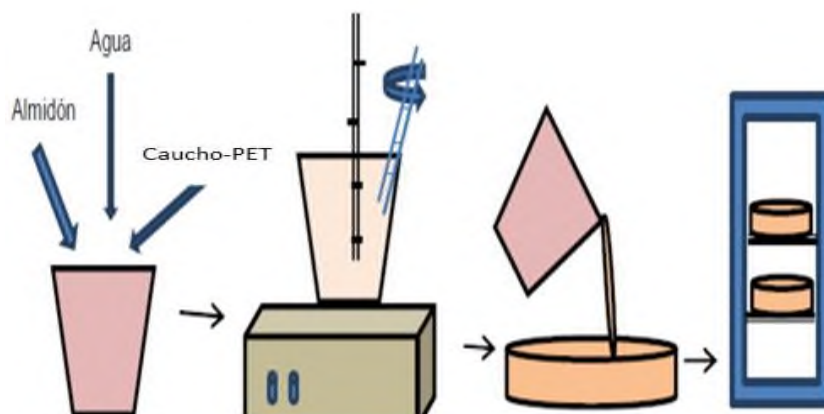
**Figura 14.** Metodología de la reacción química del PETdeg con látex de caucho natural.

La reacción química en cadena o pasos del látex de caucho natural del árbol *Hevea Brasilensis* con el PETdeg, fue llevada a cabo. Para esto el PET se degrado previamente de acuerdo a la metodología reportada por Espinoza et al. [31].

En un vial de vidrio de 10 ml se colocaron 0.5 g de PET degradado y 2.0 g de látex, posteriormente el vial se colocó en un baño de aceite de silicón a una temperatura de 130°C con agitación constante durante 24 horas. El producto fue un sólido color café oscuro (**RQC**). Esta metodología se repitió variando la cantidad de caucho de 0.5 a 2.0 g.

### 8.3 Elaboración de las películas

Se llevó a cabo la elaboración de las películas del producto obtenido utilizando como matriz polimérica almidón nativo. Para esto se utilizó el método casting, el cual se ilustra de manera general en la **Figura 15**. Se utilizaron los productos obtenidos de ambas metodologías descritos en los puntos **8.1** y **8.2** de la metodología, para esto, se utilizó almidón nativo de plátano macho (*Musa paradisiaca* L.).



**Figura 15.** Elaboración de las películas por el método *casting*.

En la **Tabla 4** se indica la formulación y la simbología de las películas elaboradas.

**Tabla 4.** Formulaciones para las películas.

<b>Película</b>	<b>Almidón</b>	<b>RQ</b>	<b>RQC</b>
	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>
PA	100	0	0
PQ1	90	10	0
PQ2	80	20	0
PQ3	70	30	0
PC1	90	0	10
PC2	80	0	20
PC3	70	0	30

Donde PA= Película de almidón nativo 100 %, PQ1 = almidón nativo-RQ 10 %, PQ2 = almidón nativo-RQ 20 %, PQ3 = almidón nativo-RQ 30 %, PC1 = almidón nativo-RQC 10 %, PC2 = almidón nativo-RQC 20 %, PC3 = almidón nativo-RQC 30 %.

En cada película se utilizaron 180 mL de agua y 3.6 g glicerol como aditivo para facilitar la formación de esta. Del total de la masa utilizada (10.8 g, para cada película el glicerol representó el 33%).

Por último, las películas se desprendieron del recipiente y se colocaron en un desecador que contenía una solución de NaBr con una humedad relativa de 57 % y una temperatura de  $25 \pm 2$  °C.

## **9. Técnicas de caracterización.**

### **Caracterización de los productos de las reacciones**

Es necesario la caracterización estructural de los productos obtenidos por lo que se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización: FTIR, RMN, DSC, TGA, y PASTING para realizar los objetivos del proyecto.

#### **9.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

Esta técnica se utilizó para caracterizar los materiales de partida, así como el producto obtenido de la reacción química del caucho natural con el producto de la degradación de PET. El equipo por utilizar es un espectrómetro de infrarrojo con aditamento de ATR modelo Spectrum 100, marca Perkin Elmer con resolución de un rango de  $4000-500\text{ cm}^{-1}$ .

#### **9.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)**

La espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN) constituye una técnica analítica muy importante en la determinación de la estructura molecular de macromoléculas de origen tanto natural como sintético. Esta técnica permitió verificar que se llevó a cabo la reacción química entre el caucho natural y el PET degradado, mediante la cual fue posible la elucidación de la estructura de los productos obtenidos.

#### **9.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Por este método se caracterizaron los materiales de partida, mediante el cual se determinó la temperatura de fusión y cristalización de los productos. El equipo utilizado fue un calorímetro TA DSC Q200, con sistemas de refrigeración.

#### **9.4 Análisis termogravimétrico (TGA)**

Se analizaron los comportamientos térmicos y la estabilidad de los productos obtenidos. Se utilizó un analizador térmico simultáneo STA 6000 de Perkin Elmer. Muestras de  $10 \pm 0.5\text{ mg}$  se sometieron a calentamiento de 30 a  $800\text{ °C}$ , a una velocidad de  $20\text{ °C/min}$ ,

bajo una atmósfera inerte de nitrógeno con flujo de 20 mL/min.

### **9.5 Perfiles de pasta (Pasting)**

Se estudiaron los perfiles de formación de pasta de almidón nativo de plátano macho en presencia de los productos sólidos de las reacciones obtenidas en distintas proporciones en peso. Se analizaron en un reómetro híbrido HR-2 de TA instruments. Las mediciones se realizaron durante un ciclo de calentamiento de 25 °C hasta 90 °C a una velocidad de calentamiento de 15 °C/min, posteriormente la pasta se enfrió a 25 °C a una velocidad de enfriamiento de 30 °C/min.

### **Caracterización de las películas**

Las películas se caracterizaron química y físicamente. por lo que se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización: FTIR, TGA, SEM, propiedades mecánicas, contenido de humedad, solubilidad, degradación y potencial eléctrico.

### **9.6 Propiedades mecánicas**

Se estudiaron las propiedades mecánicas de las películas como el módulo de Young, la elasticidad máxima y la resistencia a la ruptura (extensión en el momento de la ruptura, mm) de acuerdo con el método ASTM-882-95a.

Para ello, se utilizó un equipo de textura TAXT2i (Stable Micro Systems, Surrey, UK), utilizando una celda de carga de 25 Kg. Primeramente, las muestras de las películas se cortan en rectángulos con las medidas de 6 x 1 cm. El espesor de cada rectángulo se determinó usando un micrómetro manual eléctrico (Fowler, Massachussets, USA) en 10 posiciones aleatorias a lo largo del rectángulo. El promedio de estas determinaciones se utilizó para calcular el área de sección transversal sobre la cual se ejerció la fuerza de tensión. Se usó una velocidad de deformación de 24 mm/min. El esfuerzo de tensión se calculó por la división de la fuerza máxima sobre la película durante la fractura entre el área de sección transversal (espesor por el ancho). El porcentaje de elongación a la fractura se determinó por la medición de la extensión máxima de la película entre la

separación final e inicial de las pinzas y el módulo de elasticidad es el valor que resultó de la pendiente durante el comportamiento lineal de la curva de esfuerzo-deformación.

### **9.7 Contenido de humedad**

El contenido de humedad de las películas se determinó utilizando una balanza de humedad electrónica SHIMADZU MOC-120H. Se colocaron muestras de 0.5 g por cada película, se inició el análisis y al llegar hasta aproximadamente 110 °C de forma automática el equipo proporcionó el valor de la humedad. Las mediciones se realizaron por triplicado.

### **9.8 Solubilidad**

El porcentaje de solubilidad de las películas se determinó de acuerdo con el método de García et al [31]. Se cortaron trozos de 2 x 3 cm por cada película. Se almacenaron en un desecador con sílica gel a una humedad relativa cercana al 0 % por 7 días. Las muestras se pesaron y se colocaron en un vaso con 80 ml de agua desionizada. Se mantuvo la muestra en agitación por 1h a temperatura ambiente (25 °C). Después del tiempo de agitación transcurrido, las piezas de películas se secaron a 60 °C por 2 horas. El porcentaje de materia soluble (% solubilidad) fue calculado de la siguiente manera:

$$\%Solubilidad = \left( \frac{\textit{peso inicial} - \textit{peso final seco}}{\textit{peso inicial seco}} \right) \times 100$$

**Ecuación 1**

### **9.9 Degradación**

La degradación de las películas se realizó por medio de dos metodologías distintas. La primera metodología consistió en una hidrólisis acuosa. Se realizó midiendo la pérdida en peso de las películas, primeramente, se pesaron 0.2 g de película, posteriormente se colocaron en un recipiente con 10 mL de agua destilada, y se dejaron embebidas por 90 días. Para determinar el porcentaje de degradación se utilizó la relación entre la masa inicial y la masa final de las películas, y fue calculado de la siguiente manera:

$$\% \text{ Masa degradada} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

### **Ecuación 2**

Donde;  $m_f$  es la masa recuperada,  $m_i$  es la masa inicial de la muestra de la película.

La segunda metodología consistió en la biodegradación de las películas enterradas en la tierra en la Universidad del Papaloapan. Para esto, primero se cortaron películas con una dimensión de 2 x 2 cm, se pesaron y posteriormente se enterraron en el suelo a aproximadamente 15 cm de profundidad. Al cabo de 30, 60 y 90 días se recuperaron y pesaron. Todas las mediciones se realizaron por triplicado. Para determinar el porcentaje de degradación se utilizó la **ecuación 2**.

### **9.10 Potencial eléctrico**

El potencial eléctrico de las películas se determinó de acuerdo al método utilizado por Ramírez et al. [34]. utilizando un multímetro digital Børk y una batería de 1.59 V. Un extremo de la película estaba conectado al polo negativo de la batería y el otro extremo al polo positivo. Todas las mediciones se realizaron por triplicado. El porcentaje del paso de la corriente eléctrica fue calculado de la siguiente manera:

$$\% \text{ Paso de la corriente electrica} = \frac{v_f}{v_i} \times 100$$

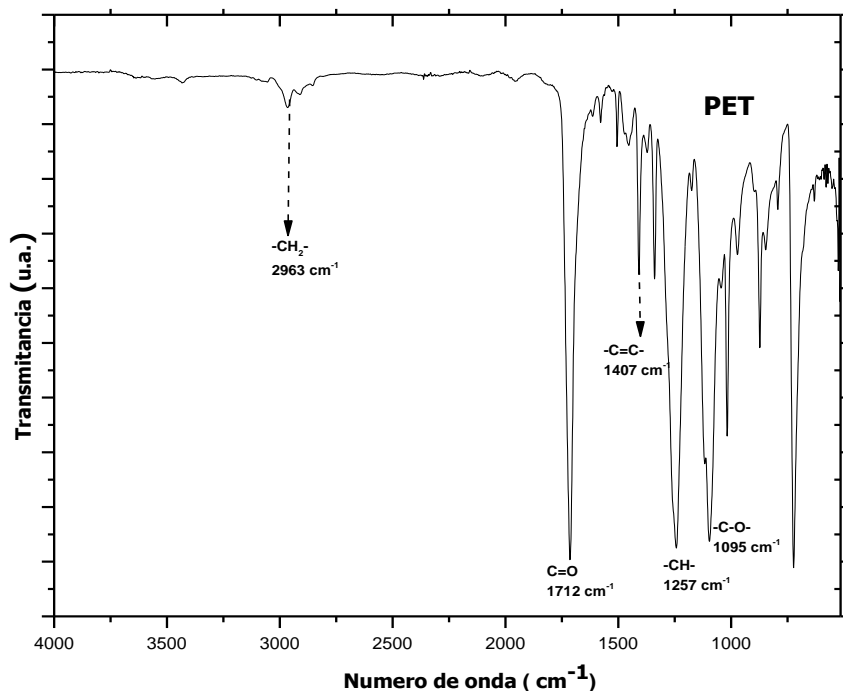
### **Ecuación 3**

Donde;  $v_f$  son los voltios de la muestra,  $v_i$  son los voltios de la batería.

## 10. Resultados y discusión

### 10.1 Caracterización de la materia prima

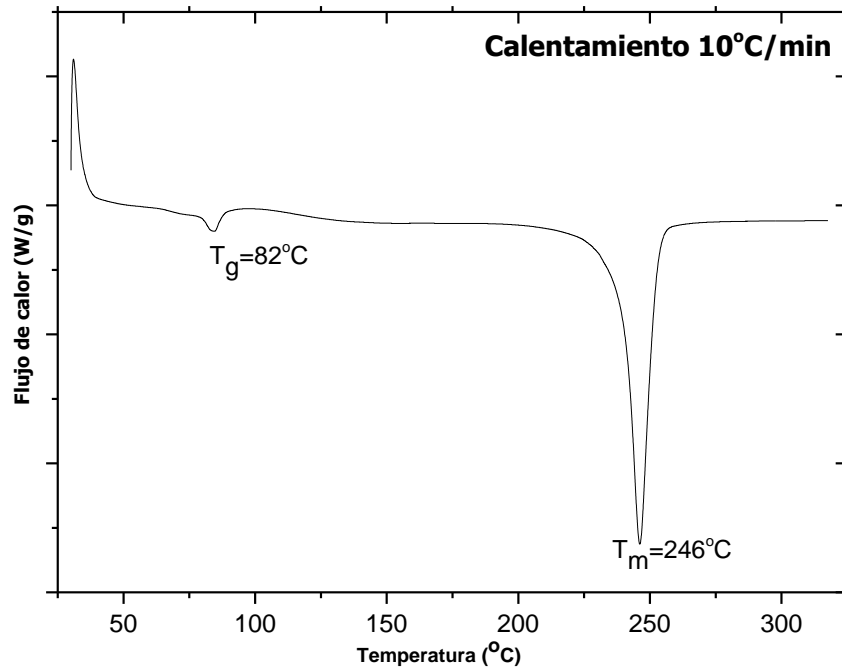
La caracterización del PET, el caucho natural y el PETdeg se llevó a cabo por FTIR y DSC.



**Figura 16.** Espectro de FTIR de PET.

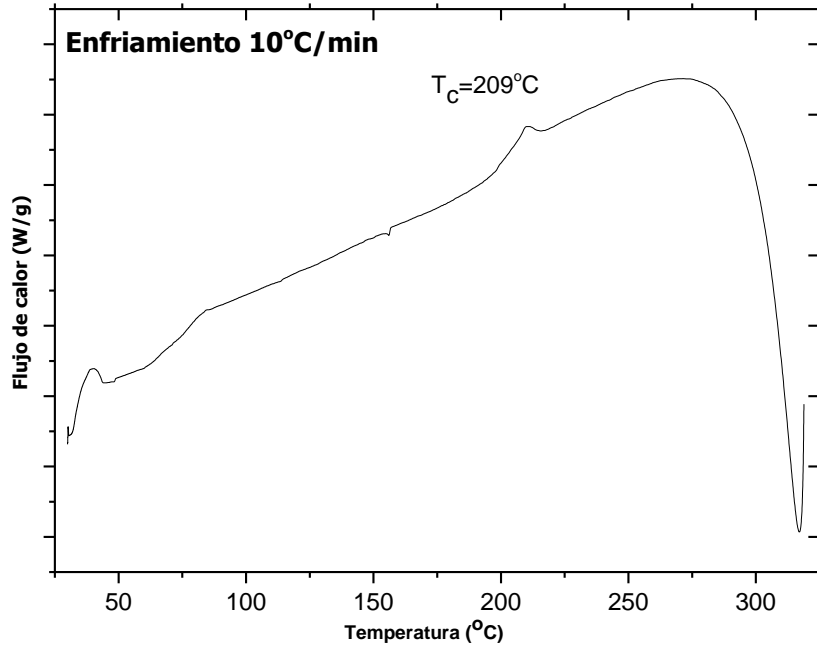
En el espectro de FTIR de la **Figura 16** se observan las señales típicas de PET reportadas en la literatura por Ramírez et al. [35]. Las vibraciones del enlace C-H (-CH<sub>2</sub>) que corresponden a la tensión asimétrica, tensión simétrica y balanceo, se observan en 2963, 2857 y 720 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. El grupo funcional carbonilo (C=O), el doble enlace (C=C), la flexión de C-H y la vibración del enlace éster (-C-O-) presentes en la estructura química del PET, se observan en 1712, 1407, 1257 y 1095 cm<sup>-1</sup> respectivamente.

En el análisis térmico del PET llevado a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido se identifican las siguientes transiciones térmicas: la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y se presentan en la **Figura 17** y **18**.



**Figura 17.** Barrido de calentamiento para la muestra de PET.

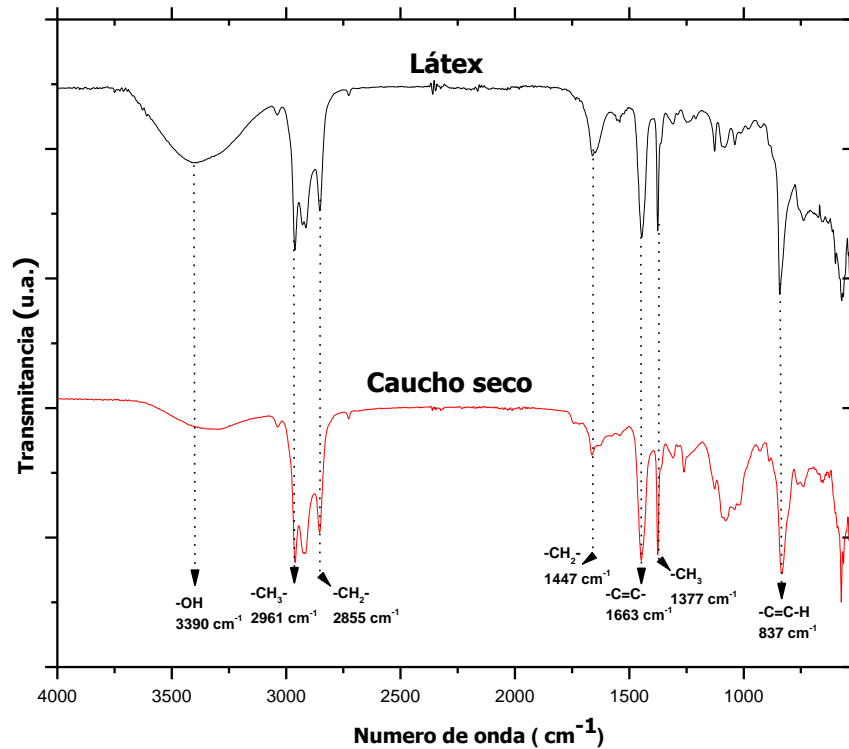
El termograma de la **Figura 17** corresponde a un ensayo de calentamiento de 30 °C a 300°C, donde, es posible observar una transición a 82 °C que corresponde a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la cual es similar a lo reportado por Reséndiz et al. [21]. Además, se observa a 246 °C una transición endotérmica correspondiente a la temperatura de fusión ( $T_m$ ) de la estructura cristalina.



**Figura 18.** Barrido de enfriamiento para la muestra de PET.

Por otra parte, el termograma de la **Figura 18** corresponde a un ensayo de enfriamiento de 300 °C a 30 °C, cuya exoterma revela una transición exotérmica de cristalización a una temperatura de 209 °C.

En cuanto a los espectros de FTIR que se presentan en la **Figura 19**, comparan las señales de vibración del caucho natural, cuyo producto fue obtenido del látex mediante secado a 130 °C, con las señales del látex recién obtenido sin secar. En los cuales es posible observar las señales de vibraciones típicas de este polímero, tal como lo han reportado otros autores [36,37].



**Figura 19.** Espectros de FTIR del látex de caucho natural y el producto seco.

Se identificaron las siguientes bandas de absorción, la primera señal a 3390 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración de estiramiento del grupo funcional hidroxilo (-OH). Sin embargo, al comparar ambos espectros es posible observar que la intensidad de dicho grupo varía de acuerdo con el material. Es posible atribuir que esta variación depende de la presencia de agua contenida el látex y de la síntesis del caucho natural [5].

Por lo anterior, para cuantificar estos resultados y se determinaron las áreas bajo la curva del grupo hidroxilo (**-OH**) con respecto a las vibraciones del grupo metilo y metileno (C-H<sub>n</sub>) en ambos productos. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 5**.

**Tabla 5.** Área bajo la curva del grupo hidroxilo y CH<sub>n</sub>

Productos	Hidroxilo	C-H <sub>n</sub>	Relación de áreas CH-n/Hidroxilo
	3680 a 3075 cm <sup>-1</sup>	3000 a 2800 cm <sup>-1</sup>	
Área del intervalo			
<b>Producto seco</b>	938	2284	0.41
<b>Látex</b>	3459	2049	1.69

Con base en los resultados anteriores, se demostró que la intensidad del grupo hidroxilo presente en el látex deriva del agua. Cuya intensidad disminuye un 24% en el caucho natural comparado al del látex, después de secar la muestra 24 h a una temperatura de 130 °C.

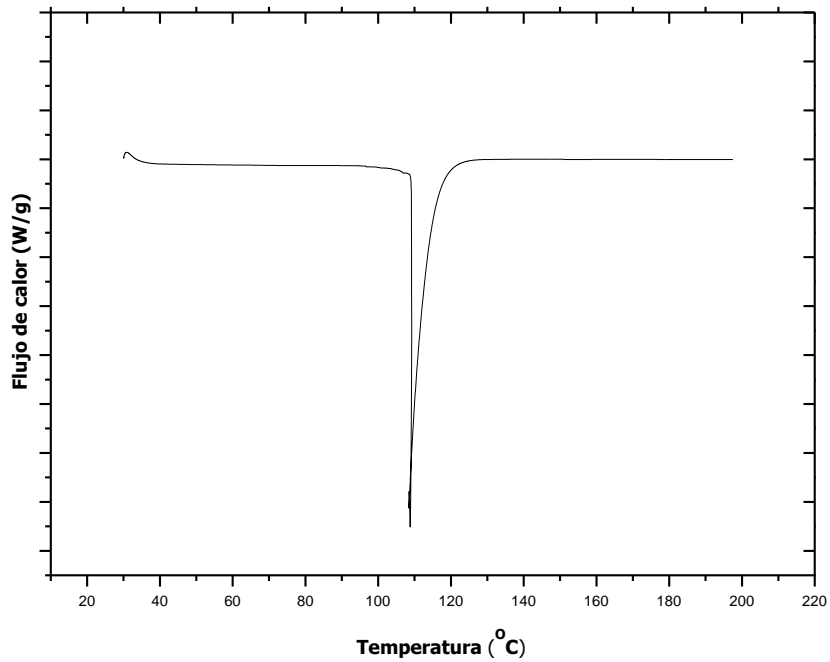
Consecutivamente, a 2961 y 2912 cm<sup>-1</sup> se presentan las vibraciones correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico del radical metilo (**-CH<sub>3</sub>-**). A 2925 y 2855 cm<sup>-1</sup> se presentan las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C-H del metileno (**-CH<sub>2</sub>-**). La señal de vibración de estiramiento asociado al doble enlace (**C=C**) se presenta a 1663 cm<sup>-1</sup>. Además, a 1444 y 1377 cm<sup>-1</sup> se encuentra la vibración de deformación del metileno (**-CH<sub>2</sub>-**) y deformación del radical metilo (**-CH<sub>3</sub>-**). Por último, a 837 cm<sup>-1</sup> se observa una vibración intensa de flexión del enlace C-H asociado al doble enlace (C=**C-H**) esta última señal es típica del 1,4 poliisopreno.

La asignación de todas las señales de vibración del espectro de FTIR se presenta en la **Tabla 6**.

**Tabla 6.** Identificación de las bandas de vibración en FTIR del caucho natural.

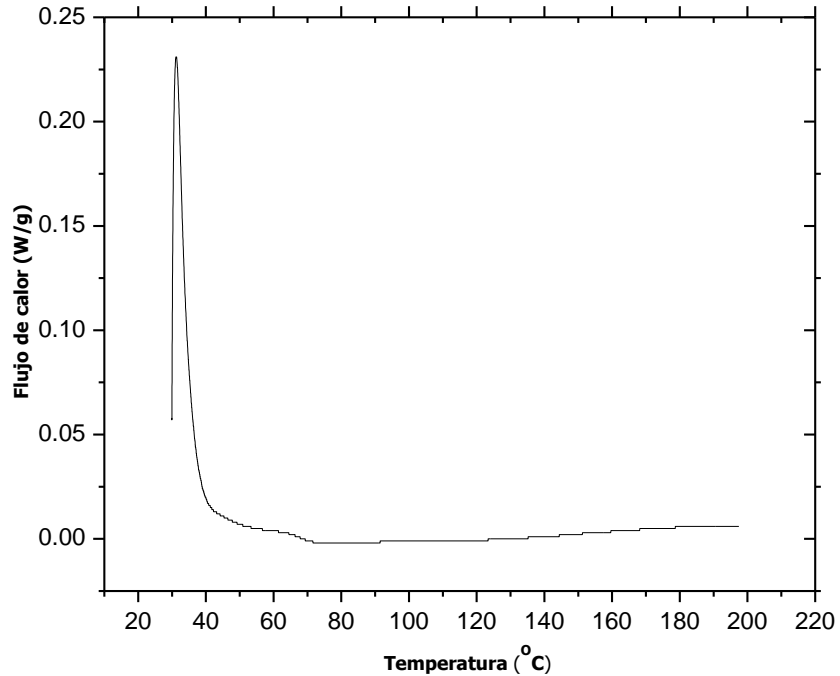
<b>cm<sup>-1</sup></b>	<b>Tipo de vibración</b>
3390	Estiramiento OH
2961	Estiramiento asimétrico CH <sub>3</sub>
2925	Estiramiento asimétrico CH <sub>2</sub>
2915	Estiramiento simétrico CH <sub>3</sub>
2855	Estiramiento simétrico CH <sub>2</sub>
1663	Estiramiento del doble enlace C=C
1447	Estiramiento CH <sub>2</sub>
1377	Deformación asimétrica CH <sub>3</sub>
837	Deformación fuera del plano del C=C-H ( <i>cis</i> -1,4)

En el análisis térmico del látex llevado a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido, el primer ensayo corresponde a un calentamiento de la muestra de 25°C a 200°C y se presenta en la **Figura 20**.



**Figura 20.** Primer barrido de calentamiento para la muestra del látex de caucho natural.

En el termograma anterior se puede observar el comportamiento térmico del látex, en el cual se presenta un pico atribuido a la evaporación del agua del látex a una temperatura de 110°C similar a lo reportado en la literatura por [36].



**Figura 21.** Segundo barrido de calentamiento para la muestra del látex de caucho natural.

El termograma de la **Figura 21** corresponde a un segundo barrido de calentamiento, donde no fue detectado algún efecto térmico sobre el material, por lo menos bajo esta temperatura. Cabe mencionar que el caucho natural presenta una  $T_g$  cercana a  $-65.15^\circ\text{C}$  y una temperatura de degradación por encima de  $465^\circ\text{C}$ . Esto específicamente debido a la ruptura y destrucción de enlaces simples y covalentes de la red polimérica.

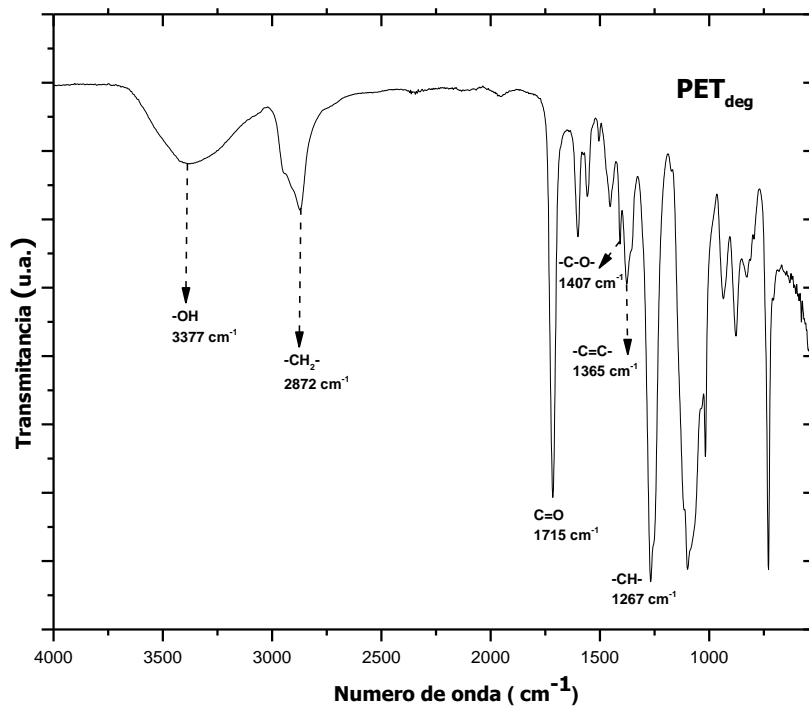
Se determinó el contenido en masa de caucho presente en el látex. De acuerdo con [6], el látex está constituido por un 48% en masa del polímero. Para ello, se tomó como base la extracción de 1.0 g de látex, que se llevó a calentamiento en un horno de secado a una temperatura de  $130^\circ\text{C}$  por 24 h. Los análisis se realizaron por triplicado, y los resultados se muestran en la **Tabla 7**. Teniendo en cuenta los resultados de la **Figura 20** a una temperatura ligeramente inferior se esperaría la evaporación del agua presente en el látex.

**Tabla 7.** Determinación del contenido de agua en el látex de caucho natural.

<b>T (130 °C)</b>			
<b>Muestra</b>	<b>Látex (g)</b>	<b>Producto seco (g)</b>	<b>Evaporado (g)</b>
<b>1</b>	1.08	0.51	0.56
<b>2</b>	1.006	0.47	0.53
<b>3</b>	1.008	0.46	0.54
<b>Masa promedio</b>	1.03±0.04	0.48±0.02	0.54±0.01

Los resultados anteriores indican que el látex de caucho natural de la universidad del Papaloapan está compuesto por un 52% (0.52g) en masa de agua y un 48% (0.48g) de caucho natural, similar a lo reportado en la literatura [6].

Por otra parte, se llevó a cabo la elaboración de PETdeg siguiendo la metodología de Espinoza et al. [31]. El producto obtenido de la reacción fue lavado con agua destilada para eliminar trazas de KOH que no hayan reaccionado. En la **Figura 22** se presenta el espectro de FTIR del producto obtenido.



**Figura 22.** Espectro de FTIR del PET degradado.

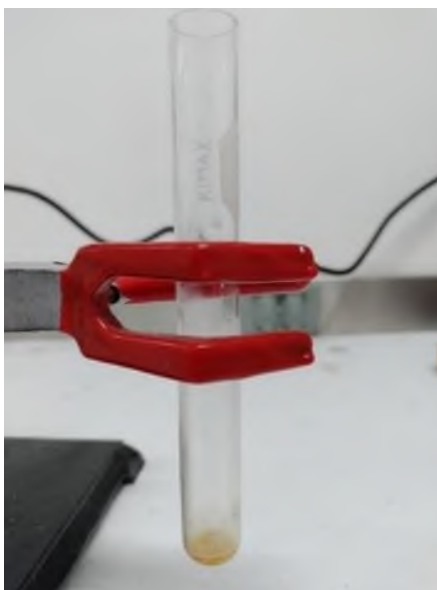
Las principales señales de vibración que se presentan en el espectro del PETdeg son las siguientes: la señal de vibración de estiramiento del grupo terminal funcional hidroxilo (**-OH**) a  $3377\text{ cm}^{-1}$ , la señal de vibración de estiramiento del grupo funcional carbonilo (**C=O**) a  $1715\text{ cm}^{-1}$ , la señal de vibración de tensión del doble enlace del anillo aromático (**C=C**) a  $1407\text{ cm}^{-1}$ , Y la señal de flexión en el plano de **C-O-H** a  $1407\text{ cm}^{-1}$ .

## 10.2 Reacción química del caucho natural con KOH y EC

Previo al estudio de la reacción química entre el caucho natural y el PET, se llevó a cabo la combinación entre caucho natural, KOH y EC, para poder explicar la reacción química del PETdeg con el caucho y sustentar la estructura química de su producto de reacción.

Para ello, se utilizaron las condiciones de reacción de Espinoza et al. [31]. En un matraz de 25 mL de fondo redondo, se añadieron 1.02 g de caucho natural, 0.053 g de KOH y 1.06 g de EC. El matraz se colocó en un baño de aceite a 130°C con agitación constante (200 rpm) por 24 h. Una vez finalizado el tiempo de reacción se obtuvieron dos productos distintos, un producto líquido y un producto sólido. El producto líquido y sólido fueron analizados mediante FTIR.

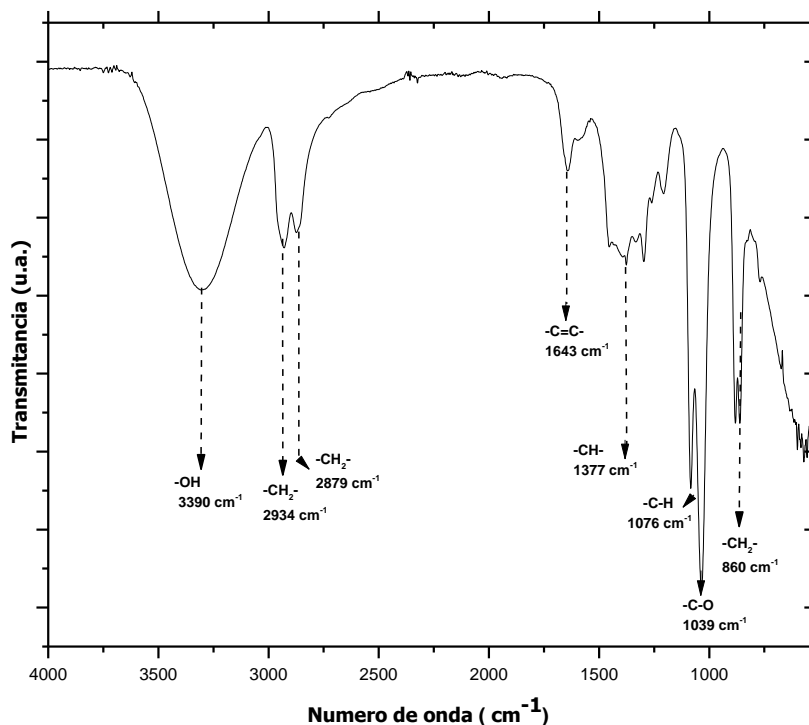
Una fotografía hecha con cámara convencional a las 24h de reacción revela la presencia de un producto líquido color café derivado de la reacción química descrita anteriormente. Y se muestra en la **Figura 23**.



**Figura 23.** fotografía del producto líquido.

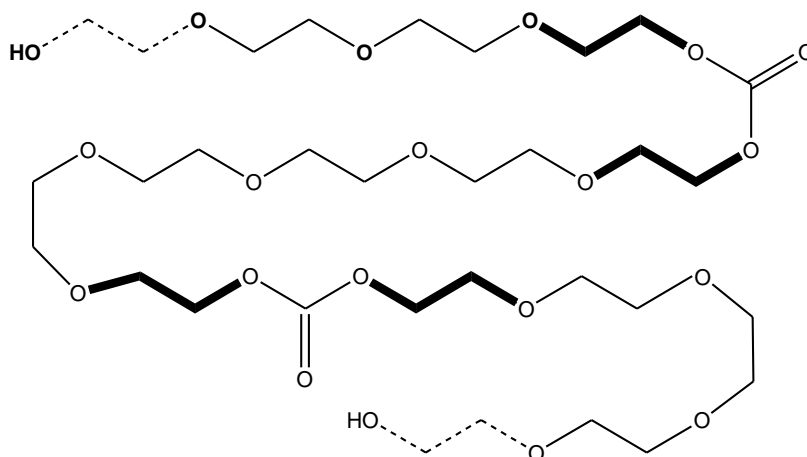
## 10.2.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

El espectro de FTIR del producto líquido se presenta en la **Figura 24**.



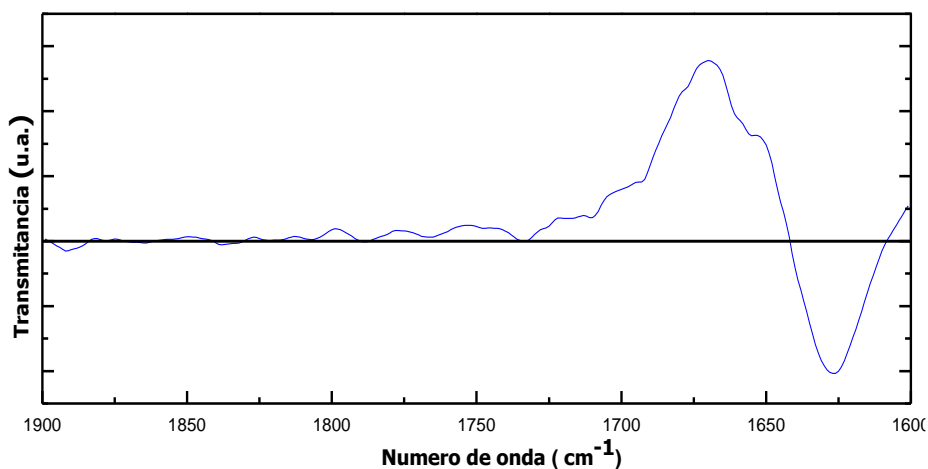
**Figura 24.** Espectro de FTIR del producto líquido.

A 3390 cm<sup>-1</sup> la vibración de estiramiento del grupo funcional hidroxilo (-OH). A 2934 y 2879 cm<sup>-1</sup> se presenta la vibración de estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C-H del metileno (-CH<sub>2</sub>-). La banda en aproximadamente 1039 y 1076 cm<sup>-1</sup> se asignan a las vibraciones de estiramiento del grupo éter (-C-O-) y (-C-H-). Una banda doble a 881 y 860 cm<sup>-1</sup> pertenece a las vibraciones de balance del metileno (-CH<sub>2</sub>-). Estas bandas concuerdan con el producto de la reacción estudiada por Espinoza et al. [31] entre el EC y el KOH, donde el producto obtenido fue un líquido cuya estructura principal fue **HO-EO<sub>11</sub>-EC<sub>4</sub>-OH**, donde **EO** son unidades de óxido de etileno (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) unidas a unidades de etilen carbonato (**EC, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO-**) con grupos terminales hidroxilo (-OH) tal como se presenta en la **Figura 25**.



**Figura 25.** Estructura química del producto líquido obtenido EC (HO-EO<sub>11</sub>-EC<sub>4</sub>-OH) [31].

Una última señal del espectro de la **Figura 24** se observa a  $1642\text{ cm}^{-1}$ , y corresponde a un doble enlace del grupo vinilo (**CH<sub>2</sub>=CH**) no mencionado por [31]. Sin embargo, Lee et al. [30] demostraron la existencia de un grupo terminal vinil por medio de una eliminación bimolecular (E2), siempre y cuando todo el monómero sea consumido en la reacción. A partir de la primera derivada de la región de  $1900\text{ a }1600\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 26**), se observó un incremento en la banda de vibración perteneciente al grupo funcional carbonilo en  $1743\text{ cm}^{-1}$  (**C=O**). Por la intensidad de la señal de este grupo se indica que muy poco caucho fue modificado químicamente.



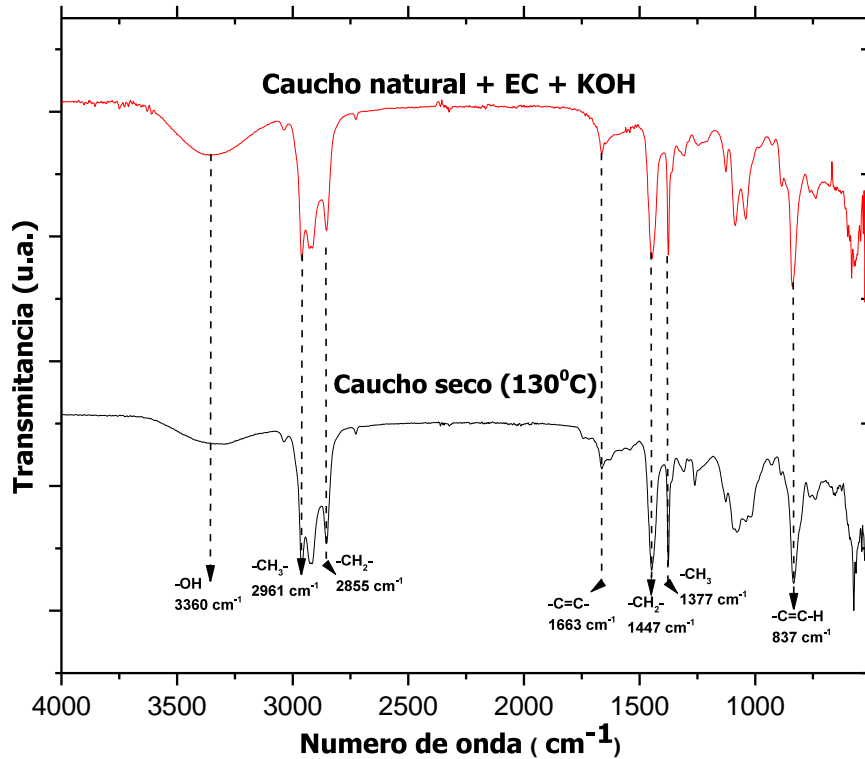
**Figura 26.** Primera derivada del espectro de FTIR del producto líquido.

Por otra parte, la imagen del producto sólido de la reacción se presenta en la **Figura 27**.



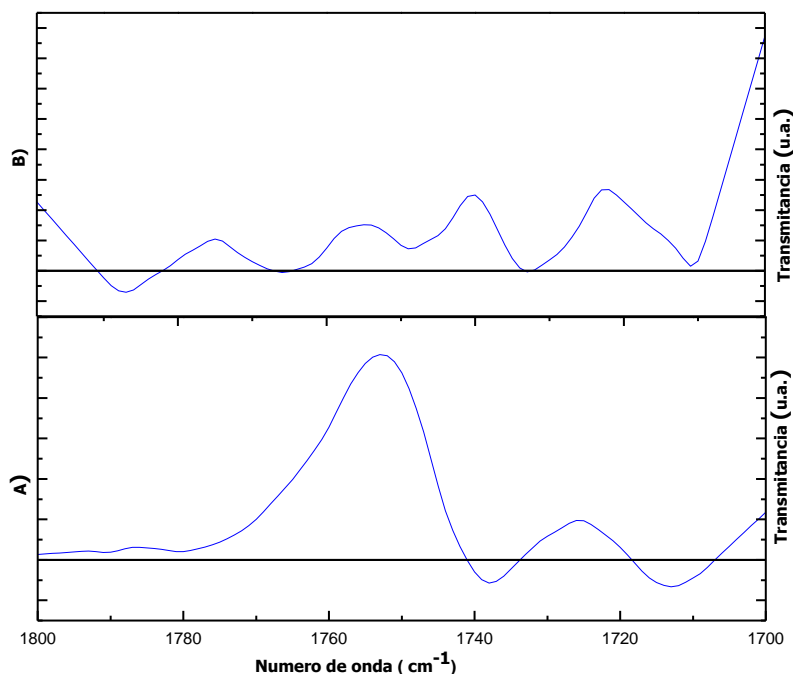
**Figura 27.** Fotografía del producto sólido.

Hasta el momento, la presenta reacción entre EC, KOH y caucho natural no ha sido reportada en la literatura. En la **Figura 28** se representa el espectro infrarrojo del producto sólido de la reacción que fue lavada con agua destilada y secada a 50°C por 1h, comparado con el espectro del caucho natural seco sin reaccionar.



**Figura 28.** Espectro comparativo de FTIR del producto sólido y del caucho seco.

Se comparan las señales del caucho natural seco y el producto sólido obtenido con el fin de observar cambios o alguna señal nueva. En ambos espectros es posible observar las señales típicas del caucho natural (**Tabla 6**), las cuales corresponden a las vibraciones del grupo metilo, metileno y doble enlace. Sin embargo, a partir de la primera derivada (**Figura 29**) de este espectro en la región perteneciente al grupo funcional carbonilo (**C=O**) es posible notar diferencias entre estos dos espectros.



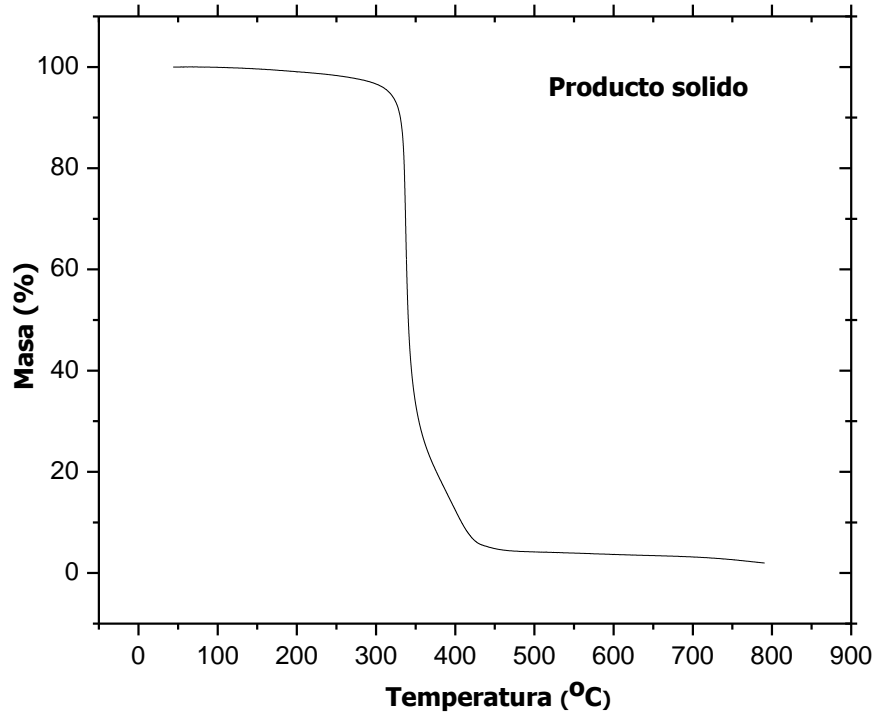
**Figura 29.** Primera derivada del grupo carbonilo del caucho seco (**A**) y el producto sólido (**B**).

Las dos bandas de referencia en la muestra de caucho seco (**A**) entre 1780 y 1720  $\text{cm}^{-1}$  son atribuidas a estiramientos de grupos carbonilos. La banda de 1725  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento carbonilo de los grupos carboxilo. La segunda banda de estiramiento del carbonilo a 1755  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a grupos éster de acuerdo a lo reportado en la literatura [37].

Para la muestra del producto sólido (**B**) se observan 4 distintas vibraciones atribuibles al estiramiento de grupos carbonilo. A 1775, 1755, 1740 y 1722  $\text{cm}^{-1}$ , donde, la 2da y 4ta vibración es similar a las que presenta la muestra A, pero la primera y tercera son señales de vibración nuevas y **son evidencia de una posible modificación del caucho natural.**

### 10.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico ha demostrado ser una técnica de gran éxito para determinar la estabilidad térmica de los sistemas poliméricos [39]. En la **Figura 30** se muestra el termograma de TGA del análisis térmico del producto sólido sin previa separación.

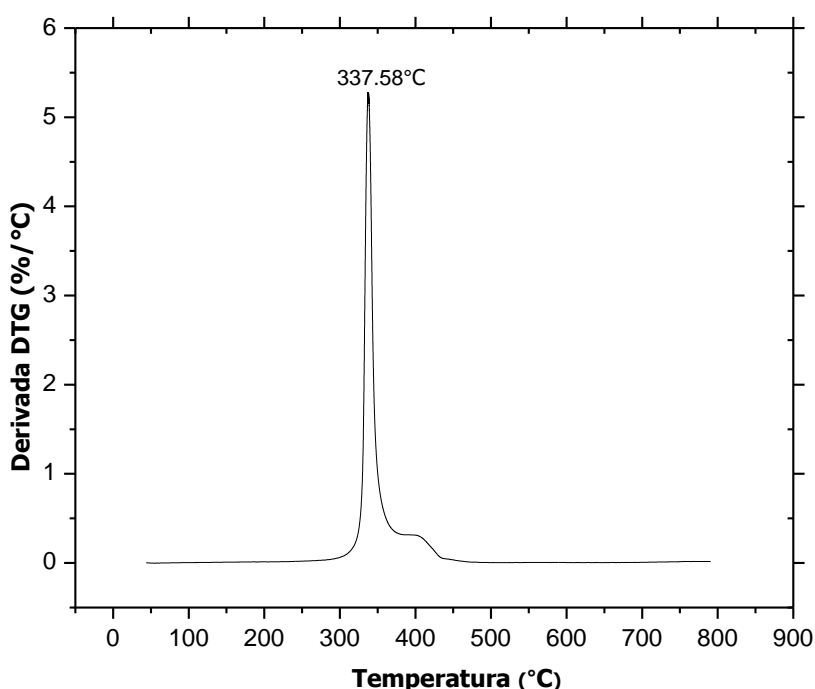


**Figura 30.** Termograma del producto sólido.

En el termograma anterior se observan diferentes pérdidas de masa o temperaturas de degradación, la primera pérdida de masa inicia a una temperatura de 194 °C y es asociada a la pérdida de humedad de la muestra y a la volatilización de residuos de la apertura de anillo del EC y solo representan 0.38% de la masa total. A partir de los 270 °C de temperatura, la muestra presenta una pérdida de masa significativa. En un rango de 287 a 382.22 °C, la muestra presenta una pérdida de masa total del 82.03%, la cual corresponde principalmente a la degradación del polisopreno [12].

En un proceso de reticulación de caucho natural reportado en la literatura se concluyó que a una temperatura de 400 °C el producto perdió cerca de un 96% de su masa [39]. En nuestra investigación, cuyo proceso químico no involucró algún entrecruzamiento, y a esa misma temperatura, la muestra sin agentes externos perdió un 87.66% de su masa total. Finalmente, en el termograma a la temperatura de 790. 67 °C presenta una pérdida de masa del 1.98%, la cual corresponde a cenizas [12].

Por otra parte, la **Figura 31** presenta la derivada del termograma anterior (DTG).



**Figura 31.** DTG del producto sólido.

En la curva de DTG obtenida se muestra que la descomposición térmica del producto sólido comienza en aproximadamente 280 °C y finaliza en 436 °C.

Tamara et al. [36] y Brazier et al. [38] estudiaron la degradación térmica del caucho natural procedente de un clon de *Hevea Brasilensis* y un caucho natural grado comercial, encontrando variaciones en las temperaturas de degradación, los resultados se muestran en la **Tabla 8** y se comparan con el del producto sólido de nuestra investigación.

**Tabla 8.** Temperaturas de descomposición de Caucho natural de distintas fuentes y el producto sólido.

°C	Temperatura de descomposición
<b>1</b> [36].	387.55 °C
<b>2</b> [38].	373 °C
<b>Producto sólido</b>	337.58°C

Los resultados anteriores son evidencia que el producto sólido de la reacción llevada a cabo en la presente investigación es menos estable térmicamente que un caucho natural, este resultado es evidencia de que se llevó a cabo una posible modificación química.

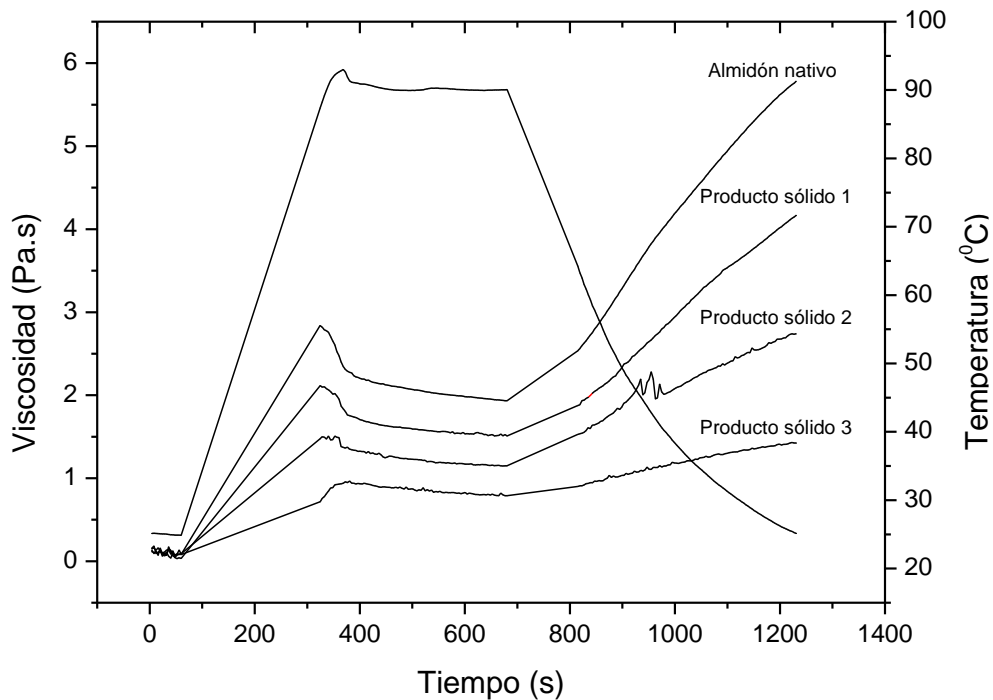
### 10.2.3 Perfiles de pasta (Pasting)

Se estudiaron los perfiles de formación de pasta de almidón nativo de plátano macho en presencia del producto sólido en distintas proporciones en peso de acuerdo con la **Tabla 9**.

**Tabla 9.** Porcentajes de materias utilizadas para el análisis Pasting.

Prueba	Almidón (%)	Producto sólido (%)
<b>Almidón nativo</b>	100	0
<b>Producto sólido 1</b>	90	10
<b>Producto sólido 2</b>	80	20
<b>Producto sólido 3</b>	70	30

Los resultados se presentan en **Figura 32**.



**Figura 32.** Curvas de Pasting del producto sólido con almidón de plátano macho en diferentes proporciones.

El primer perfil corresponde al almidón nativo, y mantiene un comportamiento similar a lo reportado por otros investigadores [40]. Alcanzando una viscosidad máxima de 2.83 pa.s a una temperatura de 87.4 °C, presentando en estas condiciones un fenómeno irreversible denominado como gelatinización, donde los gránulos de almidón se rompen y se liberan las cadenas de amilosa y amilopectina y comienzan a formar una red coloidal causando un aumento significativo de la viscosidad, aumentando sus propiedades elásticas resultando en un alto pico de viscosidad [41]. El almidón nativo utilizado en la investigación fue almidón de plátano macho debido a que este contiene un alto contenido de amilosa comparado a otras fuentes de almidón, lo cual favorece a la formación de pasta.

Por otra parte, los perfiles al 10, 20 y 30% del producto sólido fueron muy distintos. La viscosidad de las mezclas presentó picos máximos de viscosidad diferentes, los cuales se presentan en la **Tabla 10**.

**Tabla 10.** Picos de viscosidad máximos de la mezcla almidón/producto sólido.

<b>Experimento</b>	<b>Tiempo (s)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Viscosidad máx. (pa.s)</b>
<b>Almidón nativo</b>	324.44	87.41	2.83
<b>Producto sólido 1</b>	324.51	87.58	2.11
<b>Producto sólido 2</b>	332.32	89.05	1.49
<b>Producto sólido 3</b>	372.51	92.63	0.95

Los resultados anteriores muestran picos bajos de viscosidad en comparación al almidón nativo usado como referencia. Esto se debe a la poca absorción de agua al interior del gránulo del almidón provocando poco hinchamiento y una pasta menos viscosa debido a la presencia del producto sólido. En todos los casos la viscosidad aumenta durante la etapa de enfriamiento debido a la reorganización de las cadenas lineales lixiviadas en la etapa de calentamiento [42]. Este comportamiento muestra una tendencia en la pasta a resistirse a fluir, que se hace mayor en cuanto aumenta la cantidad del material en el experimento.

En otras investigaciones a la presencia de una baja viscosidad se ha atribuido a la formación de puentes de hidrógeno en las cadenas de almidón mediante regiones amorfas de los gránulos dando como resultado una hinchazón restringida, regiones amorfas y cristalinas estabilizadas, modificando el comportamiento de los gránulos con la temperatura y una pasta con características diferentes [41].

Ejemplo de lo anterior, Nakason et al. [43]. investigaron las propiedades reológicas del caucho natural modificado con partículas de almidón de yuca, observando que la presencia del material influye en la viscosidad máxima del producto, la cual atribuyen a una posible interacción entre los grupos funcionales epoxi e hidroxilo del caucho modificado y almidón respectivamente. Tomando en cuenta lo anterior, los resultados presentados en los ensayos de pasta podrían deberse a una posible interacción entre el producto sólido y el almidón, mediante puentes de hidrógeno que ocasionan un bajo hinchamiento del gránulo, previniendo la solubilidad, y el proceso de gelatinización. Sin

embargo, se esperaba que estas mezclas formarían películas.

### 10.3 Reacción química *in situ* del caucho natural con el PET

Se estudió la reacción química *in situ* del PET con caucho natural utilizando las condiciones de reacción reportadas por Espinoza et al. [31]. En todos los experimentos se utilizaron matraces de fondo redondo de 25 mL, y se añadieron 1.04 g de PET, 0.053 g de KOH, 1.06 g de EC de manera constante, de forma variable se agregaron trozos de caucho natural de 0.5 a 2.0 g, con dimensiones de 0.2x0.2 cm previamente secados a temperatura 50°C por 24h.

Posteriormente, cada experimento se colocó en baño de aceite de silicón a una temperatura de 130°C con agitación constante (200 rpm) durante un tiempo de 24h. Cabe mencionar que todas las reacciones se realizaron por triplicado.

El progreso de la reacción fue monitoreado por una cámara convencional, tomando para ello fotografías del sistema de reacción a diferentes tiempos. A los 45 min de reacción se puede observar en la fotografía que los trozos de PET se han mantenido sin degradar, a las 4h de reacción la mezcla se torna a un color marrón, casi todo el PET ha sido degradado, mientras que el caucho natural presenta un ligero aumento de su superficie. Después de 24h de reacción se observó un producto de color café oscuro y la agitación mecánica se detuvo probablemente debido al aumento de la viscosidad del producto obtenido, **Figura 33**.

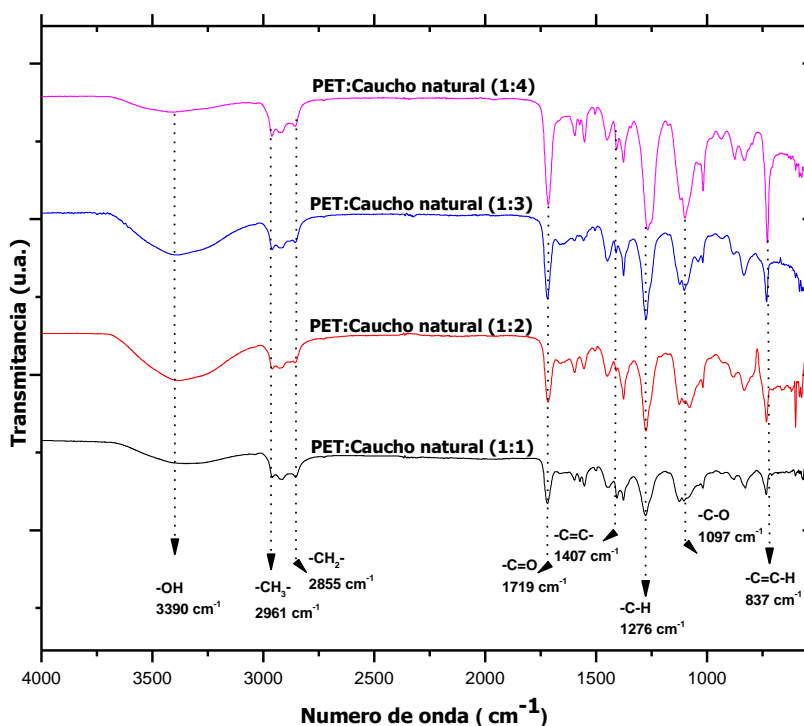


**Figura 33.** Producto de la reacción *in situ*. Por 45 min, 4h y 24h.

Cabe mencionar que durante la reacción se tomaron las precauciones suficientes para que los reactivos no quedaran adheridos en las paredes del matraz y de esta manera tuvieran una mejor interacción física.

### 10.3.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

En la **Figura 34** se representan los espectros de infrarrojo de los productos obtenidos de la reacción RQ.

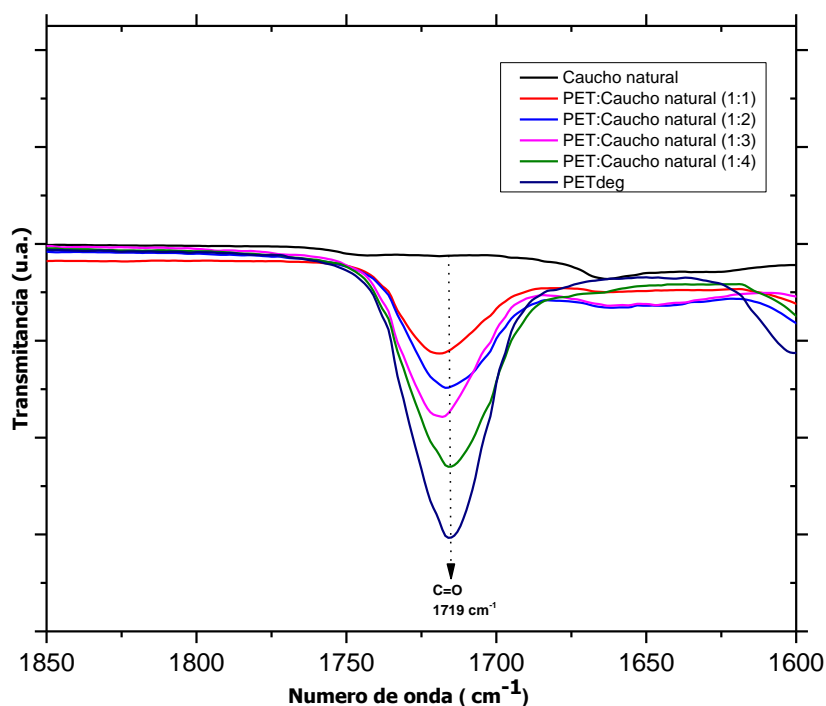


**Figura 34.** Espectros de FTIR de los productos obtenidos de la reacción *in situ* (RQ).

Las bandas de absorción que pertenecen a las unidades de oligómero difuncional conectadas a anillos de tereftalato, esto es PETdeg, están presentes en los espectros mediante las vibraciones de los grupos funcionales del carbonilo (**C=O**) a  $1719 \text{ cm}^{-1}$ , la vibración de tensión del doble enlace del anillo aromático (**C=C**) a  $1407 \text{ cm}^{-1}$ , y la señal de vibración flexión en el plano de **C-O** a  $1097 \text{ cm}^{-1}$ . Por su parte, el caucho modificado presenta las señales de vibración del grupo metilo (**-CH<sub>3</sub>-**) a  $2961 \text{ cm}^{-1}$ , del enlace C-H (**-CH<sub>2</sub>-**) a  $2855 \text{ cm}^{-1}$  y a  $837 \text{ cm}^{-1}$  se observa la vibración de flexión del enlace C-H asociado

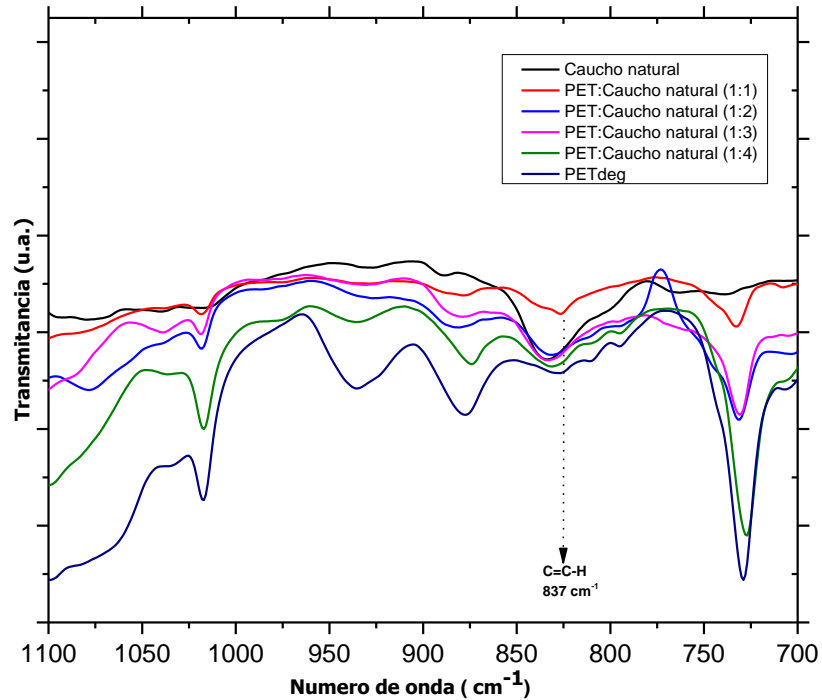
al doble enlace (C=C-H) típica del 1,4 poliisopreno. Las señales anteriores se observan en todos los productos obtenidos.

Una ampliación en la zona del grupo carbonilo de éster a  $1719\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 35**) prueba que dicho grupo se encuentra presente en todas las muestras obtenidas, sin embargo, varían en cuanto a su intensidad. Esta intensidad está en función de la cantidad de caucho suministrado en el medio de la reacción.



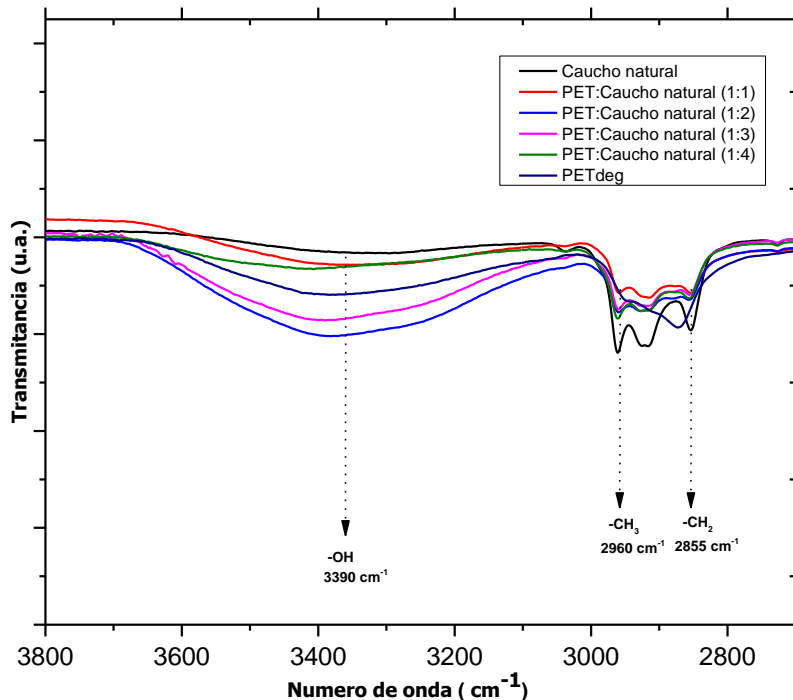
**Figura 35.** Ampliación de la zona de carbonilo de los espectros de FTIR de la reacción *in situ*.

En el intervalo de  $700\text{ a }1100\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda de absorción del doble enlace (C=C-H) típica del 1,4 poliisopreno **Figura 36**.



**Figura 36.** Ampliación de la zona del doble enlace de los espectros de FTIR de la reacción in situ.

Esta señal incrementa cuando la cantidad de caucho aumenta en el medio de reacción. Una tendencia similar la presenta el grupo metileno (**CH<sub>2</sub>**), cuya frecuencia de vibración pertenece al caucho y al PETdeg. En la banda de 3500 a 3200 cm<sup>-1</sup> que corresponde al grupo funcional hidroxilo (**OH**) es notable apreciar un cambio en la intensidad de esta señal **Figura 37**.



**Figura 37.** Ampliación de la zona de metileno e hidroxilo de los espectros de FTIR de la reacción *in situ*.

La intensidad de esta señal también está en función de la cantidad de caucho utilizado en el medio de reacción. Para cuantificar las diferencias de intensidad de las señales de vibración observadas se determinaron las relaciones de áreas del grupo carbonilo y del doble enlace, los resultados se presentan en la **Tabla 11**.

**Tabla 11.** Relación de áreas de los grupos carbonilo/doble enlace a partir de los productos obtenidos.

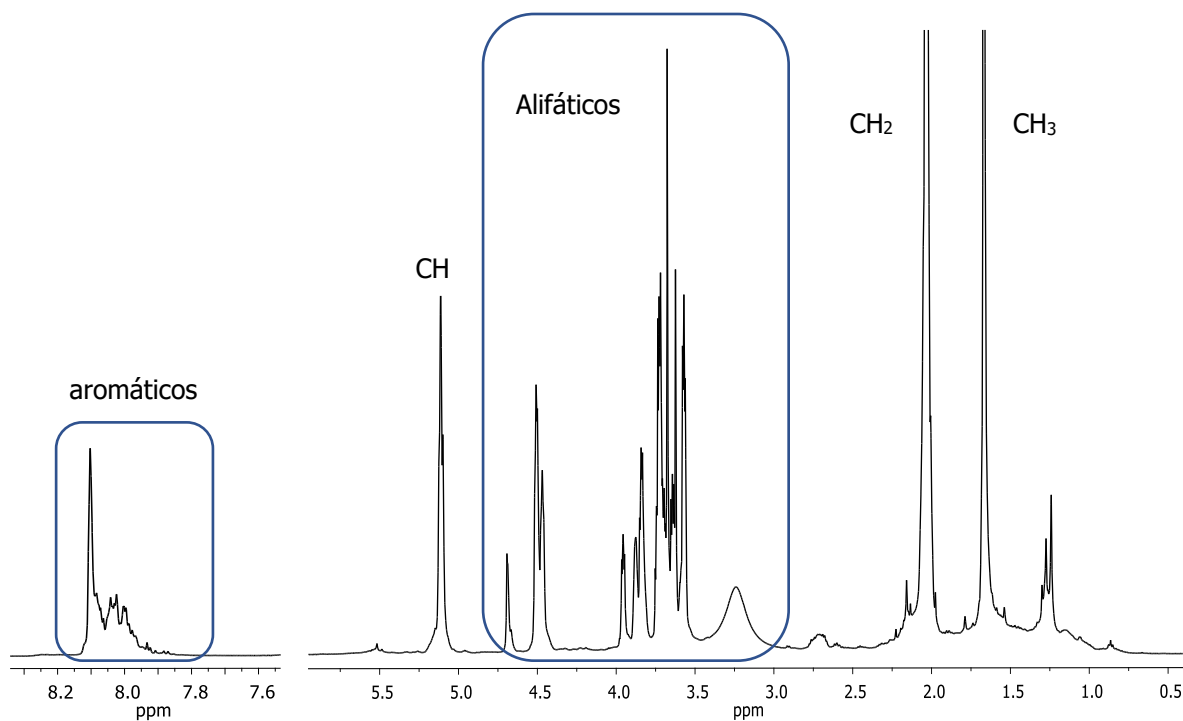
Relación en masa PET/Caucho natural	Carbonilo 1750-1650 cm <sup>-1</sup>	Doble enlace 860-780 cm <sup>-1</sup>	Relación de áreas Carbonilo/Doble enlace
<b>Área del intervalo</b>			
<b>1:1</b>	366.7	137.9	2.65
<b>1:2</b>	709.6	263.3	2.69
<b>1:3</b>	961.6	286.4	3.57
<b>1:4</b>	1238	157.1	7.88
<b>PETdeg</b>	1684	-	-
<b>Caucho natural (NR)</b>	47.5	652	0.0728

La relación de áreas del grupo funcional carbonilo y del doble enlace presentan un aumento en el espectro infrarrojo cuando aumenta la cantidad de caucho en el medio de

reacción. Este resultado indica que se está favoreciendo la cantidad de grupo carbonilo en el producto obtenido. Por lo cual, estos resultados indican que se llevó a cabo la interacción química entre caucho natural y PETdeg. Cabe señalar que simple vista, los productos obtenidos presentaron características físicas diferentes entre ellos, la relación en masa PET/Caucho 1:1 presentó una masa más adhesiva comparada con el resto de los productos. Por lo cual, este producto se utilizó para caracterizarlo por RMN y pasting.

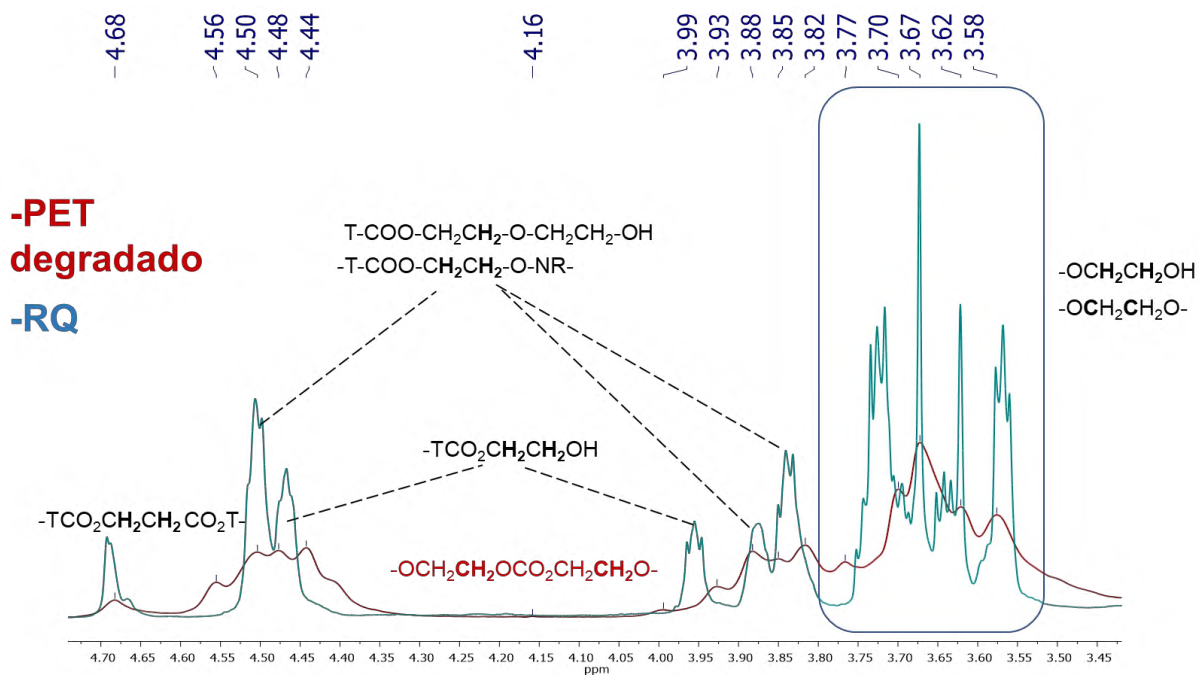
### 10.3.2 Resonancia magnética nuclear (RMN) $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$

El análisis de RMN del producto **RQ** se llevó a cabo utilizando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente, en la **Figura 38** se presentan los espectros de protón  $^1\text{H}$ .



**Figura 38.** Espectro de protón en  $\text{CDCl}_3$  del producto RQ tras 24 horas de reacción.

Siguiendo los resultados reportados por Espinoza et al. [31]. En el espectro anterior se analiza primeramente la zona de cadenas alifáticas pertenecientes al producto obtenido, la asignación de estas señales se presenta en la **Figura 39** y se sobrepusieron a las asignaciones del PETdeg.

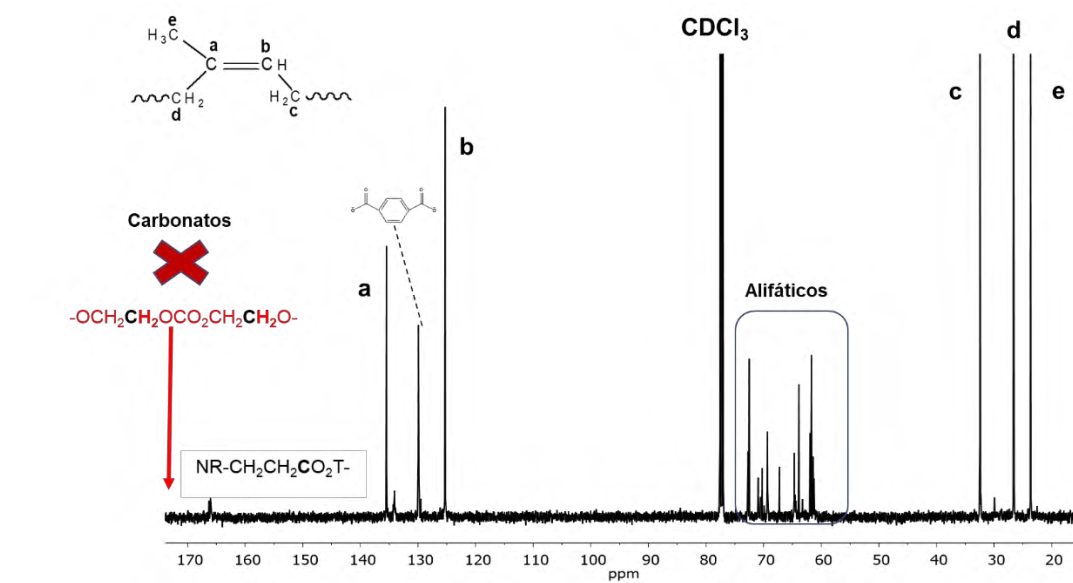


**Figura 39.** Espectro de protón de la zona de alifáticos y aromáticos en  $\text{CDCl}_3$  del producto RQ/PETdeg tras 24 horas de reacción.

Las siguientes especies fueron identificadas en el espectro anterior. Los protones de los anillos aromáticos de tereftalato se encuentran entre 7.8 y 8.14 ppm. En la zona de alifáticos, el pico a 4.69 ppm corresponde a los metilenos de las moléculas de etilenglicol esterificadas en ambos extremos ( $-\text{T-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{-OOC-T-}$ ). El multiplete entre 4.49 y 4.51 ppm se debe al grupo metileno unido a un grupo éster ( $-\text{T-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-NR-}$ ). El desplazamiento coloreado en rojo esperada a 4.27 ppm perteneciente a los metilenos contiguos a los grupos carbonatos no se observa. A 3.95 ppm hay una señal, que corresponde al metileno vecino al grupo hidroxilo de un etilenglicol unido a un anillo de tereftalato, ( $-\text{T-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ ). La señal a 3.84 ppm corresponde a metilenos unidos a grupo éter de unidades de etilenglicol esterificado con tereftalato a un extremo y con una unidad de etilenglicol terminal en el otro extremo ( $-\text{T-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ ) y el pico a 3.83 ppm a unidades similares, pero más alejadas del grupo terminal ( $-\text{T-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-NR-}$ ). En el grupo de señales entre 3.55-3.8 ppm se encuentran todas las señales de metilenos entre dos grupos oxigenados ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ ) incluyendo los grupos terminales ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-OH-}$ ).

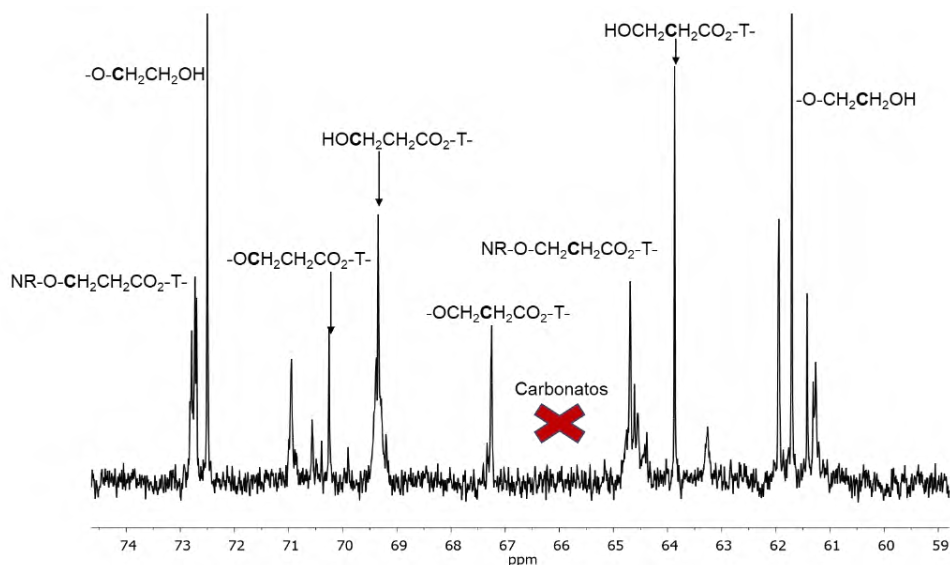
Por otra parte, también se identificaron señales pertenecientes a la estructura química del caucho natural (**NR**), y se asignaron a lo siguiente: a 1.66 ppm la señal de protones asociados al metilo (**CH<sub>3</sub>-**), a 2.02 ppm la señal corresponde a metilenos (**CH<sub>2</sub>-**), y la señal a 5.11 ppm corresponde al protón del metino (**CH-**) estas señales son similares a las reportadas por estos investigadores [33-44].

En cuanto al espectro de carbono <sup>13</sup>C obtenido se presenta en la **Figura 40**.



**Figura 40.** Espectro de carbono en  $\text{CDCl}_3$  del producto RQ tras 24 horas de reacción.

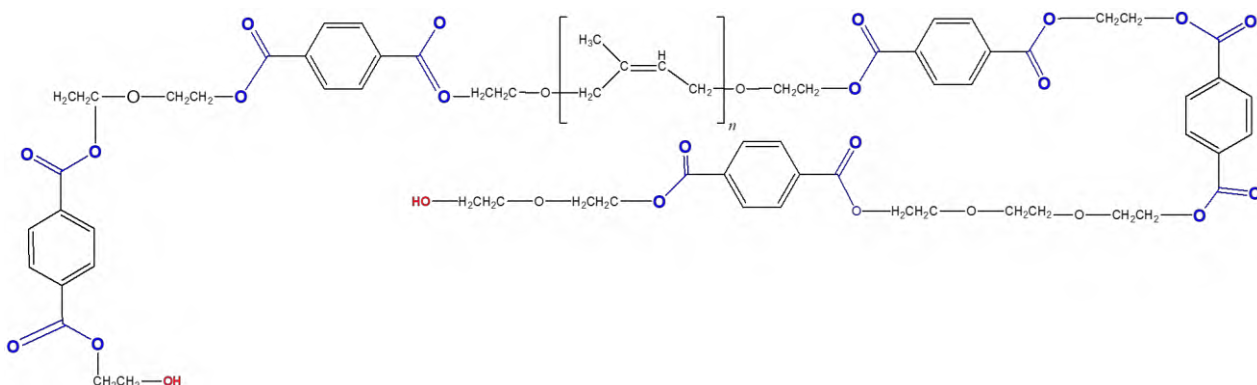
Tal como se hizo en el espectro de <sup>1</sup>H, en el espectro de carbono se analizaron primeramente las señales de la zona de alifáticos, y se presenta en la **Figura 41**.



**Figura 41.** Espectro de carbono de la zona de alifáticos en  $\text{CDCl}_3$  del producto RQ tras 24 horas de reacción.

El pico que aparece en 64.69 ppm se asignó para los metilenos base oxígeno unido a un grupo carbonilo ( $-\text{NR}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}_2-$ ) y el metileno contiguo ( $-\text{NR}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}_2-$ ) a 72.73 ppm, en 61.70 ppm la señal corresponde al metileno unido a un grupo terminal ( $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), la señal en 29.34 ppm corresponde al metileno del caucho natural unido a los metilenos del éster ( $-\text{NR}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{T}$ ). Los carbonos del metileno unido al grupo éster corresponde a las señales a 63.87 ppm, y el metileno contiguo a las señales a 69.34 ppm ( $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2-\text{T}$ ). El carbono de los grupos carbonato alifático se esperan alrededor de 154 ppm, de igual forma los carbonos del metileno unido a carbonato se esperarán a 66 ppm, sin embargo, en el presente trabajo dicha señal no aparece, lo que sugiere que no se encuentran incorporados. A 166.12 ppm se presenta la señal que corresponde al carbono del carbonilo del NR unido por un extremo al éster de tereftalato ( $\text{NR}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2-\text{T}$ ), las señales de los carbonos del caucho natural se identificaron como las siguientes; (a) 135.45 ppm, (b) a 125.27 ppm, (c) 33.44 ppm, (d) 26.64 ppm, (e) 23.68 ppm. Estos desplazamientos químicos del caucho natural con un ambiente químico similar han sido reportados por otros investigadores [33,44,45]. Por último los picos en 70.25 ppm y 69.34 ppm corresponden a los metilenos de las especies  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2-\text{T}$  y  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2-\text{T}$ .

Con base a los resultados de IR y RMN se propone la estructura principal del producto **RQ** en la **Figura 42**.



**Figura 42.** Estructura química propuesta del producto RQ.

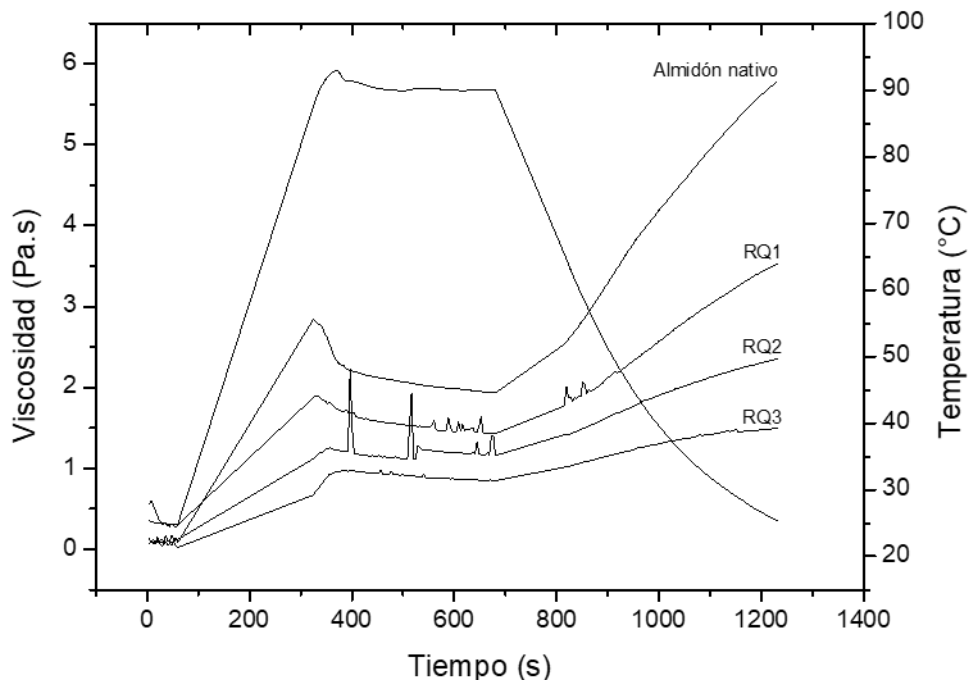
### 10.3.3 Perfil reológico (Pasting)

Se estudiaron los perfiles de formación de pasta de almidón nativo de plátano macho en presencia del producto crudo de la reacción **RQ** (PET/Caucho 1:1) en distintas proporciones en masa de acuerdo con la **Tabla 12**.

**Tabla 12.** Porcentajes de materias utilizadas para el análisis Pasting.

Prueba	Almidón (%)	RQ (%)
Almidón nativo	100	0
RQ1	90	10
RQ2	80	20
RQ3	70	30

Los resultados de los perfiles de pasting se presentan en **Figura 43**.



**Figura 43.** Curvas de Pasting de la muestra RQ con almidón de plátano macho en diferentes proporciones.

**Tabla 13.** Picos de viscosidad máximos.

<b>Experimento</b>	<b>Tiempo (s)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Viscosidad máx. (pa.s)</b>
<b>Almidón nativo</b>	324.444	87.414	2.83962
<b>RQ1</b>	328.385	88.452	1.90294
<b>RQ2</b>	356.464	92.415	1.25813
<b>RQ3</b>	368.329	93.078	0.962492

En la **Figura 43** se observa el inicio de la curva de Pasting, e indica el punto de hinchamiento inicial de los gránulos de almidón, después de este se produjo un rápido aumento en la viscosidad. En cada uno de los experimentos hubo variaciones en los picos máximos de viscosidad alcanzados antes de romper el gránulo de almidón. La muestra control (**almidón nativo**) logró alcanzar una mayor viscosidad que el resto de los experimentos, inclusive en menor tiempo y a menor temperatura tal como se muestra en la **Tabla 10**. Los perfiles de **RQ1, RQ2, RQ3** demuestran que el producto obtenido de la reacción de PET/Caucho 1:1 cuando este se encuentra en mayor concentración en la mezcla, disminuye la absorción de agua e hinchamiento del polisacárido, evitando así la formación de una pasta viscosa. Además, en esta prueba de pasting se observa la

presencia de perturbaciones o saltos o aumentos en las viscosidades, las se atribuyen al fenómeno descrito anteriormente.

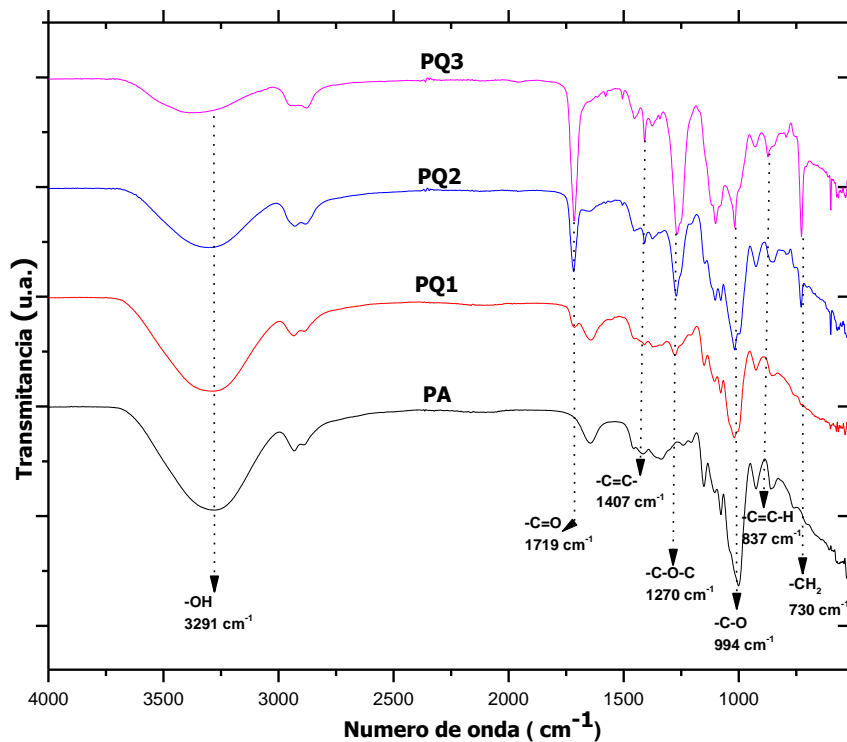
Comparando los resultados anteriores con los reportados en la **sección 10.2.3** es posible concluir que las muestras de almidón de plátano macho que contienen **RQ** presentan una menor penetración de agua en las zonas amorfas asociadas al proceso de gelatinización de los gránulos por la presencia del producto, ofreciendo una barrera al agua, presentando picos de viscosidad mucho más bajos. Sin embargo, también es posible concluir que es posible obtener y caracterizar las películas a partir de esta mezcla polimérica, tal como se presenta a continuación.

## 10.4 Elaboración de las películas RQ/almidón

Se llevó a cabo la elaboración de las películas de RQ con almidón de plátano macho (*Musa paradisiaca* L.). Para esto, se utilizó el producto de la reacción caucho:PET 1:1 y la metodología presentada en la **sección 8.3** para la elaboración de películas. Las películas obtenidas se caracterizaron por diferentes técnicas analíticas y físicas, como FTIR, SEM, TGA, pruebas mecánicas, solubilidad, contenido de humedad, biodegradación y degradación química y medición del voltaje eléctrico.

### 10.4.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

En la **Figura 44** se presenta el espectro de FTIR de las películas elaboradas.



**Figura 44.** FTIR de las películas de almidón nativo y de los productos de la reacción química.

En los espectros anteriores se observan las siguientes señales de vibración. La primera señal corresponde a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo (**OH**) del almidón,

que aparece a  $3291\text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo a lo reportado en la literatura, esta banda se asocia a la formación de interacciones de puentes de hidrógeno y a humedad contenida en la película [46].

La segunda señal que pertenece al almidón aparece a  $994\text{ cm}^{-1}$ , y corresponde a la vibración de flexión del C-O-C del  $\alpha$ -(1-4) enlace glucosídico, que se relaciona con la cantidad de estructura amorfa y, por lo tanto, con el contenido de agua que interactúa con los enlaces de hidrógeno intramoleculares. La señal que aparece a  $928\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración del enlace glucosídico  $\alpha$ -(1-6) y pertenece de igual forma al almidón [48].

Por otra parte, la señal que pertenece a la vibración del grupo carbonilo (**C=O**) aparece a alrededor de  $1719\text{ cm}^{-1}$ . La intensidad de esta señal tiende a incrementar cuando la cantidad de **RQ** aumenta en la formulación de la película, en comparación a la película de solo almidón (**PA**). Las señales típicas del caucho natural asociadas al doble enlace (**C=C**) y la señal de vibración de flexión del enlace (**C=C-H**) son observadas en el espectro infrarrojo a  $1407$  y  $837\text{ cm}^{-1}$ . Estas señales son perceptibles en las películas **PRQ1**, **PRQ2** y **PRQ3**.

Estas señales son indicativas de que la interacción física entre el almidón y el producto de la reacción **RQ** se llevó a cabo, además se concluye que ambos productos presentaron una alta compatibilidad, entre los grupos carbonilo (**C=O**) del macroglicol unidos al caucho natural modificado y los grupos hidroxilo (**OH**) del almidón.

Aunado a lo anterior, las películas presentaron adhesividad al ponerse en contacto con una superficie, cuya característica física no ha sido reportada en las películas formuladas solo con almidón nativo y con PETdeg [48]. Además, se ha reportado en la literatura que una modificación en la estructura química de las películas de almidón les confiere mayor utilidad y valor, entre estas se encuentra la disminución en la temperatura de degradación, la mejora en la adherencia y el agregado de grupos hidrófobos que mejoran la estabilidad de los productos [49].

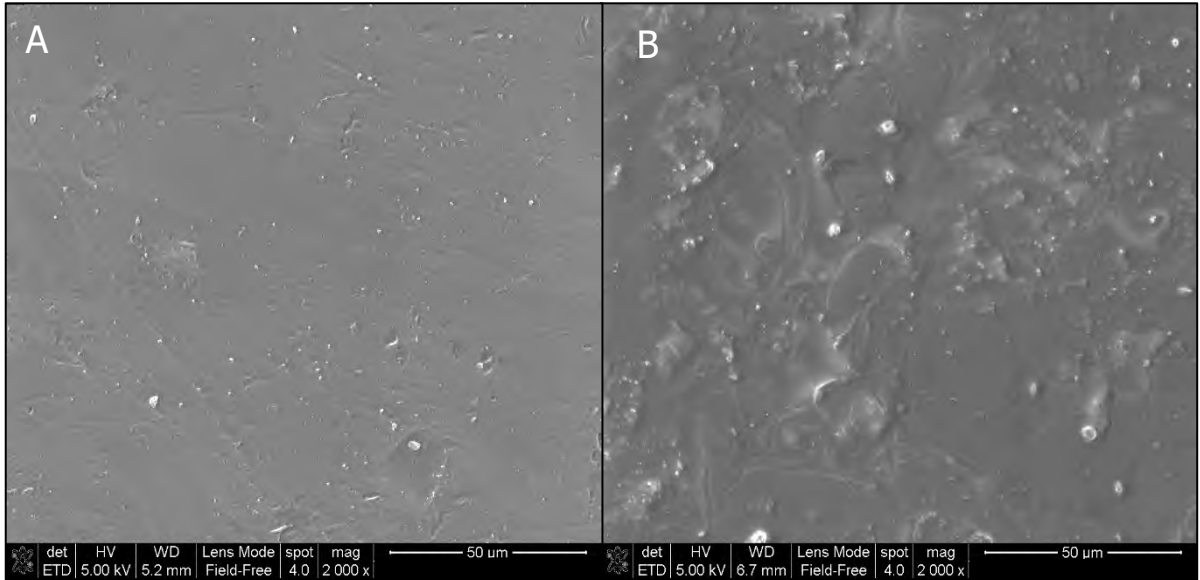
Una fotografía tomada con una cámara convencional de la película **PQ1** se presenta en la **Figura 45**, donde se muestra a la película sobre material vidrio (izquierda) y antiadherente (derecha) la capacidad de adherirse.



**Figura 45.** Película PQ1.

### 10.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se empleó para observar la superficie de las películas. En la **Figura 46** se presentan las micrografías de la película de almidón nativo (**PA**) (a), y la película (**PQ1**) (b).



**Figura 46.** Micrografías por SEM: a) PA b) PQ1

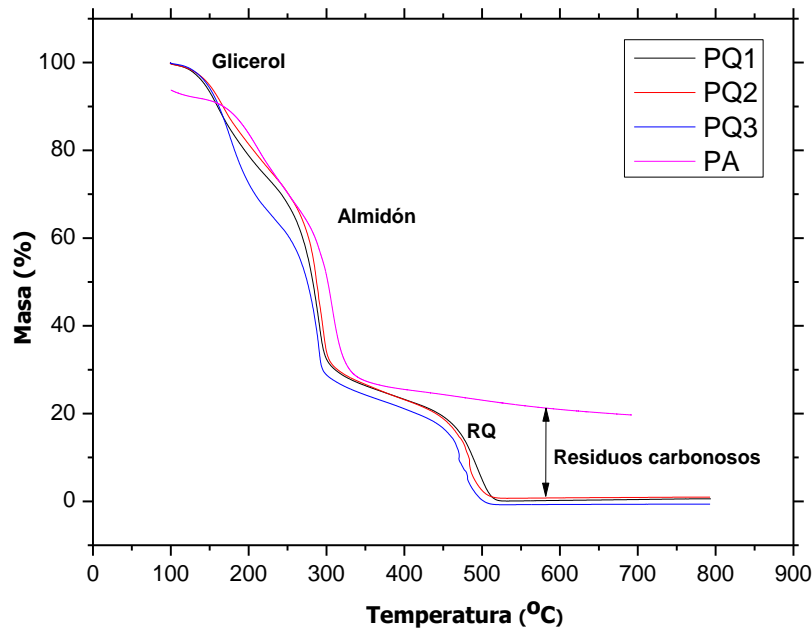
La película de almidón nativo **PA (A)** no presenta irregularidades tal como ha sido reportado en la literatura [34]. Mediante una resolución de 50 µm en la película **PQ1 (b)** es posible observar la presencia de relieves de la película modificada, así como también gránulos de almidón en pequeñas cantidades.

Ambas películas no presentaron grietas, sin embargo, la película **PQ1** resultó tener una superficie más suave, contrario a la **PA** que resultó ser la más lisa. La superficie de **PQ1** fue más densa, sin poros, ni grietas, pero con cavidades en su morfología, con un conglomerado que se atribuye a la interacción y presencia del producto **RQ**, esta característica es similar a la reportada para películas de caucho natural con plastificantes [50]. Caso contrario a lo que sucede con películas de almidón formuladas con PETdeg, que presentan mayor uniformidad con pocas zonas aglomeradas y una superficie bastante lisa.

Por lo anterior, se puede concluir que el producto está injertado sobre la superficie de la película, además no se observaron vacíos o huecos. Lo que sugiere que la interacción física entre los componentes fue buena. La apariencia y la forma de esta interacción física es similar a lo reportado en películas de caucho natural dispersado en almidón de maíz [51].

### 10.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis térmico de las películas se presenta en los termogramas de TGA de la **Figura 47**.



**Figura 47.** Termograma de las películas almidón/RQ.

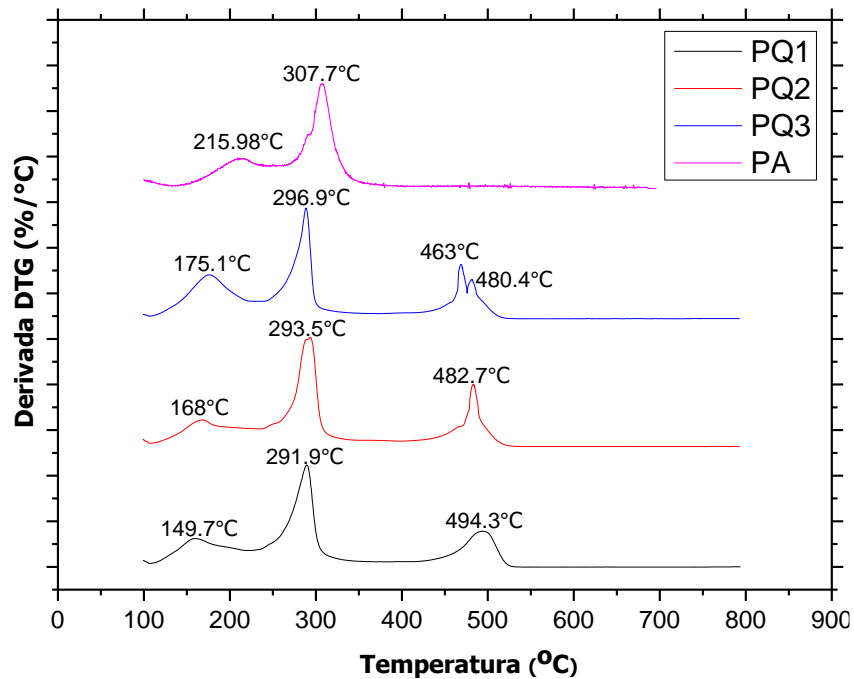
El termograma anterior muestra la pérdida de masa en función de la temperatura de degradación de las películas elaboradas, se pueden observar que todas presentan varias temperaturas de degradación.

La primera pérdida de masa se asocia a la deshidratación o evaporación de compuestos de baja masa molar y agua débilmente adherida en las películas [52]. La segunda pérdida de masa corresponde principalmente al glicerol [53]. Una tercera pérdida de masa (alrededor del 70% de la masa total) corresponde a la descomposición del almidón

(amilosa y amilopectina) [54], y una última pérdida asociada a la descomposición del caucho natural (NR).

Comparando el resultado de **PQ1** con un porcentaje de masa pérdida de 73.7% a temperatura de 310 °C contra la película control de solo almidón (**PA**), esta última presenta una pérdida de masa del 52%, lo cual indica que térmicamente la película de la presente investigación es menos estable [55]. Por su parte, **PQ2** y **PQ3** presentaron 69.3 y 73.44 % de pérdida de masa a la misma temperatura, respectivamente. Dos últimas pérdidas de masa observada en los termogramas fue a temperaturas superiores a los 350 °C y corresponden a la presencia de caucho modificado con PETdeg y a residuos carbonosos de las películas.

Para una mejor visualización de estas temperaturas de descomposición en la **Figura 48** se presenta la primera derivada de los termogramas anteriores.



**Figura 48.** DTG de las películas almidón/RQ.

En la **Tabla 14** se comparan las temperaturas de descomposición encontradas para todas las películas.

**Tabla 14.** Temperaturas de degradación de películas de almidón y PQ1.

Temperatura de degradación °C			
Película	Glicerol	Almidón	RQ
<b>PA</b>	207	315	
<b>PQ1</b>	149.7	291.9	494.3
<b>PQ2</b>	168	293.5	482.7
<b>PQ3</b>	175.1	296.9	463-480.4

Se puede concluir que el producto **RQ** alteró la estabilidad térmica de las películas, provocando que fueran menos estables que las películas de solo almidón **PA**. Además, en cuanto mayor es la concentración de **RQ** utilizado en la formulación de las películas estas son más estables térmicamente, esto se debe a la interacción física entre los componentes de la película, principalmente a sus atracciones electrostáticas, como por ejemplo a los puentes de hidrógeno entre la amilosa del almidón y el producto RQ [55].

#### **10.4.4 Propiedades mecánicas de las películas**

El interés en las películas a base de almidón ha aumentado vertiginosamente en respuesta a una creciente demanda de materiales sostenibles y de origen ambiental. El almidón es un candidato óptimo para estas aplicaciones dada su capacidad para formar materiales y películas. El proceso de producción de películas de almidón es sencillo, sin embargo, de acuerdo al tipo de aditivos o modificaciones a los procedimientos se ven afectadas sus propiedades mecánicas y de barrera [56].

Las propiedades mecánicas de las películas **PQ1**, **PQ2** Y **PQ3** fueron determinadas mediante ensayos de esfuerzo – deformación. En la **Tabla 15** se reportan los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos de las películas con distinto porcentaje de **RQ**.

**Tabla 15.** Resultado de las pruebas mecánicas de las películas almidón/RQ.

<b>Película</b>	<b>Tensión a la fractura (TF) (MPa)</b>	<b>Elongación a la rotura (E) (%)</b>	<b>Módulo de elasticidad (ME) (MPa)</b>
<b>PQ1</b>	2.04 ± 0.22	59.39 ± 6.12	0.99 ± 5.21
<b>PQ2</b>	2.65 ± 0.12	28.85 ± 3.79	1.43 ± 0.20
<b>PQ3</b>	3.48 ± 0.35	19.90 ± 2.58	60.80 ± 8.29
<b>PA*</b>	1.027 ± 0.11	98.965 ± 6.08	5.039 ± 0.64
<b>PA-PETdeg*</b>	0.58 ± 0.04	64.81 ± 10.47	1.452 ± 0.22

\* Valores tomados de [34,57].

La tensión a la fractura (**TF**) es la máxima tensión que un material puede soportar, en todas las películas dichos valores fueron ligeramente mayores que **PA\*** (películas almidón nativo) y **PA-PETdeg\*** (película de almidón modificado con PETdeg), estas referencias se tomaron de [34,57] cuyas películas se formularon bajo las mismas condiciones y métodos que la presente investigación.

Por otra parte, el porcentaje de elongación a la rotura (**%E**) es una magnitud que mide el aumento de la longitud del material cuando es traccionado hasta romperse. En las películas se observó que al incrementar el porcentaje de **RQ**, el valor de **%E** pasó de un 59.39 ± 6.12 % a un valor de 19.90 ± 2.58 % de **PQ1** a **PQ3**, respectivamente. Comparando estos resultados anteriores con los valores de %E de **PA\*** y **PA-PETdeg\***, estas presentaron valores superiores del 9 % más que **PQ1**.

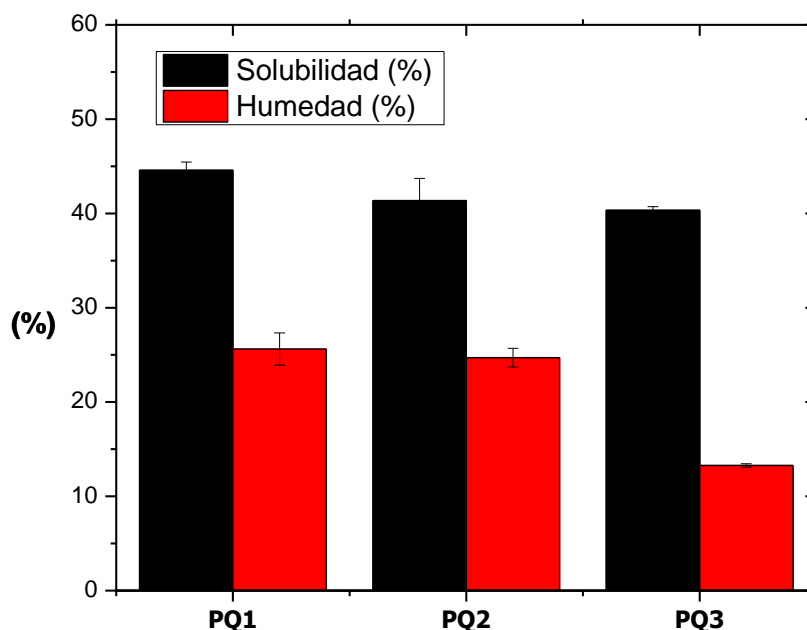
El módulo elástico **ME** sirve para observar la resistencia elástica del material y es un indicador de la flexibilidad de las películas. En todas las películas elaboradas a partir de **RQ** se observa que el módulo disminuye en cuanto mayor fue la concentración del producto, tan solo en **PQ3** el módulo elástico es 12 veces mayor que **PA\*** y 41 veces mayor que **PA-PETdeg\***, lo que sugiere que **PQ1** fue una película más flexible.

Los resultados anteriores se atribuyen a un bajo contenido de humedad en las películas, debido a la interacción física entre el almidón y el producto **RQ**, entre los grupos hidroxilo (**OH**) del almidón con los dobles enlaces de caucho natural o posiblemente entre los grupos carbonilo (**C=O**) del macroglicol unidos al caucho natural con los grupos hidroxilo (**OH**) del almidón ocasionando puentes de hidrógeno limitados, [58]. Además, se ha reportado que un bajo **%E** y un alto **ME** y **TF** es característico de películas de carácter hidrofóbicas [59,60].

#### **10.4.5 Contenido de humedad y solubilidad de las películas**

Las películas basadas en almidón son actualmente una alternativa para el empaqueo de alimentos, por su biodegradabilidad y bajo costo de producción, mediante el cual se busca suplir necesidades tan básicas como reemplazar a los plásticos [60]. Sin embargo, su naturaleza higroscópica y su inestabilidad física son limitantes importantes. Es por esto por lo que las principales propiedades funcionales de los materiales hidrofílicos dependen de su contenido de agua. Por ello el estudio del contenido de humedad y solubilidad de las películas proporciona información sobre la interacción entre la película, la humedad en el procesamiento y almacenamiento [61].

Los resultados de humedad y solubilidad de las películas obtenidas en el presente trabajo se muestran en la **Figura 49**.



**Figura 49.** Contenido de humedad y solubilidad de las películas almidón/RQ.

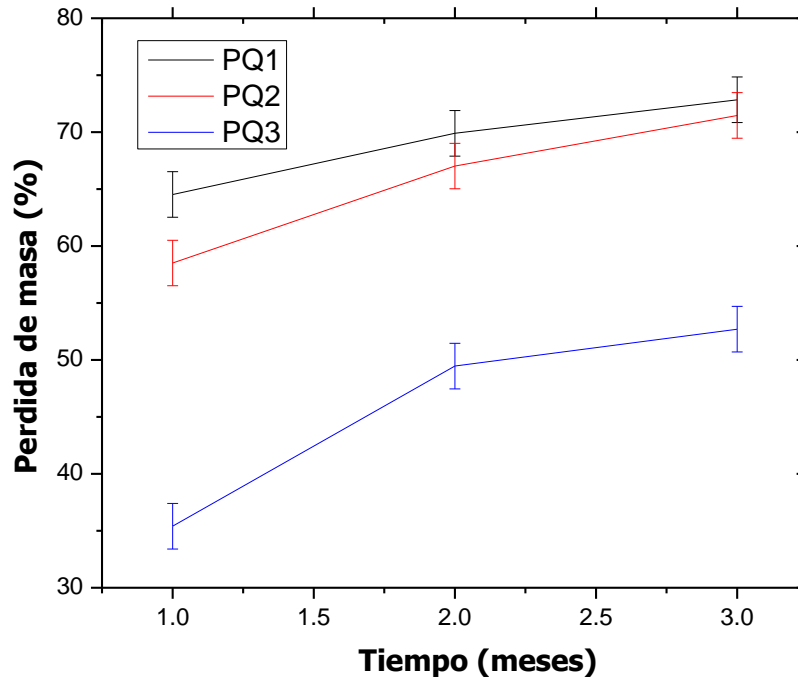
Los resultados obtenidos muestran que todas las películas logran solubilizarse en valores menores a la película **PA\*** con un 70% reportado por [62]. En todos los casos el porcentaje de solubilidad se ve afectado en cuanto mayor es la concentración del producto **RQ** utilizado en la película, sucediendo lo mismo con la humedad contenida en el material.

La solubilidad disminuye de un 44% para **PQ1**, a un 41% para **PQ2** y **PQ3**, respectivamente, a este fenómeno se le puede atribuir a la interacción entre el almidón y el producto **RQ**, que se introduce entre las cadenas del almidón, restringiendo el volumen libre, en consecuencia, a una baja la difusión de agua a través de las cadenas, contrario a lo que ocurre a una película hidrofílica (**PA\***), cuando es expuesta a agua los enlaces de hidrógeno disponibles entre las cadenas poliméricas se disocian por la competencia con las moléculas de agua, lo que da como resultado la deformación y una buena disolución de la película [63-65].

En cuanto al bajo contenido de humedad se atribuye a la baja disponibilidad de hidroxilos del almidón con las moléculas de agua, limitando la formación de puentes de hidrógeno y a la retención de agua dentro de la matriz polimérica [66].

### 10.4.6 Biodegradación y degradación química de las películas

En la **Figura 50** se presentan los resultados de la hidrólisis acuosa para las películas de almidón elaboradas con el producto RQ de la reacción estudiada.

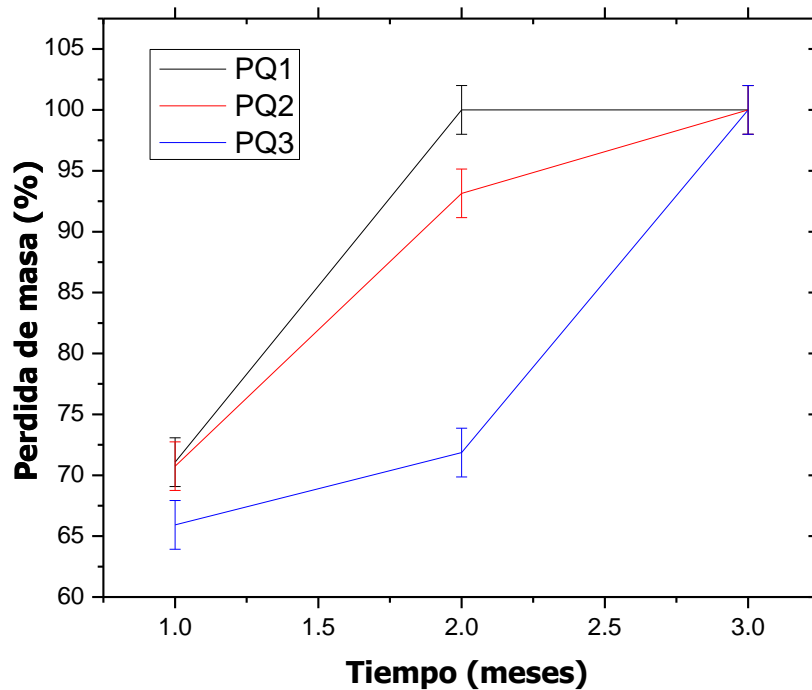


**Figura 50.** Hidrólisis acuosa de las películas de almidón/RQ.

Los resultados indican que **PQ1** y **PQ2** se degradan más rápido y en mayor cantidad que **PQ3**. Utilizando la ecuación 2 se determinó que **PQ1** se degrada 10% más que **PQ2** y 46% más que **PQ3**. Al cabo de 3 meses todas las películas alcanzaron valores de degradación superiores al 50%, por tanto, se tratan de películas con una alta biodegradabilidad y una baja estabilidad física. Comparando estos resultados anteriores con **PA\*** todas resultaron ser de carácter biodegradable, tan solo **PA\*** en el primer mes se degradó hasta un 70% [60].

Por otra parte, respecto a la biodegradación de las películas estas fueron estudiadas en un ensayo enterrado bajo suelos por 3 meses (abril-junio 2022) bajo condiciones climáticas de Tuxtepec, Oaxaca, considerando que el proceso de degradación es un fenómeno causado por actividad biológica, particularmente de enzimas que llevan a cabo

cambios en la estructura química de los materiales [66]. Los resultados se presentan en la **Figura 51**.



**Figura 51.** Degradación enterrada de las películas almidón/RQ.

Se observó que la incorporación del producto **RQ** a las películas mejoró la degradación y desintegración del material, tan solo en el primer mes se obtuvieron valores superiores al 50% de degradación, en el segundo mes los valores mostraron una pérdida de masa superior al 65%, en el tercer y último mes el 100% del material fue degradado por microorganismos. Los resultados anteriores se asocian a la descomposición de las matrices de almidón de las películas a moléculas más simples como dióxido de carbono y agua [66,67].

Otro fenómeno que pudiera ocurrir y contribuir a la rápida desintegración de las películas es la presencia de agentes plastificantes en la matriz polimérica (polioles), los cuales aumentan el espacio intermolecular, reduciendo los enlaces de hidrógeno, en consecuencia, aumentando la movilidad de la matriz. Debido a que los compuestos presentes proporcionan cierta absorción de agua, se promueve el crecimiento de microorganismos [68,69].

### 10.4.7 Voltaje eléctrico de las películas

El voltaje eléctrico es una magnitud física que cuantifica la diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos de un sistema. Cuando un material aislante o conductor se conectan entre las dos terminales de la batería pueden ocurrir dos fenómenos diferentes, el primero fenómeno es ocasionado cuando los electrones en la terminal negativa tienen la suficiente energía potencial para sobreponerse a colisiones con otras partículas del material, y a la repulsión que se origina por cargas similares hasta alcanzar la terminal positiva a la que son atraídos sin perder energía. Por otra parte, el segundo fenómeno ocurre cuando se pierde energía potencial a medida que viaja a través del sistema debido a la resistencia que opone el material al paso de la corriente [70].

Los resultados del potencial eléctrico obtenido de las películas se muestran en la **Tabla 16**.

**Tabla 16.** Potencial eléctrico de las películas almidón/RQ.

<b>Películas</b>	<b>voltaje eléctrico (V)</b>
<b>PA</b>	0.40 ± 0.05
<b>PQ1</b>	0.36 ± 0.03
<b>PQ2</b>	0.43 ± 0.02
<b>PQ3</b>	0.53 ± 0.01
<b>PCN</b>	0.04 ± 0.006
<b>PILA AA</b>	1.59

Ramírez et al. [34] reportaron que en las películas de almidón nativo el potencial eléctrico se reduce a valores menores del 50%. En la presente investigación **PA** elaborada bajo las mismas condiciones reportadas se presentó un valor similar. Por otra parte, se elaboró una película de solo caucho natural seco (**PCN**), y mantuvo valores de potencial eléctrico muy bajos, y de acuerdo con lo reportado en la literatura, los elastómeros presentan baja capacidad de conducir electricidad por su propiedad aislante [71].

Los valores obtenidos del potencial eléctrico de las películas **PQ1**, **PQ2** Y **PQ3** indican que la corriente eléctrica fluye en valores más altos que la película de solo almidón nativo. Tan solo las películas **PQ2** y **PQ3** permitieron el paso de la corriente eléctrica en un 27 y 35% respectivamente, en cuanto a la película **PA** solo permitió un 22%. Ramírez et al. [34,57] observaron un aumento en el potencial eléctrico en las películas formuladas con almidón modificado con PETdeg en valores de hasta un 80%, también reportaron que el potencial eléctrico de películas de almidón modificado con BHET, presentan valores similares a los anteriores. Esta propiedad la asocian a la incorporación de grupos polares como el grupo tereftalato y glicol, los cuales se ha reportado que un aumento en la polaridad del material aumenta su conductividad.

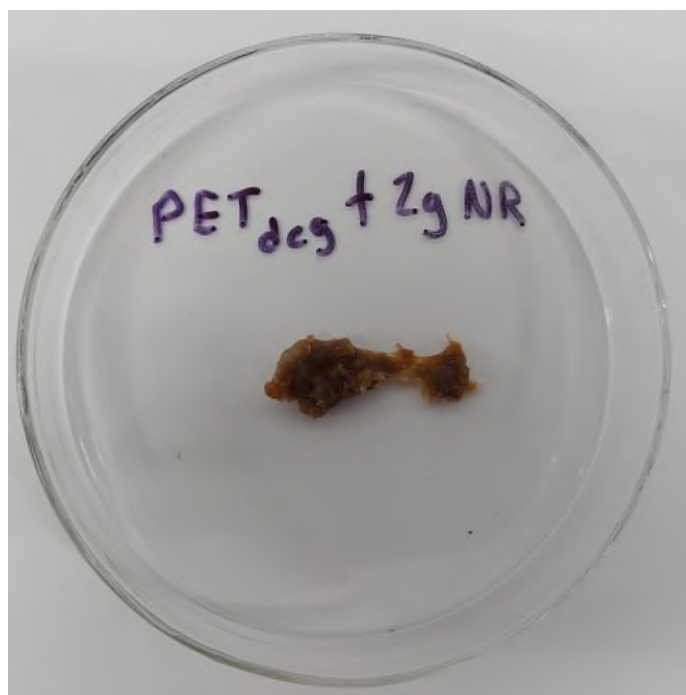
Con base a lo anterior, el fenómeno ocurrido por el aumento del potencial eléctrico en las películas realizadas en la presente investigación se le atribuye a la capacidad que tiene el material al paso de la energía potencial por la presencia de los productos **RQ**.

### **10.5 Reacción en cadena del caucho natural con PETdeg (RQC)**

La reacción química en cadena del látex de caucho natural del árbol *Hevea Brasilensis* con el PETdeg, fue llevada a cabo. Para esto el PET se degrado previamente de acuerdo a la metodología reportada por Espinoza et al [31].

En matraces de fondo redondo de 25 mL, se agregaron **0.5** de PET degradado de forma constante, y de forma variable se agregó látex en distintas raciones (1.0 a 2.0 g), posteriormente los matraces individualmente se colocaron en baño de aceite de silicón a una temperatura de 130°C con agitación constante durante 24 horas.

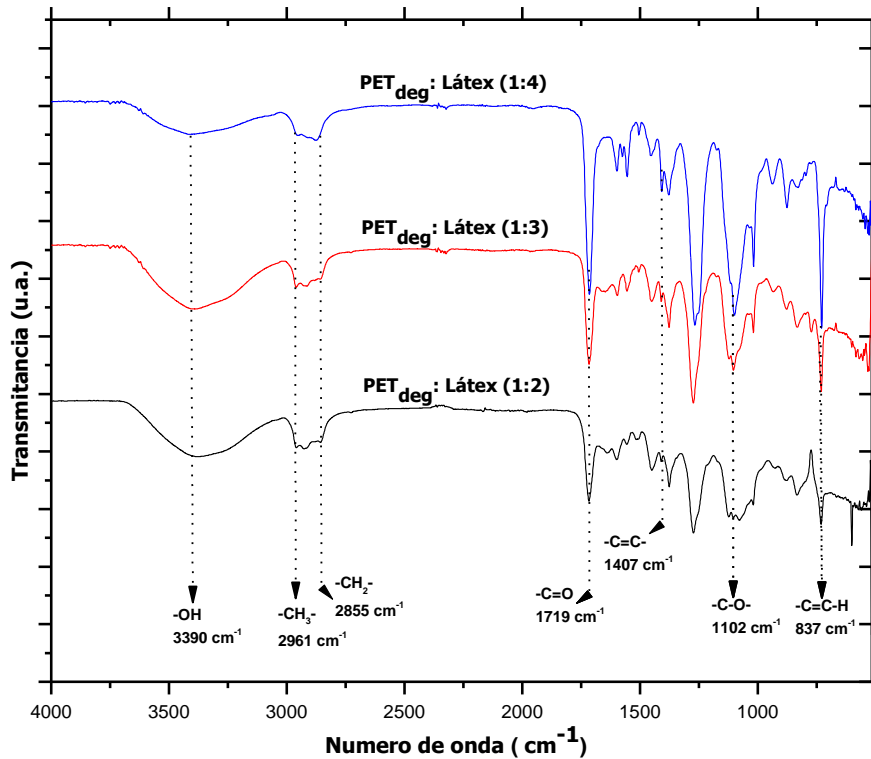
Terminado el tiempo de reacción el producto poseía características de una masa solida adhesiva de color café oscuro (**Figura 52**).



**Figura 52.** Fotografía del producto de la RQC (PETdeg/latex 1:4).

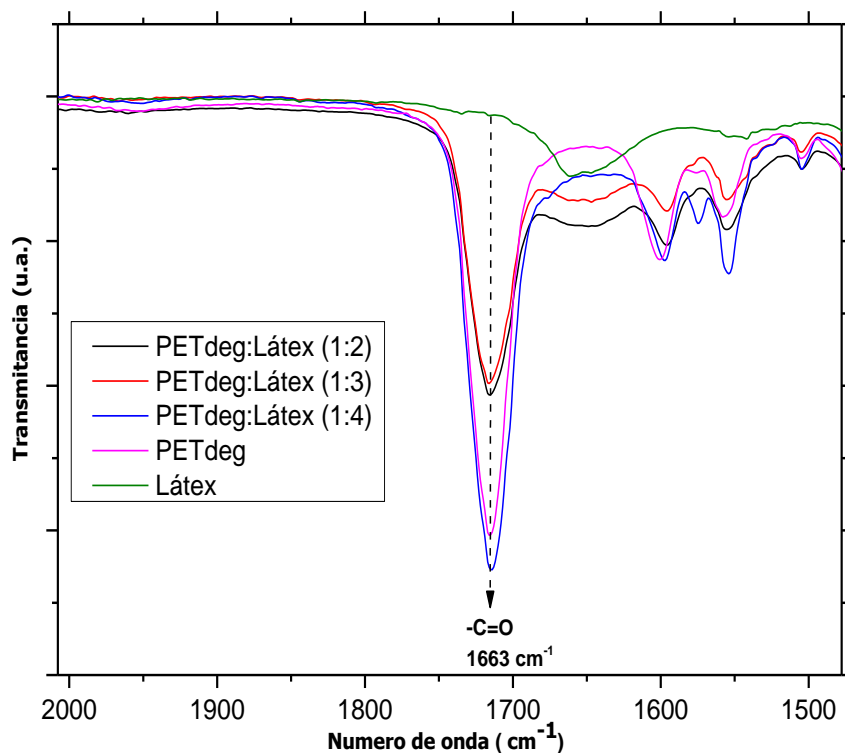
### **10.5.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)**

Los espectros de FTIR de estos productos sólidos se muestran en la **Figura 53**. En estos espectros, las tres señales típicas de vibración del caucho natural, que corresponden a las vibraciones del grupo metilo ( $2961\text{ cm}^{-1}$ ), metileno ( $2885\text{ cm}^{-1}$ ) y vibración asociada al doble enlace ( $837\text{ cm}^{-1}$ ) son observadas. De igual forma, se presentan las señales típicas del PET, que corresponden al grupo carbonilo ( $1719\text{ cm}^{-1}$ ), doble enlace ( $1407\text{ cm}^{-1}$ ), y éter ( $1102\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 53.** Espectros de FTIR de los productos lavados de la reacción en cadena.

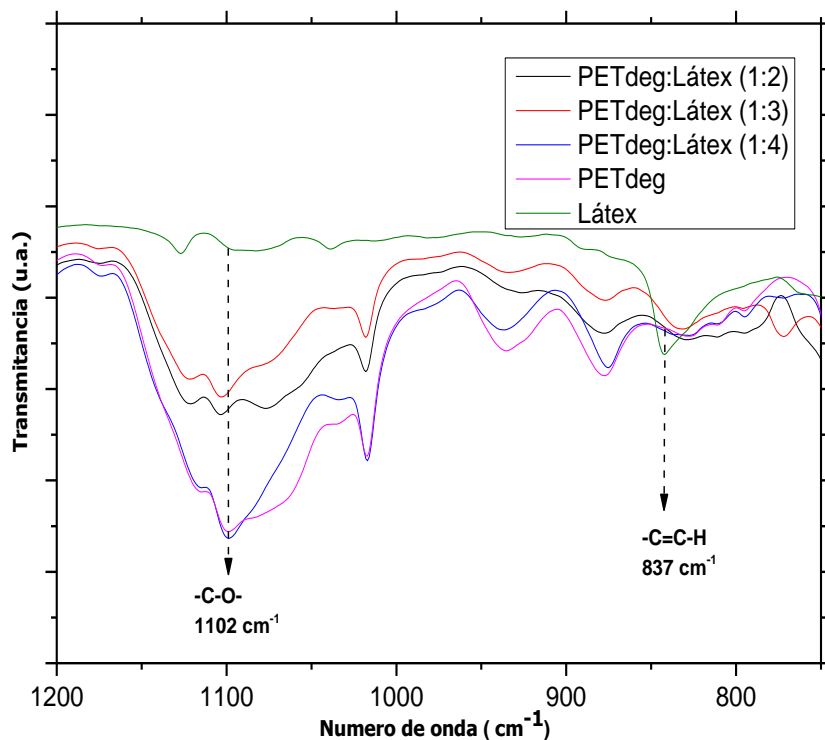
Al comparar los espectros se observa que estos presentan señales de vibración similares, por lo cual, se analizó la región de 1780 a 1650 cm<sup>-1</sup> que corresponde al grupo carbonilo(C=O) para apreciar posibles cambios en su intensidad, lo que indicaría que se tienen diferentes productos.



**Figura 54.** Ampliación de la zona de carbonilo de los espectros de FTIR de la reacción en cadena.

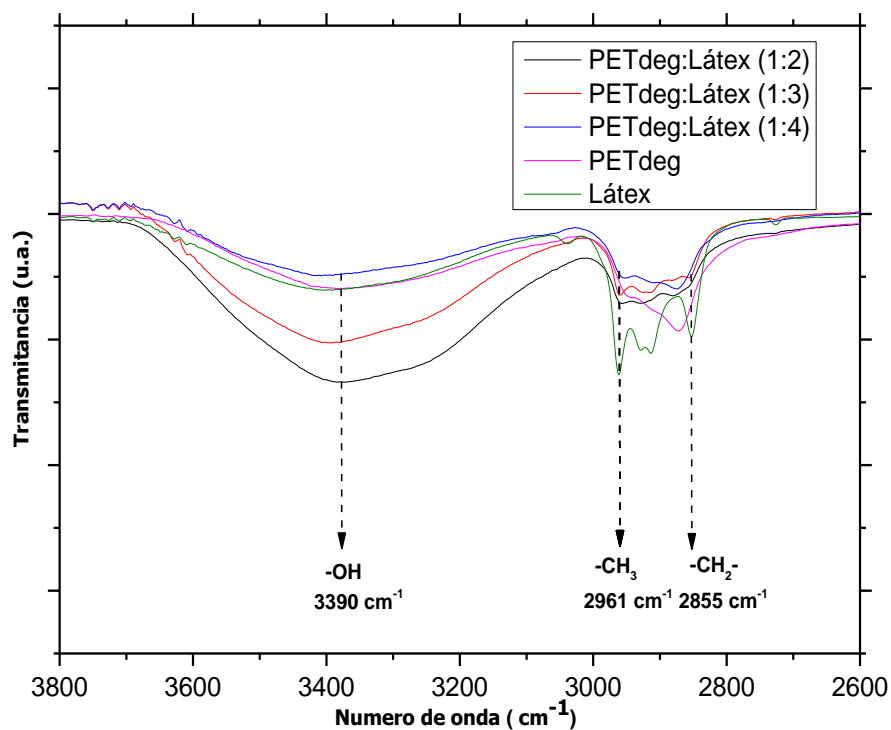
En la **Figura 54** se presenta la comparación de los grupos carbonilos donde es posible observar cambios en las intensidades de este grupo funcional, la cual está en función de la cantidad de látex, entre mayor sea la concentración de látex mayor es la intensidad del grupo carbonilo debido a que habría una mayor interacción química entre el caucho y los productos degradados del PET.

También se analizó el intervalo de 750 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración del doble enlace (**C=C-H**) típica del 1,4 poliisopreno que está presente en todas las muestras. En la **Figura 55**, se observa que esta señal disminuye de intensidad cuando disminuye la concentración de látex en la reacción química.



**Figura 55.** Ampliación de la zona del doble enlace de los espectros de FTIR de la reacción en cadena.

Además, en la **Figura 55** se observa que la señal del grupo  $\text{-C-O-}$  ( $1102\text{ cm}^{-1}$ ) aumenta de intensidad cuando aumenta la concentración de látex en el medio de reacción. Al comparar la frecuencia de vibración del grupo funcional hidroxilo (**OH**) que se encuentra en la región de  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  de estos espectros, es notable que su intensidad aumenta cuando la cantidad de látex disminuye en el medio de reacción (**Figura 56**).



**Figura 56.** Ampliación de la zona del metileno e hidroxilo de los espectros de FTIR de la reacción en cadena.

Por otra parte, la banda de absorción del grupo metileno del producto de la reacción se encuentra en  $2855\text{ cm}^{-1}$ , esta señal corresponde tanto a los metilenos del caucho y del PETdeg. Estos resultados permiten concluir que se llevó a cabo la reacción química entre caucho natural y PETdeg, además, que se están obteniendo productos diferentes, los cuales están en función de la concentración de látex en el medio de la reacción.

Para cuantificar los resultados anteriores se determinaron las áreas bajo la curva correspondiente a las bandas de absorción del grupo carbonilo ( $1750\text{ a }1650\text{ cm}^{-1}$ ) y doble enlace ( $860\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ ), asociadas al PETdeg y al caucho natural.

Los resultados de las relaciones de las áreas de estos dos grupos funcionales se muestran en la **Tabla 17**.

**Tabla 17.** Relación de áreas de los grupos carbonilo/doble enlace de los productos obtenidos.

<b>Relación en masa PET<sub>deg</sub>/Látex</b>	<b>Carbonilo 1750-1650 cm<sup>-1</sup></b>	<b>Doble enlace 860-780 cm<sup>-1</sup></b>	<b>Relación de áreas Carbonilo/Doble enlace</b>
<b>Área del intervalo</b>			
<b>1:2</b>	530	215.3	2.46
<b>1:3</b>	743.7	111	6.70
<b>1:4</b>	1718	65.54	26.21
<b>PETdeg</b>	1684	-	
<b>Látex</b>	47.5	652	0.0728

La relación de áreas carbonilo/doble enlace, muestra que la cantidad del grupo funcional carbonilo aumenta con la cantidad de caucho natural en el medio de reacción. Esto significa que se favorece la modificación química del caucho natural con el PETdeg. Además, este resultado concuerda con la disminución observada de la señal de vibración del grupo hidroxilo. Por lo cual, se determinó la relación de áreas del grupo carbonilo e hidroxilo para corroborar lo anterior. En la **Tabla 18** se presentan las relaciones de áreas de estos dos grupos funcionales utilizando para ello la relación en masa 1:4 y el PETdeg, debido a que esta presenta un mayor valor de relación de grupos carbonilos/doble enlace.

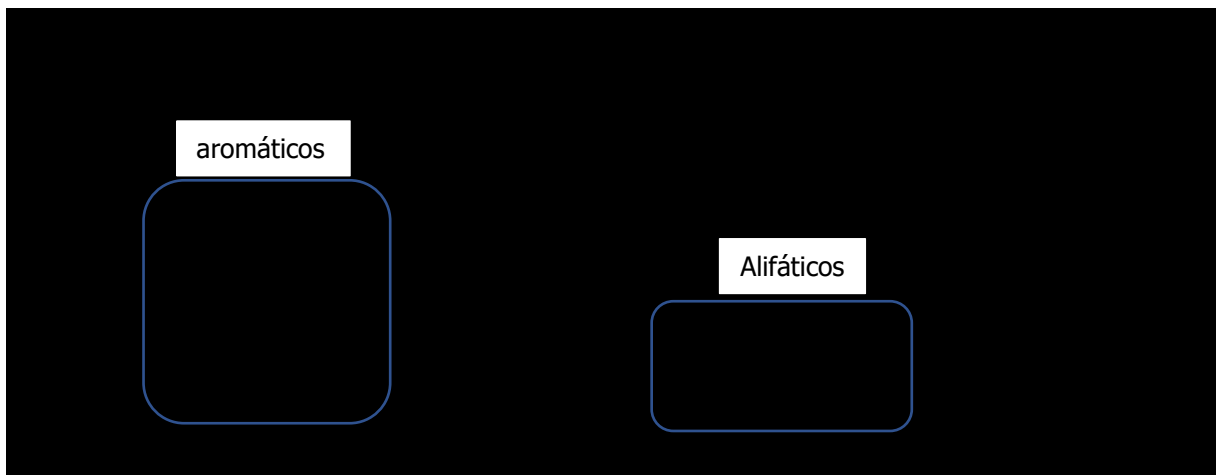
**Tabla 18.** Área bajo la curva del grupo carbonilo e hidroxilo del PET<sub>deg</sub> y de la reacción en cadena (RQC).

<b>Muestra</b>	<b>Carbonilo 1750-1650 cm<sup>-1</sup></b>	<b>Hidroxilo 3600-3000 cm<sup>-1</sup></b>	<b>Relación de áreas Hidroxilo/Carbonilo</b>
<b>Área del intervalo</b>			
<b>PETdeg</b>	1684	3514	1.06
<b>PETdeg/latex 1:4</b>	1718	3102	1.80

Los resultados indican que la cantidad del grupo carbonilo aumenta con la presencia del caucho. Con base a los resultados anteriores, y después de haber estudiado la reacción del caucho natural en presencia de EC y KOH, se puede concluir que el caucho natural y el PETdeg interaccionan químicamente. Para corroborar lo anterior, se analizó el producto PETdeg/latex 1:4 por RMN y la prueba de pasting.

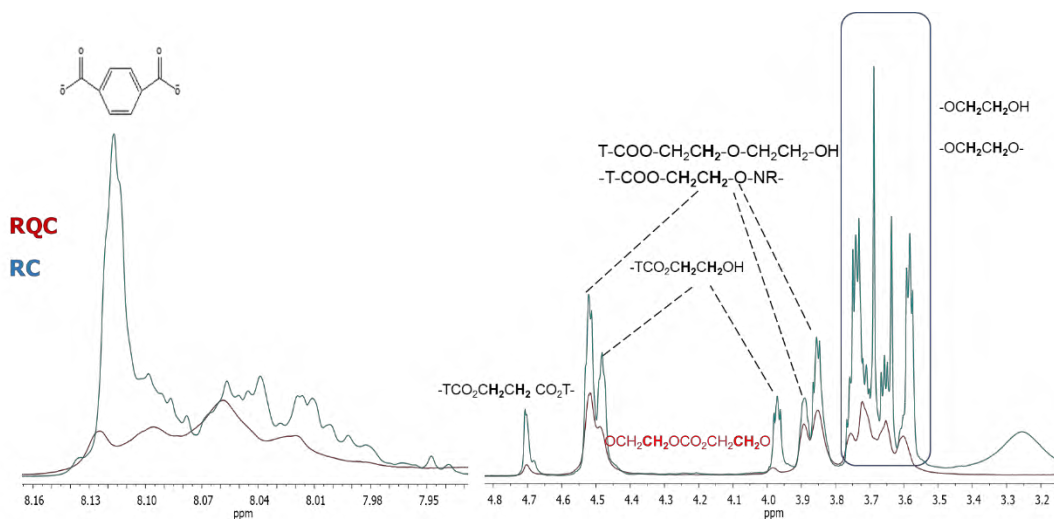
## 10.5.2 Resonancia magnética nuclear (RMN) $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$

El análisis de RMN del producto **RQC** se llevó a cabo utilizando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente, en la **Figura 57** se presentan los espectros de protón  $^1\text{H}$ .



**Figura 57.** Espectro de protón en  $\text{CDCl}_3$  del producto RQC tras 24 horas de reacción.

Tomando en cuenta que el PET fue degradado por 48h desde el proceso de obtención del producto, hasta la reacción con látex, se esperó que las cadenas del material fueran más cortas según lo reportado por [31]. En la **Figura 58** se superpusieron a las asignaciones del **RQ** (azul) con las de **RQC** (rojo) en la zona de las cadenas alifáticas.



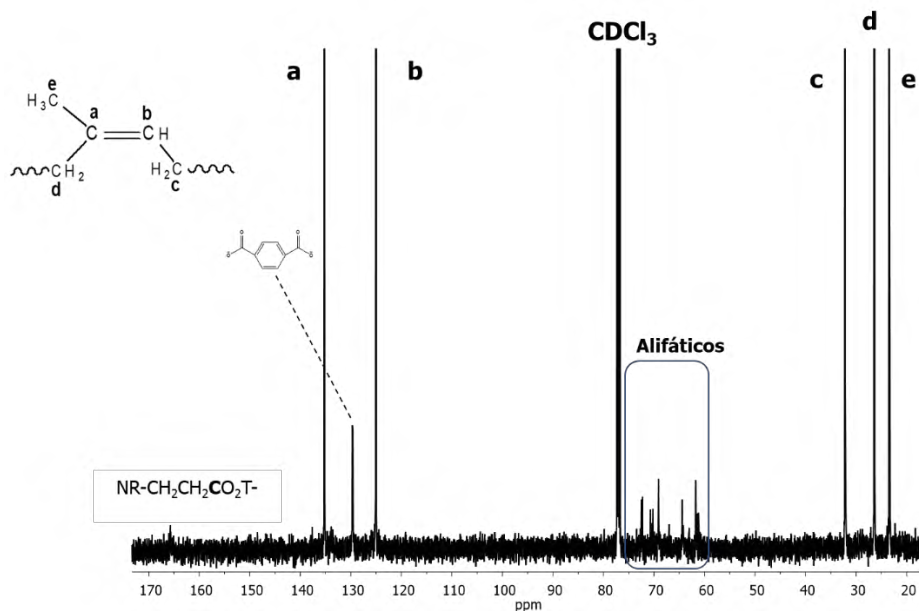
**Figura 58.** Espectro de protón de la zona de alifáticos y aromáticos en  $\text{CDCl}_3$  del producto RC/RQC.

En el espectro anterior se observó que las asignaciones del RQC con el PETdeg son casi idénticas, sin embargo, varían en cuanto a su intensidad por lo que se obtienen las mismas especies.

Los protones de los anillos aromáticos de tereftalato se encuentran entre 7.9 y 8.16 ppm. En la zona de alifáticos, el pico a 4.7 ppm corresponde a los metilenos de las moléculas de etilenglicol esterificadas en ambos extremos (-T-COO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OOC-T-). El multiplete entre 4.45 y 4.57 ppm se debe al grupo metileno unido a un grupo éster (-T-COO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-R). Al igual que ocurrió en el producto RQ, en RQC no se observan los metilenos contiguos a los grupos carbonatos por lo que no se encuentran incorporados. A 3.97 ppm la señal corresponde al metileno vecino al grupo hidroxilo de un etilenglicol unido a un anillo de tereftalato, (-T-COO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH). La señal a 3.89 ppm corresponde a metilenos unidos a grupo éter de unidades de etilenglicol esterificado con tereftalato a un extremo y con una unidad de etilenglicol terminal en el otro extremo (-T-COO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH) y el pico a 3.85 ppm a unidades similares, pero más alejadas del grupo terminal (-T-COO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-NR). En el grupo de señales entre 3.5-3.75 ppm se encuentran todas las señales de metilenos entre dos grupos oxigenados (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) incluyendo los grupos terminales (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH-).

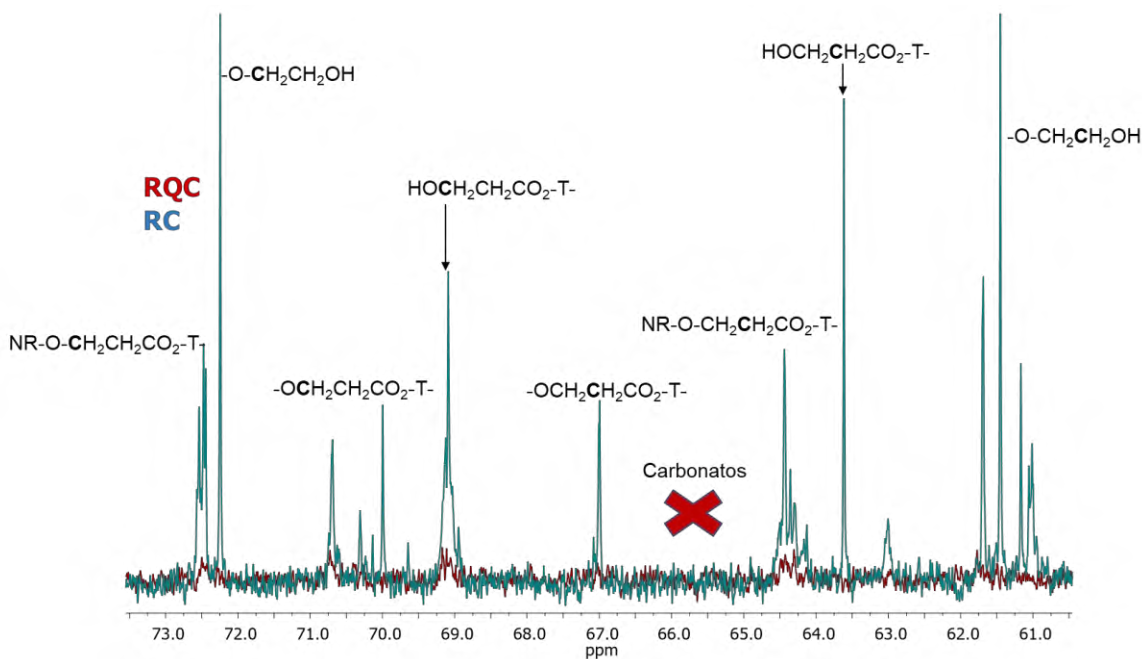
Las señales que pertenecen al NR son las siguientes: a 1.67 ppm la señal de protones asociados al metilo (CH<sub>3</sub>-), a 2.04 ppm la señal corresponde a metilenos (CH<sub>2</sub>-), a 5.12 ppm corresponde al protón del metino (CH-).

En cuanto al análisis del espectro de <sup>13</sup>C RMN, los resultados se presentan a continuación en la **Figura 59**.



**Figura 59.** Espectro de carbono en  $\text{CDCl}_3$  del producto RQC tras 24 horas de reacción.

En la **Figura 60** se presenta el espectro de carbono de la zona de alifáticos del producto **RQC** (rojo) sobrepuesto a las asignaciones obtenidas del espectro de carbono de **RQ**.



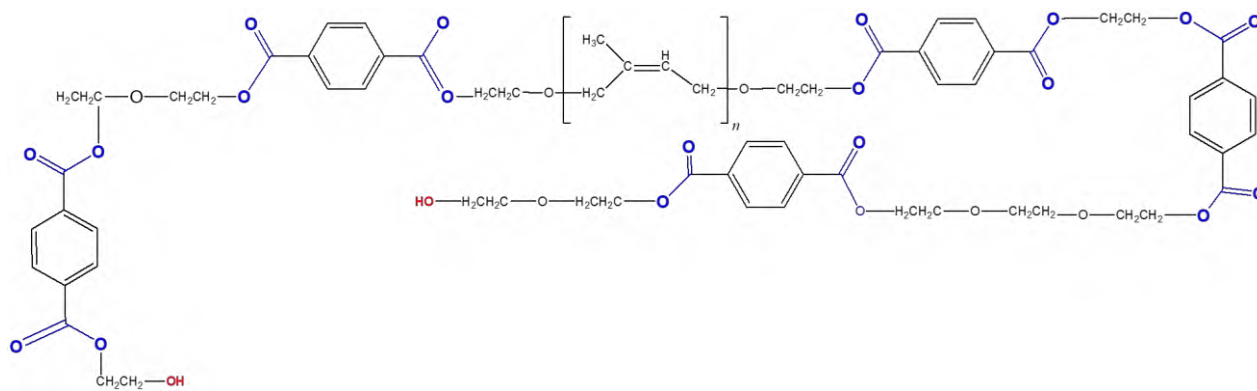
**Figura 60.** Espectro de carbono de la zona de alifáticos en  $\text{CDCl}_3$  de los productos RQ/RQC.

La asignación del espectro anterior es idéntica a la del producto **RQ**, por tanto se asignan a la misma especie para **RQC**.

El pico que aparece en 64.99 ppm se asignó para los metilenos base oxígeno unido a un grupo carbonilo ( $-\text{NR}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}_2-$ ), el metileno contiguo ( $-\text{NR}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}_2-$ ) a 72.47 ppm, en 61.45 ppm la señal corresponde al metileno unido a un grupo terminal ( $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), la señal en 29.68 ppm corresponde al metileno del caucho natural unido a los metilenos del éster ( $-\text{NR}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{T}$ ). Los carbonos del metileno unido al grupo éster corresponde a las señales a 63.61 ppm, y el metileno contiguo a las señales a 69.09 ppm ( $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2-\text{T}$ ). Tal como ocurrió en el **RQ**, para **RQC** el carbono del carbonato alifático esperado en 154 ppm, y el carbono del metileno unido a carbonato en 66 ppm no aparecen, lo que sugiere que no se encuentran incorporados en la estructura.

La señal del carbono del carbonilo del NR unido por un extremo al éster de tereftalato ( $\text{NR}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2-\text{T}$ ) aparece a 166.72 ppm. En cuanto a las señales de los carbonos del caucho natural; (a) 135.20 ppm, (b) a 125.02 ppm, (c) 33.19 ppm, (d) 26.38 ppm, (e) 23.42 ppm. Las señales en 70.25 ppm y 69.34 ppm corresponden a los metilenos de las especies  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2-\text{T}$  y  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2-\text{T}$ .

Con base a los resultados obtenidos en IR y RMN la estructura propuesta para el producto **RQC** es idéntica a la del producto **RQ**, sin embargo, puede variar en longitud y en la masa molar de la especie debido a que el producto degradado de PET permanece mayor tiempo en la reacción, la estructura se presenta en la **Figura 61**.



**Figura 61.** Estructura química propuesta del producto RQC.

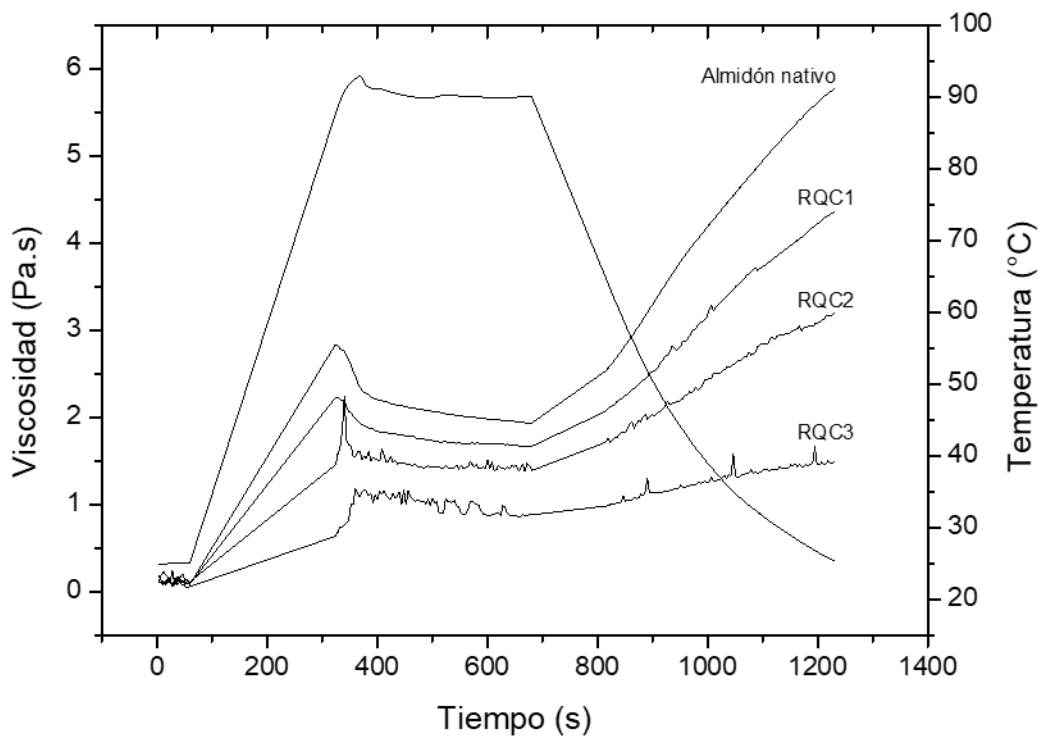
### 10.5.3 Perfil reológico (Pasting)

Se estudiaron los perfiles de formación de pasta de almidón nativo de plátano macho en presencia del producto crudo de la reacción **RQC** (PETdeg/latex 1:4) de acuerdo con la **Tabla 19**.

**Tabla 19.** Porcentajes de materias utilizadas para el análisis Pasting.

Prueba	Almidón (%)	RQC (%)
Almidón nativo	100	0
RQC1	90	10
RQC2	80	20
RQC3	70	30

Los resultados de los perfiles de pasting se presentan en **Figura 62**.



**Figura 62.** Curvas de Pasting de la muestra RQC con almidón de plátano macho en diferentes proporciones.

Estas curvas de pasting presentan un comportamiento diferente entre ellas, pero mostraron resultados similares a lo concluido en la **sección 10.3.3**, esto es, los gránulos de almidón no presentaron un buen grado de hinchamiento para experimentar el proceso de gelatinización. Los resultados de cada prueba se muestran en la **Tabla 20**.

**Tabla 20.** Picos de viscosidad máximos.

<b>Experimento</b>	<b>Tiempo (s)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Viscosidad máx. (pa.s)</b>
<b>Almidón nativo</b>	324.444	87.414	2.83962
<b>RQC1</b>	324.445	87.656	2.22857
<b>RQC2</b>	324.507	87.688	1.45769
<b>RQC3</b>	348.46	91.45	0.82357

Los perfiles **RQC2** y **RQC3** no presentaron una viscosidad cercana a la de la muestra control. Por tanto, en ellas no fue posible formar una pasta viscosa. Es posible observar que a mayor cantidad de muestra la curva tiende a presentar saltos o perturbaciones en las viscosidades, y como anteriormente se discutió, dicho fenómeno se asocia a la baja absorción de agua dentro del gránulo y la presencia del producto RQC, observándose una viscosidad baja. En la muestra **RQC3** se observó que su perfil de Pasting se mantiene ligeramente constante en su viscosidad, y puede ser atribuido a que el gránulo de almidón bajo esa condición difícilmente pudo hincharse por la barrera al agua formada por el producto. Por lo que, se puede concluir que, si es posible la elaboración y caracterización de las películas con esta mezcla polimérica, tal como se presenta a continuación.

### **10.6 Elaboración de las películas RQC/almidón**

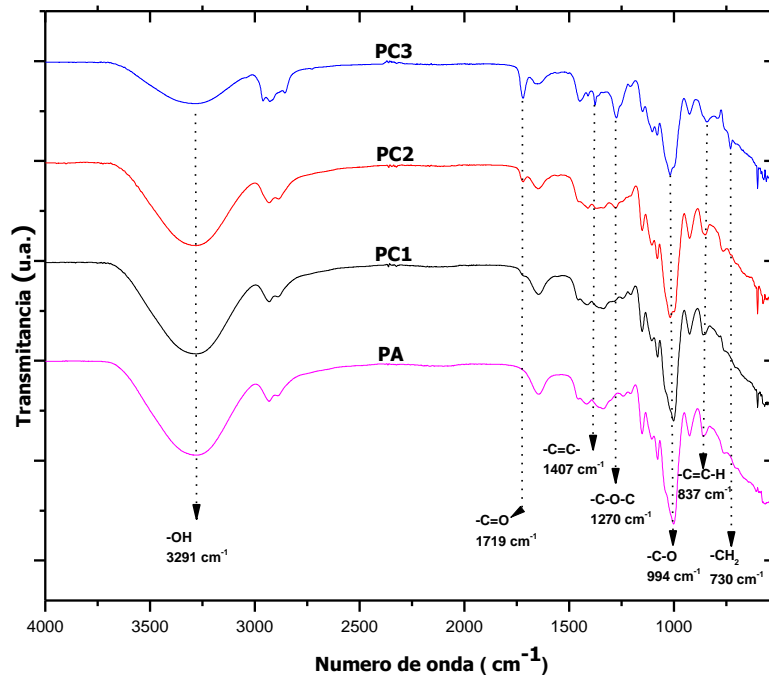
Se llevó a cabo la elaboración de las películas de RQC (PETdeg/latex 1:4) con almidón de plátano macho (*Musa paradisiaca* L.), las formulaciones de las películas fueron de acuerdo con la metodología presentada en la **sección 8.3**. Una fotografía tomada con una cámara convencional de la película **PC1** se presenta en la **Figura 63**.



**Figura 63.** Fotografía de la película PC1.

### 10.6.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Las películas resultantes presentaron una superficie homogénea y características adhesivas. Estas películas se caracterizaron por FTIR, en la **Figura 64** se presentan estos resultados.

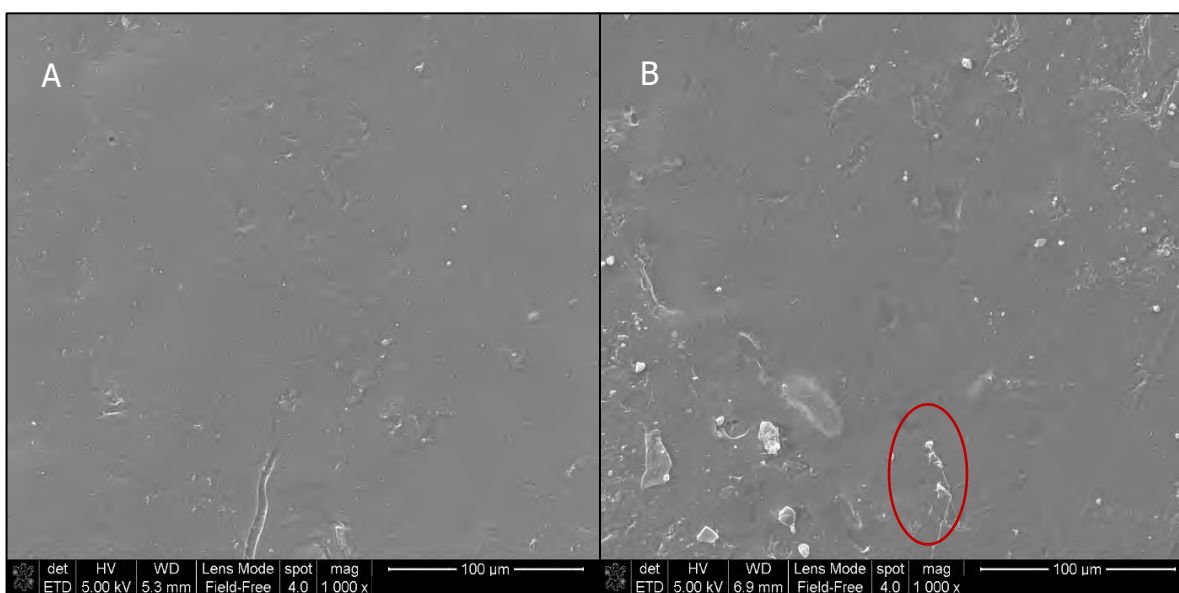


**Figura 64.** FTIR de las películas almidón/RQC.

En las tres películas elaboradas se observa la señal de vibración del grupo carbonilo (**C=O**) alrededor de  $1719\text{ cm}^{-1}$ . La intensidad de esta señal aumenta con la cantidad de **RQC** en la fórmula de la película. La señal de vibración del grupo hidroxilo (**OH**) a  $3291\text{ cm}^{-1}$ , presenta una tendencia similar al grupo carbonilo. Por otra parte, las señales de vibración típicas del doble enlace (**C=C**) presente en el PETdeg y la vibración de flexión del enlace C-H del caucho natural, son observadas en el espectro infrarrojo a  $1407$  y  $837\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A partir de estos resultados, se puede observar que el producto RQC está presente en la matriz polimerica de almidón, además en **PC2** se puede apreciar con mayor claridad las señales de vibración C-O, por lo cual a esta película se caracterizó por SEM.

### 10.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la **Figura 65** se presentan las micrografías de la película de almidón nativo (**PA**) (a), y la película (**PC2**) (b).



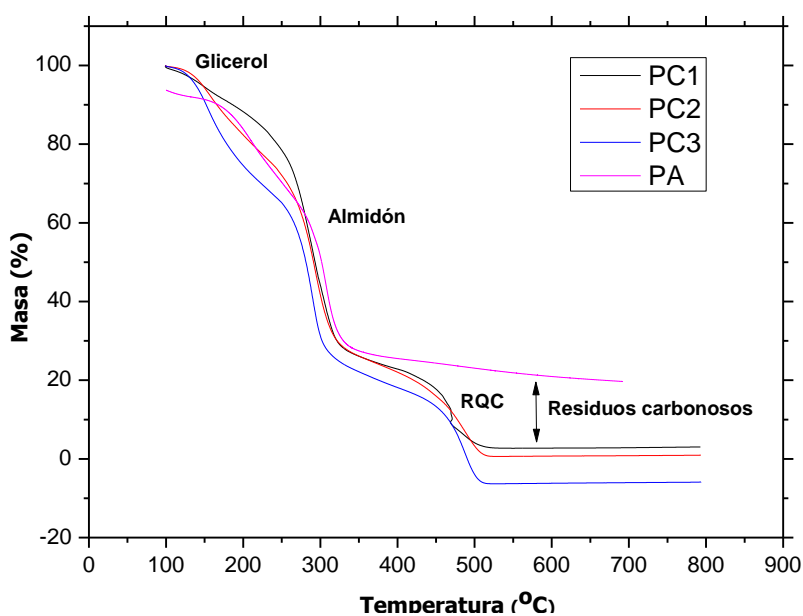
**Figura 65.** Micrografías por SEM: a) PA b) PC2.

En la película **PC2** (b) en una resolución de  $100\text{ }\mu\text{m}$  se puede observar la presencia de irregularidades en forma de relieves y de algunos gránulos de almidón. También la presencia de partículas o cúmulos en forma de cordón elástico que se asigna a la presencia del producto **RQC** (óvalo rojo). Comparando el resultado obtenido con la

película formulada de solo almidón, estas características no son típicas de **PA**. En cuanto a sus características palpables **PC2** fue más lisa y robusta, contrario a la película **PQ1** que fue más suave. No se observan huecos en la película por lo que es posible concluir que el producto se encuentra insertado sobre la película.

### 10.6.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

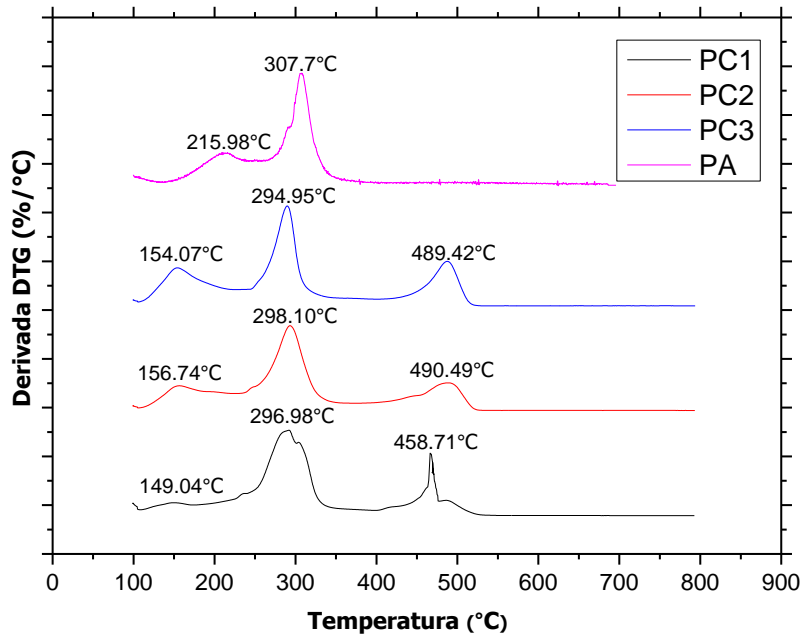
El análisis térmico de las películas de almidón formuladas con **RQC** se presentan en los termogramas de TGA de la **Figura 66**.



**Figura 66.** Termograma de las películas almidón/RQC.

Las curvas termogravimétricas demuestran la presencia de cuatro procesos de pérdida de masa, estos son, por debajo de una temperatura de 120°C, en el intervalo de 120 a 190 °C, en el intervalo de 200 a 350 °C, y por encima de 400 °C. La primera y segunda pérdida se atribuye a una pérdida de agua y glicerol, la tercera pérdida de masa es atribuida a la degradación de los componentes de almidón (amilosa y amilopectina), la cuarta pérdida de masa se debe a la degradación de **RQC** esto de acuerdo a lo reportado a la literatura [49].

En la **Figura 67** se presenta el termograma con las primeras derivadas del análisis.



**Figura 67.** DTG de las películas almidón/RQC.

En las curvas DTG se observan todos los picos de degradación anteriormente descritos. En **PC1**, **PC2** y **PC3** se observa un solo pico de degradación entre 250 y 320 °C atribuido al almidón. Carballo et al. [72] describen a esta etapa como un pico complejo, pero con dos distintas temperaturas, ambas debido a diferentes velocidades de degradación entre la amilosa y la amilopectina característico de la película **PA**, sin embargo, para las películas formuladas con **RQC** se dieron en una sola etapa, muy posiblemente debido a la presencia del almidón injertado con el producto **RQC** [52].

Los resultados anteriores demuestran una estabilidad térmica y picos distintos a las películas de la **sección 10.4.3**, que también difieren de acuerdo con el porcentaje del producto utilizado en la formulación del material, siendo **PC1** la que contiene menos producto y la menos estable, por otra parte, **PC2** y **PC3**, presentaron similitudes en la última temperatura de descomposición, además, mayor resistencia térmica. Concluyendo que una mayor cantidad del producto **RQC** disminuye la estabilidad térmica del material.

### 10.6.4 Propiedades mecánicas de las películas

Las propiedades mecánicas de las películas **PC1**, **PC2** Y **PC3** se determinaron mediante ensayos de esfuerzo – deformación. En la **Tabla 21** se reportan los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos de las películas con distinto porcentaje de **RQC**.

**Tabla 21.** Resultado de las pruebas mecánicas de las películas almidón/RQC.

<b>Película</b>	<b>Tensión a la fractura (TF) (MPa)</b>	<b>Elongación a la rotura (E) (%)</b>	<b>Módulo de elasticidad (ME) (MPa)</b>
<b>PC1</b>	1.29 ± 1.68	22.89 ± 5.19	26.40 ± 66.64
<b>PC2</b>	6.49 ± 1.49	16.62 ± 8.17	174.40 ± 94.02
<b>PC3</b>	10.31 ± 1.14	10.83 ± 11.91	480.70 ± 21.35
<b>PA*</b>	1.027 ± 0.110	98.965 ± 6.0820	5.039 ± 0.648
<b>PA-PETdeg*</b>	0.58 ± 0.04	64.81 ± 10.47	1.452 ± 022

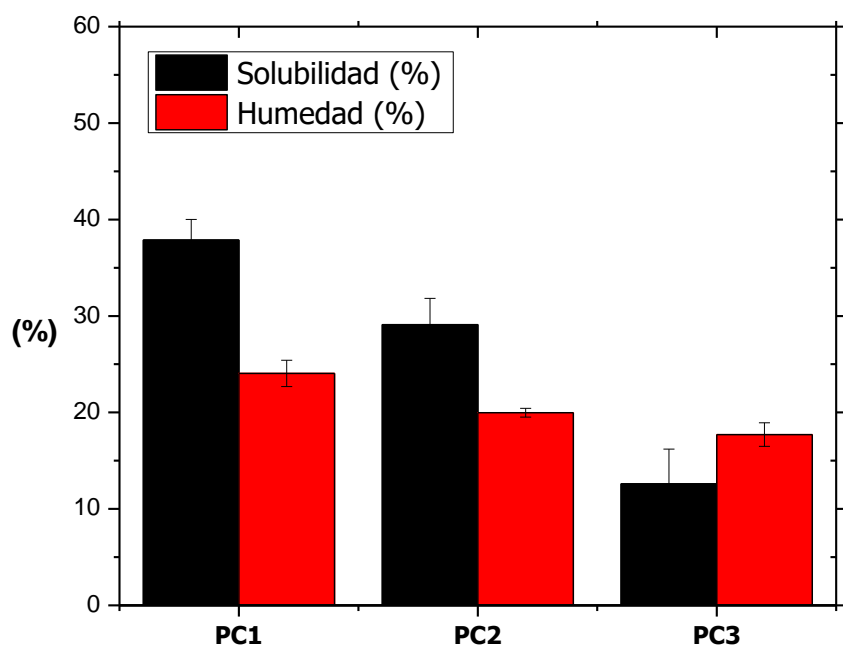
Los valores de tensión a la fractura (**TF**) demuestran que **PC1**, **PC2** y **PC3** presentan una mayor resistencia a la tracción que la película de almidón nativo y modificado de, siendo **PC3** 10 veces más resistente que **PA** y 3 veces más que **PQ3**, estos resultados concuerdan con lo mencionado en la literatura para almidones modificados [34,52].

Lo contrario es observado en el porcentaje de elongación a la rotura (**%E**) ya que hay una disminución de 22.89 a 10.93% cuando se aumenta la cantidad de **RQC**, presentando una menor longitud o alargamiento cuando fueron sometidas a tracción hasta romperse. En el módulo de elasticidad (**ME**) indica la flexibilidad de las películas, y para **PC1** fue de 26.40 Mpa, sin embargo, al agregar 20% de **RQC** el **ME** aumentó 6.6 veces, y al agregar 30% aumentó 18.2 veces más, lo que sugiere que las películas formuladas fueron más flexibles que en una **PA\*** y **PA-PETdeg\***.

Estos fenómenos anteriores se atribuyen a la presencia de RQC en la matriz polimérica del almidón, lo cual provocó que las películas tuvieran menos humedad comparadas con **PA\***. Se puede concluir que el producto **RQC** funciona como un anti-plastificante mediante el aumento de interacciones con el almidón, actuando como refuerzo y modificando las propiedades mecánicas de las películas de almidón [72,73].

### 10.6.5 Contenido de humedad y solubilidad de las películas

Los resultados de humedad y solubilidad de las películas obtenidas a partir de almidón nativo y el producto **RQC** se muestran en la **Figura 68**.



**Figura 68.** Contenido de humedad y solubilidad de las películas almidón/RQC.

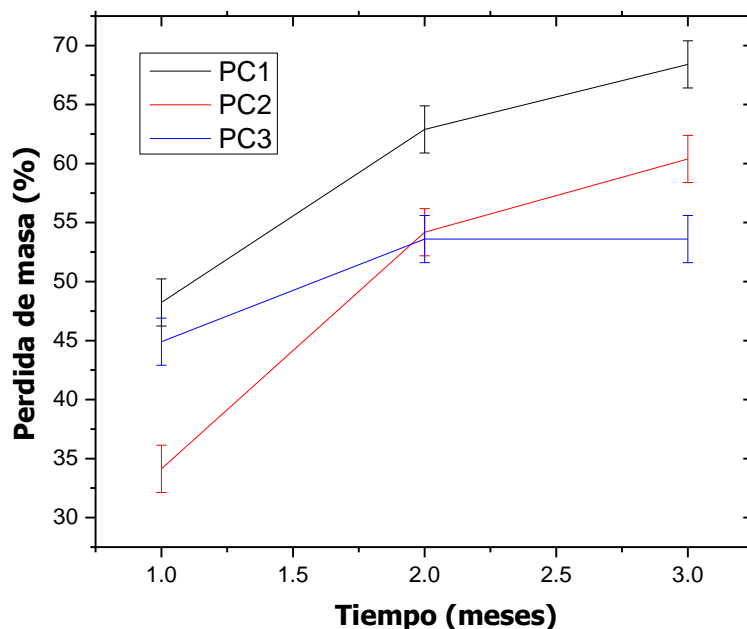
En todos los casos la solubilidad del material superó el 10%, siendo la película **PC1** la que presentó mayor solubilidad con un 37% debido a que esta contiene menor cantidad de **RQC**, además esta película presentó mayor valor de humedad (24%), seguida de la **PC2** con un 29% de solubilidad y 19% de humedad, por último, la **PC3** con 12% de solubilidad y 17% de humedad. Estas disminuciones se relacionan al fenómeno ocurrido entre **RQC** y el **almidón**, que evita la difusión de agua en el material. Además, los resultados anteriores son menores a los presentados en la **sección 10.4.5**, lo que

sugiere que la interacción entre ambos productos interfiere en mayor medida en la solubilidad de las películas.

En cuanto a la disminución del porcentaje de humedad se debe al carácter hidrofóbico de los compuestos que están incorporados en el almidón, a su limitada formación de puentes de hidrógeno y a la baja retención de agua dentro de la matriz, presentando propiedades de barrera a la humedad muy altas.

### 10.6.6 Biodegradación y degradación química de las películas

En la **Figura 69** se presentan los resultados de la hidrólisis acuosa para las películas de almidón elaboradas con el producto de la reacción en cadena.

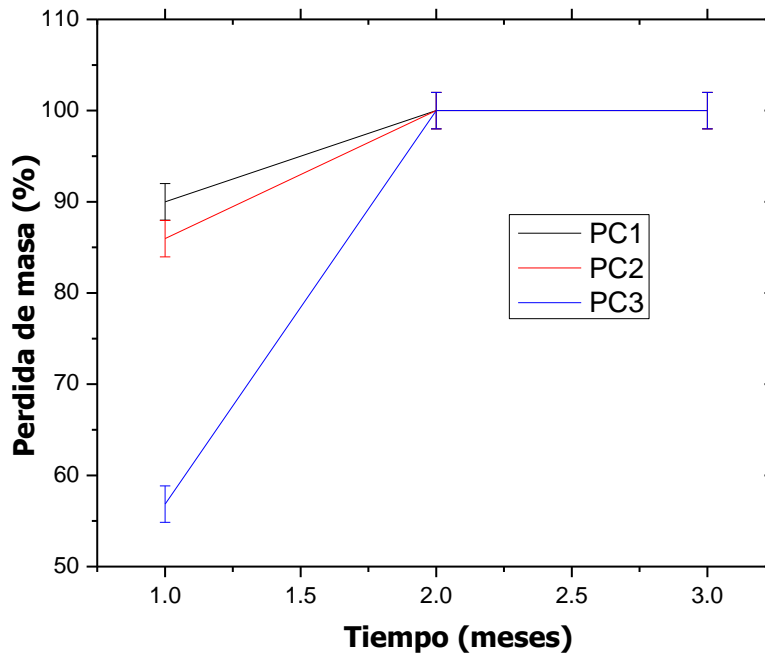


**Figura 69.** Hidrólisis acuosa de las películas de almidón/RQC.

En la hidrólisis acuosa se observa que la película **PC1** se hidroliza más rápido que el resto, alcanzando valores de 48% en el primer mes del ensayo, seguida de PC2 con 44% y PC3 con 34%. En el segundo mes todas las películas se hidrolizan más del 45%, en el tercer y último mes solo **PC1** y **PC2** se incorporaron al medio acuoso en un 60% aproximadamente, sin embargo, **PC3** solo alcanzó a incorporarse en el medio al 53%. Estos resultados concuerdan con lo observado en el ensayo de solubilidad, en el cual el

porcentaje del producto (**RQC**) incorporado en la película influye en la cantidad del material que puede incorporarse al ambiente.

Por otra parte, los resultados de la biodegradación de las películas se presentan en la **Figura 70**.



**Figura 70.** Degradación enterrada de las películas de almidón/RQC.

Los resultados anteriores muestran que la degradación de las películas en el primer mes presentó valores superiores al 50%, siendo **PC1 y PC2** las películas que se degradaron más rápido y en mayor cantidad en el primer mes. Comparando estos resultados con los anteriores de la **sección 10.4.6**, se puede observar que estas películas presentan un mayor porcentaje de degradación, y tan solo en el segundo mes el material ya había sido degradado al 100%, contrario a lo que ocurrió con películas **almidón/RQ**, lo que probablemente podría deberse a que estas contenían una mayor humedad en su matriz polimérica, lo que favoreció al rápido crecimiento de microorganismos vivos e incorporación al medio en forma de moléculas simples [66,67].

### 10.6.7 Voltaje eléctrico de las películas

Los resultados del potencial eléctrico obtenido de las películas a partir de la reacción en cadena y almidón de plátano macho se muestran en la **Tabla 22**.

**Tabla 22.** Potencial eléctrico de las películas almidón/RQC.

<b>Películas</b>	<b>voltaje eléctrico (V)</b>
PA	0.40 ± 0.05
PC1	0.224 ± 0.030
PC2	0.423 ± 0.078
PC3	0.600 ± 0.026
PCN	0.04 ± 0.006
PILA AA	1.59

Los resultados obtenidos a partir de las películas formuladas de la reacción en cadena muestran que la película **PC3** permite en mayor cantidad el paso de la energía hasta en un 25% más que una película de almidón nativo. Comparando los resultados anteriores con los obtenidos con las muestras de la **sección 10.4.9**, las **PC** permitieron el paso de la energía en valores ligeramente mayores que las **PQ**. El fenómeno anterior tiene como fundamento los resultados obtenidos de infrarrojo, donde es posible observar la presencia de grupos polares en cuanto aumenta la cantidad de **RQC** en las películas, contribuyendo así al paso de la energía potencial a través del material.

## 11. Conclusiones

Se determinaron las condiciones adecuadas para llevar a cabo la reacción química caucho natural y el producto de la degradación del PET (botella) por dos metodologías distintas, reacción química in situ y reacción química en cadena.

La caracterización instrumental de ambos productos fue llevada a cabo mediante FTIR, RMN y TGA, permitió comprobar la interacción química entre ambos componentes.

Por medio del análisis en el FTIR se pudo determinar que existió variación entre el carbonilo y el doble enlace, como consecuencia de la reacción química entre ambas.

Los desplazamientos químicos 166 ppm y 168 ppm son debido a la interacción química entre el producto degradado de PET con el caucho natural.

Se llevó a cabo la elaboración y la caracterización parcial de las películas utilizando el producto obtenido por ambas metodologías y como matriz polimérica almidón de plátano macho.

El análisis termogravimético permitió encontrar que las películas obtenidas por ambas metodologías presentan menor estabilidad térmica que la película de almidón nativo.

Las propiedades mecánicas de las películas elaboradas a partir del producto obtenido en ambas metodologías presentaron mejor %E, ME y TF comparadas con la película de solo almidón y de almidón con PET degradado.

Se propone que los productos obtenidos pueden ser utilizados como un aditivo plastificante y adhesivo.

## **12. Perspectivas**

Llevar a cabo la obtención de los difractogramas de los productos RQ y RQC.

Llevar a cabo la obtención de los difractogramas de las películas PQ y PC.

Determinar las masas molares de los productos obtenidos por ambas metodologías.

Escalar las reacciones químicas a nivel industrial.

### 13. Productos generados de la presente tesis

Certificado de asistencia a congreso: 1



September 24, 2021

This is to certify that

*Hideky Pantoja Cabrera, Ángel Marcos Fernández, and Aurelio Ramírez Hernández*

participated in the #LatinXChem Twitter Conference 2021 on Sept. 20, 2021 with the poster #Mat107 entitled:

***Uso del "PET degradado"***

Handwritten signature of Gabriel Merino.

Gabriel Merino  
co author of the  
#LatinXChem Organizing Committee

Handwritten signature of Diego Sols.

Diego Sols  
#LatinXChemMat organizer

Handwritten signature of Galo Soler.

Galo Soler  
#LatinXChemMat organizer

Handwritten signature of Jesús Velázquez.

Jesús Velázquez  
#LatinXChemMat organizer

Artículos en redacción: 2

Congreso en proceso: 1

## 14. Referencias

1. Hermida, É. (2011). Polimeros: guía didáctica. *Ministerio de Educación, Instituto Nacional de Educación Tecnológica, Argentina*.
2. Valentín, J. L., Bernal-Ortega, P., Bernal, P. P., Torres, A. F., Herrero, R., Muscas, F., ... & González-Jiménez, A. (2018). Diseño y desarrollo sostenible de materiales poliméricos. *Revista de plásticos modernos*, 115(730).
3. Akçaözöğlü, S., Adıgüzel, A. O., Akçaözöğlü, K., Deveci, E. Ü., & Gönen, Ç. (2021). Investigation of the bacterial modified waste PET aggregate VIA *Bacillus safensis* to enhance the strength properties of mortars. *Construction and Building Materials*, 270, 121828.
4. Cann, M. C., & Connelly, M. E. (2000). *Real-world cases in green chemistry*. American Chemical Society.
5. Puskas, J. E., & Helfer, C. A. (2018). Natural rubber biosynthesis: still a mystery. *Rubber Chemistry and Technology*, 91(4), 683-700.
6. Brasero Espada, J. (2016). *Desarrollo de nuevas formulaciones de látex de caucho natural libres de n-nitrosaminas, hipoalergénicas y ecológicas, y su caracterización por RMN de campo bajo*. [Tesis de doctorado inédita]. Universidad Complutense de Madrid.
7. Neira Choquehuanca, E. (2017). *Preservación y caracterización fisicoquímica del látex natural del caucho (Hevea Brasilienses) en el distrito de Chazuta región San Martín*. [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional de San Martín]. Repositorio institucional de la Universidad Nacional de San Martín. <https://repositorio.unsm.edu.pe/handle/11458/2469>.
8. Gomis, A. M. (2012). *Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades*. Universidad de Alicante.

9. De, S. K., & White, J. R. (Eds.). (2001). *Rubber technologist's handbook* (Vol. 1). iSmithers Rapra Publishing.
10. Ramirez Monzon, G. Z., & Rabanal Velarde, F. D. (2019). *Evaluación comparativa del comportamiento mecánico de un concreto reemplazando el agregado fino con caucho sintético respecto a un concreto patrón*. [Tesis de licenciatura, Universidad Andina del Cusco]. Repositorio institucional de la Universidad Andina del Cusco. <https://hdl.handle.net/20.500.12557/2903>.
11. FAO, D. D. (2010). Perspectivas a plazo medio de los productos básicos agrícolas.
12. Brandrup, J. I. EH; Grulke, EA, (1999). Polymer handbook, ed. *Wiley Interscience Publication, (New York, USA) Chap, 2*, 181-308.
13. MANOSALVAS, E. H. C. (2011). *Análisis de los elementos elastómeros utilizados en aisladores y neoprenos*. [Tesis de licenciatura, Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE]. Repositorio institucional de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE. <http://repositorio.espe.edu.ec/bitstream/21000/3801/1/T-ESPE-031371.pdf>
14. Manahan, S. E. (2006). *Introducción a la química ambiental*. Reverté.
15. Cajal, J. (1996). CONSORCIO NACIONAL DE INDUSTRIALES DEL CAUCHO. *Revista de plásticos modernos*, (484), 354-355.
16. Ayala Pineda, P. G. (2020). *Elaboración de un No Tejido 100% biodegradable con las fibras de cáscara de coco para la aplicación sobre cultivos hidropónicos de raíz flotante*. [Tesis de licenciatura, Universidad Técnica del Norte]. Repositorio institucional de la Universidad Técnica del Norte. <http://repositorio.utn.edu.ec/handle/123456789/10787>.
17. Dueñas, D. E. G., Reyes, K. H. M., Flores, H. L. P., & Jiménez, E. V. (2021). Polietileno Tereftalato: PET. *Semana académica*, 1(1).

18. Lozano Ramírez, T. (1998). *Compatibilización de materiales plásticos: mezclas PET-HDPE*. [Tesis de doctorado inédita]. Universidad Autónoma de Nuevo León.
19. Álvarez, C. B., & Verdín, V. M. A. (2016). Categorización de las variables inherentes a la responsabilidad social empresarial sobre los residuos sólidos urbanos de PET generados por las empresas refresqueras en México empleando el índice de severidad de Mendenhall. *Análisis Económico*, 31(76), 123-139.
20. Ding, W., Ju, D., & Chai, W. (2010). The effect of working pressure on the chemical bond structure and hydrophobic properties of PET surface treated by N ion beams bombardment. *Applied surface science*, 256(22), 6876-6880
21. Reséndiz, J. R. H., & Monje, A. E. (2012). Depolimerización de botellas de poli (tereftalato de etileno) (PET) post-consumo mediante glicólisis efecto del catalizador y del tipo de glicol. *Revista Iberoamericana de polímeros*, 13(3).
22. Tabekh, H., Kouksi, Y., & Ajji, Z. (2012). Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) using sulfuric acid. *Revue Roumaine de Chimie*, 57(12), 1031-1036.
23. Paszun, D., & Szychaj, T. (1997). Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate). *Industrial & engineering chemistry research*, 36(4), 1373-1383.
24. Lee, H. L., Chiu, C. W., & Lee, T. (2021). Engineering terephthalic acid product from recycling of pet bottles waste for downstream operations. *Chemical Engineering Journal Advances*, 5, 100079.
25. Abdelaal, M. Y., Sobahi, T. R., & Makki, M. S. (2008). Chemical degradation of poly (ethylene terephthalate). *International Journal of Polymeric Materials*, 57(1), 73-80.
26. Reddy, A. B., Reddy, G. S. M., Jayaramudu, J., Sudhakar, K., Manjula, B., Ray, S. S., & Sadiku, E. R. (2015). Polyethylene terephthalate-based blends: natural rubber and synthetic rubber. *Poly (ethylene terephthalate) based blends, composites and nanocomposites* (pp. 75-98).

27. Nijpanich, S., Nimpai boon, A., Rojruthai, P., & Sakdapipanich, J. (2021). Hydroxyl-Terminated Saponified Natural Rubber Based on the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/P25-TiO<sub>2</sub> Powder/UVC-Irradiation System. *Polymers*, 13(8), 1319.
28. Nuzaimah, M., Sapuan, S. M., Nadlene, R., & Jawaid, M. (2020). Sodium hydroxide treatment of waste rubber crumb and its effects on properties of unsaturated polyester composites. *Applied Sciences*, 10(11), 3913.7.
29. Ramírez, A., Navarro, L. G., & Conde Acevedo, J. (2010). Degradación química del poli (etilen tereftalato). *Revista colombiana de química*, 39(3), 321-331.
30. Lee, J. C., & Litt, M. H. (2000). Ring-opening polymerization of ethylene carbonate and depolymerization of poly (ethylene oxide-co-ethylene carbonate). *Macromolecules*, 33(5), 1618-1627.
31. García, K. E., Navarro, R., Ramírez-Hernández, A., & Marcos-Fernández, Á. (2017). New routes to difunctional macroglycols using ethylene carbonate: Reaction with bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate and degradation of poly (ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 144, 195-206.
32. Phinyocheep, P., Saelao, J., & Buzare, J. Y. (2007). Mechanical properties, morphology and molecular characteristics of poly (ethylene terephthalate) toughened by natural rubber. *Polymer*, 48(19), 5702-5712.
33. Kitaura, T., Kobayashi, M., Tarachiwin, L., Kum-ourm, H., Matsuura, A., Fushihara, K., & Ute, K. (2018). Characterization of natural rubber end groups using high-sensitivity NMR. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 219(3), 1700331.
34. Ramírez-Centeno, S., Marcos-Fernández, A., Aparicio-Saguilán, A., Navarro-Crespo, R., Báez-García, J. E., Páramo-Calderón, D. E., & Ramírez-Hernández, A. (2020). Modified starch with bis (2-hydroxyethyl) terephthalate: synthesis, characterization and elaboration of films. *Journal of Polymer Research*, 27(9), 1-12.

35. Ramírez-Hernández, A., Aparicio-Saguilán, A., Conde-Acevedo, J. C., & Valera-Zaragoza, M. (2015). Comportamiento térmico de películas de almidón de plátano con poli (etileno tereftalato) degradado. *Revista mexicana de ingeniería química*, 14(2), 513-521.
36. Tamara, A. M. C., Pineda, H. R., & Bohorquez, A. L. (2014). Análisis y caracterización fisicoquímica del látex de caucho especie *Hevea Brasiliensis*. *Tumbaga*, 1(9), 83-96.
37. Rolere, S., Liengprayoon, S., Vaysse, L., Sainte-Beuve, J., & Bonfils, F. (2015). Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously. *Polymer Testing*, 43, 83-93.
38. Brazier, D. W. (1980). Applications of thermal analytical procedures in the study of elastomers and elastomer systems. *Rubber Chemistry and Technology*, 53(3), 437-511.
39. Mathew, A. P., Packirisamy, S., & Thomas, S. (2001). Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks: thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 72(3), 423-439.
40. Talou, M. H., Villar, M. A., & Camerucci, M. A. (2009). Reología dinámica de suspensiones acuosas de mullita-almidón. In *Annals 53 Congreso Brasileiro de Cerámica*.
41. Mohamed, I. O., & Babucurr, J. (2015). Effect of date syrup on pasting, rheological, and retrogradation properties of corn starch gels. *Starch-Stärke*, 67(7-8), 709-715.
42. Mali, S., Ferrero, C., Redigonda, V., Beleia, A. P., Grossmann, M. V. E., & Zaritzky, N. E. (2003). Influence of pH and hydrocolloids addition on yam (*Dioscorea alata*) starch pastes stability. *LWT-Food Science and Technology*, 36(5), 475-481.

43. Nakason, C., Kaesaman, A., Sainamsai, W., & Kiatkamjonwong, S. (2004). Rheological behavior of reactive blending of epoxidized natural rubber with cassava starch and epoxidized natural rubber with natural rubber and cassava starch. *Journal of applied polymer science*, 91(3), 1752-1762.
44. Hamzah, R., Bakar, M. A., Khairuddean, M., Mohammed, I. A., & Adnan, R. (2012). A structural study of epoxidized natural rubber (ENR-50) and its cyclic dithiocarbonate derivative using NMR spectroscopy techniques. *Molecules*, 17(9), 10974-10993.
45. Warren, T., & Gibson, E. (2002). The influence of referential processing on sentence complexity. *Cognition*, 85(1), 79-112.
46. Pelissari, F. M., Andrade-Mahecha, M. M., do Amaral Sobral, P. J., & Menegalli, F. C. (2013). Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Food Hydrocolloids*, 30(2), 681-690.
47. Calderón, P., & Alberto, M. (2019). Estudio de las propiedades térmicas y mecánicas de mezclas termoplásticas de almidón de maíz y acetato de celulosa.
48. Silvia, R. C., Angel, M. F., Alejandro, A. S., Rodrigo, N. C., Aurelio, R. H., Eduardo, B. G. J., & Calderón, D. E. P. (2021). Modification of banana starch (*Musa paradisiaca* L.) with polyethylene terephthalate: Virgin and bottle waste. *Carbohydrate Research*, 508, 108401.
49. Bemiller, J. N. (1997). Starch modification: challenges and prospects. *Starch-Stärke*, 49(4), 127-131.
50. Pichayakorn, W., Suksaeree, J., Boonme, P., Taweepreda, W., & Ritthidej, G. C. (2012). Preparation of deproteinized natural rubber latex and properties of films formed by itself and several adhesive polymer blends. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(41), 13393-13404.

51. Carvalho, A. J. F. D., Job, A. E., Alves, N., Curvelo, A. A. D. S., & Gandini, A. (2003). Thermoplastic starch/natural rubber blends. *Carbohydrate Polymers*, 53(1), 95-99.
52. Maziad, N. A., Abd El, A. B. E. D., El-Hamouly, S., El, M. A. E. A. M., Rizk, S. A., & Nasef, N. R. (2018). Characterization of Radiation Prepared Copolymer and Studies of Their Biodegradability. *Journal of Biosciences and Medicines*, 6(2), 33-56.
53. Zhang, H., Magoshi, J., Becker, M., Chen, J. Y., & Matsunaga, R. (2002). Thermal properties of Bombyx mori silk fibers. *Journal of applied polymer science*, 86(8), 1817-1820.
54. Huang, L., Xu, H., Zhao, H., Xu, M., Qi, M., Yi, T., ... & Liu, Y. (2019). Properties of thermoplastic starch films reinforced with modified cellulose nanocrystals obtained from cassava residues. *New Journal of Chemistry*, 43(37), 14883-14891.
55. Ramírez-Hernández, A., Aparicio-Saguilán, A., Mata-Mata, J. L., González-García, G., Hernández-Mendoza, H., Báez-García, E., & Conde-Acevedo, C. (2018). Clusters of starch-g-PCL and their effect on the physicochemical properties of films. *Starch-Stärke*, 70(1-2), 1700135.
56. Lauer, M. K., & Smith, R. C. (2020). Recent advances in starch-based films toward food packaging applications: Physicochemical, mechanical, and functional properties. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19(6), 3031-3083.
57. Silvia, R. C., Angel, M. F., Alejandro, A. S., Rodrigo, N. C., Aurelio, R. H., Eduardo, B. G. J., & Calderón, D. E. P. (2021). Modification of banana starch (*Musa paradisiaca* L.) with polyethylene terephthalate: Virgin and bottle waste. *Carbohydrate Research*, 508, 108401.

58. Ramírez-Hernández, A., Aparicio-Saguilán, A., Reynoso-Meza, G., & Carrillo-Ahumada, J. (2017). Multi-objective optimization of process conditions in the manufacturing of banana (*Musa paradisiaca* L.) starch/natural rubber films. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1125-1133.
59. Andrade Huerta, E. (2018). *Efecto del Dióxido de Titanio Sobre las Propiedades Antimicrobianas de Películas Elaboradas a Partir de Almidón de Frijol (*Phaseolus vulgaris* L.)*. [Tesis de maestría inédita]. Universidad del Papaloapan.
60. Omar Rolando García, A., Magda Ivone Pinzón, F., & Juan Carlos Lucas, A. (2015). Propiedades físicas y ópticas de películas a base de almidón de plátano guayabo (*Musa paradisiaca* L.). *Alimentos Hoy*, 23(36), 127-132.
61. Vázquez-Luna, A., Santiago, M., Rivadeneyra-Domínguez, E., & Díaz-Sobac, R. (2019). Películas comestibles a base de almidón nanoestructurado como material de barrera a la humedad. *CienciaUAT*, 13(2), 152-164.
62. Romero-Bastida, C. A., Bello-Pérez, L. A., García, M. A., Martino, M. N., Solorza-Feria, J., & Zaritzky, N. E. (2005). Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches. *Carbohydrate Polymers*, 60(2), 235-244.
63. Silva, O. A., Pella, M. G., Pella, M. G., Caetano, J., Simões, M. R., Bittencourt, P. R., & Dragunski, D. C. (2019). Synthesis and characterization of a low solubility edible film based on native cassava starch. *International journal of biological macromolecules*, 128, 290-296.
64. Wang, K., Wang, W., Ye, R., Liu, A., Xiao, J., Liu, Y., & Zhao, Y. (2017). Mechanical properties and solubility in water of corn starch-collagen composite films: Effect of starch type and concentrations. *Food chemistry*, 216, 209-216.

65. Kim, S. R. B., Choi, Y. G., Kim, J. Y., & Lim, S. T. (2015). Improvement of water solubility and humidity stability of tapioca starch film by incorporating various gums. *LWT-Food Science and Technology*, 64(1), 475-482.
66. Ghasemlou, M., Khodaiyan, F., & Oromiehie, A. (2011). Physical, mechanical, barrier, and thermal properties of polyol-plasticized biodegradable edible film made from kefiran. *Carbohydrate polymers*, 84(1), 477-483.
67. Shujun, W., Jiugao, Y., & Jinglin, Y. (2005). Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polymer Degradation and Stability*, 87(3), 395-401.
68. Antonio, R., González, O., Hernández, M., Alberto, C., Pereira, P., & Valencia, M. (2016). Películas biodegradables a base de almidón: propiedades mecánicas, funcionales y biodegradación. *Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 7(1), 065-093.
69. Maran, J. P., Sivakumar, V., Thirugnanasambandham, K., & Sridhar, R. (2014). Microwave assisted extraction of pectin from waste Citrullus lanatus fruit rinds. *Carbohydrate polymers*, 101, 786-791.
70. Boylestad, R. L. (2004). *Introducción al análisis de circuitos*. Pearson Educación.
71. Astudillo Vargas, D. R. (2017). *Síntesis de óxido de grafeno reducido y aminado químicamente y su influencia en las propiedades eléctricas y mecánicas de nanocompósitos a base de caucho natural*. [Tesis de licenciatura inédita]. Universidad de Chile.
72. Carballo Cuevas, Z. B. (2012). *Caracterización de almidones termoplásticos obtenidos a partir de almidones injertados con polimetacrilato de metilo y de hexilo*. [Tesis de maestría inédita]. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

73. Domene-López, D., García-Quesada, J. C., Martín-Gullón, I., & Montalbán, M. G. (2019). Influence of starch composition and molecular weight on physicochemical properties of biodegradable films. *Polymers*, *11*(7), 1084.