

UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

CAMPUS TUXTEPEC

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**“EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA
MONTMORILLONITA SOBRE EL COMPORTAMIENTO
ESTRUCTURAL Y DEGRADATIVO EN PELÍCULAS DE
ALMIDÓN/TiO₂/ARCILLA”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

I.A. DIANA AGÜERO VALDEZ

ASESOR DE TESIS

CO-ASESOR DE TESIS

DR. MARIO VALERA ZARAGOZA

DR. ALEJANDRO APARICIO SAGUILÁN

SAN JUAN BAUTISTA TUXTEPEC, JUNIO 2015.



El presente trabajo de investigación fue realizado en las instalaciones de la Universidad del Papaloapan (UNPA) con apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través del proyecto de Ciencias Básicas No. 82726, y los apoyos a través de las becas: PNPC con No. de becario 276952, Complemento de Apoyo a Mujeres Indígenas y Estancias de Movilidad Nacional.

DEDICATORIA



*A Dios por todo lo maravilloso
que ha puesto en mi camino y por todo cuanto soy.*



*A mis padres FRANCISCO y LIDIA,
por su gran ejemplo y por enseñarme que no hay imposibles,
cuando realmente se quiere algo. Por estar ahí siempre para mí.
Los Amo. .*



*A mis hermanos (mi enorme familia);
Maribel, Ana Rosa, Miguel, Gabriela, María Isabel y Abel,
Por ser esa fortaleza y fuente de inspiración para ser mejor cada día,
por su gran apoyo, los quiero con todo mi corazón.*

“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad.”

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Con una sincera gratitud al Dr. Mario Valera Zaragoza, asesor de esta tesis, por sus enseñanzas y por contagiarme ese gusto por la investigación, por su paciencia y todo el respeto brindado. De la misma manera al Dr. Alejandro Aparicio Saguilán, por la contribución a este proyecto como co-asesor, por sus pláticas amenas y por compartir sus conocimientos. Gracias.

Agradezco al Dr. Andrés Aguirre Cruz, por las facilidades prestadas para la realización de las pruebas mecánicas, efectuada a las películas y por la revisión de este trabajo. Al M.C. Aurelio Ramírez Hernández, a la Dra. Patricia Ponce Peña, al Dr. Omar Viñas Bravo por sus valiosas sugerencias en la revisión de esta tesis, al Dr. Erick A. Juárez Arellano, por fungir como sinodal en este trabajo, pero sobre todo por esos consejos y por estar siempre al pendiente de mi persona, por darnos su valioso apoyo en el laboratorio.

Al Dr. Javier Reyes Trujeque y al Centro de Investigación en Corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche, por todas las atenciones y facilidades prestadas para la realización de las pruebas de envejecimiento acelerado.

Al Dr. Miguel Avalos Borja y al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), por las facilidades prestadas para la caracterización morfológica por MEB y MET de las muestras involucradas en este trabajo, se agradece también a la M.C. Ana Iris Peña Maldonado, Técnico del laboratorio de microscopía del IPICYT por su valioso apoyo.

A la Universidad del Papaloapan (UNPA), al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante la maestría, así como el Apoyo Complementario a Mujeres Indígenas para adquirir el material necesario para llevar a cabo este trabajo de tesis.

A los profesores que participaron en mi formación académica, a la química Luz y a la química Lety (encargadas del laboratorio), por su amistad y por su apoyo en el laboratorio.

A mis nuevos amigos y aquellos que estuvieron conmigo en esta etapa, mostrándome que la vida se disfruta cada momento; Sandra, Alfredo, Shunashi, Maguito, Anselmo, Alex, Miguel, Alexito, Martín, Raúl, Luis, Amílcar, Lupita, David, Mizraim y a mis amigos de toda la vida que por falta de espacio no puedo mencionar. Gracias.

RESUMEN

En los últimos años se ha estudiado la obtención de materiales de almidón con la intención de aprovechar sus cualidades biodegradables. A pesar de esta conveniencia los materiales de almidón mantienen propiedades mecánicas débiles. Con el fin de incrementar su desempeño mecánico se han utilizado arcillas tal como la montmorillonita, la cual puede dispersarse en forma de láminas nanométricas y con ello reforzar al polímero. El presente trabajo se enfoca en la modificación por molienda mecánica de la arcilla montmorillonita (MMT) para generar defectos superficiales que ayuden a las interacciones de la arcilla con el almidón y con ello facilite la dispersión nanométrica de las láminas de la arcilla. Aunado a esto, se incorpora dióxido de titanio (TiO_2) con la intención de generar propiedades fotodegradables.

La molienda mecánica de la arcilla montmorillonita se llevó a cabo a diferentes tiempos de molienda (1, 6, 12, 24, 48 y 96 min). Los resultados obtenidos por difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopia infrarroja (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y mediciones de área superficial por el método BET mostraron rompimiento de aglomerados, delaminación y defectos estructurales en la arcilla asociados a la energía de impacto durante la molienda mecánica.

Las arcillas modificadas por molienda mecánica fueron usadas en la preparación por el método de solución-casting de nanocompuestos de Almidón/ TiO_2 /MMT Modificada. Los materiales obtenidos en forma de película fueron analizados estructural y morfológicamente. Además, se analizaron las propiedades mecánicas, la permeabilidad al vapor de agua, la fotodegradación y la biodegradación de las películas. Los resultados mostraron la formación de una morfología nanoestructurada intercalada, la permeabilidad al vapor de agua de las películas disminuyó en función del tiempo de molienda de la arcilla montmorillonita. Las propiedades mecánicas fueron mejoradas, con incrementos en la elongación de las películas. Este fenómeno fue mayormente adjudicado a la presencia de partículas dispersas del TiO_2 . Tal como se esperaba, las partículas de TiO_2 favorecen la fotodegradación del almidón. Contrariamente, pueden controlar la biodegradación del almidón. El estudio de biodegradación mostró que tanto las láminas de la arcilla como las

partículas de TiO_2 retardan el proceso de biodegradación del almidón, lo cual puede ser conveniente para los posibles usos de estas películas. El efecto es más evidente en películas Almidón/ TiO_2 /MMT modificada que solo Almidón/MMT modificada.

ÍNDICE

DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTOS.....	IV
RESUMEN	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE TABLAS.....	XI
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	3
2.1. Nanocompuestos poliméricos.....	3
2.2. Arcilla	5
2.2.1. Características estructurales de las arcillas	5
2.2.2. Modificación de las arcillas.....	10
2.3. Molienda mecánica.....	11
2.4. Almidón	13
2.4.1. Características estructurales.....	14
2.4.2. Procesamiento del almidón	19
2.4.3. Almidón de plátano	21
2.5. Dióxido de titanio (TiO ₂).....	23
2.5.1. Aplicaciones del TiO ₂	24
2.5.2. Comportamiento fotocatalítico del TiO ₂	24
2.6. Degradación de polímeros	26
2.6.1. Fotodegradación.....	27
2.6.2. Biodegradación	27
3. JUSTIFICACIÓN.....	29
4. HIPÓTESIS.....	30
5. OBJETIVOS	31
5.1. Objetivo General	31
5.2. Objetivos Particulares	31
6. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	32
6.1. Condiciones de molienda mecánica de la arcilla montmorillonita.....	32
6.2. Aislamiento del almidón	33

6.3. Preparación de los nanocompuestos.....	33
6.3.1. Preparación de las películas Almidón/MMT modificada	33
6.3.2. Preparación de las películas Almidón/TiO ₂ /MMT modificada	35
6.4. Estudio fotodegradativo de las películas Almidón/TiO ₂ /MMT modificada	36
6.5. Estudio de la biodegradación en suelo de las películas nanocompuestas Almidón/TiO ₂ /MMT modificada	37
6.6. Caracterización de los productos obtenidos	37
6.6.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	38
6.6.2. Difracción de rayos X (DRX).....	38
6.6.3. Análisis térmogravimétrico (TGA)	39
6.6.4. Microscopía electrónica.....	40
6.6.5. Determinación del área superficial.....	41
6.6.6. Determinación de la permeabilidad al vapor de agua de las películas Almidón/TiO ₂ /MMT modificada.....	42
6.6.7. Determinación de las propiedades mecánicas de las películas Almidón/TiO ₂ /MMT modificada.....	43
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
7.1. Efecto de la molienda mecánica de alta energía sobre la arcilla montmorillonita.	45
7.2. Influencia de la arcilla modificada sobre la nanoestructuración y las propiedades de las películas Almidón/MMT modificada	59
7.3. Influencia de la arcilla modificada sobre la morfología y las propiedades de las películas Almidón/TiO ₂ /MMT modificada.....	64
7.4. Comportamiento fotodegradativo de las películas nanocompuestas Almidón/MMT modificada y Almidón/TiO ₂ /MMT modificada.....	73
7.5. Comportamiento biodegradativo en suelo de las películas nanocompuestas Almidón/MMT modificada y Almidón/TiO ₂ /MMT modificada.....	79
8. CONCLUSIONES	86
9. RECOMENDACIONES.....	88
10. REFERENCIAS	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Morfologías observadas en la obtención de nanocompuestos.	4
Figura 2. Estructura de la arcilla: a) capa tetraédrica y b) capa octaédrica.	6
Figura 3. Estructura de un filosilicato 2:1.....	7
Figura 4. Estructura laminar de la montmorillonita.	7
Figura 5. Esquema de molienda mecánica.	12
Figura 6. Molécula de glucosa.	14
Figura 7. Estructura de amilosa.	15
Figura 8. Forma helicoidal de la amilosa.	16
Figura 9. Estructura de la amilopectina.	17
Figura 10. Modelo representativo de la conformación de los gránulos de almidón.	17
Figura 11. Patrones de difracción característicos de los tipos de almidones.	18
Figura 12. Método de formación de película por solución casting.	20
Figura 13. Plantación de plátano.	22
Figura 14. Estructuras cristalinas del TiO_2 : a) anatasa, b) rutilo y c) brookita.	23
Figura 15. Esquema de fotoexcitación del TiO_2 y especies formadas.	25
Figura 16. a) Molino planetario b) Tazones de nitruro de silicio.....	32
Figura 17. Proceso de elaboración de los nanocompuestos en película.	34
Figura 18. Cámara de intemperismo ATLAS UV-CON.	36
Figura 19. Muestras preparadas para la cámara de envejecimiento.	37
Figura 20. Espectrómetro FT-IR utilizado para la medición de las muestras.....	38
Figura 21. Difractómetro de rayos X y portamuestras.	39
Figura 22. Analizador térmico simultáneo STA 6000.....	40
Figura 23. Microscopio electrónico de transmisión.	41
Figura 24. Microscopio electrónico de barrido.	41
Figura 25. Equipo de medición del área superficial de las arcillas modificadas.	42
Figura 26. Celda con muestra en un desecador estabilizándose, para medir la permeabilidad al vapor de agua.....	43
Figura 27. Muestra colocada en el Texturometro Brookfield CT3.	44
Figura 28. Patrones de difracción de rayos X de la arcilla MMT natural y modificada a un tiempo de 390 minutos en distintos tazones (WC: carburo de tungsteno; acero templado y Si_3N_4 : nitruro de silicio)..	46
Figura 29. Patrones de difracción de rayos X de la arcilla natural MMT y de la arcilla modificada a distintos tiempos de molienda.	47
Figura 30. Espectros de IR de la arcilla MMT natural y modificada a los tiempos de molienda indicados.	48
Figura 31. Magnificación de las bandas de los espectros IR en unidades de absorbancia de MMT natural y modificada a los diferentes tiempos de molienda.	49
Figura 32. Micrografía obtenida por MET de la MMT.	51
Figura 33. Micrografías obtenidas por MET a 20000x de la arcilla a diferentes tiempos de molienda (0, 12, 24 y 96 min.).	52
Figura 34. Micrografías a 100000X obtenidas por MET de la arcilla a diferentes tiempos de molienda.	53
Figura 35. Isotermas de adsorción de N_2 en MMT y en las arcillas modificadas a diferentes tiempos de molienda.	54
Figura 36. Isotermas de desorción de N_2 en MMT y en las arcillas modificadas a diferentes tiempos de molienda.	55

Figura 37. Curvas de TGA de la MMT y de la arcilla modificada a los tiempos de molienda indicados. .	57
Figura 38. Propuesta esquemática del efecto de la molienda mecánica en la arcilla MMT.	58
Figura 39. Espectros de FTIR de: a) películas de Almidón/MMT modificada, b) magnificación de los espectros de FTIR entre 1200-515 cm ⁻¹	59
Figura 40. Patrones de difracción de rayos X de las películas Almidón/MMT modificada	61
Figura 41. Permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las películas de Almidón/MMT Modificada.	62
Figura 42. Esquema del efecto de difusividad y tortuosidad en los nanocompuestos por la presencia de la arcilla MMT.	63
Figura 43. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos de Almidón/MMT modificada.	64
Figura 44. Películas con distintos porcentajes de TiO ₂	65
Figura 45. Películas de: a) Almidón/MMT modificada y b) Almidón/TiO ₂ /MMT modificada.	66
Figura 46. Patrones de difracción del TiO ₂ y de los nanocompuestos Almidón/TiO ₂ /MMT modificada.	67
Figura 47. Micrografías por MEB de las películas: A, AT, AT/MMT y AT/MMT ₁₂	68
Figura 48. Micrografías de MEB y análisis por EDX de las películas: a) AT/MMT ₁₂ y b) AT/MMT ₂₄	70
Figura 49. Propiedades tensión/elongación de las películas Almidón/TiO ₂ /MMT modificada.	71
Figura 50. Permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las películas Almidón/TiO ₂ /MMT modificada.	72
Figura 51. Micrografías obtenidas por MEB de las películas irradiadas a 8 h: a) Almidón, b) AMMT y c) AMMT ₂₄	73
Figura 52. Termogramas de las películas: a) almidón sin irradiar (A) y almidón irradiado a 8 h (A _{8h} irradiada), b) AMMT y AMMT irradiada a 8 h.	75
Figura 53. Difractogramas de las películas: a) almidón y almidón irradiada a 8 h y b) AMMT sin irradiar e irradiada a 8 h.	75
Figura 54. Micrografías obtenidas por MEB de las películas irradiadas a 8 horas: a) almidón, b) AT y c) AT/MMT ₂₄	76
Figura 55. Difractogramas de las películas: a) AT a distintos tiempos de irradiación, b) AT/MMT ₂₄ a distintos tiempos de irradiación.	77
Figura 56. Curvas termogravimétricas de las películas: A y AT/MMT sin irradiar e irradiadas a 8 horas (A _{8h} y AT/MMT _{8h}).	78
Figura 57. Fotografía de las muestras colocadas en suelo para el estudio de biodegradación.	80
Figura 58. Fotografía de películas de almidón después de 30 días bajo tierra.	80
Figura 59. Fotografía de una película AMMT después de 30 días bajo tierra.	81
Figura 60. Fotografía de una película AT después de 30 días bajo tierra.	82
Figura 61. Fotografía de almidón después de 60 días de estar bajo tierra.	82
Figura 62. Fotografía de la película AMMT después de 60 días de estar bajo tierra.	83
Figura 63. Fotografía de una película AT después de 60 días de estar bajo tierra.	84
Figura 64. Fotografías de películas AT/MMT después de estar 60 días bajo tierra.	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ejemplo de algunos iones de alquilamonio.	10
Tabla 2. Códigos empleados para etiquetar a las muestras	33
Tabla 3. Códigos de las películas Almidón/MMT modificada.....	35
Tabla 4. Códigos de las películas Almidón/TiO ₂ /MMT modificada	35
Tabla 5. Valores de área superficial y de diámetro del poro de la arcilla sin modificar y modificada.	56

1. INTRODUCCIÓN

Los desechos plásticos de productos con tiempo de uso corto, tales como; empaques de alimentos, bolsas y diversos desechables han generado un incremento en la contaminación ambiental, principalmente por la acumulación de los mismos. El exceso en la adquisición de estos plásticos (consecuencia de sus buenas propiedades mecánicas, muy bajo costo y el ser ligeros, entre otras características) y la falta de una profunda cultura de reciclado y reúso de estos productos; los cuales tienen la capacidad de ser nuevamente moldeados (cualidad de termoplástico) ha generado la necesidad de buscar alternativas para sustituir a esta clase de polímeros sintéticos. Una de ellas, es la sustitución por polímeros naturales, los cuales tienen características biodegradables. Uno de estos polímeros naturales que ha sido foco de atención desde hace varios años es el almidón. El almidón es un polisacárido que se obtiene principalmente de maíz, papa y trigo. No obstante, también es posible extraer almidón de otras fuentes que no son convencionales tales como la yuca, la malanga y el plátano en estado inmaduro. Estos últimos productos agrícolas son comunes en regiones con clima cálido-húmedo.

Aprovechando que la región del Papaloapan (zona sureste del país; abarca parte del estado de Veracruz y parte del estado de Oaxaca) es una zona rica en cultivo de plátano macho, se utilizó este fruto para la obtención de almidón. Sin embargo, aun cuando es posible formar películas de almidón de plátano al ser combinado con glicerol (almidón termoplástico), las propiedades mecánicas de estas películas no son suficientes para obtener materiales con capacidad de uso en empaques. Para mejorar o incrementar las propiedades del almidón, este polímero fue combinado con una arcilla denominada montmorillonita, la cual tiene la capacidad de separarse en láminas individuales nanométricas y dispersarse homogéneamente en un polímero bajo condiciones controladas de procesamiento. La dispersión nanométrica de la arcilla es altamente dependiente de las interacciones entre el polímero y la propia arcilla y del método de procesamiento. Con el fin de favorecer la dispersión nanométrica de la arcilla para lograr mayores propiedades de las películas, se realizó la molienda mecánica de la arcilla montmorillonita a diferentes tiempos considerando que la generación de defectos en la superficie de la arcilla puede favorecer la interacción con las moléculas del almidón y con ello generar sistemas nanoestructurados.

Aunado a la arcilla, también se incorporó dióxido de titanio (TiO_2), el cual tiene propiedades fotocatalíticas importantes, con la intención de mejorar la compatibilidad entre arcilla y almidón y adicionar un comportamiento fotodegradativo. De acuerdo a trabajos previos, se ha observado que la arcilla y el TiO_2 forman sistemas soportados y que el almidón y el TiO_2 son compatibles.

Por lo tanto, el presente estudio muestra el efecto de la molienda mecánica en arcilla montmorillonita en la obtención de películas nanocompuestas Almidón/ TiO_2 /Arcilla. Se analizan las características estructurales, el desempeño mecánico y de barrera a vapor de agua y el comportamiento degradativo de las películas, dado que el sistema contiene un componente biodegradable (almidón) y un fotocatalizador (TiO_2).

2. ANTECEDENTES

2.1. Nanocompuestos poliméricos

Los composites poliméricos son materiales elaborados a partir de dos o más componentes; una matriz polimérica y un reforzante, cuando el reforzante o partícula dispersa presenta una dimensión en escala nanométrica, nos referimos a este como un nanocompuesto. Se puede clasificar a los nanocompuestos según el número de dimensiones en escala nanométrica en que se encuentre el reforzante dispersado en el polímero. Cuando las tres dimensiones se encuentran en escala nanométrica se habla de nanopartículas isodimensionales, cuando dos dimensiones están en la escala nanométrica se trata de nanotubos o nanoalambres y cuando una sola dimensión está en el rango de nanómetros se refiere a sistemas con arcillas. Estas últimas están formadas estructuralmente por láminas con espesores aproximados de 1 nm. La incorporación de arcilla a polímeros ha sido relevante debido a la obtención de materiales nanocompuestos con mejoras considerables en sus propiedades mecánicas, térmicas y de barrera a gases. Los pioneros en este tipo de trabajo fueron investigadores de los laboratorios de Toyota en Japón, quienes elaboraron el primer nanocompuesto de nylon-6/montmorillonita. Los investigadores encontraron que las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica del material fueron significativamente mejoradas.¹ El incremento de las propiedades en nanocompuestos polímero/arcilla se debe a la dispersión nanométrica que generan las láminas de la arcilla a lo largo de la matriz polimérica. Las arcillas son componentes inocuos, tienen bajo costo y se adicionan al polímero en concentraciones menores del 10 % en peso.^{1,2} Pueden existir tres principales morfologías al asociar la arcilla con un polímero. Un microcompuesto; cuando lo que se obtiene es un sistema con fases separadas, las láminas de la arcilla se encuentran formando tactoides o aglomeraciones y las propiedades del material permanecen en el rango tradicional de los microcompuestos. Un nanocompuesto intercalado; cuando una o más cadenas poliméricas son intercaladas dentro del espacio interlamilar de la arcilla causando una separación de las láminas de varios angstroms. Un nanocompuesto exfoliado; cuando la arcilla pierde su estructura original de láminas apiladas y las láminas individuales quedan homogéneamente dispersas en el polímero.

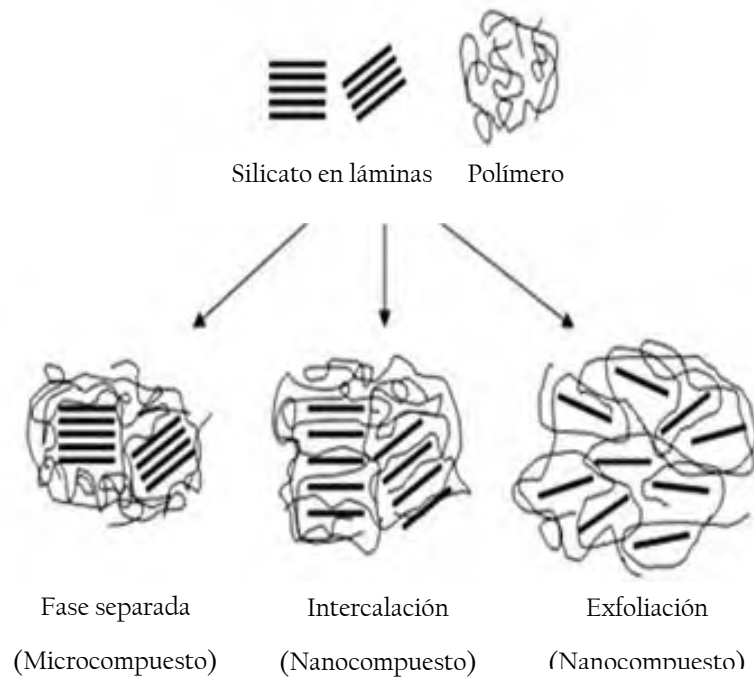


Figura 1. Morfologías observadas en la obtención de nanocompuestos.

La exfoliación o delaminación de la arcilla en la matriz polimérica es la respuesta de una alta interacción de la arcilla con la matriz, permitiendo un incremento en sus propiedades físicas y mecánicas. Cuando los nanocompuestos están exfoliados muestran una mayor homogeneidad de fases comparados con los intercalados. Cada nanolámina exfoliada contribuye a las interacciones interfaciales con la matriz. Esta distinción estructural es la razón principal de que la arcilla exfoliada es especialmente efectiva al mejorar y reforzar las propiedades del material. La interacción de la arcilla con el polímero depende del tamaño, la dispersión y el área superficial de la arcilla.³ La elección del polímero depende de algunos factores tales como su uso, la compatibilidad con las nanoláminas de arcilla, los costos de producción y la tendencia hacia nuevos materiales.

Desde hace algunos años la elaboración de nanocompuestos polímero/arcilla amigables con el medio ambiente ha llamado la atención, dada la problemática ambiental que generan los desechos plásticos. Uno de los polímeros utilizados para este propósito es el almidón, debido a que es de bajo costo, fácil de obtener, abundante y especialmente es biodegradable. La arcilla montmorillonita ha permitido la obtención de nanocompuestos de almidón intercalados con mejoras en las propiedades mecánicas y permeabilidad al vapor

de agua.⁴⁻⁷ Por ejemplo; Avella y col.⁸ encontraron incrementos en el módulo de Young de nanocompuestos de almidón de papa con arcilla montmorillonita preparados por el método casting, mientras que Wilhelm y col.⁹ analizaron el efecto de distintas arcillas en la preparación de películas con almidón oxidado, encontrando que la arcilla hectorita mantiene una mejor dispersión en el polímero, incrementando las propiedades mecánicas de las películas.

2.2. Arcilla

Los minerales arcillosos han sido utilizados desde la antigüedad por el hombre. Se han encontrado vasijas que datan de tiempos prehistóricos elaborados con este material. Antes de Cristo, los sumerios emplearon tablillas de arcilla como soporte de escritura. La arcilla forma parte de algunos materiales como la cerámica, la porcelana, el ladrillo y la loza. Es un componente de pinturas, papel y cosméticos, entre otros. Las arcillas presentan propiedades únicas e interesantes, tales como; su capacidad para adsorber compuestos inorgánicos y algunos orgánicos. Es por eso que son utilizados como absorbentes en aguas residuales.¹⁰ Actualmente, algunas arcillas generan un mayor potencial al dispersarse como partículas nanométricas en una fase polimérica, formando materiales nanocompuestos o nanocompositos con mejoras en las propiedades mecánicas y térmicas, entre otras.¹¹

2.2.1. Características estructurales de las arcillas

El término de mineral arcilloso se utiliza para designar a un producto natural, originado a partir de la meteorización de las rocas, cuyas partículas son generalmente de tamaño inferior a 2 μm . De acuerdo con esto, todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaño.¹² Las arcillas al igual que el resto de los filosilicatos están constituidas por cristales regulares. Estos tienen una unidad básica que es el tetraedro. El tetraedro está compuesto por un átomo central de silicio y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas. La unión de varios tetraedros genera capas que se extienden a lo largo y a lo ancho, dando origen a las estructuras laminares. Al unir los vértices de los tetraedros, las puntas que se encuentran a la misma altura pueden formar un plano, lo mismo sucede con los átomos de silicio que están en el centro del

tetraedro y con los oxígenos situados en la base. Estos tres planos conducen a la formación de una capa tetraédrica, (Figura 2a). Existen otros cuerpos poligonales que podemos unir entre sí para formar cadenas, como el octaedro. Una capa octaédrica consiste de átomos de aluminio o magnesio enlazados a oxígenos (Figura 2b).

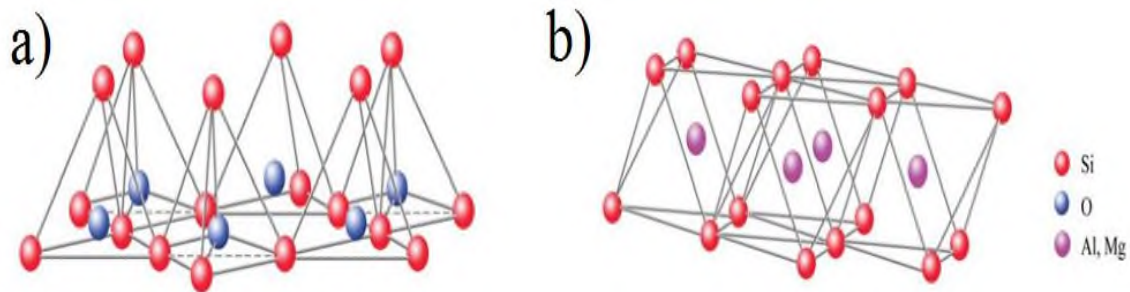


Figura 2. Estructura de la arcilla: a) capa tetraédrica y b) capa octaédrica.

A la unidad formada por la unión de capas tetraédricas y octaédricas se le denomina lámina. La unión de una capa de tipo tetraédrica, con otra del tipo octaédrica, genera una lámina 1:1. Si se agrega una tercera capa tipo tetraédrica a las capas anteriores, la lámina formada tendría dos capas tetraédricas y una capa octaédrica, la lámina sería del tipo 2:1. Algunos la llaman estructura tipo sándwich, debido a que la capa octaédrica está atrapada por las dos capas tetraédricas.^{10,13,14} Los minerales arcillosos se clasifican no sólo por las diferencias en sus estructuras de capas, sino también por los tipos de metales, la capacidad de sustitución presente, el tipo de iones intercambiables entre sus láminas y las impurezas presentes. Entre las arcillas de tipo 1:1 podemos mencionar a la caolinita, halloysita y serpentina, entre los minerales de arcilla tipo 2:1 se incluyen el talco, vermiculita, montmorillonita, saponita y sepiolita. Los minerales de arcilla pueden contener cantidades variables de hierro, magnesio, metales alcalinos, alcalinotérreos y otros cationes presentes ya sea en el espacio interlaminar o en las capas por sustitución isomórfica.¹⁵

La familia de las esmécticas está formada por aquellas arcillas que presentan una estructura tipo 2:1 (Figura 3). Aproximadamente, la mitad de la arcilla tipo bentonita en el mundo se obtiene de Estados Unidos, encontrándose depósitos en Wyoming, Montana, Texas y Arizona.¹¹ Entre las arcillas de este tipo la más utilizada en la preparación de nanocompuestos poliméricos es la montmorillonita, cuyo nombre deriva del francés Montmorillon, lugar de Francia en el que se encontró, en 1874.¹⁶ La montmorillonita puede

absorber moléculas orgánicas polares formando complejos orgánicos, la entrada de estas moléculas en su galería modifica el espacio basal.

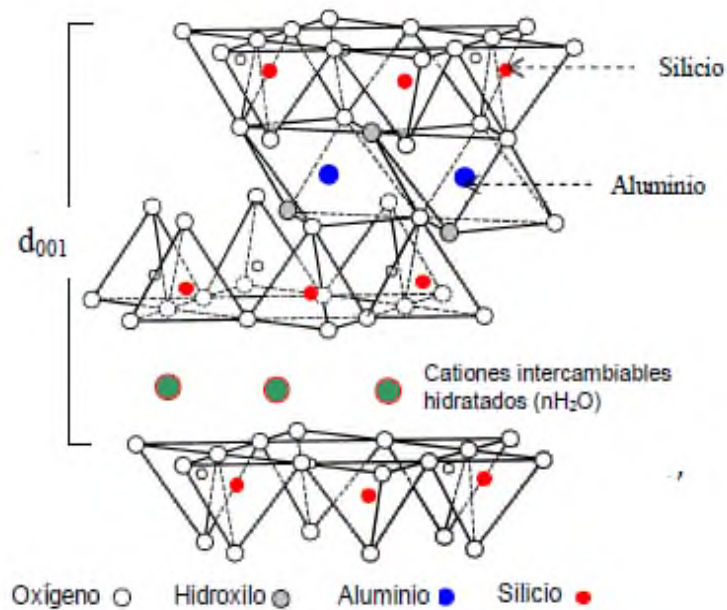


Figura 3. Estructura de un filossilicato 2:1.¹⁷

La montmorillonita se encuentra en forma compacta, puede ser de color gris, blanco y algunas veces con coloraciones amarillentas, verdosas y color marrón. Es una arcilla muy plástica y su densidad puede variar desde 1.6 a 2.7. Presenta una morfología en forma de láminas (Figura 4). Se han encontrado que pueden presentar un sistema cristalino monoclinico o hexagonal.

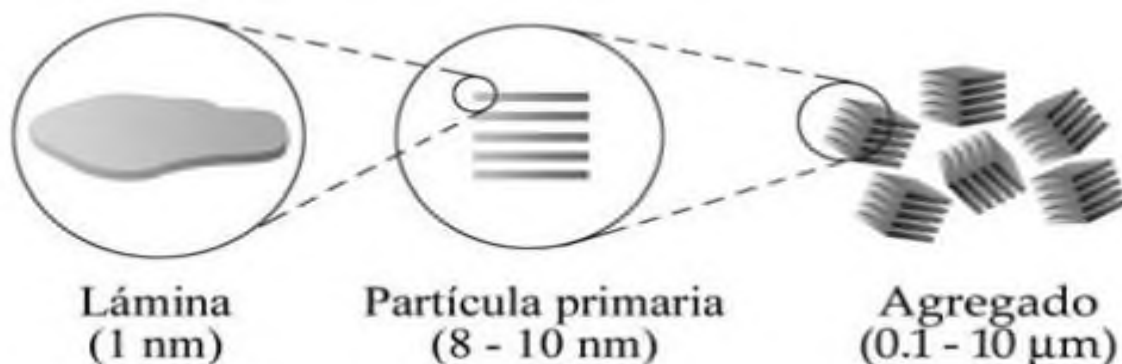
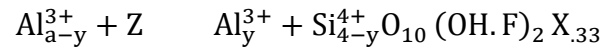


Figura 4. Estructura laminar de la montmorillonita.

La montmorillonita (MMT) puede absorber de 20 a 30 veces su volumen en agua. Su área superficial es de aproximadamente 700-800 m²/g, su capacidad de intercambio catiónico es del orden de 80 a 200 meq/100 g. La composición química de una arcilla esméctica, tipo montmorillonita es la siguiente:



La capa tetraédrica está compuesta sólo de silicio y oxígeno mientras que la hoja octaédrica contiene aluminio y una variedad de cationes (Z= Fe, Mg, Cr, Mn, Li), entre las láminas se confinan iones metálicos intercambiables (por ejemplo, iones de sodio) neutralizando las cargas negativas netas que se generan por sustitución parcial de Al³⁺ con Mg²⁺ en los sitios octaédricos. Estas características explican por qué la montmorillonita tiende a suspenderse fácilmente en agua y adsorber especies catiónicas. El número de iones intercambiables dentro de los minerales de arcilla determina la cantidad de iones huésped que pueden ser intercalados entre las láminas de la arcilla, conocido como la capacidad de intercambio catiónico (CEC), que se expresa como miliequivalentes de los sitios aniónicos por unidad gramo de la arcilla.^{10,18}

Las arcillas minerales como la montmorillonita tienen aplicaciones muy variadas que van desde la extracción de esencias naturales hasta la fabricación de catalizadores para procesar los hidrocarburos derivados del petróleo, estas diversas aplicaciones pueden darse debido las características de estos minerales como la alta área superficial que proviene de la estructura en láminas, la capacidad y el potencial para poder delaminarse, el tamaño y carga de las partículas que conducen a interacciones electrostáticas con otros materiales, entre otras. Por ejemplo, las industrias medio ambientales han aprovechado la capacidad de hinchamiento y de dispersión para utilizar a la montmorillonita como un material absorbente de residuos contaminantes.¹⁵ Partículas de menor tamaño exhiben características de partículas coloidales y pueden emplearse para usos catalíticos, cerámico y aplicaciones específicas.

El conocimiento acerca del tamaño y la forma de los minerales de arcilla son estudiados por microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Las esméctitas tienden

a formar cristales pequeños, con tamaños menores a $0.5 \mu\text{m}$. Un tamaño pequeño de cristal produce una alta superficie específica, esto promueve una alta reactividad superficial y en algunos casos se aumenta con la activación de ácidos. Así como la forma y el tamaño son importantes para su aplicación, otra característica que puede afectar las propiedades físicas y químicas de la arcilla es la formación de agregados cuando se mezclan o se disuelven con otro material. Con el fin de mejorar las propiedades reológicas de las arcillas, las partículas tienen que ser disgregadas, algunas veces se aprovecha la fuerza de cizallamiento.¹⁹ Las diferencias en el tamaño de partícula de los agregados de las esméctitas pueden explicar la variación en las propiedades de intercambio iónico.

El intercambio de iones o intercambio catiónico (CEC); es una propiedad característica de las arcillas minerales y es muy importante para el grupo de las esméctitas (70-130 meq/100g) y vermiculitas (130-200 meq/100g) y en menor grado para la sepiolita (<40 meq/100g) y la caolinita (1-5 meq/100 g), normalmente se mide a un pH de 7. Esta propiedad está relacionada con la sustitución en la capa tetraédrica u octaédrica, provocando un déficit de carga. La carga que resulta de las sustituciones de la estructura es una carga permanente y puede ser balanceada con los iones de las interláminas dentro de la arcilla. El intercambio de iones de las arcillas es importante para muchas aplicaciones en la industria medioambiental.

Otra propiedad importante de las arcillas es su capacidad de absorber agua y poder dispersarse en ella. Esta capacidad de adsorber agua se debe a la estructura tipo lámina que tiene la arcilla, a las capas cargadas y a los bordes activos. La estructura tipo láminas apiladas provee espacio interlamilar permitiendo la interacción con moléculas o iones. Las capas cargadas y los bordes activos atraen especies con cargas opuestas mediante las fuerzas de vander Waals. Tales características le permiten a la arcilla ser utilizada para la remoción de iones pesados en el agua, adsorbentes de contaminantes aceitosos y de desperdicio animal, también son utilizados como transportadores para la liberación controlada de pesticidas y fertilizantes. La montmorillonita activada por ácidos se ha utilizado comercialmente para el emblanquecimiento de líquidos, como el aceite vegetal, grasas y vinos, entre otros. La superficie y las propiedades de bulto de los minerales puede ser modificado por métodos físicos, químicos y con ello reducir el tamaño de partícula, cambios de morfología o la formación de nuevas fases en el mineral.^{15,20}

Los sistemas laminares son susceptibles al impacto, se ha demostrado que el impacto a bajas y altas velocidades ocasiona en las arcillas una delaminación, formación de interfaces y una destrucción de su estructura, por lo tanto la rigidez de la arcilla se pierde.²¹

2.2.2. Modificación de las arcillas

Las arcillas puras contienen iones Na o K hidratados, debido a esta característica estos silicatos tienen mayor afinidad con polímeros hidrófilos como el óxido de polietileno y el poli (alcohol vinílico). Para poder tener afinidad con otras matrices poliméricas se recurre a la modificación de las arcillas cambiando su estado hidrofílico a organofílico.

Tabla 1. Ejemplo de algunos iones de alquilamonio.

Surfactante	Formula Química	Abreviación
Metil tallow bis 2- hidroxietil amonio cuaternario	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	MT2EtOH
Dimetil di hidrogenado amonio cuaternario	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	2M2HT
Dimetil dihidrogenado tallow 2- etilhexil amonio cuaternario	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	2MHTL8
Dimetil bencil hidrogenado tallow amonio cuaternario	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{Ph} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	2MBHT
Dialquil dimetil amonio (tallow)	$\begin{array}{c} \text{T} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2M2T
Triocetil metil amonio	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array}$	3OM

Nota : Donde tallow=T= corresponde a una cadena alifática de 14 a 18 carbonos.²³

Generalmente, estas modificaciones se realizan por reacciones de intercambio de iones con surfactantes catiónicos como alquiamonio primario, secundario, terciario o cuaternario o cationes de alquifosfonio (Tabla 1). Si estas sales son agregadas en una dispersión acuosa con la arcilla, los cationes pueden intercambiarse con los iones que se encuentran dentro de las galerías de la arcilla, estos grupos introducidos mediante la modificación pueden reaccionar con la matriz polimérica en algunos casos o mejorar la interface entre la matriz polimérica y la inorgánica. Esta reacción de intercambio de iones conduce a la formación de una arcilla organofílica, en donde estos cationes intercalados aumentan el espacio interlaminar de la arcilla.²²

2.3. Molienda mecánica

En la tecnología de polvos, desde hace muchos años se han empleado distintos métodos para la reducción del tamaño de partícula y se aplica a metales, óxidos metálicos y arcillas entre otros. Uno de los métodos eficientes utilizado para la reducción del tamaño de partícula es la molienda mecánica por molino de bolas de alta energía.²⁴ La molienda puede dividirse en tres clases principales, la trituración, la molienda fina y la activación mecánica (utilizada para cambiar la estructura y aumentar la reactividad de las partículas).²⁵ La molienda fina es un caso particular, con ella puede darse la trituración y también la activación mecánica, esta se lleva a cabo en molinos de alta intensidad; molinos oscilantes, molinos planetarios, molinos de vibración y molinos de reacción. La molienda puede conducir a cambios físicos y químicos en la superficie de los sólidos debido a las fuerzas mecánicas y a la enorme cantidad de energía suministrada por la molienda.

Un molino planetario de bolas cuenta con un disco giratorio, un contenedor o tazón y unos balines de diámetros específicos. El disco y el contenedor giran simultáneamente a una alta velocidad, esta velocidad hace que los balines contenidos en el tazón se muevan fuerte y violentamente, dando lugar a la molienda fina de un producto. La alta energía de los balines durante la molienda mecánica se atribuye a la fuerza centrífuga que actúa sobre los balines girando el tazón. La energía de impacto de los balines durante la molienda es dependiente de los parámetros de funcionamiento, especialmente, la velocidad de rotación y la dirección del tazón, como se muestra en la Figura 5.²⁶

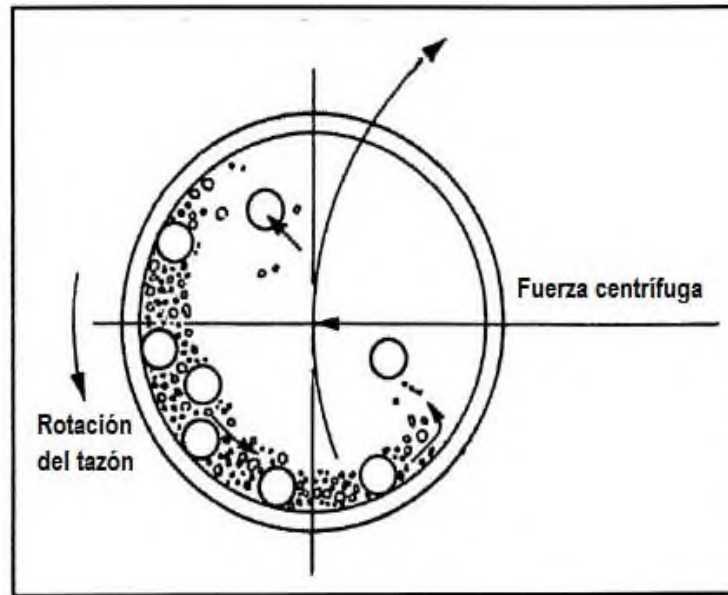


Figura 5. Esquema de molienda mecánica

En la molienda mecánica como en cualquier tipo de molienda es necesario controlar ciertas variables para lograr la fase deseada o una microestructura específica. Algunos parámetros que se tienen que tomar en cuenta son; el tipo de molino, el material del tazón, la velocidad y el tiempo de molienda, el tamaño de los balines, el tipo de molienda sea húmeda o seca, entre otras características.²⁷ El tiempo de molienda es uno de los parámetros más importantes y este se considera de acuerdo al tipo de molino y al material del tazón empleado. Cuando se emplean tiempos largos se puede ocasionar un cambio de fase del material y cambiar totalmente sus propiedades. La alteración de los sólidos por molienda mecánica da lugar no sólo a la fragmentación de las partículas, sino también a cambios estructurales, transformaciones polimórficas, variación de las propiedades de la superficie, generación de defectos, incrementos de reactividad, inducción de reacciones químicas, etc.

Respecto a la molienda de filosilicatos, se han realizados algunos estudios sobre caolinita, pirofilita y algunas esméctitas encontrando que la molienda origina primero una fase desordenada del mineral y posteriormente una fase más amorfa dando una destrucción estructural del mismo.²⁸ Se ha reportado que la molienda mecánica es una alternativa para la formación de partículas exfoliadas de arcilla montmorillonita.²⁹ En otro estudio se reportó que la estructura interlamina de la arcilla Ca-Montmorillonita se desestabiliza al

ser sometida a molienda mecánica, ocasionando pérdida de agua en la interlámina y reduciendo el tamaño de cristal.³⁰ Algunos parámetros como el tipo de tazón y el tiempo de molienda para arcillas no han sido ampliamente estudiados. Por lo tanto, entender el daño de impacto durante la molienda es esencial para mejorar la actuación y ampliar el uso de la arcilla, especialmente en la elaboración de nanocompuestos polímero-arcilla.

Entre las diversas técnicas que se pueden utilizar para analizar la estructura de las partículas laminares de la arcilla están la difracción de rayos-X (DRX) y la microscopía electrónica de transmisión (MET). La difracción de rayos-X se usa para determinar las posiciones, forma e intensidad de las señales correspondientes a los planos de difracción de las partículas laminares. Esta técnica permite calcular la distancia entre las láminas y el apilamiento periódico de las láminas de la arcilla, así como el grado de cristalinidad, además genera indicios de una morfología intercalada en nanocompuestos polímero-arcilla. La técnica de difracción de rayos-X únicamente puede detectar el ordenamiento periódico de las láminas, por lo cual resulta necesario completar los estudios con observaciones de microscopía electrónica de transmisión (MET), los cuales permiten observar la distribución o dispersión de las láminas de la arcilla sobre la matriz polimérica.

2.4. Almidón

En las últimas décadas se han buscado alternativas en la elaboración de productos biodegradables que puedan ser usados en la industria de envases y embalaje. Esto se debe principalmente a la problemática ambiental que actualmente genera la disposición final de los desechos plásticos usados en esta industria, además del agotamiento de las fuentes fósiles como el petróleo.

Los polímeros o macromoléculas están formados por cientos o miles de unidades pequeñas repetitivas de bajo peso molecular, conocidas como monómeros. De acuerdo a su origen los polímeros pueden ser sintéticos o de origen natural. Los polímeros sintéticos son aquellos que se obtienen a partir de monómeros derivados del petróleo y cuyas características son obtenidas de acuerdo al uso. Esto es, pueden elaborarse con características específicas como altas propiedades mecánicas, térmicas, barrera a gases, etc. Algunos ejemplos de estos polímeros son las poliamidas (nylon), el poliestireno (PS), el policloruro de vinilo (PVC), el polipropileno (PP) y el polietileno (PE). Los polímeros de

origen natural son aquellos que proceden de un proceso biológico, suelen tener mayor peso molecular que los polímeros sintéticos y se degradan más rápidamente por actividad microbiana. Algunos ejemplos de polímeros naturales son quitina, celulosa y almidón. Entre los polímeros naturales que tienen una gran importancia por su aplicación en la industria de alimentos y como material polimérico se encuentra el almidón, debido a su elevado volumen de producción industrial con alta pureza y bajo costo,³¹ tiene diversas aplicaciones en la industria de los detergentes, alimentos, cosméticos, papel, farmacéutica, adhesivos, agroquímicos, etc.

2.4.1. Características estructurales

El almidón es producido por muchas plantas, las cuales lo utilizan como fuente de energía, se encuentra depositado en los amiloplastos de la planta. Es el segundo polisacárido más abundante después de la celulosa. Las principales fuentes de almidón y las más utilizadas son maíz, trigo y papa.³ En los cereales el contenido de almidón va del 35 al 80 % en base seca, en leguminosas se encuentra en un 25 a 30 %, en los tubérculos en un 60 y 90 % y en algunas frutas como el plátano en estado inmaduro hasta en un 70 % de almidón en base seca.³²

El almidón representa una fuente de energía importante para los seres humanos. Está compuesto de dos macromoléculas; amilosa y amilopectina, ambas están formadas de unidades de glucosa (Figura 6), las cuales forman cadenas macromoleculares de diferente tamaño y forma, y una fracción minoritaria de conformación no glucosídica.³³

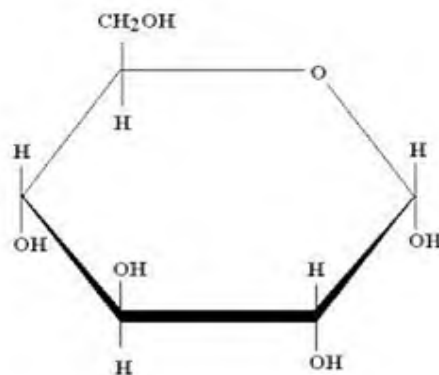


Figura 6. Molécula de glucosa.

El almidón está organizado en partículas conocidas como gránulos. El gránulo de almidón está compuesto de capas alternas de fase amorfa y semicristalina en forma de anillos entre 100 y 400 nm. A su vez, la capa semicristalina está formada por lamelas cristalinas y amorfas con una periodicidad de 9 a 10nm. La forma y el tamaño del granulo depende de la fuente botánica del cual ha sido extraído.^{34,35}

La amilosa es un polímero lineal principalmente basado en enlaces α - (1-4) en un 99 % y un leve grado de enlaces α - (1-6) (Figura 7). El criterio utilizado para la linealidad consiste en la susceptibilidad de la molécula de ser hidrolizada completamente por la β -amilasa. Esta enzima rompe los enlaces α - (1-4) degradando las moléculas lineales hasta convertirlas en maltosa. La amilosa tiene un peso molecular alrededor de 100 kDa. La cadena de amilosa tiene una torsión gradual y debido a esta característica puede tener una conformación helicoidal única (Figura 8). La amilosa tiene la característica de formar complejos helicoidales con varios agentes orgánicos e inorgánicos como yodo, dimetilsulfóxido (DMSO), lípidos y alcoholes induciendo la formación conocida como V-amilosa. Diversos investigadores han reportado que la amilosa es responsable de otorgar la capacidad de formación de película al almidón.^{36,37}

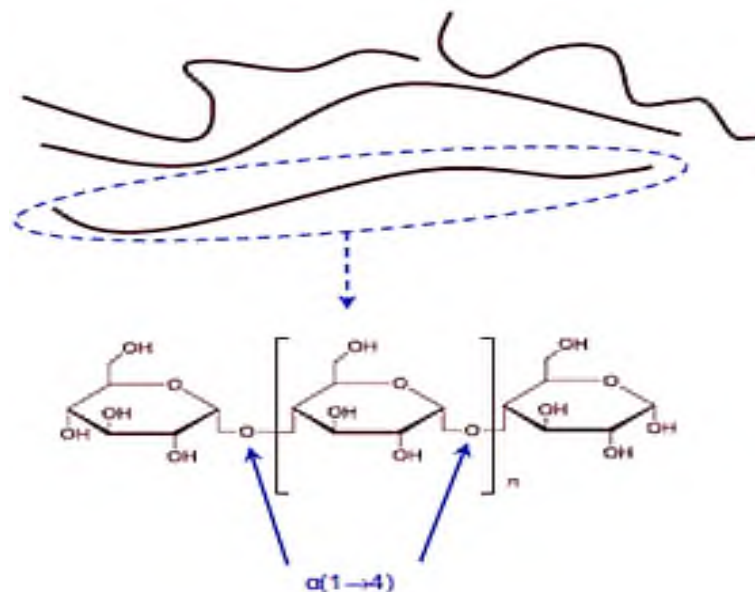


Figura 7. Estructura de amilosa.

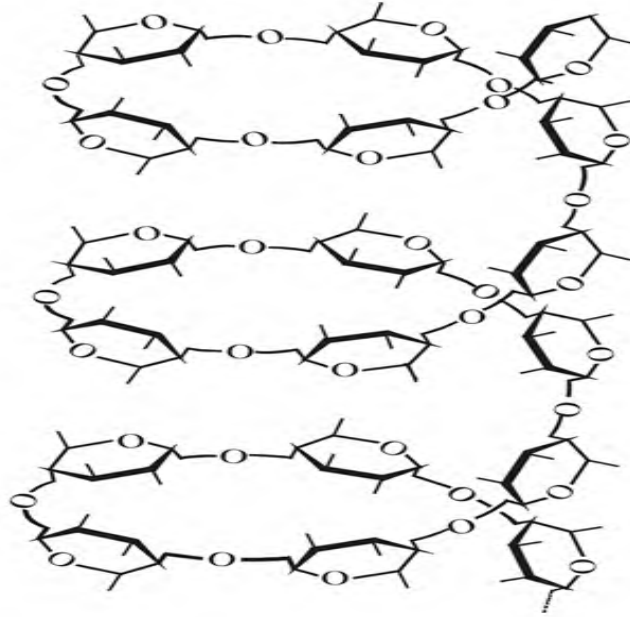


Figura 8. Forma helicoidal de la amilosa.

Dependiendo de la fuente botánica el contenido de amilosa puede variar de 1 a 83 %. De acuerdo al contenido de amilosa, los almidones se pueden clasificar en diferentes grupos como son: los almidones cerosos que contienen muy poca cantidad de amilosa menores del 15 %; los denominados normales, los cuales contienen entre 20 y 35 % y los altos en amilosa, los cuales contienen valores mayores al 40 % de amilosa.³⁸

El contenido de amilosa tiene un efecto importante en las propiedades fisicoquímicas y en las aplicaciones del almidón, así como en las propiedades térmicas, reológicas y de procesamiento.³⁹ Los almidones con alto contenido de amilosa son más resistentes a la gelatinización y a la hidrólisis.⁴⁰

La amilopectina (Figura 9), es el componente altamente ramificado del almidón, se forma a través de cadenas de residuos de α -D-glucopiranosas acoplados en un 95 % de enlaces α - (1-4) y 5% con enlaces α - (1-6). Los enlaces α - (1-6) forman puntos de ramificación dentro de la molécula, los cuales son susceptibles al ataque enzimático y ácido. Las ramificaciones se encuentran cada 18 a 30 unidades de glucosa.³⁸

La molécula de amilopectina tiene de 1.0 a 1.5 nm de diámetro y de 12 a 40 nm de longitud, un peso molecular de 1×10^7 hasta 1×10^9 g/mol. La amilopectina representa un 70 a 85 % del almidón total en tipos comunes o normales.³⁷

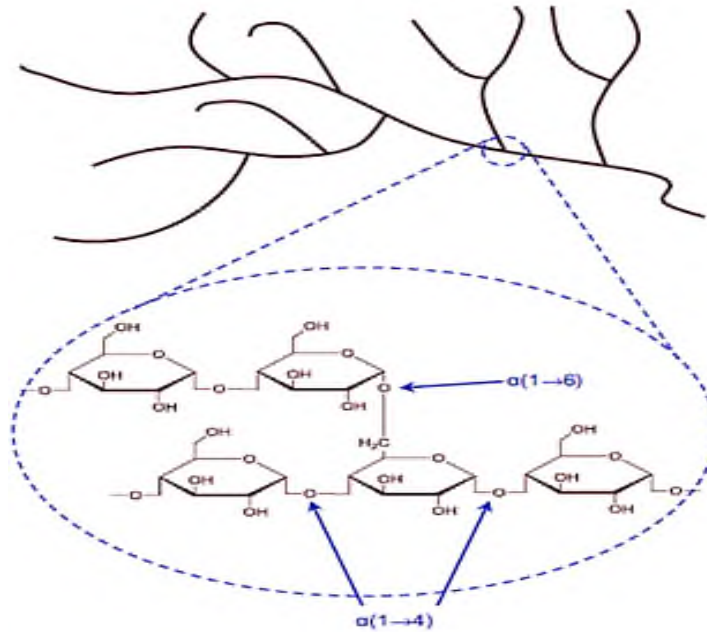


Figura 9. Estructura de la amilopectina.

Los gránulos de almidón están formados de capas alternas de fase amorfa y cristalina con un grosor entre 100 y 400 nm, estas estructuras son referidas como anillos. No se conoce el arreglo exacto de las capas alternas de fase cristalina y amorfa dentro del gránulo de almidón, el modelo más utilizado se muestra en la Figura 10, en donde las moléculas de amilopectina adyacentes se entrelazan formando racimos.^{38,39,41}

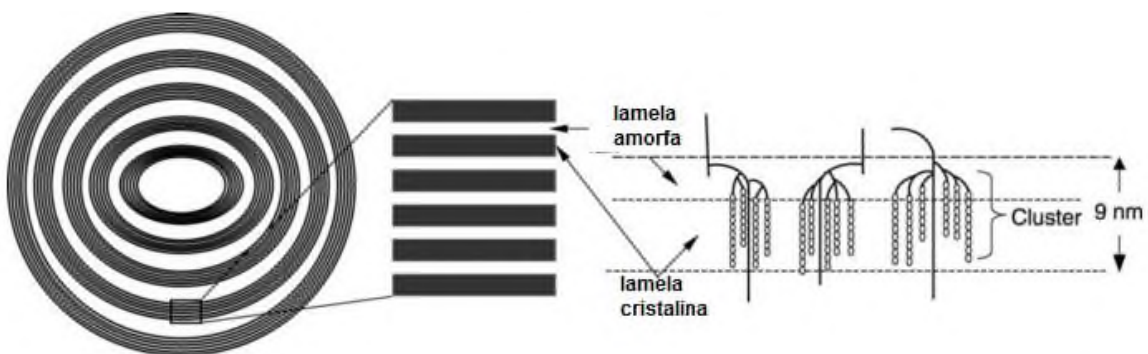


Figura 10. Modelo representativo de la conformación de los gránulos de almidón.³⁸

Las cadenas de amilopectina con más de 10 unidades de glucosa, se organizan en dobles hélices formando estructuras cristalinas, que se conocen como tipo A y B, la estructura tipo A es más compacta que la estructura tipo B, la cual es más abierta con un centro hidratado. Generalmente, los cereales presentan un patrón de difracción tipo A, algunos tubérculos y cereales ricos en amilosa presentan un patrón tipo B, las legumbres y algunas frutas presentan un patrón intermedio llamado tipo C (Figura 11).^{38,41,42} Además, existe un patrón tipo V característico de complejos helicoidales de amilosa con ácidos grasos y monoglicéridos formado después de la gelatinización del almidón.⁴³

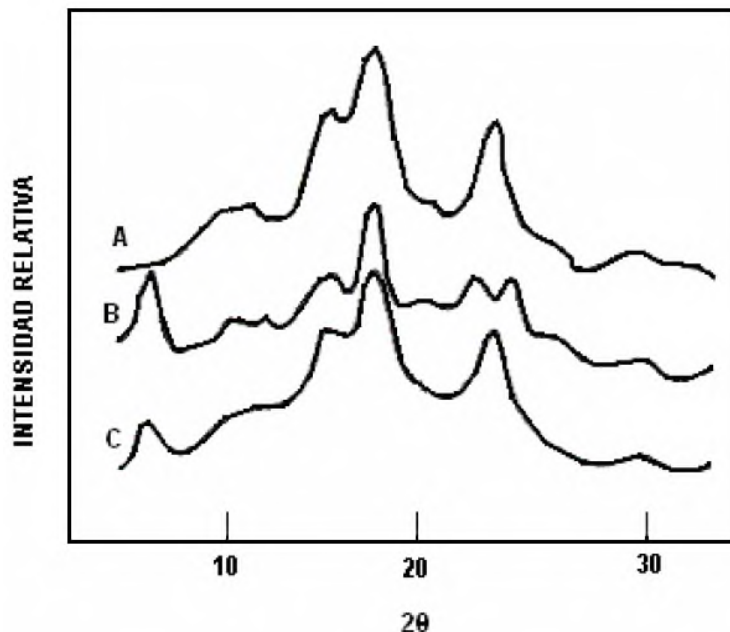


Figura 11. Patrones de difracción característicos de los tipos de almidones.

El almidón es insoluble en agua fría. Sin embargo, cuando los gránulos de almidón son calentados en exceso de agua tienen la capacidad de formar un gel. Cuando esto sucede, su estructura semicristalina puede ser destruida, pasando de una estructura ordenada a una estructura desordenada, este proceso es conocido como gelatinización. El proceso de gelatinización es un proceso irreversible, dependiente del tiempo y la temperatura. La temperatura de gelatinización depende de la fuente botánica del almidón, encontrándose en un rango de 60-75 °C. La gelatinización también se puede definir como el colapso o la disrupción del ordenamiento molecular de los gránulos de almidón (rompimiento de los

enlaces de H), acompañado de un hinchamiento de los gránulos, pérdida de la birrefringencia, solubilización del almidón y aumento de la viscosidad.⁴⁴ Durante el proceso de gelatinización los gránulos de almidón se hidratan y se hinchan progresivamente. Inicialmente, este hinchamiento es reversible, sin embargo como los gránulos de almidón siguen expandiéndose y absorbiendo más agua, el espacio disponible de los gránulos disminuye, aumentando por lo tanto la viscosidad de la suspensión. Cuando se alcanza la máxima capacidad de hinchamiento los gránulos comienzan a disrupcionarse y la amilosa y la amilopectina empiezan a lixiviarse del gránulo. Esta lixiviación de la amilosa es muy importante para la formación del gel.⁴⁵ Además, en esta etapa se pierde la cristalinidad y la birrefringencia. La propiedad de hinchamiento y la gelatinización están controladas en parte por la estructura de la amilopectina, por la composición del almidón y por la arquitectura del granulo.^{38,46,47}

Al proceso que ocurre después de la gelatinización y que corresponde al reacomodamiento de las moléculas de almidón se le conoce como retrogradación. La retrogradación es un fenómeno complejo pues depende de muchos factores, tales como; la fuente de almidón, la concentración de almidón, la temperatura de cocimiento y enfriamiento, el pH y la presencia de otros solutos, como lípidos, entre otros factores.

2.4.2. Procesamiento del almidón

Dado el interés en la utilización de fuentes renovables para la elaboración de plásticos biodegradables, el almidón es uno de los polímeros más utilizados debido a su biodegradabilidad, a que es renovable y su obtención es de bajo costo. Para su procesamiento se emplean técnicas similares utilizadas en la elaboración de polímeros sintéticos, entre estas técnicas se encuentran: moldeo por compresión, moldeo por inyección, mezclado interno, extrusión y vertido en solución o casting.

El almidón no presenta propiedades termoplásticas, para ello se requiere la adición de plastificantes y aplicar un proceso térmico hasta que ocurra la gelatinización. El almidón con algún plastificante es conocido como almidón termoplástico, el cual puede ser obtenido por casting o extrusión. Los parámetros de procesamiento del almidón termoplástico como son: temperatura de procesamiento, contenido de humedad y contenido del plastificante deben ser optimizados de forma correcta, dado que estos

factores influyen directamente en las propiedades del material a obtener. Propiedades tales como; elasticidad, transición vítrea y barrera a gases, entre otras.^{48,49}

Como se mencionó anteriormente, el almidón termoplástico puede obtenerse por el método de casting o extrusión. En el método de casting, el almidón, el plastificante y otros aditivos son mezclados formando una suspensión en agua. Esta suspensión es sometida a calentamiento durante el cual el gránulo de almidón es gelatinizado. Una vez alcanzada la gelatinización, la suspensión es vertida en un molde, se enfría, se seca y posteriormente es desprendida del molde (Figura 12). El tiempo y la temperatura de gelatinización son factores importantes a considerar. Un parámetro también importante a considerar es la cantidad de agua utilizada, ya que si la cantidad de agua no es suficiente la gelatinización no será completa.^{32,48}

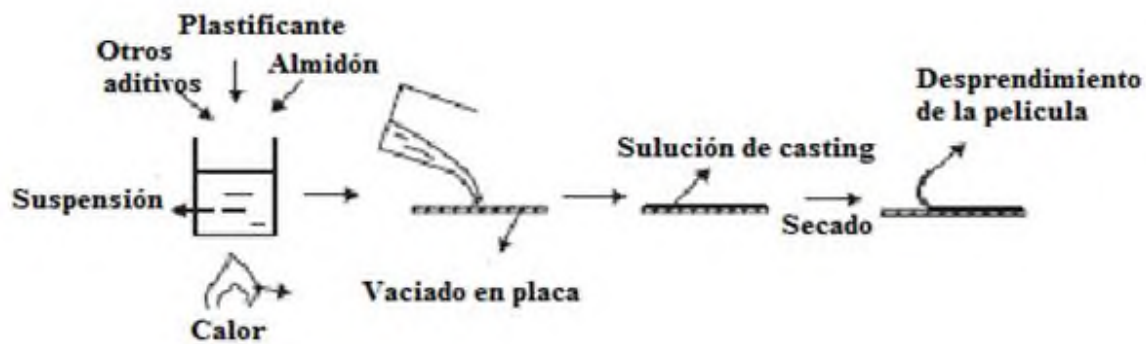


Figura 12. Método de formación de película por solución casting.

En el caso de la extrusión, durante el proceso, los gránulos de almidón son sometidos a un incremento térmico y a un esfuerzo mecánico. Debido a esto, los gránulos de almidón son destruidos parcial o totalmente, perdiéndose la cristalinidad y formando una masa continua. El agua contenida en el almidón y otros plastificantes interactúan con el almidón a través de los enlaces hidroxilo.

Comparadas con los plásticos sintéticos, las películas elaboradas a base de almidón presentan propiedades mecánicas pobres, alta sensibilidad al agua, poca estabilidad a largo plazo, bajas propiedades de barrera al vapor de agua y gases, y en ocasiones se presenta la liberación del plastificante de la matriz del almidón.^{5,8} Dado estos inconvenientes, se han buscado alternativas que ayuden a mejorar estas propiedades. Algunas veces se ha utilizado la mezcla de almidón con polímeros sintéticos,^{50,51} en otros casos, el almidón es modificado

químicamente con la intención de cambiar el carácter hidrofílico a hidrofóbico.^{52,53} Se ha usado almidón con mayor contenido de amilosa o la adición de partículas inorgánicas como la arcilla para mejorar algunas propiedades.^{6,7,54}

Por otro lado, desde hace algunos años se ha recurrido al estudio de fuentes alternativas de almidón, con la finalidad de no depender solamente de las fuentes más utilizadas como son la papa, el arroz y el maíz.

2.4.3. Almidón de plátano

El plátano es un término general que abarca un gran número de especies o híbridos del género *Musa* de la familia Musáceae, incluye alrededor de cuarenta especies diferentes. Su origen al parecer es del sureste asiático. Se introdujo en América a principios del siglo XVI. El plátano ha sido uno de los alimentos básicos más importantes en los países tropicales, su siembra constituye una fuente de empleo de los pequeños productores de los países en desarrollo. El plátano se cultiva en regiones tropicales y subtropicales, es una fruta de producción asexual, es un fruto largo encorvado que se da en forma de racimo, regularmente se consume crudo cuando se encuentra maduro y se cocina en estado verde o maduro.⁵⁵ En estado inmaduro, la pulpa de plátano está conformada en base seca de 73.4 % de almidón, 3.3 % de proteína, 2.7 % de lípidos, 14.5 % de fibra dietética total y 4.7 % de cenizas. Por lo tanto, el carbohidrato predominante en el plátano es el almidón. Los azúcares están presentes solamente en cantidades muy pequeñas, promediando del 1-2 % de la pulpa y estos aumentan a 15-20 % con la madurez del fruto. La planta es una herbácea gigante y perenne, su fruto puede llegar a medir entre 15 y 31 centímetros (Figura 13). Este cultivo exige un clima cálido y constante humedad en el aire.



Figura 13. Plantación de plátano.

México presenta una superficie de 78,130 ha cultivables de plátano, con una producción de 2,232,360 ton. Los estados productores de plátano se agrupan en tres sectores principales: Chiapas; Pacífico centro; que abarca los estados de Colima, Michoacán, Jalisco, Guerrero y Nayarit; y el golfo de México que comprende los estados de Tabasco, Veracruz y Oaxaca. En el 2011, Oaxaca ocupó el noveno lugar en producción a nivel nacional con una producción de 53,618.59 ton. Hay dos regiones productoras de plátano en el estado: la región costa que incluye Santa María Huatulco, Santa María Huazolotitlan, San Pedro Tututepec y la región Papaloapan que incluye San Juan Bautista Tuxtepec, San Juan Bautista Valle Nacional, San José Chiltepec y Santa María Jacatepec.⁵⁶

La mayoría de la producción se exporta a Estados Unidos y el resto se distribuye en la República Mexicana. Sin embargo, ya sea durante el trayecto o en la recolección del fruto, una gran cantidad de plátano es desperdiciado o rechazado por no tener las características idóneas para su consumo, tales como color, forma o tamaño. Esto ocurre debido a que la planta es afectada por plagas que pueden alterar la forma o crecimiento del plátano.

2.5. Dióxido de titanio (TiO_2)

El dióxido de titanio conocido como titania u oxido de titanio (IV), con formula química TiO_2 , tiene una importante aplicación en pinturas y como colorante en alimentos, entre otras aplicaciones. El TiO_2 puede presentar tres formas polimórficas; anatasa, rutilo y brookita (Figura 14). La forma más estable es la estructura rutilo, la cual tiene las siguientes características: es una estructura tetragonal, con índices $a = 0.4593 \text{ nm}$, $c = 0.2959 \text{ nm}$ y banda gap = 3.02 eV . La forma anatasa es tetragonal, $a = 0.3785 \text{ nm}$, $c = 0.9514 \text{ nm}$, con un banda gap = 3.2 eV y la forma brookita es ortorrómbica, $a = 0.9182 \text{ nm}$, $b = 0.5456 \text{ nm}$, $c = 0.5143 \text{ nm}$, band gap = 2.96 eV . Todas las formas cristalinas pueden ser transformadas a rutilo por medio de la calcinación, utilizando una temperatura aproximada de $600 \text{ }^\circ\text{C}$.^{57,58} En la estructura del TiO_2 cada átomo de oxígeno está coordinado con tres átomos de titanio. En las fases rutilo y anatasa, el octaedro TiO_6 está ligeramente distorsionado, con las distancias Ti-O apicales mayores que las distancias Ti-O ecuatoriales. La distorsión es ligeramente mayor en anatasa que en rutilo.

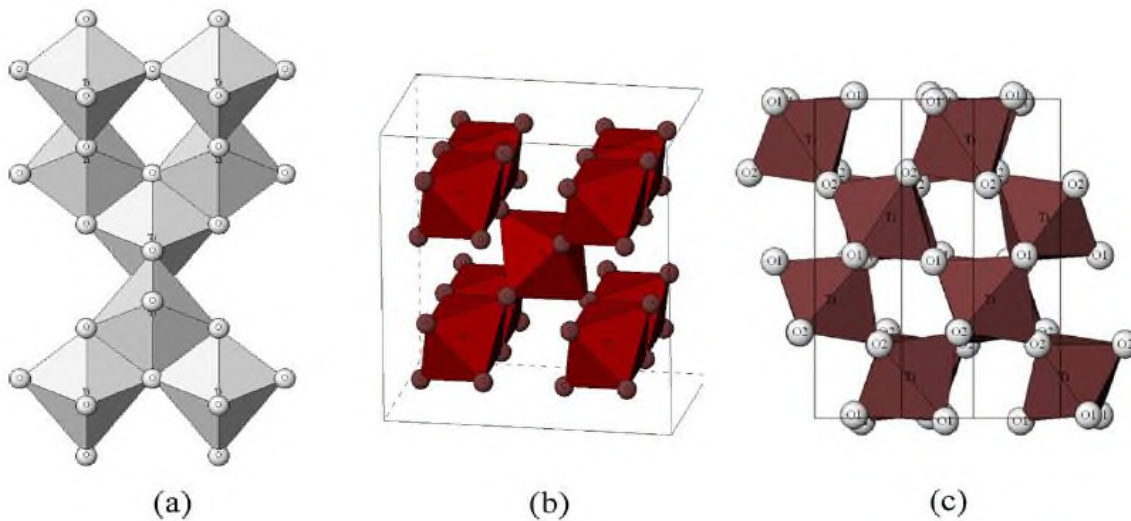


Figura 14. Estructuras cristalinas del TiO_2 : a) anatasa, b) rutilo y c) brookita.⁵⁷

El TiO_2 es un oxido metálico semiconductor que tiene propiedades fotocatalíticas cuando se encuentra en presencia de luz ultravioleta. El TiO_2 es económico, no es tóxico y es biocompatible. Ha sido ampliamente investigado por ser un fotocatalizador utilizado en la descomposición de contaminantes medioambientales.⁵⁹

2.5.1. Aplicaciones del TiO₂

Debido a sus propiedades físicas y químicas, el TiO₂ ha sido un material atractivo para diversas aplicaciones tales como; pigmento en pinturas y cosméticos, en recubrimientos o protectores de corrosión, en celdas de energía solar, en los recubrimientos de lámparas de túneles de carretera y por su acción fotocatalizadora en fotoreactores tipo flujo para la purificación de agua y como recubrimiento en vidrios autolimpiables.^{60,61} Existen muchos trabajos basados en el estudio fotocatalítico del TiO₂, así como su aplicación en la purificación de agua y aire^{62,63} y en la degradación de contaminantes orgánicos.^{64,65} La mayoría de estos estudios se han llevado a cabo en reacciones en fase líquida. El TiO₂ también es estudiado por su comportamiento antimicrobiano. Recientemente, se han combinado partículas de TiO₂ con distintos polímeros como PVC (policloruro de vinilo), hule, poliestireno, algodón y celulosa entre otros.^{59,66-68} Por ejemplo; se han elaborado películas de poliestireno/TiO₂, encontrando que al ser irradiadas con luz ultravioleta las películas se degradan más rápido.⁶⁹ En otros trabajos, se ha reportado el uso de TiO₂ en películas poliméricas para controlar o inactivar la contaminación de un gran número de microorganismos.⁷⁰⁻⁷³ El TiO₂ no solo se ha utilizado en mezclas con polímeros con la finalidad de aprovechar su capacidad fotocatalizadora, sino también para mejorar las propiedades mecánicas^{74,75} y la estabilidad térmica^{76,77} de los polímeros. No obstante, son pocos los estudios realizados en mezclas de TiO₂ y biopolímeros. Uno de ellos, reporta el efecto de TiO₂ sobre películas de kefirán-proteína.⁷⁸ Los autores reportaron cambios en el color de las películas por la presencia del TiO₂, disminución en el esfuerzo a la tensión y aumento en el porcentaje de elongación. En otro reporte, se estudiaron fibras de celulosa revestidas con TiO₂ preparadas por el método de sol-gel, a bajas temperaturas. Estas fibras mostraron una alta eficiencia fotocatalítica sobre el heptano sin sufrir alguna degradación.⁵⁹ En películas Policaprolactona (PCL)/TiO₂ las partículas de TiO₂ mostraron una buena dispersión en la matriz de PCL y con ello un mayor efecto en la fotodegradación de la propia matriz PCL.

2.5.2. Comportamiento fotocatalítico del TiO₂

La fotocatálisis es la propiedad de ciertos materiales de promover reacciones químicas en presencia de luz ultravioleta, que de otro modo serían imposibles o muy lentas. El TiO₂ es un óxido metálico semiconductor que tiene propiedades fotocatalíticas cuando

se encuentra en presencia de luz ultravioleta. El primer reporte sobre el efecto fotocatalítico del TiO_2 se puso en evidencia en 1938, en donde se reportó que la absorción de UV producía especies de O_2 activo causando el blanqueamiento de tintes. En 1980 se empleó el TiO_2 para la purificación de agua de desechos así como de aire, obteniendo muy buenos resultados.

El TiO_2 es típicamente un semiconductor de tipo n, la banda prohibida para la estructura cristalina anatasa es 3.2 eV, para la estructura rutilo 3.0 eV y para la brookita 3.2 eV. Cuando el TiO_2 es expuesto a la radiación UV en una longitud de 280–400 nm (3.10–4.43 eV), es posible promover electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, generando un hueco en la banda de valencia, los pares electrón-hueco migran a la superficie de las partículas de TiO_2 para participar en una serie de reacciones redox. Los electrones reducen de Ti (IV) a Ti (III) y reaccionan con el oxígeno generando radicales superóxidos (O_2^-), al mismo tiempo los huecos (h^+) reaccionan con moléculas de H_2O , para generar radicales hidroxilos (OH^\cdot), los radicales de oxígeno pueden oxidar los compuestos orgánicos hasta CO_2 y H_2O (Figura 15). También, los radicales OH y las especies superóxidos pueden inactivar distintos microorganismos como bacterias y hongos.⁷⁹⁻⁸¹

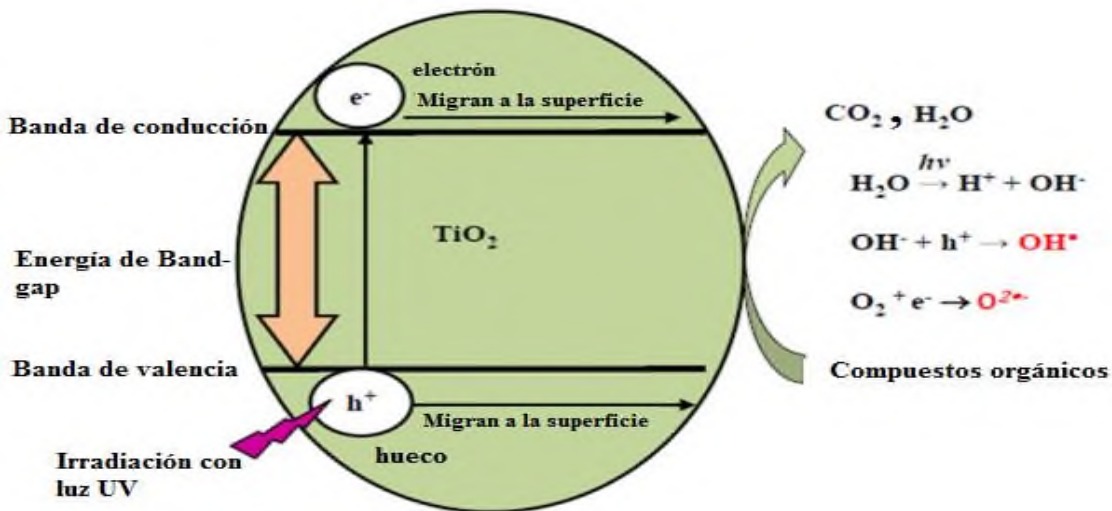
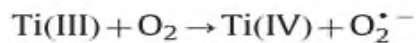
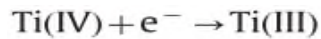


Figura 15. Esquema de fotoexcitación del TiO_2 y especies formadas.

Las reacciones mostradas anteriormente se describen a continuación;



La eficiencia del TiO_2 como fotocatalizador depende de muchos factores como la matriz de soporte, el tamaño de la partícula, el área superficial del TiO_2 y el tiempo de irradiación, entre otros. Se sabe que la fase anatasa presenta una mayor actividad fotocatalítica que el rutilo. Esto se debe a que la anatasa presenta un mayor nivel de Fermi que el rutilo por 0.1 eV, dando como resultado una baja afinidad por el oxígeno y niveles altos de grupos OH en la superficie de TiO_2 . Estos grupos hidroxilos le dan a la anatasa una mayor actividad fotocatalítica, además de que la anatasa posee una banda de absorción más ancha.

2.6. Degradación de polímeros

Con el paso del tiempo, los polímeros han sufrido mejoras para aportar mayor estabilidad y durabilidad, y con esto se han vuelto resistentes a muchas condiciones medioambientales, como temperatura y humedad entre otras. Esto conlleva a largos tiempos de degradación de los materiales poliméricos, en promedio, más de 100 años. Debido a que los materiales poliméricos se elaboran de acuerdo a diversas necesidades de uso, se tienen productos poliméricos de largo y corto tiempo de uso. Los primeros son todos los productos que requieran alta durabilidad mayor a un año, son utilizados preferentemente en la construcción, aeronáutica, industria automotriz, etc. Los de corto tiempo son los polímeros utilizados como empaques, bolsas y botellas, cuyo tiempo de aplicación es mucho menor a un año. En cualquiera de los dos casos, bajo condiciones ambientales las propiedades no son tan alteradas y por lo tanto no se degradan en poco tiempo.

La degradación de los polímeros, se basa en la descomposición del material a través del rompimiento de las cadenas poliméricas. Esto involucra la pérdida de sus propiedades

mecánicas, ópticas, etc. La degradación puede ser ocasionada por diversos factores, entre ellos, la temperatura, la irradiación y los microorganismos. Con base a estos factores podemos tener distintos tipos de degradación, tales como; la degradación térmica, la fotodegradación y la biodegradación.

2.6.1. Fotodegradación

La fotodegradación es el proceso por el cual las diversas fuentes de luz, incluyendo el sol, pueden degradar la materia, causando cambios físicos o químicos en ella. El término de fotodegradación usualmente es utilizado para referirse a la mineralización oxidativa de compuestos orgánicos a CO_2 , H_2O , NO_3 , entre otros compuestos utilizando la luz.

La fotodegradación en polímeros está relacionada con la capacidad de absorber parte de la luz solar, esto incluye la radiación UV-B (-295– 315 nm) y la radiación UV-A (-315– 400 nm) responsables de la fotodegradación directa (fotólisis y foto-oxidación), parte de la luz visible (400–760 nm) y la irradiación infrarroja (760–2500 nm). La radiación ultravioleta genera electrones y huecos causando la oxidación del material y posteriormente la degradación. Muchos semiconductores fotocatalíticos son utilizados para promover la fotodegradación de polímeros, algunos semiconductores utilizados son: ZnO , WO_3 , BiFeO_3 , Fe_2O_3 , CuS y TiO_2 . El TiO_2 es uno de los más utilizados, dado que es económico, disponible comercialmente, no tóxico y químicamente estable.

2.6.2. Biodegradación

El término biodegradación se define como la descomposición de un material por la acción enzimática de microorganismos, como bacterias, levaduras y hongos. En condiciones aeróbicas se obtiene CO_2 , H_2O y biomasa como producto final y bajo condiciones anaeróbicas hidrocarburos, metano y biomasa.⁸²

La biodegradación de materiales poliméricos puede presentarse en distintas etapas, tal como se describen a continuación.

Biodeterioración: es la acción combinada de comunidades microbianas y factores abióticos para fragmentar el material polimérico en fracciones diminutas.

Depolimerización: los microorganismos secretan agentes catalíticos (enzimas y radicales libres) capaces de romper moléculas poliméricas, reduciendo su peso molecular y

generando con ello oligómeros y monómeros. Algunas moléculas de la depolimerización son reconocidas por los receptores de la célula microbiana y pueden cruzar la membrana de la célula, otras moléculas permanecen fuera de la célula y pueden ocasionar modificaciones de la célula.

Asimilación: en el citoplasma, las moléculas se integran al metabolismo microbiano para producir energía, biomasa, metabolitos primarios y secundarios.

Mineralización: las moléculas como CO_2 , N_2 , CH_4 y H_2O , y las diferentes sales de los metabolitos intracelulares son completamente oxidados y desechados al medio ambiente.

Algunos factores que contribuyen a la biodegradación de un polímero sintético o natural son: el tamaño de la macromolécula, la estructura, la composición química, la cantidad de aditivos presentes, el pH y las condiciones ambientales. Hay un gran número de pruebas para determinar la biodegradación en los materiales, tales como: la respirometría, la cual determina la cantidad de CO_2 relacionado con la actividad de microorganismos presentes en una composta, la pérdida de peso del material, la determinación de las propiedades mecánicas del material, el cambio en las propiedades físicas utilizando distintas técnicas como IR, DSC, MEB etc., y la observación visual, que consiste en evaluar los cambios en la forma del material. En esta última prueba se evalúan la superficie, la formación de huecos o cizallas, la fragmentación y los cambios de color. Estos cambios no proveen la presencia de biodegradación en términos de metabolismo, pero si son parámetros usados que indican el ataque microbiano.⁸²⁻⁸⁴

3. JUSTIFICACIÓN

Debido al problema ambiental generado por la disposición final de los residuos plásticos, en los últimos años se ha buscado la elaboración de materiales de uso específico para bolsas y empaques de alimentos, que sean económicos y provengan de fuentes naturales y por ello sean biodegradables. Dada estas condiciones, en este trabajo se muestra el uso de almidón proveniente de una fuente no convencional como lo es el plátano macho, para la elaboración de películas plásticas. Adicionalmente, se considera generar un valor agregado a la producción de plátano macho, tomando en cuenta que se puede emplear materia prima con defectos, es decir; frutos con golpes, incompletos o con tamaño desproporcionado, entre otros defectos. Con esto, se pretende disminuir pérdidas de producción. La región del Papaloapan es una región altamente productora de plátano macho. El aprovechamiento de esta materia prima para la extracción de almidón y las consideraciones de uso de frutos no vendibles son factores de conveniencia para la explotación y la generación de productos naturales innovadores.

Aun cuando es posible generar películas plásticas a partir de almidón de plátano macho, es necesario fortalecer las propiedades de estas películas. Con la finalidad de mejorar estas propiedades se recurre a la utilización de partículas inorgánicas que puedan dispersarse en la matriz de almidón. En este trabajo, se utiliza la arcilla montmorillonita, la cual es económica, no tóxica y su uso con polímeros ha sido en bajas concentraciones (<6% en peso). También, se utiliza dióxido de titanio (TiO_2) para aportar propiedades fotodegradativas a las películas plásticas.

Considerando que la arcilla montmorillonita se disperse en láminas nanométricas sobre el almidón y a su vez funcione como un soporte para nanopartículas de TiO_2 . Se espera obtener películas nanocompuestas con propiedades únicas.

4. HIPÓTESIS

La modificación de la arcilla por molienda mecánica provocará cambios en la estructura laminar de la arcilla permitiendo una mayor interacción con las partículas de TiO_2 y con las macromoléculas del almidón, lo cual generará la obtención de materiales nanoestructurados Almidón/ TiO_2 /Arcilla Modificada con nuevas ó mejores propiedades finales que las películas de almidón reportadas.

5. OBJETIVOS

5.1. Objetivo General

Desarrollar películas plásticas biodegradables a partir de almidón de plátano macho y partículas inorgánicas (arcilla montmorillonita y TiO_2), considerando la modificación de la arcilla por molienda mecánica y los efectos de nanoestructuración de las partículas en el almidón.

5.2. Objetivos Particulares

- ❖ Estudiar el efecto de molienda mecánica de alta energía en la arcilla montmorillonita.
- ❖ Estudiar la influencia de la arcilla modificada sobre la nanoestructuración y las propiedades de las películas Almidón/MMT modificada.
- ❖ Estudiar la influencia de la arcilla modificada sobre la morfología y las propiedades de las películas Almidón/ TiO_2 /MMT modificada.
- ❖ Determinar el comportamiento fotodegradativo de los nanocompuestos Almidón/MMT modificada y Almidón/ TiO_2 /MMT modificada.
- ❖ Analizar el comportamiento biodegradativo en suelo de los nanocompuestos Almidón/MMT modificada y Almidón/ TiO_2 /MMT modificada.

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se utilizó plátano macho perteneciente a la variedad *Musa paradisiaca L.*, en estado fisiológico inmaduro (verde), adquirido con productores de la región de Tuxtepec, Oaxaca, México. La arcilla de estudio es una montmorillonita natural de sodio denotada como MMT adquirida de Southern Clay, con un espaciamento interplaca $d_{001} = 11.7 \text{ \AA}$, de acuerdo con la hoja de seguridad proporcionada. El dióxido de titanio utilizado fue denominado comercialmente P25, proporcionado por Degussa Inc. Contiene una combinación de estructuras rutilo y anatasa, punto de fusión de 1830-1850 °C y punto de ebullición de 2500-3000°C. Se utilizó glicerol como agente plastificante del almidón (temperatura de fusión de 160 °C y densidad de 1.262 g/cm³).

6.1. Condiciones de molienda mecánica de la arcilla montmorillonita

La modificación de la arcilla se realizó por molienda mecánica en seco, en un molino planetario de bolas marca Pulverisette7 (Ver Figura 16), se colocaron 4 g de arcilla montmorillonita en cada tazón con 15 balines de 10 mm de diámetro, ambos del mismo material de composición (nitruro de silicio). Se llevó a cabo el estudio de modificación de la arcilla en función de los tiempos de molienda de 0, 6, 12, 24, 48 y 96 minutos a una velocidad de giro constante de 600 rpm. En la Tabla 2 se indican los códigos utilizados para cada muestra de arcilla modificada.



Figura 16. a) Molino planetario b) Tazones de nitruro de silicio.

Tabla 2. Códigos empleados para etiquetar a las muestras

Clave	Tiempo de Molienda (min)	Clave	Tiempo de Molienda (min)
MMT	0	MMT-24	24
MMT-6	6	MMT-48	48
MMT-12	12	MMT-96	96

6.2. Aislamiento del almidón

Para la obtención del almidón se empleó el siguiente procedimiento. Plátanos machos en estado fisiológico inmaduro fueron lavados, pelados y cortados en rodajas. Inmediatamente después se sumergieron en una solución de ácido cítrico (3 g/L) para evitar la oxidación. Posteriormente, se molieron en una licuadora tipo industrial. El producto obtenido se tamizó en mallas No. 40 (0.425 mm), 100 (0.15 mm) y 270 (0.053 mm). En cada paso de malla, el residuo se lavó con agua hasta obtener un líquido transparente. El líquido se desechó y los sólidos (almidón) recuperados se secaron en un secador convencional a una temperatura de 40 ± 1 °C durante 24 horas. El polvo obtenido se tamizó con la malla 100 y se almacenó en bolsas con cierre hermético a temperatura ambiente para su uso posterior.

6.3. Preparación de los nanocompuestos

El desarrollo experimental para la obtención de los nanocompuestos consistió en la preparación de sistemas binarios Almidón/MMT modificada y sistemas ternarios Almidón/TiO₂/MMT modificada por el método de solución-casting.

6.3.1. Preparación de las películas Almidón/MMT modificada

Cada muestra de arcilla MMT modificada a distintos tiempos de molienda mecánica se mezcló con agua y glicerol, utilizando una mezcladora mecánica IKA, modelo RW20 Digital y una propela de configuración especial (18 dientes alternados arriba-abajo). La mezcla se llevó a cabo durante 3h a 1000 rpm y a temperatura ambiente. Una vez pasado este tiempo, se agregó lentamente el almidón. La temperatura del sistema de reacción se

incrementó a 80 °C y se mantuvo a esta temperatura y con agitación constante de 650 rpm durante 30 min. La suspensión obtenida se vertió en recipientes de aluminio con recubrimiento de teflón y se introdujeron en un horno marca Scorpion Scientific mod. A62060 para su secado, a 50°C y durante 16 h. Después del secado, las películas fueron desprendidas del molde y se mantuvieron acondicionadas hasta ser utilizadas para su caracterización en un desecador que contenía una solución saturada de NaBr, la cual proporcionaba una humedad relativa (HR) del 57 %. La Figura 17 muestra un esquema general fotográfico del procedimiento.



Figura 17. Proceso de elaboración de los nanocompuestos en película.

El contenido de arcilla en el sistema fue del 3 % en peso y el del glicerol del 50 % en peso. Ambos porcentajes fueron con respecto al almidón y se mantuvieron constantes en todos los experimentos. Los sistemas de referencia A (almidón) y AMMT (almidón/montmorillonita sin modificar) fueron obtenidos bajo las mismas condiciones de procesamiento.

En la Tabla 3 se muestran los códigos utilizados para etiquetar las películas obtenidas.

Tabla 3. Códigos de las películas Almidón/MMT modificada.

CLAVE	Composición de la película
A	Almidón
AMMT	Almidón + Arcilla (MMT) sin modificar
AMMT-6	Almidón + Arcilla modificada a 6 minutos
AMMT-12	Almidón + Arcilla modificada a 12 minutos
AMMT-24	Almidón + Arcilla modificada a 24 minutos
AMMT-48	Almidón + Arcilla modificada a 48 minutos
AMMT-96	Almidón + Arcilla modificada a 96 minutos

6.3.2. Preparación de las películas Almidón/TiO₂/MMT modificada

Primeramente, el TiO₂ fue mezclado con agua y glicerol. Poco tiempo después, la arcilla fue agregada lentamente para evitar la formación de aglomerados. La mezcla se llevó a cabo bajo las condiciones previamente mencionadas para el sistema almidón/MMT modificada (3h de agitación a 1000 rpm) y la misma metodología de recuperación, acondicionamiento y secado para obtener las películas. El contenido de TiO₂ fue del 3 % en peso en todos los experimentos. La película de referencia que contiene almidón y TiO₂ se etiquetó como AT. En la Tabla 4 se muestran los códigos utilizados para etiquetar a las películas Almidón/TiO₂/MMT modificada.

 Tabla 4. Códigos de las películas Almidón/TiO₂/MMT modificada

CLAVE	Composición de la película
AT	Almidón + TiO ₂
AT/MMT	Almidón + TiO ₂ + arcilla sin modificar
AT/MMT-6	Almidón + TiO ₂ + arcilla modificada a 6 minutos
AT/MMT-12	Almidón + TiO ₂ + arcilla modificada a 12 minutos
AT/MMT-24	Almidón + TiO ₂ + arcilla modificada a 24 minutos
AT/MMT-48	Almidón + TiO ₂ + arcilla modificada a 48 minutos
AT/MMT-96	Almidón + TiO ₂ + arcilla modificada a 96 minutos

Una vez obtenidas las películas Almidón/MMT modificada y Almidón/TiO₂/MMT

modificada se prepararon muestras para la caracterización, de acuerdo a los requerimientos de cada técnica de caracterización.

La materia prima, en este caso el almidón, la arcilla montmorillonita y el TiO_2 , fueron caracterizados en estado sólido sin ningún tratamiento previo.

6.4. Estudio fotodegradativo de las películas Almidón/ TiO_2 /MMT modificada

Debido a la presencia del TiO_2 en las películas Almidón/ TiO_2 /MMT modificada se estudió el efecto fotodegradativo del TiO_2 . Para ello, se utilizó una cámara de intemperismo acelerado marca Atlas UV-CON modelo UC-327-2. Esta cámara cuenta con 6 lámparas de luz UV de longitud de onda de 350 nm (Figura 18).



Figura 18. Cámara de intemperismo ATLAS UV-CON.

Las muestras fueron sometidas a 8 h de irradiación a 60 °C y 2 h de condensación a 50 °C, de acuerdo a la norma D4329-92. Para ello, se recortaron las películas en rectángulos de 3 x 2 cm y se colocaron en portamuestras recubiertos de papel aluminio (Figura 19). Se sujetaron en las orillas para evitar el desprendimiento y la pérdida del material. Las muestras fueron expuestas a 0, 1, 3, 5 y 8 horas de irradiación (considerando 8 h de irradiación y 2 h de condensación). En las etiquetas de las muestras sometidas al intemperismo solo se les agregó las horas de irradiación.



Figura 19. Muestras preparadas para la cámara de envejecimiento.

6.5. Estudio de la biodegradación en suelo de las películas nanocompuestas Almidón/TiO₂/MMT modificada

Estas pruebas se realizaron en un espacio convencional de terreno (jardín de una casa) ubicado en san Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca. Este lugar se eligió debido a un mejor control para el acceso y la manipulación de las muestras. Las muestras fueron enterradas durante la temporada primavera-verano del 2014, las condiciones ambientales como la humedad no fueron modificadas. Las películas fueron cortadas en muestras de 5 x 5 cm, se tomó el peso inicial de las muestras y se etiquetaron. Las muestras fueron sujetadas con un hilo en un pedazo de madera y se colocaron sobre una base que contenía tierra entre 30 cm de capa inferior y 15 cm de capa superior. Se colocaron tres muestras de cada película. Las muestras se recuperaron a los 8, 15, 30 y 60 días de exposición.

Se evaluó la pérdida de peso de las películas, para ello las muestras se limpiaron cuidadosamente y posteriormente se pesaron. Se tomaron fotografías con la intención de dar seguimiento de la degradación de las muestras.

6.6. Caracterización de los productos obtenidos

La caracterización se llevó a cabo por diferentes técnicas, dependiendo del tipo de estudio realizado. Preferentemente, se caracterizaron los productos por objetivo particular de estudio, es decir; primero los productos de molienda mecánica de la arcilla, posteriormente, las películas Almidón/MMT modificada y Almidón/TiO₂/MMT modificada

y por último las muestras fotodegradadas y biodegradadas. No obstante, las técnicas de caracterización en algunos casos fueron las mismas.

6.6.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica se utilizó para identificar los grupos funcionales presentes en la arcilla natural y en la arcilla después de la molienda mecánica. También fue utilizada para establecer posibles interacciones durante el proceso de obtención de las películas Almidón/MMT modificada y Almidón/TiO₂/MMT modificada.

Los análisis se llevaron a cabo en un espectrómetro Dynascan modelo Spectrum 100, Perkin Elmer, utilizando un interferómetro de reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés), mostrado en la Figura 20. Los espectros FTIR fueron obtenidos a una resolución de 4 cm⁻¹ y en un rango de 4000-515 cm⁻¹.



Figura 20. Espectrómetro FTIR utilizado para la medición de las muestras.

6.6.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se usó para determinar las señales correspondientes a los planos de difracción de la arcilla y los cambios en su estructura cristalina por efectos de la molienda mecánica. Esta técnica también permitió deducir la formación de nanocompuestos intercalados en las películas nanocompuestas y estudiar el efecto de la irradiación ultravioleta de algunas muestras. Para la medición de la arcilla modificada por

molienda mecánica se utilizaron portamuestras de vidrio y la medición de los productos se realizó directamente en los polvos obtenidos. Las muestras tipo película tanto de los nanocompuestos obtenidos como de los irradiados fueron cortadas en círculos de 5 cm de diámetro aproximadamente, de manera que cubrieran el portamuestras de vidrio.

Los patrones de difracción se obtuvieron con un difractómetro de Rayos X marca Bruker Axs, modelo D8 Advance con un generador de radiación de Cu- $K\alpha$ con filtro de Ni y rejillas de 2 mm (Figura 21). Los análisis se llevaron a cabo de 4 a 40 en 2θ . Se utilizó una intensidad de 30 mA y un voltaje de 40 kV.

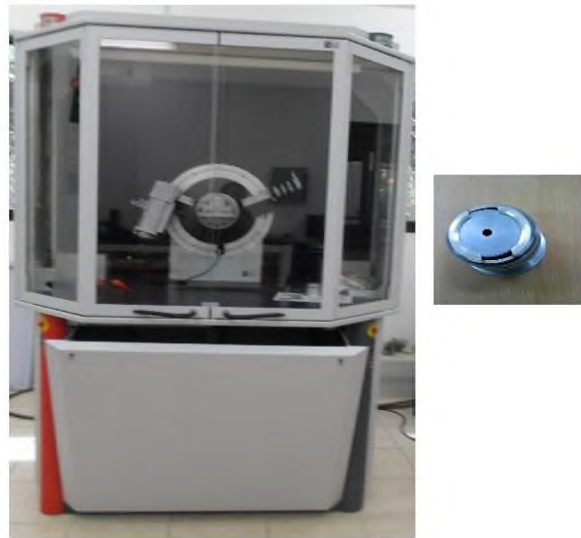


Figura 21. Difractómetro de rayos X y portamuestras.

6.6.3. Análisis térmogravimétrico (TGA)

Mediante esta técnica se evaluaron los cambios durante la descomposición térmica de las arcillas modificadas, determinando así su comportamiento de estabilidad térmica. También fueron analizadas algunas películas Almidón/TiO₂/MMT modificada después de la irradiación ultravioleta. Se utilizó un analizador térmico simultáneo STA 6000 de Perkin Elmer. Muestras de 10 ± 0.5 mg se sometieron a un calentamiento de 30 a 800 °C, a una velocidad de 10 °C/min, bajo una atmósfera inerte de nitrógeno con flujo de 20 ml/min (Figura 22).

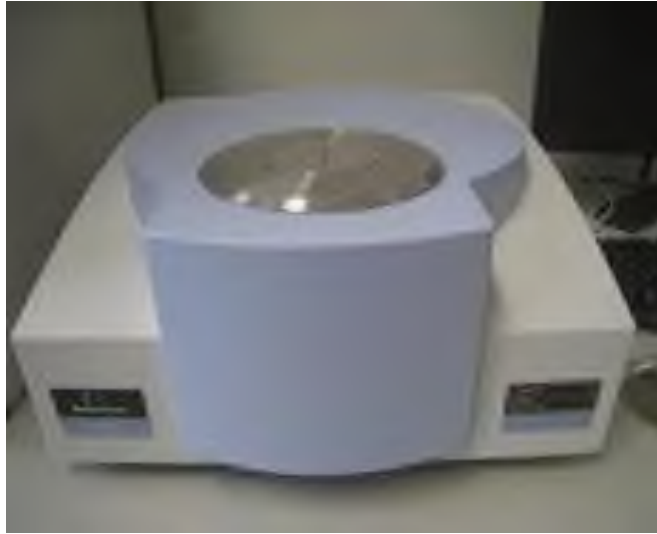


Figura 22. Analizador térmico simultáneo STA 6000.

6.6.4. Microscopía electrónica

Se analizaron las muestras de arcilla modificada por microscopía electrónica de transmisión. Para analizar las muestras en el microscopio electrónico de transmisión, fue necesaria una preparación previa. Para ello, las muestras fueron dispersadas en alcohol con ayuda de un equipo ultrasónico durante 5 minutos. Posteriormente, con la ayuda de una pipeta se colocó una gota sobre una rejilla de cobre y posteriormente se procedió a su medición en un microscopio electrónico JEOL 200 CX (Figura 23).

Para analizar la microestructura de las películas nanocompuestas se utilizó un microscopio electrónico de barrido ESEM FEI-QUANTA 200 (Figura 24). Algunas muestras irradiadas durante el intemperismo acelerado fueron también analizadas por esta técnica. Muestras de 5 x 5 mm fueron colocadas sobre cinta adhesiva de carbono y soportadas en un pin de aluminio, algunas muestras fueron recubiertas con oro. Posteriormente, las muestras fueron examinadas a un voltaje de 20 kV y a una distancia de 10 mm con respecto a la fuente de electrones. Los materiales fueron observados a diferentes magnificaciones desde 100x hasta 2000x. Se analizó la superficie de las muestras, así como perfiles de alguna de ellas.

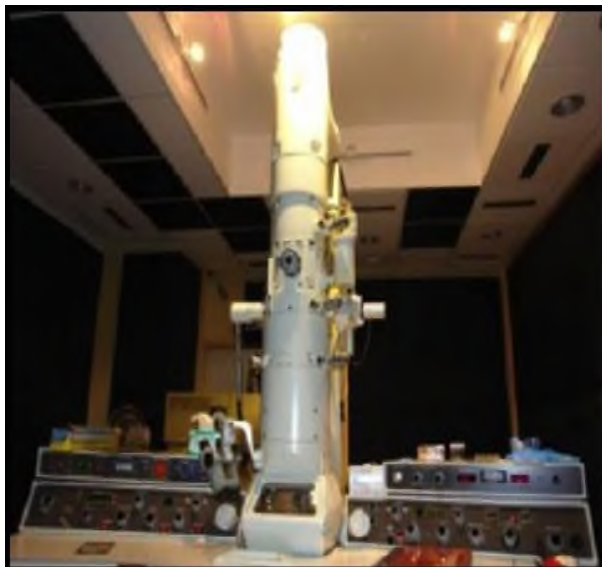


Figura 23. Microscopio electrónico de transmisión.



Figura 24. Microscopio electrónico de barrido.

6.6.5. Determinación del área superficial

El área específica de las arcillas modificadas se determinó en un equipo medidor de área superficial y porosidad BELSORP-mini marca BEL JAPAN.INC (Figura 25), utilizando nitrógeno como gas adsorbente a 77 K. Se utilizó el método de Brunauer–Emmett–Teller (BET). La distribución de tamaño de poro se calculó por el método Barrett–Joyner–Halenda (BJH) a partir de las isoterms de adsorción–desorción.



Figura 25. Equipo de medición del área superficial de las arcillas modificadas.

6.6.6. Determinación de la permeabilidad al vapor de agua de las películas Almidón/TiO₂/MMT modificada.

Para la prueba de permeabilidad al vapor de agua de las películas nanocompuestas se utilizó el método gravimétrico conocido como el método de la copa o celda de prueba. Para ello, las películas previamente estabilizadas a una humedad del 57 % se cortaron con un diámetro de 7.5 cm. Posteriormente, se colocaron cuidadosamente sobre la parte superior de la celda de prueba. En el interior de la celda se colocó sílica gel para generar una humedad relativa cercana al 0 %. Las celdas se colocaron en un desecador que contenía una solución saturada de NaCl que generaba una humedad relativa del 75 % \pm 2 (Figura 26). Para la medición de la permeabilidad al vapor de agua de las películas se registraron los cambios en el peso de las celdas, el peso fue registrado cada hora, durante 8 horas. Se realizó un análisis de los datos registrados de la ganancia de peso en función del tiempo para calcular la velocidad de transmisión de vapor de agua.



Figura 26. Celda con muestra en un desecador estabilizándose, para medir la permeabilidad al vapor de agua.

6.6.7. Determinación de las propiedades mecánicas de las películas Almidón/TiO₂/MMT modificada

Las pruebas mecánicas consistieron en ensayos de tensión-elongación. Se determinó el esfuerzo de tensión a la fractura (TF) y el porcentaje de elongación (% E). Las pruebas fueron realizadas en un Texturometro Brookfield CT3, usando una celda de carga de 25 kg. Las películas fueron cortadas en rectángulos de 9 cm de largo por 2.5 cm de ancho. El espesor de cada uno de los rectángulos fue determinado usando un micrómetro manual. El promedio de estas determinaciones se utilizó para calcular el área de sección transversal sobre la cual se ejerce la fuerza de tensión, siendo el área igual al espesor multiplicado por el ancho de cada película. Posteriormente, se colocó cada película entre las mordazas de sujeción del equipo. Cada extremo fue sujetado colocando 2 cm del rectángulo en cada una de las pinzas de sujeción. La separación entre las pinzas fue de 5 cm. La velocidad de deformación fue de 10 mm/seg (ver Figura 2).

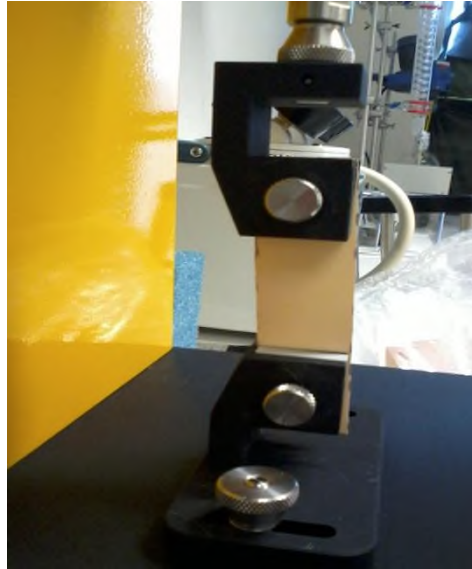


Figura 27. Muestra colocada en el Texturometro Brookfield CT3.

El esfuerzo de tensión fue calculado 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 fue proporcionado directamente por el equipo.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos se discutirán de acuerdo a los objetivos particulares propuestos:

- ♣ Efecto de la molienda mecánica de alta energía sobre la arcilla montmorillonita.
- ♣ Influencia de la arcilla modificada sobre la nanoestructuración y las propiedades de las películas Almidón/MMT modificada.
- ♣ Influencia de la arcilla modificada sobre la morfología y las propiedades de las películas Almidón/TiO₂/MMT modificada.
- ♣ Comportamiento fotodegradativo de las películas nanocompuestas Almidón/MMT modificada y Almidón/TiO₂/MMT modificada.
- ♣ Comportamiento biodegradativo en suelo de las películas nanocompuestas Almidón/MMT modificada y Almidón/TiO₂/MMT modificada.

7.1. Efecto de la molienda mecánica de alta energía sobre la arcilla montmorillonita

Con la finalidad de establecer las condiciones óptimas de tiempo y tipo de tazón a utilizar en la molienda mecánica para la modificación de la arcilla montmorillonita, se realizaron algunos experimentos.

Se realizaron pruebas con tres tazones de distinta composición; nitruro de silicio, acero templado y carburo de tungsteno, cada uno con densidades diferentes: 3.1, 7.9, 14.7 g/cm³ respectivamente. Se utilizaron 15 balines de 10 mm de diámetro del mismo material de los tazones. Las muestras fueron sometidas a tiempos largos de molienda (390 minutos).

De acuerdo a la Figura 28, al tiempo de molienda de 390 minutos la estructura de la arcilla montmorillonita se amorfiza independientemente del tipo de tazón utilizado. Esto es debido a la alta energía generada durante la molienda. No obstante, el efecto de amorfización es menor con nitruro de silicio. Es más evidente la amorfización con acero templado y carburo de tungsteno. Con este último y al tiempo de molienda indicado, además de la amorfización se muestran dos picos de difracción, estos picos corresponden a carburo de tungsteno en la muestra (contaminación). Esto implica que la densidad de los materiales de molienda afecta la energía de impacto y como consecuencia también afecta la modificación superficial y estructural de la arcilla. Debido a esto, se consideró utilizar los tazones de nitruro de silicio (ya que son los de menor densidad) y tiempos cortos de

molienda, menores a 96 min. Esto con el fin de poder analizar a mayor detalle el efecto de la molienda mecánica sobre la arcilla.

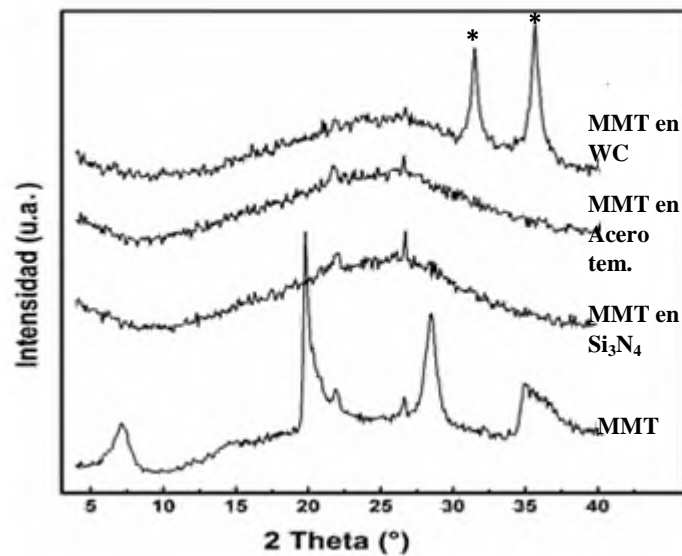


Figura 28. Patrones de difracción de rayos X de la arcilla MMT natural y modificada a un tiempo de 390 minutos en distintos tazones (WC: carburo de tungsteno; acero templado y Si₃N₄: nitruro de silicio). * indica contaminación del tazón de WC.

Una vez que se establecieron las condiciones óptimas de la molienda mecánica para la modificación de la arcilla, se llevaron a cabo los experimentos variando el tiempo de molienda, (6, 12, 24, 48 y 96 minutos) tal como se indicó en la Tabla 2.

La Figura 29 muestra los patrones de difracción de rayos X de la arcilla montmorillonita y de las muestras modificadas por molienda mecánica. Las reflexiones de la MMT corresponden a 7.1, 19.8, 28.3 y 35.1 en 2θ , el primer pico corresponde al plano (001) y está relacionado con la distancia entre las láminas individuales (d_{001}), con un espacio basal aproximado de 12.4 Å. De acuerdo a la Figura 29 (línea punteada), la intensidad del plano (001) disminuye gradualmente conforme aumenta el tiempo de molienda, este efecto de la pérdida del plano (001) se asocia con el fenómeno denominado delaminación de la arcilla e indica una pérdida en el grado de apilamiento de las láminas.^{21,29,85,86} Aparentemente, el impacto de los balines de molienda contra los aglomerados de arcilla provoca un rompimiento de los mismos disminuyendo con ello el

grado de apilamiento de las láminas que los forman, con una tendencia tal como se esquematiza en la Figura 38.

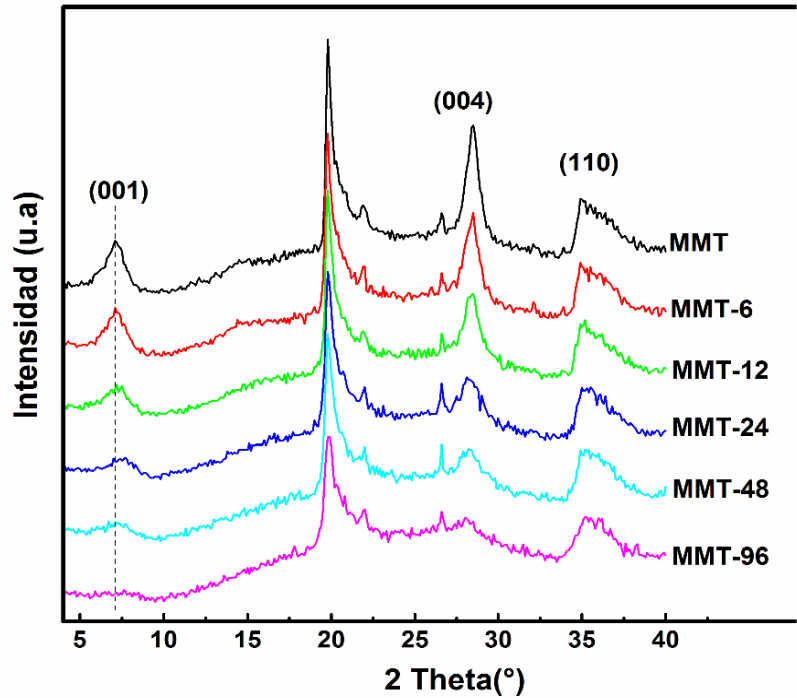


Figura 29. Patrones de difracción de rayos X de la arcilla natural MMT y de la arcilla modificada a distintos tiempos de molienda.

De acuerdo a la Figura 29, es notable que el tratamiento de molienda hasta los 6 minutos no provoca un cambio significativo en la estructura de la arcilla. Por el contrario, a los 96 minutos de molienda se observa la pérdida casi total del pico de difracción del plano (001). Además, se observa un ensanchamiento y una disminución en intensidad en los otros picos. Esto es consecuencia de que la molienda mecánica genera una reducción del tamaño de partícula y un cambio gradual de la estructura de la arcilla. Como el mayor efecto de la molienda mecánica ocurre en el plano (001), es posible adjudicar este comportamiento a la disminución electrostática entre las láminas y los iones que se encuentran en el espacio interlamilar de la arcilla. Esto es debido principalmente a que el daño causado por la molienda mecánica ocurre a lo largo del eje paralelo a las láminas de la arcilla. Estos resultados concuerdan con los reportados en otros estudios de arcilla de montmorillonita⁸⁷⁻⁹⁰ y en otros tipos de arcillas sometidas a molienda mecánica.⁹¹⁻⁹⁵ La alta velocidad de los balines dentro del molino y la alta energía de impacto proveniente de estos provocan un

daño de apilamiento en las arcillas. Los resultados obtenidos por DRX concuerdan con Ramadan y col.²⁹ quienes observaron una disminución en la intensidad de los picos al modificar la arcilla montmorillonita variando las velocidades de impacto.

Asociado a estos resultados se realizó un análisis de espectroscopia infrarroja a la arcilla natural y modificada por molienda mecánica. En la Figura 30 se puede observar que el proceso de molienda generó cambios importantes en la estructura de la arcilla. Algunas bandas características de la MMT desaparecieron, mientras que otras se ensancharon y sufrieron alguna alteración. El espectro FT-IR de la MMT presenta bandas características de este tipo de arcilla. La banda de absorción cerca de 3627 cm^{-1} corresponde a los grupos OH internos ubicados entre las capas tetraédricas y octaédrica de la arcilla, así como a los grupos OH del agua que se ubican en la superficie de la capa octaédrica formando enlaces tipo puente de hidrogeno con los enlaces O-Si-O en la superficie de la siguiente capa. La posición y la forma de esta banda de absorción se encuentran influenciadas por la naturaleza de los átomos que están en la capa octaédrica con los cuales el grupo OH se encuentra coordinado. Esta absorción es típica para esmécticas con cantidades altas de Al en el octaedro.⁹⁶

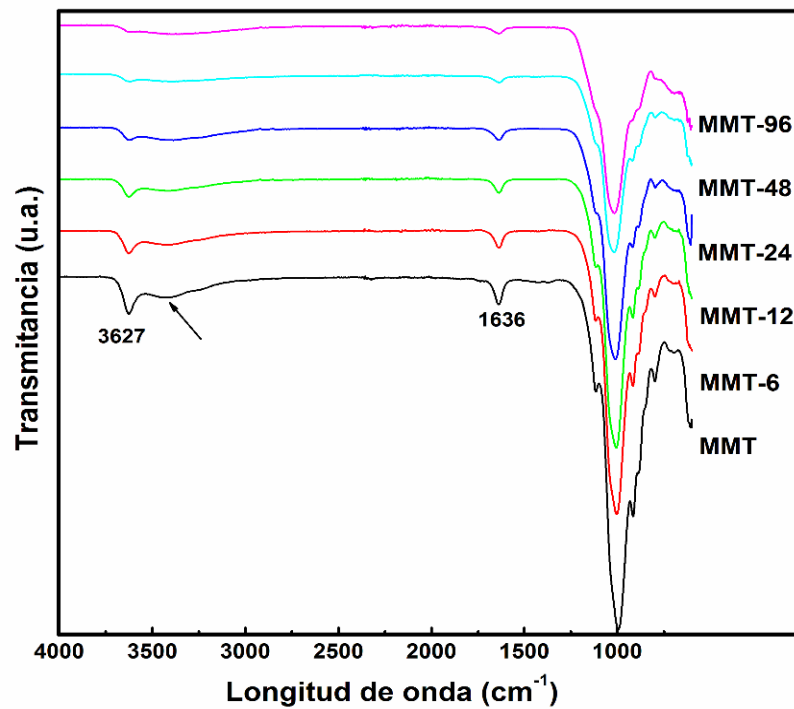


Figura 30. Espectros de IR de la arcilla MMT natural y modificada a los tiempos de molienda indicados.

La banda indicada con una flecha (Figura 30) en 3422 cm^{-1} se debe a las vibraciones de estiramiento tanto de los OH pertenecientes al agua que se encuentran entre las intercapas de la arcilla como a los grupos OH internos. Las vibraciones tipo balanceo de los grupos OH pertenecientes al agua se observan en 1636 cm^{-1} . Otras bandas características de la MMT son las del enlace Si-O de la capa tetraédrica que aparece en 1115 y 995 cm^{-1} y corresponden a los modos de vibración de balanceo y estiramiento respectivamente. La banda de absorción en 600 cm^{-1} señalada con una flecha azul en la Figura 31b, está relacionada con la vibración perpendicular de los cationes del octaedro (R-O-Si donde R=Al, Mg, Li). Las bandas de vibración que pertenecen a los enlaces Al-OH y Si-O-Al aparecen en 915 y 798 cm^{-1} respectivamente.^{30,97-100} En las arcillas modificadas (Figura 31) se observa que al incrementar el tiempo de molienda la intensidad en las bandas 3627 y 915 cm^{-1} asociadas con las vibraciones OH disminuyen, esta disminución de intensidad está asociada con la pérdida de estabilidad del OH que se encuentra coordinado principalmente con Al ubicado en el octaedro.

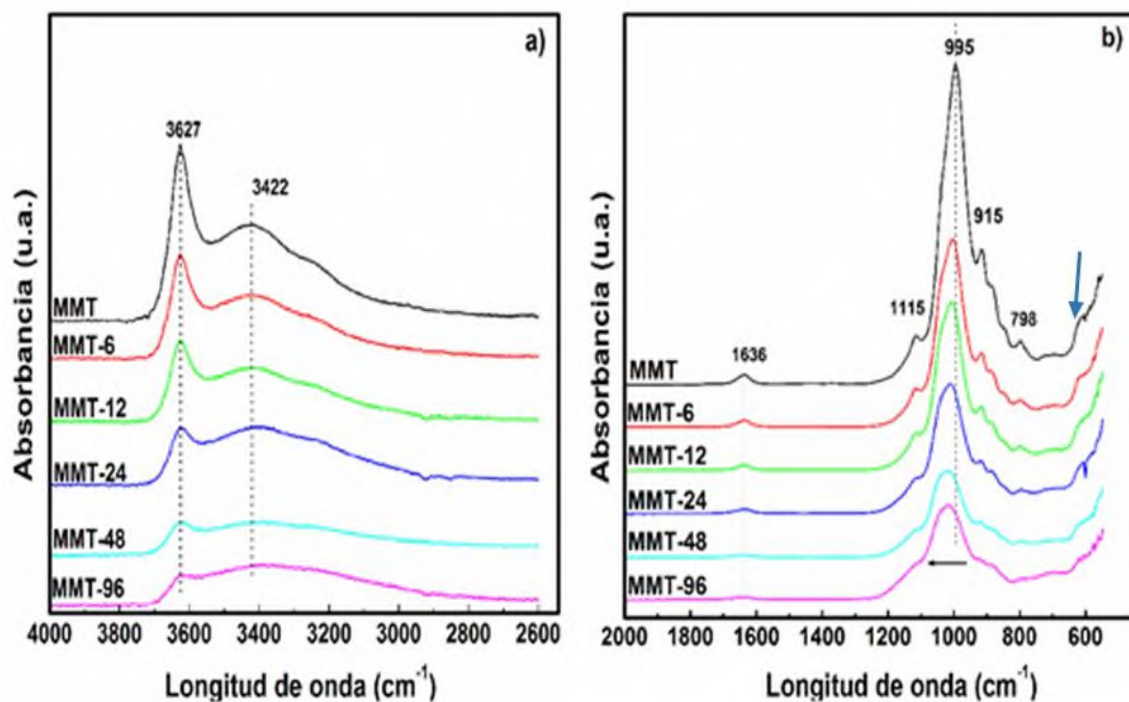


Figura 31. Magnificación de las bandas de los espectros IR en unidades de absorbancia de MMT natural y modificada a los diferentes tiempos de molienda.

A los 96 minutos de molienda el efecto sobre las capas es evidente dado que las

bandas de absorción disminuyen en intensidad.⁸⁸ Las bandas de absorción de los grupos OH en 3422 y 1636 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones OH del agua cambian y la intensidad se pierde conforme aumenta el tiempo de molienda, esto se debe principalmente a la deshidratación o pérdida de agua (evaporación) ocasionada por la alta energía producida durante la molienda mecánica. En las bandas a 1115 , 995 y 798 cm^{-1} correspondientes a Si-O se observó una disminución de la intensidad en función del tiempo de molienda (evidente en la pérdida de los hombros de la señal), además, el máximo en el pico se desplaza hacia la izquierda. Esto puede adjudicarse a la deformación de la estructura de la arcilla, tal como se dedujo de los patrones de difracción, la molienda mecánica puede afectar la perfección de la estructura cristalina, generando defectos en las capas externas de la arcilla (SiO_2).^{30,97} En general, estas observaciones concuerdan con los resultados obtenidos por difracción de rayos X, en donde el plano de reflexión (001) de la arcilla se pierde como consecuencia de la delaminación de las láminas y ocurre una disminución de la cristalinidad conforme aumenta el tiempo de molienda. Por lo tanto, los análisis de DRX y FT-IR muestran un desorden estructural de las láminas (pérdida de apilamientos) y cambios en la superficie de la arcilla.

Por microscopía electrónica de transmisión (MET) se observó que la arcilla MMT presenta una estructura laminar típica de una montmorillonita (Figura 32) con láminas apiladas para formar aglomerados de tamaños micrométricos.

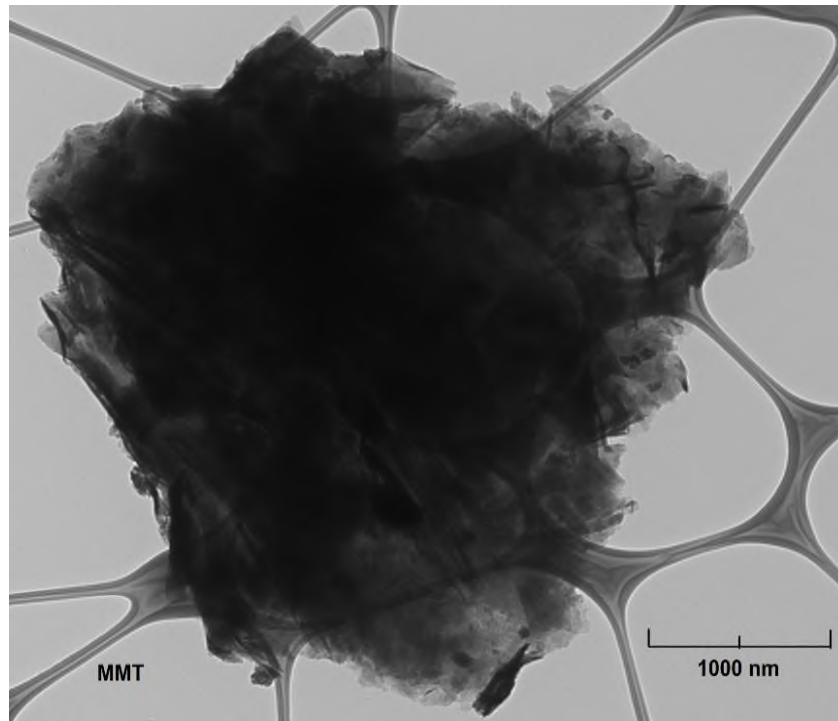


Figura 32. Micrografía obtenida por MET de la MMT.

Tal como se comentó en los párrafos anteriores, la arcilla sometida a molienda mecánica mostró un mayor desorden estructural (Figura 33). A tiempos cortos de molienda (12 y 24 min.) se observaron daños en el apilamiento de las placas generando rompimiento de aglomerados y delaminación. A tiempos más largos (96 min.) la delaminación fue mayor y como consecuencia el tamaño de los aglomerados disminuyó considerablemente generando apilamientos de láminas de arcilla muy pequeños del orden nanométrico, promovidos principalmente por la alta energía de impacto asociada con el tiempo de molienda. Por lo tanto, las fuerzas de impacto durante 96 minutos de molienda mecánica generan como consecuencia la delaminación de la arcilla²⁹ y cambios estructurales internos.

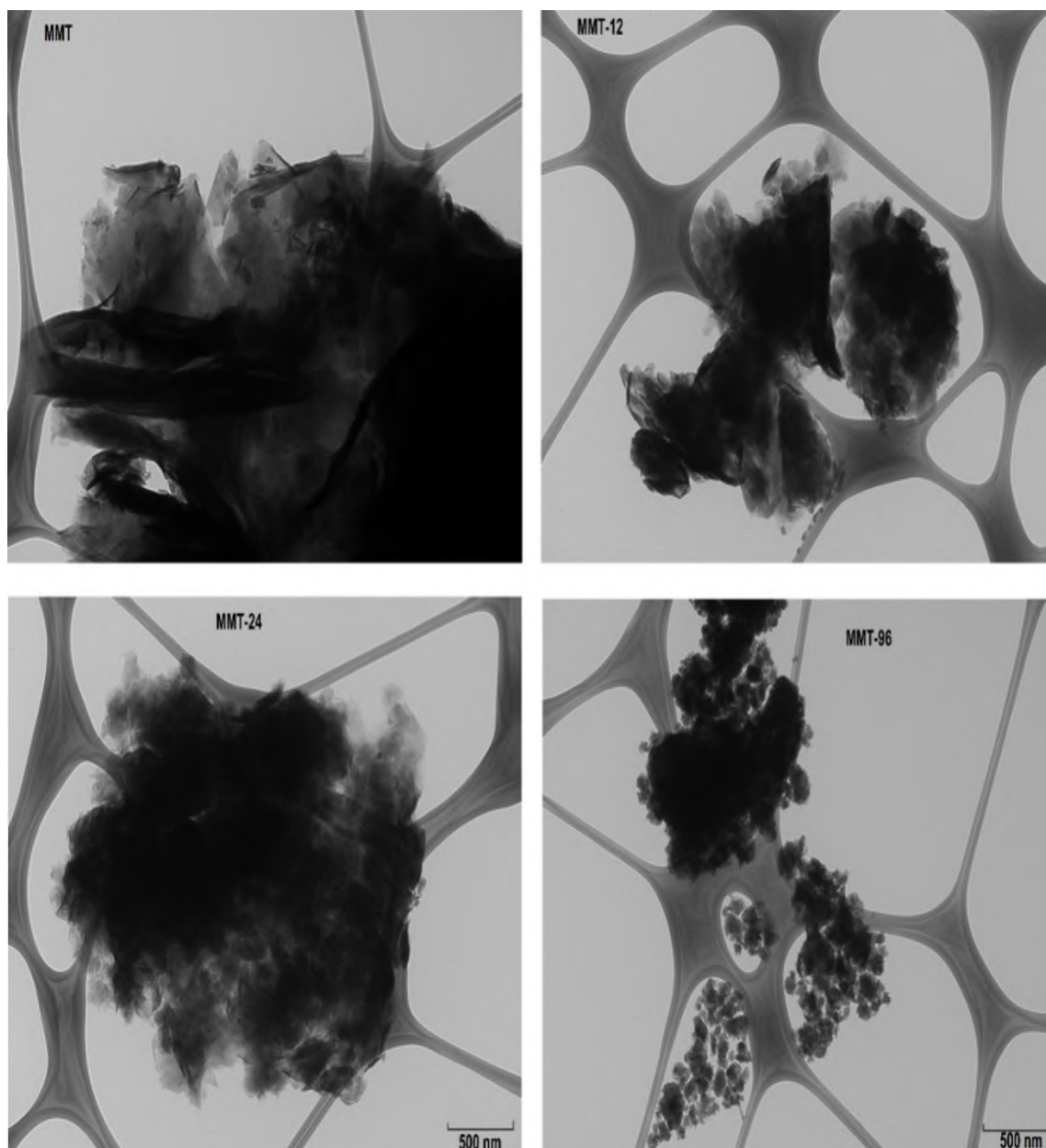


Figura 33. Micrografías obtenidas por MET a 20000x de la arcilla a diferentes tiempos de molienda (0, 12, 24 y 96 min.).

Las micrografías de la figura 35 muestran que las láminas de la arcilla a los tiempos de 12 y 24 minutos comienzan a enrollarse, perdiendo la forma lineal original, esto puede asociarse a la pérdida interestrificada de la arcilla.⁹¹ Las láminas individuales pierden la resistencia al doblamiento por algún efecto externo, dado que el espesor de cada lámina es aproximadamente de 1 nm. A medida que un mayor número de láminas sean desapiladas el efecto de enrollamiento o doblamiento es más evidente.

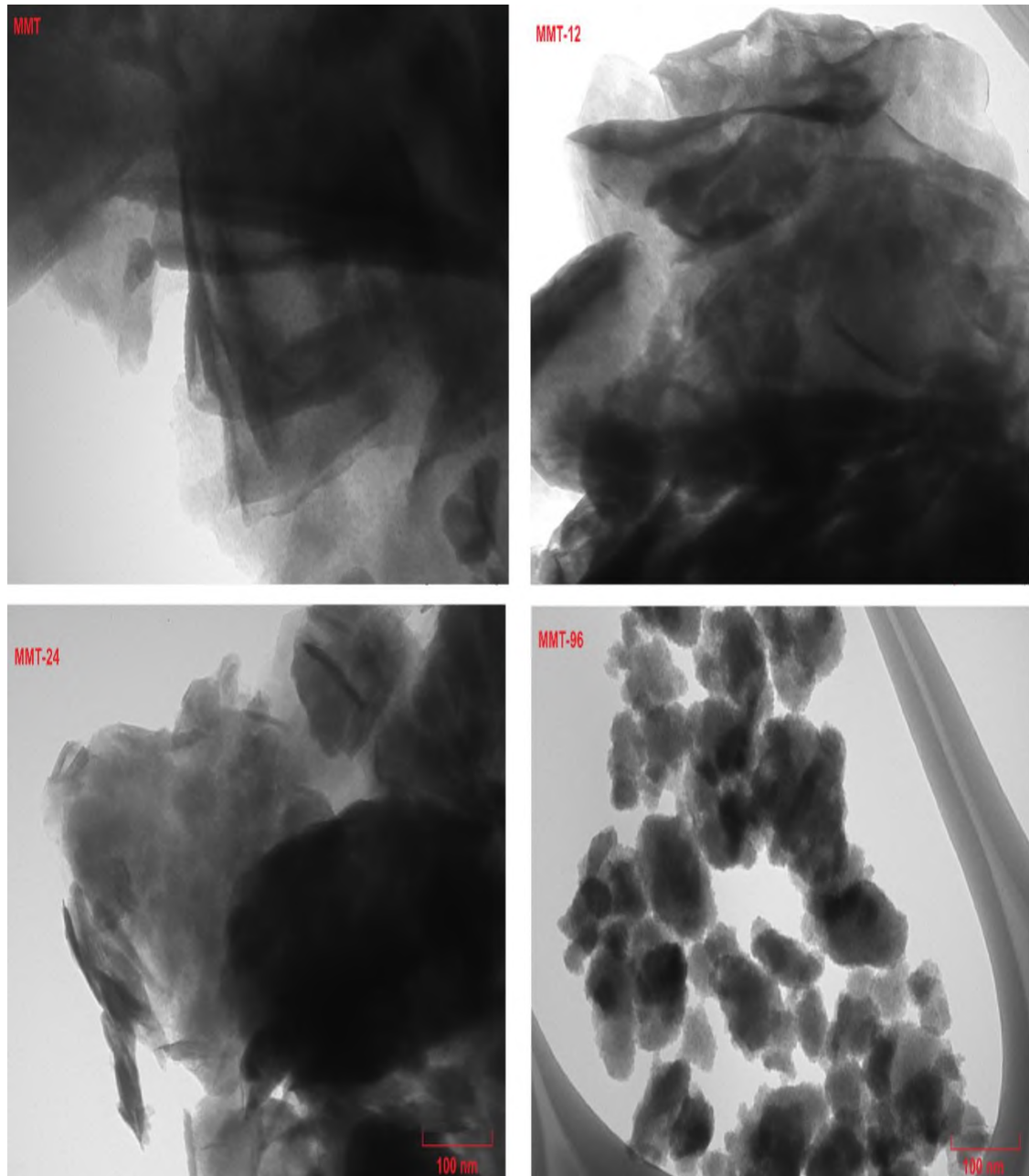


Figura 34. Micrografías a 100000X obtenidas por MET de la arcilla a diferentes tiempos de molienda.

Además del desorden estructural, se observan algunas deformaciones en la estructura, fragmentación de las partículas de arcilla y una disminución del tamaño de partícula. Por ejemplo, en la arcilla sometida a 96 minutos de molienda (Figura 34, MMT-96) se observa una disminución significativa del tamaño de partícula (aglomerado de láminas), relacionada preferentemente con la delaminación de la arcilla. Además,

aparentemente la estructura de la arcilla es afectada considerablemente por la molienda a este tiempo, el constante impacto sobre la arcilla y la energía acumulada durante la molienda modifica la morfología de las láminas, las láminas individuales son dañadas en su contorno afectando con ello el ordenamiento estructural. La tendencia a la amorfización concuerda con lo observado en los difractogramas mostrados en la Figura 29.

Los resultados del comportamiento superficial de la arcilla modificada por molienda mecánica se muestran en la Figura 35 y 36. En estas figuras se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

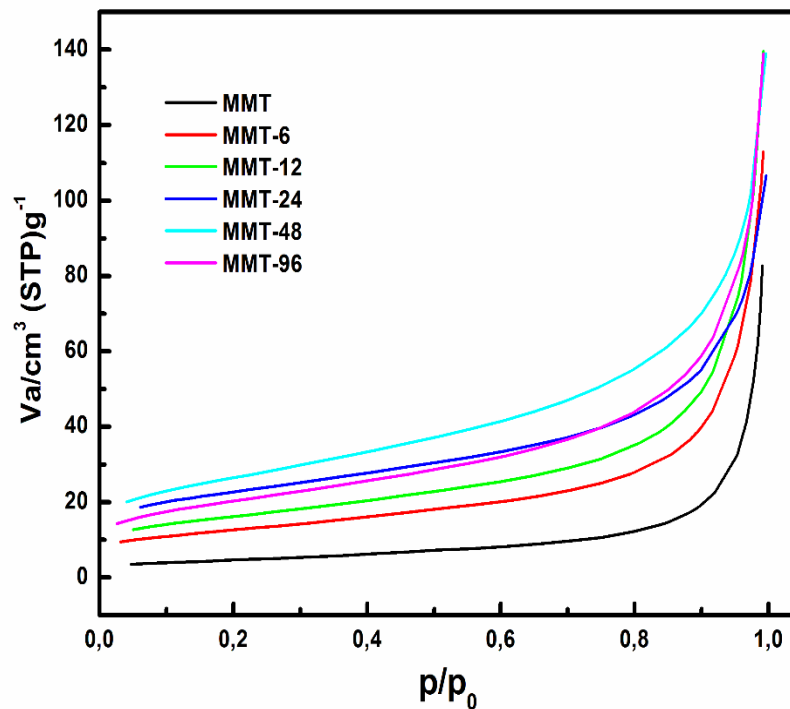


Figura 35. Isothermas de adsorción de N_2 en MMT y en las arcillas modificadas a diferentes tiempos de molienda

Las isothermas de adsorción (Figura 35) corresponden a isothermas de tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Este tipo de isoterma se atribuye a materiales mesoporosos, indicando un tamaño de poro entre 2 a 50 nm. Las curvas de histéresis mostradas en las isothermas de la Figura 36 corresponden al tipo H3, característico de aglomerados de partículas en forma de láminas, que presentan poros en forma de rendija, en donde ocurre la condensación capilar.¹⁰¹ Se puede observar que las arcillas modificadas en todos los tiempos de molienda (6, 12, 24, 48 y 96 min) presentan una forma escalonada en la

curva de histéresis que no es notable en la arcilla natural. Este comportamiento está relacionado directamente con la condensación capilar del gas de prueba y es evidente cuando se presenta un incremento en las propiedades de poro.¹⁰²

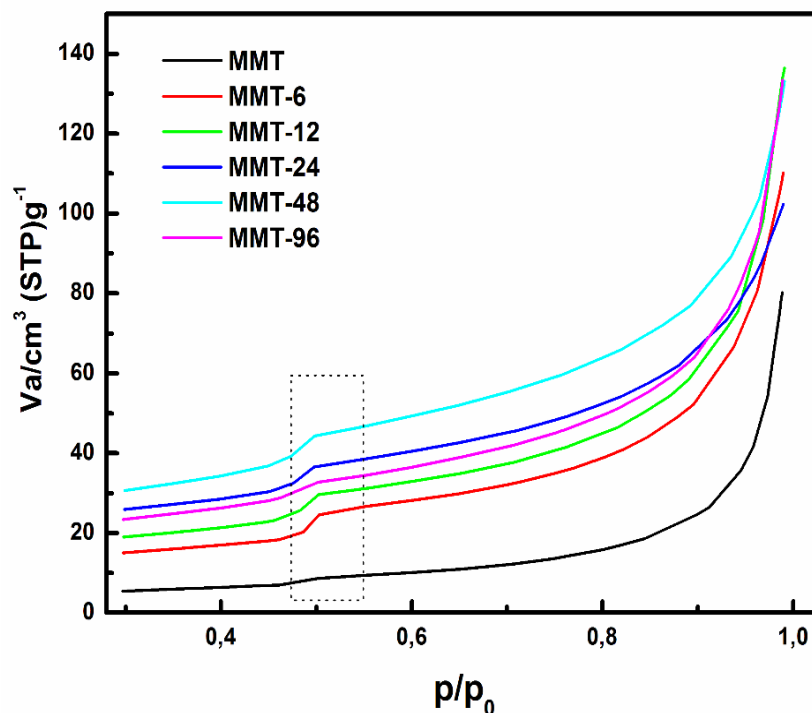


Figura 36. Isotermas de desorción de N₂ en MMT y en las arcillas modificadas a diferentes tiempos de molienda.

Los valores calculados de área superficial y tamaño de poro se indican en la Tabla 5. El área superficial por BET y el valor de tamaño de poro en la MMT fue de 16.22 m²/g y 30.461 nm respectivamente. De acuerdo a la Tabla 5, conforme aumenta el tiempo de molienda el área superficial aumenta. Esta tendencia ocurre hasta los 48 min. El valor máximo alcanzado de área superficial fue de 85.213 m²/g. Aun cuando a 96 minutos de molienda mecánica el área superficial (65.323 m²/g) es menor que a 48 minutos (85.213 m²/g), continua siendo hasta 4 veces mayor que la de la arcilla sin modificar (16.223 m²/g). En el caso del diámetro de poro, ocurre una disminución en función del tiempo de molienda hasta 24 min. Después, el diámetro de poro se incrementa gradualmente, sin alcanzar el valor de la arcilla sin modificar (30.461 nm).

Tabla 5. Valores de área superficial y de diámetro del poro de la arcilla sin modificar y modificada.

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Constante de BET C _{BET}
MMT	16.223	30.461	262.23
MMT-6	41.125	16.097	-86.46
MMT-12	51.909	15.913	-62.28
MMT-24	70.038	8.7384	-45.77
MMT-48	85.213	9.3648	-72.82
MMT-96	65.323	12.541	-71.94

Si consideramos el último tiempo de molienda (96 minutos) donde el área superficial disminuye y el tamaño de poro aumenta con respecto al tiempo de molienda previo (48 min), posiblemente se deba a la generación de mayores defectos superficiales y al inicio de la amorfización de la arcilla, lo cual puede favorecer la interacción entre las láminas, conduciendo como consecuencia a una nueva aglomeración no basada en apilamientos.^{20,103} En general, para cualquier tiempo de molienda, los resultados en área superficial son mayores que aquel de la arcilla sin modificar, hasta 5 veces mayor (a 48 min). Por el contrario, el diámetro de poro disminuye su valor a cualquier tiempo de molienda hasta casi 4 veces (a 24 min). Los diferentes fenómenos generados por la molienda en la arcilla, tales como delaminación (disminución de tamaño de aglomerados), doblamiento de láminas, fragmentación y defectos superficiales son la causa de los cambios en los valores de área superficial y tamaños de poro.

Los resultados del comportamiento térmico de las muestras se presentan en la Figura 37. La curva termogravimétrica de la arcilla MMT muestra tres etapas de pérdida de peso. En la primera etapa se observa una pérdida de peso aproximadamente del 8% (T<100 °C), la cual corresponde a la pérdida de agua absorbida o superficial de la arcilla. La segunda etapa ocurre entre 100-600°C con una pérdida aproximadamente del 4% relacionada con la pérdida de moléculas de agua interconectadas con los cationes de sodio que se encuentra en el espacio interlaminar de la arcilla. La última etapa es entre 600-700°C con una pérdida en peso del 3%. Esta pérdida corresponde a la dehidroxilación

de la arcilla relacionada con los grupos OH de la estructura. La pérdida de peso total a 800°C fue aproximadamente del 15%.

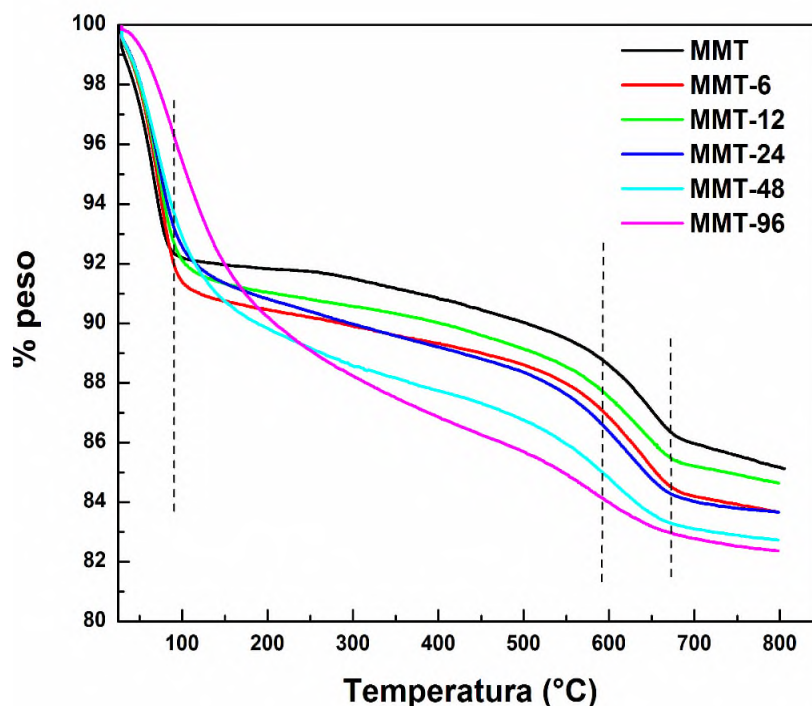


Figura 37. Curvas de TGA de la MMT y de la arcilla modificada a los tiempos de molienda indicados.

Las muestras tratadas por molienda mecánica hasta el minuto 48 mostraron un comportamiento similar a la MMT al presentar las tres etapas de degradación, con una pérdida del 10% en la primera etapa, 4% en la segunda y con un valor mayor al 3% en la tercera etapa. En esta última etapa ocurre una mayor pérdida debido a que la molienda mecánica genera una mayor exposición de los grupos OH, como consecuencia aumenta el grado de dehidroxilación de la arcilla. En la arcilla tratada a un tiempo de molienda de 96 minutos la curva termogravimétrica presenta un comportamiento distinto. Se observa una pérdida de peso a temperaturas menores de 150 °C debido al agua que se absorbe como consecuencia de la capacidad hidrofílica de la arcilla (esto ocurre independientemente del tiempo de molienda). En el intervalo de 150-800 °C, es más notorio la degradación de la MMT-96 que las otras arcillas modificadas. Esto es debido a que la molienda mecánica a este tiempo (96 min) genera mayores deformaciones en la arcilla hasta llegar a destruir parcialmente la estructura de la arcilla, desestabilizando las capas tetraédricas y

octaédricas y con ello exponiendo a los grupos OH, ocasionando preferentemente la dehidroxilación a menores temperaturas, tal como se observa en la curva por TGA a este tiempo de molienda.

En la Figura 38 se muestra una propuesta del efecto de la molienda mecánica sobre la estructura de la arcilla.

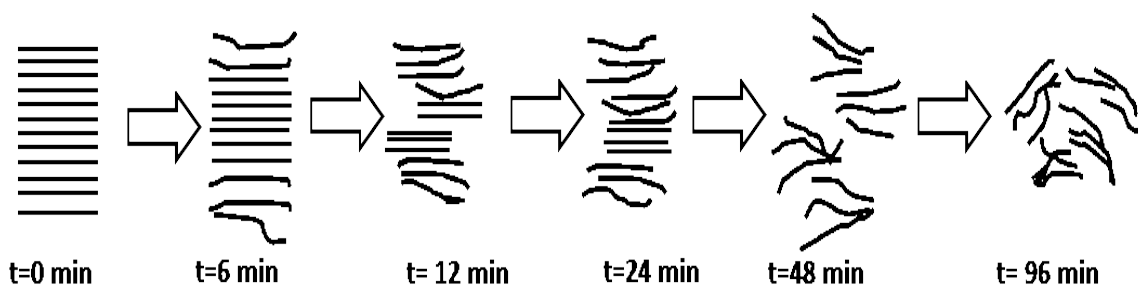


Figura 38. Propuesta esquemática del efecto de la molienda mecánica en la arcilla MMT.

Se observa que sin molienda mecánica (tiempo 0), la arcilla presenta una estructura ordenada en láminas apiladas formando aglomerados. Este orden se refleja directamente con el análisis realizado en DRX a través de la señal que corresponde al plano 001. Cuando se aplica la molienda mecánica, desde los primeros minutos el orden comienza a perderse y las láminas de la arcilla empiezan a separarse (delaminación).

En conclusión conforme aumenta el tiempo de molienda, el apilamiento ordenado de las láminas de la arcilla se pierde casi en su totalidad. Esto se refleja en el patrón de difracción de rayos X, donde la señal del plano 001 disminuye en intensidad. Al mismo tiempo, la arcilla se deforma a partir de los extremos, tal como se observa en las micrografías obtenidas por MET. Las láminas empiezan a doblarse. Consecuentemente, las interacciones entre los iones en el espacio interlamina y el agua presente se pierden, de acuerdo al análisis de IR. La molienda mecánica, por lo tanto, causa una fragmentación de los apilados ordenados (incrementando el área superficial), una delaminación o desorden en el apilado y un daño en la estructura de la arcilla.

7.2. Influencia de la arcilla modificada sobre la nanoestructuración y las propiedades de las películas Almidón/MMT modificada

En la Figura 39 se muestran los espectros de FT-IR de las películas de almidón y Almidón/Arcilla modificada.

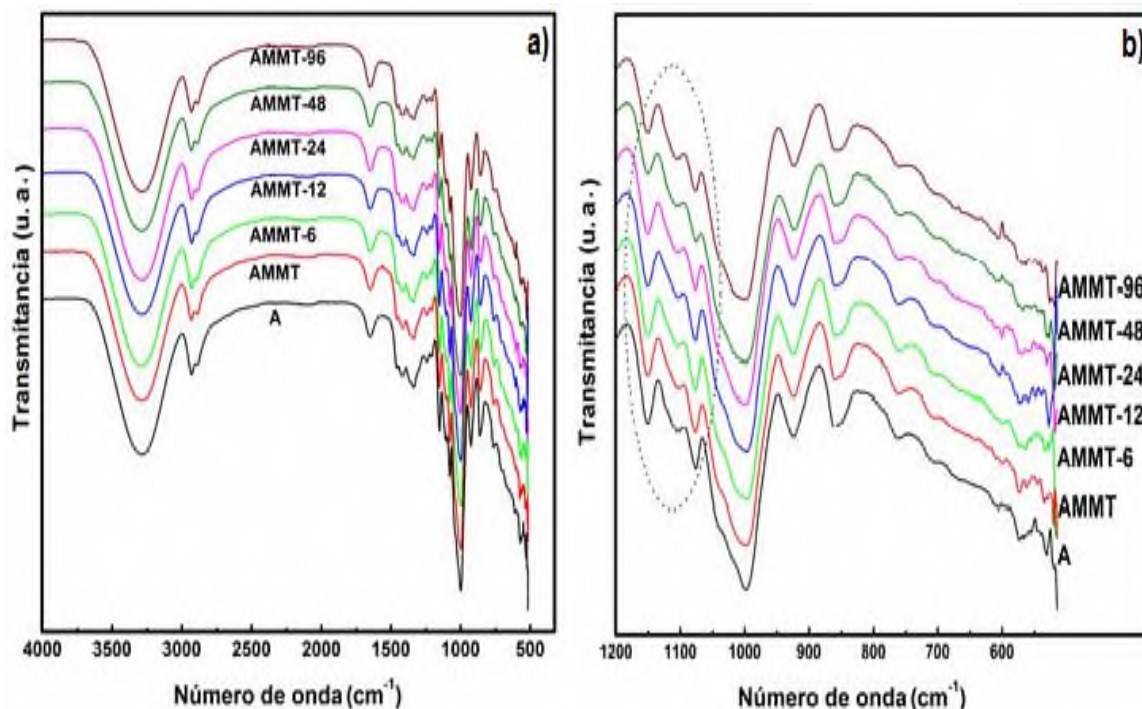


Figura 39. Espectros de FT-IR de: a) películas de Almidón/MMT modificada, b) magnificación de los espectros de FT-IR entre 1200-515 cm^{-1} .

La película control A muestra las señales características del almidón y el glicerol. La señal a 3290 cm^{-1} corresponde a la vibración de los grupos $-\text{OH}$ de la estructura del almidón y el glicerol.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ La banda en 2928 cm^{-1} es característica de los estiramientos C-H de H-C-H asociados con el anillo de glucopiranosas,¹⁰⁷ la banda que aparece a 1641 cm^{-1} corresponde al OH de banda de deformación del agua enlazada principalmente con el grupo carbonilo del almidón.¹⁰⁸ Las bandas localizadas entre 1050-1200 enmarcadas dentro de un círculo (Figura 39b), corresponden al estiramiento del enlace C-C y C-O-C del almidón.¹⁰⁹

Los patrones de difracción de las películas Almidón/MMT modificada se muestran en la Figura 40. La película control A (almidón) presenta un patrón característico tipo B de

almidón. La arcilla MMT presenta picos característicos en 2θ , descritos anteriormente. La observación de la posición, la forma y la intensidad de los picos, especialmente el plano (001) localizado a aproximadamente en $2\theta = 7.1$, indica la distribución de las láminas de la arcilla en el polímero. Se observa en los nanocompuestos Almidón/MMT modificada un nuevo pico a valores menores de 7.1° , lo cual indica la formación de estructuras intercaladas.^{110,111} La presencia del pico en la película AMMT en $2\theta = 5.4$ corresponde a una distancia en el espacio interlaminar de 1.55 nm. Las películas que contienen arcilla modificada en tiempos de 6, 12 y 24 minutos, presentan una señal en $2\theta = 4.89^\circ$, la cual corresponde a un espaciamiento de 1.82 nm. Paralelamente, este pico disminuye gradualmente con el tiempo de molienda mecánica, tal como se observó en los patrones de difracción de la arcilla modificada (ver Figura 29). Considerando que a tiempos mayores de molienda de la arcilla, ocurren cambios estructurales que afectan el apilamiento de las láminas de la arcilla, este plano indicativo de la separación entre láminas se pierde a 96 min de molienda y por lo tanto no se presenta alguna señal a valores menores de 10° en 2θ . Esto significa que la modificación por molienda mecánica de la arcilla favorece la formación de una morfología tipo intercalación hasta los 24 minutos de molienda. Después de este tiempo, se considera que los cambios estructurales de la arcilla ya no permiten la intercalación en las galerías de la arcilla.

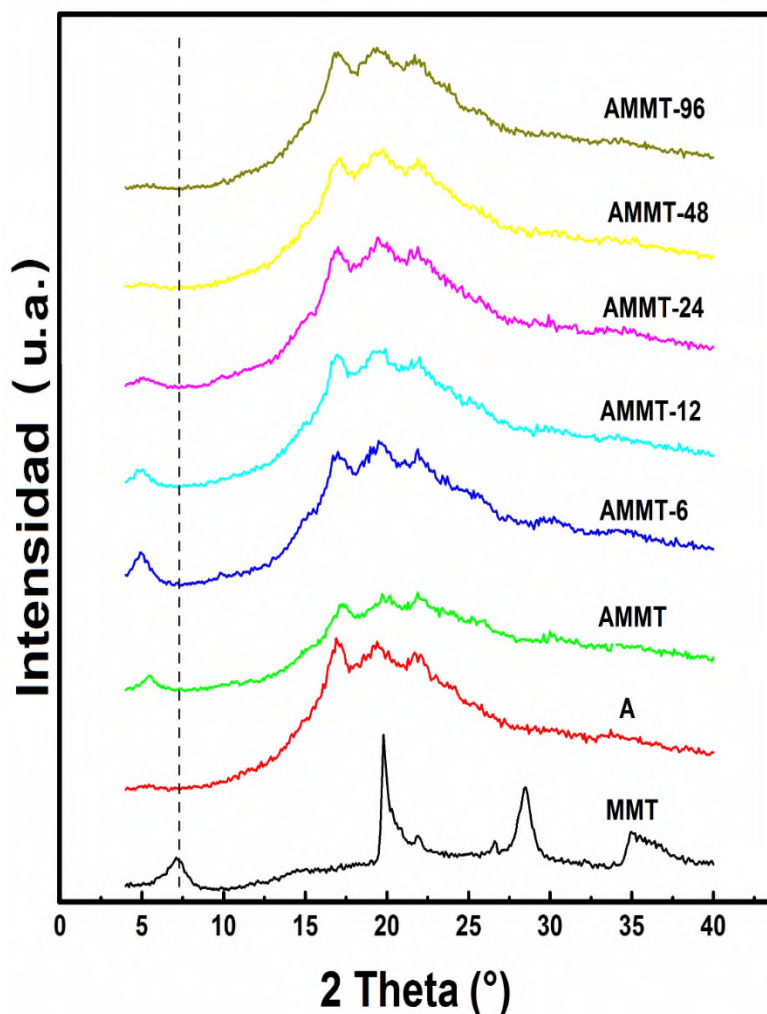


Figura 40. Patrones de difracción de rayos X de las películas Almidón/MMT modificada

En la película Almidón/Arcilla sin modificar (AMMT) la intercalación ocurre por el confinamiento preferente de las moléculas de glicerol en la galerías de la arcilla, ya que el incremento en la separación de las galerías es aproximadamente de 0.4 nm, una molécula de almidón suele presentar un valor en su longitud más corta aproximada de 0.55 nm. Por lo tanto, dado el menor tamaño de las moléculas de glicerol, estas pueden introducirse con mayor facilidad en las galerías de la arcilla.^{9,111-113} En las películas que contienen MMT modificada, la intercalación puede presentarse tanto por las moléculas de glicerol como de almidón ya sean macromoléculas u oligómeros de almidón generados durante la gelatinización, ya que la separación de las galerías de la arcilla es aproximadamente de 0.62 nm. Este comportamiento se debe a que la delaminación de la arcilla causada por la

molienda mecánica a tiempos cortos, permite una mayor interacción con la matriz polimérica y el glicerol y consecuentemente una mejor dispersión.

En la Figura 41 se muestran los valores de la permeabilidad al vapor de agua de las películas. Los nanocompuestos que contienen arcilla independientemente si es modificada o no, presentan menor permeabilidad al vapor de agua que la película que contiene solo almidón (A). Se ha reportado que la disminución en la permeabilidad al vapor de agua está relacionada con la baja difusividad del sistema. Esta baja difusividad se asocia con un incremento del efecto de tortuosidad debido a la presencia de la arcilla nanodispersada.^{7,109,112,114,115}

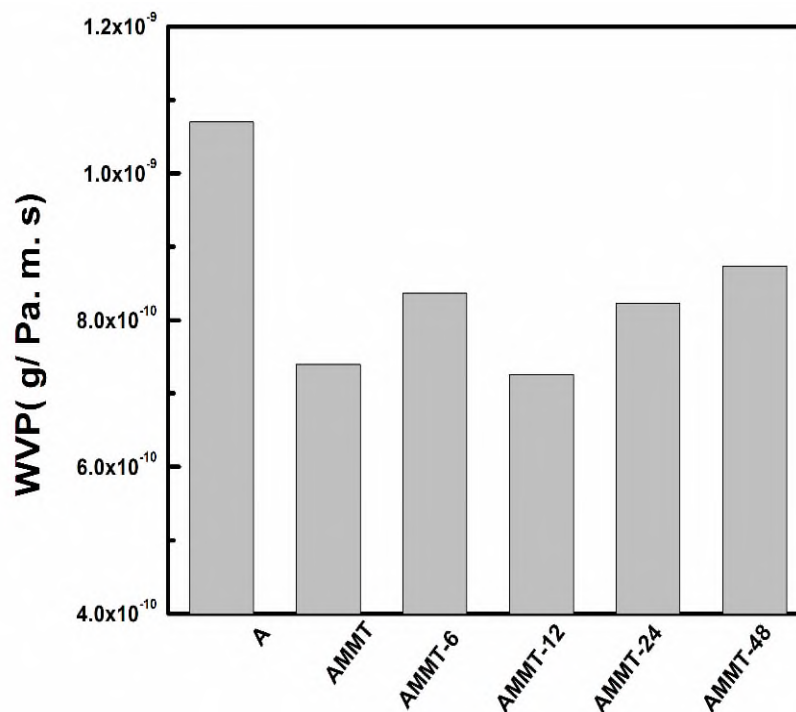


Figura 41. Permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las películas de Almidón/MMT Modificada.

La dispersión de las láminas de arcilla en la matriz polimérica genera un mayor efecto de camino tortuoso impidiendo que las moléculas de agua penetren fácilmente la matriz polimérica,^{112,116-118} como se representa en el esquema siguiente (Figura 42).

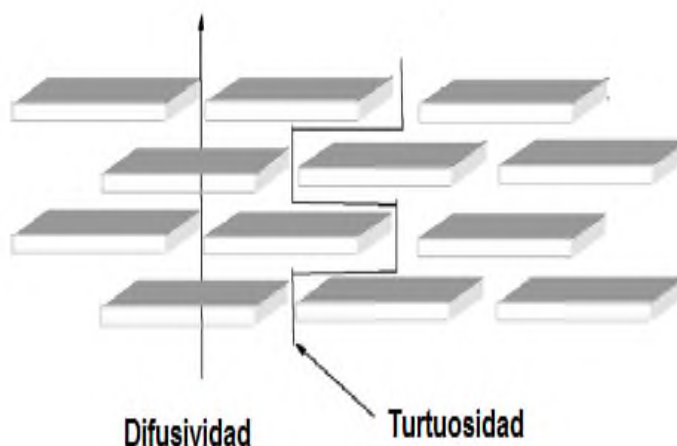


Figura 42. Esquema del efecto de difusividad y tortuosidad en los nanocompuestos por la presencia de la arcilla MMT.

Este comportamiento de baja permeabilidad al vapor de agua, se relaciona con los resultados obtenidos por difracción de rayos X (separación de las láminas de arcilla dentro de la matriz polimérica y formación de estructuras intercaladas). Considerando que en la película AMMT ocurre una mayor intercalación de las moléculas de glicerol, la disponibilidad de los grupos OH se reduce, consecuentemente, la permeabilidad disminuye. El valor de permeabilidad más bajo fue con la arcilla MMT-12 (AMMT-12). Esto se debe a que la delaminación e intercalación ocurre a tiempos relativamente cortos (menores a 24 minutos) permitiendo mayores interacciones de las moléculas de almidón y glicerol con las láminas de la arcilla y con ello el confinamiento de las moléculas orgánicas en las galerías de la arcilla. Esto disminuye a su vez la disponibilidad de los grupos OH y directamente la capacidad hidrofílica del almidón.

La Figura 43 muestra las propiedades mecánicas de esfuerzo a la tensión y elongación de los nanocompuestos Almidón/MMT modificada. Los resultados obtenidos indican que tanto la arcilla natural como la arcilla modificada incrementan la resistencia a la tensión en todos los casos. La película AMMT-12 presentó el mayor valor de resistencia a la tensión, esta característica puede deberse a una distribución homogénea de las nanopartículas de arcilla en la matriz de almidón, este resultado podría tener relación con el obtenido en la disminución del valor de permeabilidad de agua en esta misma película. La elongación también se incrementa con la presencia de la arcilla excepto al tiempo de

molienda de 96 minutos. Posiblemente, la presencia de aglomeraciones de arcilla en la película AMMT-96 desfavorece la elongación. Se ha reportado que la adición de arcilla en una matriz de almidón así como en algunos polímeros sintéticos mejora las propiedades mecánicas.¹¹⁹⁻¹²³

Por lo tanto, se puede observar que la modificación de la arcilla favorece la elongación de las películas haciéndolas más flexibles, a excepción de la película AMMT-96. Es sabido que las películas de almidón son quebradizas,^{6,8,124,125} por lo que, un comportamiento flexible (mayor % de elongación) sin afectar la resistencia a la tensión mostrado por estos nanocompuestos es altamente favorable para diversas aplicaciones.

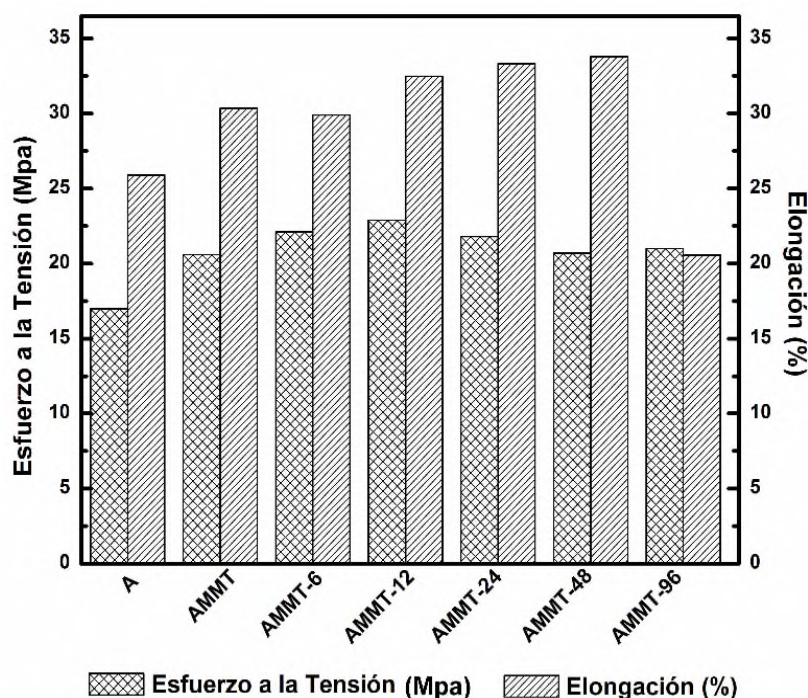


Figura 43. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos de Almidón/MMT modificada.

7.3. Influencia de la arcilla modificada sobre la morfología y las propiedades de las películas Almidón/TiO₂/MMT modificada.

Para la preparación de las películas con TiO₂, primero se llevó a cabo un estudio sobre la cantidad de TiO₂ a utilizar, para ello se realizaron pruebas con 1, 3, 5, y 7% en peso de TiO₂. Las películas obtenidas se muestran en la Figura 44. Se puede observar que conforme aumenta el porcentaje de TiO₂, el color de las películas cambia de color café claro a blanco. El TiO₂ pigmenta a las películas y cambia las propiedades de acuerdo al tacto. Sin

embargo, con 5 y 7% de TiO_2 se presenta un comportamiento no conveniente, las partículas tienden a aglomerarse y acumularse en las orillas después del secado (indicado con las flechas). Estudios previos de dispersión de TiO_2 en hule natural mostraron una mayor dispersión nanométrica a contenidos de TiO_2 menores al 5% en peso.¹²⁶ Debido a esta observación y a lo reportado se determinó que el porcentaje adecuado de TiO_2 a utilizar fuese del 3%. Todas las películas se elaboraron con un 3% de TiO_2 en relación al contenido de almidón.

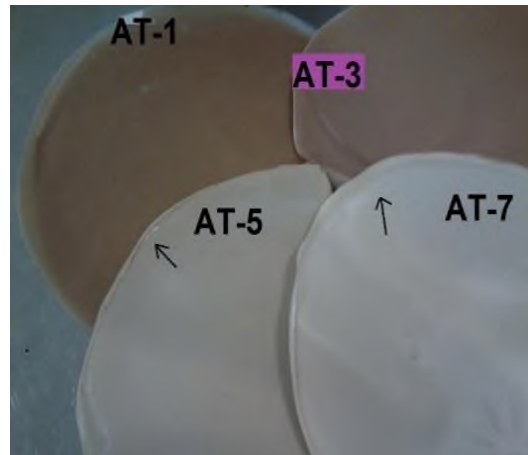


Figura 44. Películas con distintos porcentajes de TiO_2 .

En la Figura 45 se muestran las películas Almidón/MMT modificada (a), y Almidón/ TiO_2 /MMT modificada (b) a diferentes tiempos de molienda, elaboradas bajo las condiciones adecuadas de control (contenidos y metodología). Las películas de Almidón/MMT modificada (Figura 45a) presentan una relativa mayor transparencia en comparación con las películas de Almidón/ TiO_2 /MMT modificada, a excepción de la película con arcilla modificada a 96 minutos, esta tiene una tonalidad más oscura. Las películas que contienen TiO_2 (Figura 45b) muestran mayor opacidad en el color y una tendencia al blanco. También, se observa en las arcillas modificadas que las películas presentan un color más oscuro en función del tiempo de molienda de la arcilla. Esto se debe a que la molienda mecánica genera cambios estructurales y consecuentemente cambios en el color.



Figura 45. Películas de: a) Almidón/MMT modificada y b) Almidón/TiO₂/MMT modificada.

Los patrones de difracción de rayos X de las películas Almidón/TiO₂/MMT modificada se muestran en la Figura 46. El TiO₂ presenta picos en $2\theta = 25.2^\circ$ (1 0 1), 27.4° (1 1 0), 36.1° (1 0 1) y 37.9° (0 0 4). El pico más intenso en $2\theta = 25.2^\circ$ (1 0 1) y el pico en 37.9° (0 0 4) corresponden a la fase anatasa, la cual está presente mayoritariamente. A la fase de rutilo le corresponden los picos en $2\theta = 27.4^\circ$ (1 1 0) y 36.1° (1 0 1). En todas las películas que contienen TiO₂ se observa el pico intenso característico de la fase anatasa, lo cual indica que el proceso de preparación no afecta la estructura del TiO₂. También, se observa que las partículas de TiO₂ disminuyen la cristalinidad del almidón. Se ha reportado este comportamiento en mezclas de TiO₂ con otros polímeros, tales como poliacrilamida, policarbonatos y proteínas, entre otros.^{74,77,127} Aparentemente, el TiO₂ mejora la formación de nanocompuestos intercalados, dado que el pico característico de la arcilla en $2\theta = 7.1^\circ$ correspondiente al plano (001) ya no aparece en los difractogramas, en su lugar, aparece un nuevo pico a valores cercanos de $2\theta = 5^\circ$ en AT/MMT. No obstante, con las arcillas modificadas se observa que este pico desaparece.

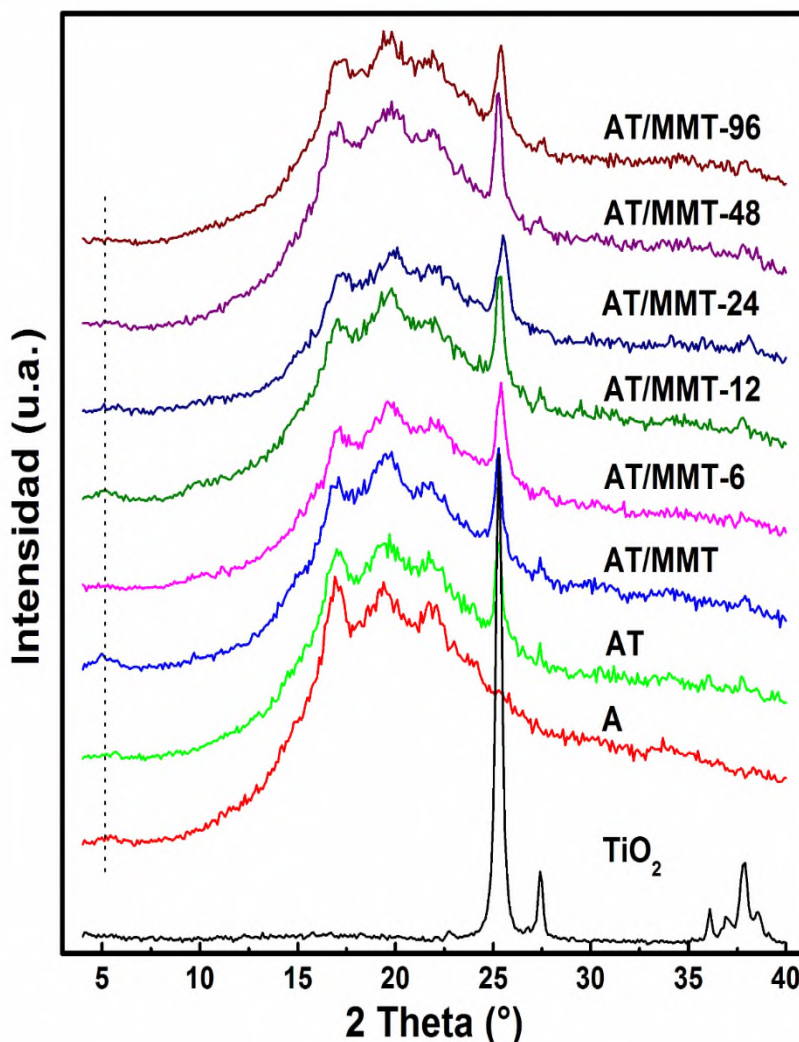


Figura 46. Patrones de difracción del TiO₂ y de los nanocompuestos Almidón/TiO₂/MMT modificada.

Estos resultados muestran que existe una interacción entre el almidón, la arcilla y el TiO₂. Podría pensarse que tanto las moléculas del glicerol y las nanopartículas del TiO₂ se encuentran intercaladas en las galerías de la arcilla, dado que ambos componentes se mezclan primero, o bien que las partículas de TiO₂ se encuentran depositadas sobre la arcilla y está a su vez está dispersada sobre la matriz del almidón.

Para analizar la morfología de estas mezclas ternarias Almidón/TiO₂/MMT modificada, se realizó microscopía electrónica de barrido (MEB) a algunas muestras. Para ello, las muestras fueron previamente fracturadas en estado criogénico. La Figura 47 muestra las micrografías de las películas de almidón (A), almidón con TiO₂ (AT), almidón

con TiO_2 y arcilla sin modificar (AT/MMT) y almidón con TiO_2 y arcilla modificada a un tiempo de 12 min (AT/MMT-12).

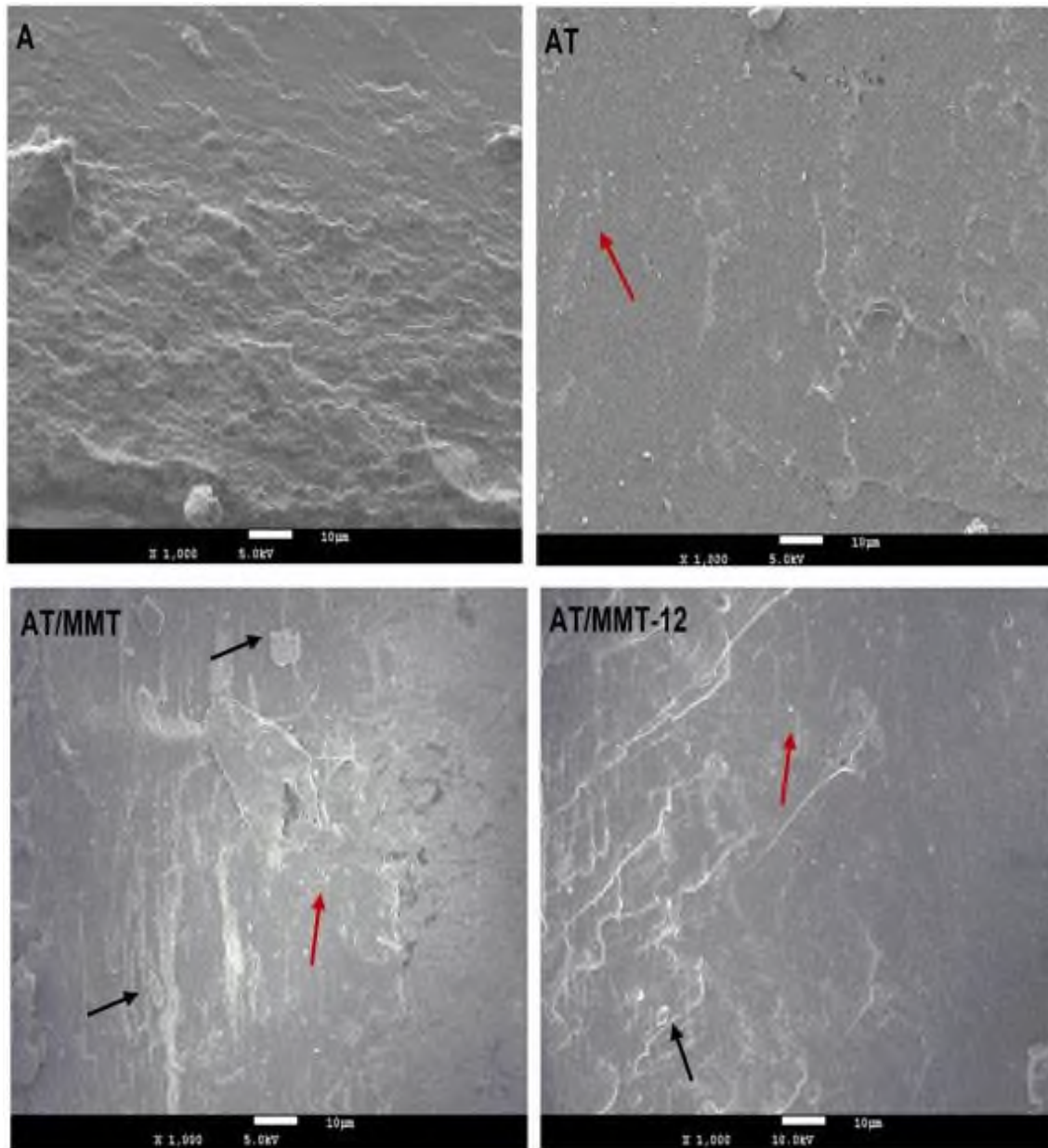


Figura 47. Micrografías por MEB de las películas: A, AT, AT/MMT y AT/MMT-12.

En la película de almidón (A) se observa la ausencia de gránulos de almidón (lo cual indica la completa gelatinización), también se observa una matriz integrada con buena compatibilidad con el glicerol y no hay evidencia de migración del glicerol de la matriz.¹²⁸ En las películas que contienen TiO_2 se observan agregados individuales (grupo minoritario

de partículas nanométricas) de tamaño muy pequeños (señalados con flechas rojas), que debido a la escala no es posible establecer correctamente su tamaño. Esto indica un rompimiento adecuado de aglomerados de partículas de TiO_2 y una buena dispersión homogénea de estas partículas y/o agregados en la matriz de almidón. En la película Almidón/ TiO_2 /Arcilla (AT/MMT) se observan algunos aglomerados de arcilla (indicados con las flechas negras). Estos aglomerados de arcilla varían en cuanto al tamaño. No obstante, es evidente que son menores de $10 \mu\text{m}$. En la película AT/MMT-12 los aglomerados de arcilla son mucho más pequeños y escasos. Tal como se discutió en la sección 7.1, la molienda mecánica afecta considerablemente el tamaño de los aglomerados de arcilla. Adicionalmente, la ausencia de arcilla indica una dispersión nanométrica de las láminas de arcilla.

En la micrografía de la Figura 48a se observa que las partículas de TiO_2 pueden encontrarse incrustadas o sumergidas en la matriz del almidón (película AT/MMT-12), permitiendo la interacción almidón- TiO_2 . Otra posible ubicación de las partículas de TiO_2 es el anclaje de estas partículas a la arcilla, formando agregados sobre su superficie (Figura 48b). Esto se pudo corroborar con los resultados obtenidos por el análisis de composición de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) mostrado al lado de cada micrografía. En el primer análisis, se muestra la presencia de los elementos C y Ti, mientras que en el segundo se tiene C, Ti, Al y Si, indicando la presencia de la arcilla MMT y el TiO_2 . Por lo tanto, también se considera que existen interacciones arcilla- TiO_2 . Es posible suponer que preferentemente el TiO_2 se encuentre sobre la arcilla. De acuerdo a reportes previos, las partículas de TiO_2 muestran atracciones electrostáticas y/o polar es con la superficie de las láminas de la arcilla.¹²⁶ Si las condiciones estructurales de la arcilla se modifican con la molienda mecánica se espera que estos cambios afecten el comportamiento de anclaje de las partículas de TiO_2 sobre la arcilla.

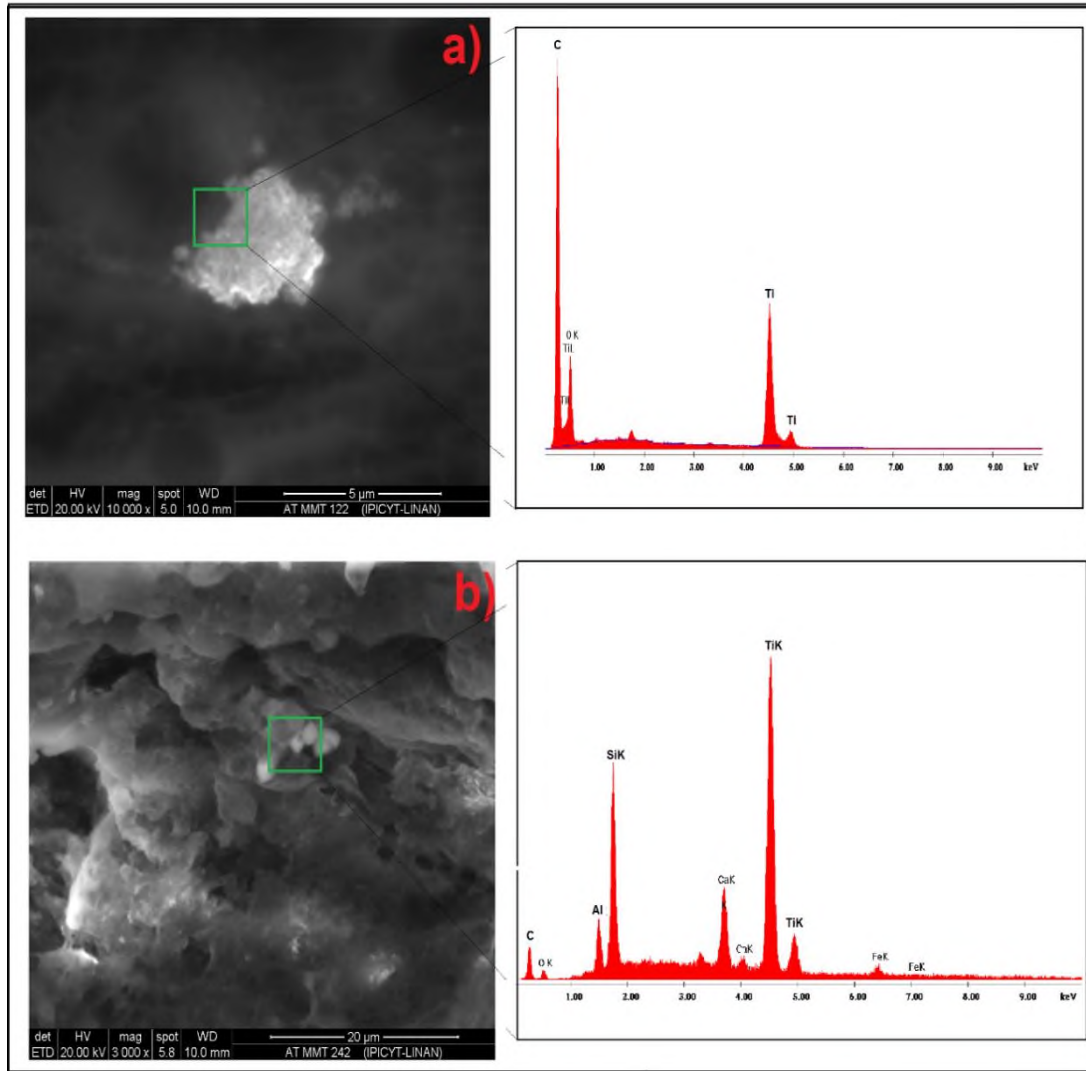


Figura 48. Micrografías de MEB y análisis por EDX de las películas: a) AT/MMT-12 y b) AT/MMT-24.

Las interacciones entre los distintos componentes en un material afectan directamente sus propiedades mecánicas. En la Figura 49 se muestra el comportamiento mecánico en las películas Almidón/TiO₂/MMT modificada. Interesantemente, la presencia de TiO₂ y arcilla incrementa ambas propiedades mecánicas (resistencia a la tensión y elongación). Debido a que se incorporan reforzantes inorgánicos a la matriz de almidón es de esperarse el incremento en la resistencia a la tensión. Sin embargo, es una novedad el incremento de la elongación. Comparativamente con las propiedades de las películas Almidón/MMT modificada (ver Figura 43) es claro que quien otorga un mayor incremento

en la elongación es el TiO_2 . Este comportamiento puede deberse a la dispersión nanométrica de las partículas de TiO_2 y a los efectos de interacción almidón- TiO_2 y arcilla- TiO_2 . Se ha reportado en estudios donde utilizan una matriz proteínica que el tamaño, la forma y la dispersión del TiO_2 , son parámetros importantes para incrementar las propiedades mecánicas.^{78,127} En otro reporte se encontró que las propiedades mecánicas de ácido poliláctico

fueron influenciadas por el contenido de TiO_2 presente en la matriz.¹²⁹ Sin embargo, los autores también reportaron que a contenidos menores del 10 % de TiO_2 las propiedades mecánicas no son afectadas. La relativa caída en propiedades mecánicas de película AT/MMT-96 probablemente se debe a que la arcilla modificada a 96 min tiende a aglomerarse en el sistema haciendo menos elongable el material, tal como sucedió en la película sin TiO_2 bajo la misma condición de molienda (ver Figura 43).

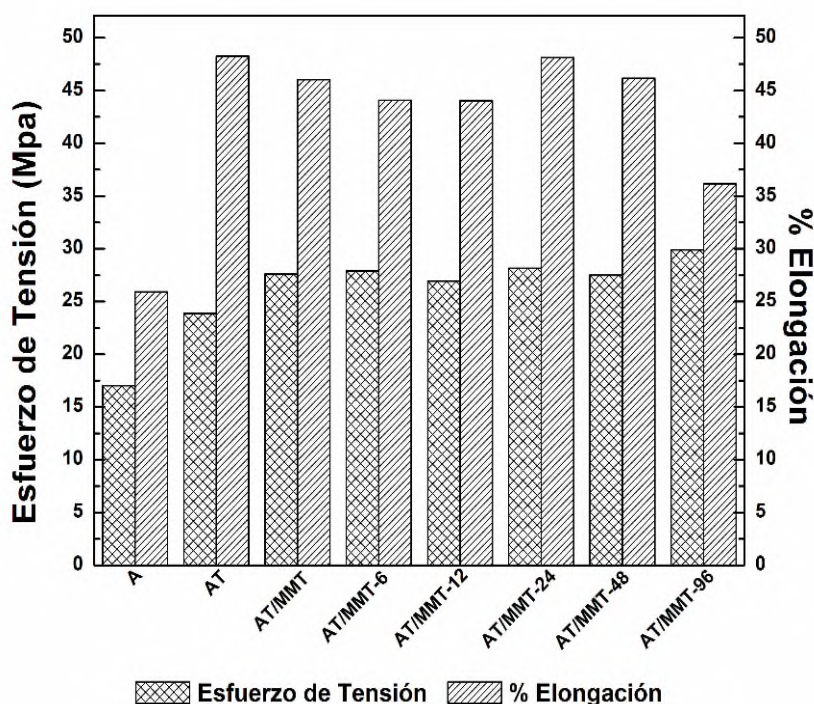


Figura 49. Propiedades tensión-elongación de las películas Almidón/ TiO_2 /MMT modificada.

Uno de los parámetros importantes en la caracterización de películas de almidón es la capacidad que pueden tener para reducir la transferencia de humedad (característica importante en el desarrollo de películas para empaque de alimentos). En la Figura 50 se

muestran los valores calculados de permeabilidad al vapor de agua. Se observa que las películas que contienen TiO_2 -MMT modificada, presentan menores valores de permeabilidad. Esto puede deberse por una parte al menor tamaño de los aglomerados de arcilla y que estas se encuentran mejor dispersadas en el sistema y por otro lado, suponiendo que funcionan como soporte de las partículas de TiO_2 , esto proporciona mayor hidrofobicidad al sistema. Es evidente que la arcilla le proporciona al almidón una mayor barrera al vapor de agua que el TiO_2 . Al comparar la Figura 41 y 50, es evidente que la molienda mecánica de la arcilla no favorece la disminución de la permeabilidad al vapor de agua, los valores de permeabilidad se incrementan en función del tiempo de molienda. Posiblemente, los cambios estructurales, entre ellos, la tendencia a la amorfización de la arcilla por efectos de molienda genera una mayor posibilidad de entrada de las moléculas de agua al sistema.

Por lo tanto las posibles interacciones entre el TiO_2 y la arcilla modificada generan una mejora en las propiedades mecánicas de las películas, así como en la permeabilidad de estas.

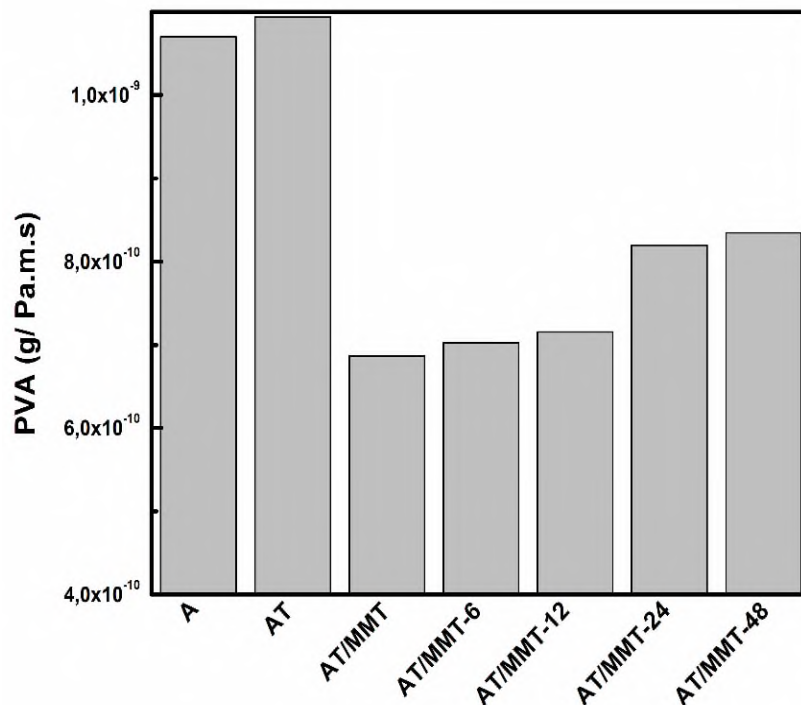


Figura 50. Permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las películas Almidón/ TiO_2 /MMT modificada.

7.4. Comportamiento fotodegradativo de las películas nanocompuestas Almidón/MMT modificada y Almidón/TiO₂/MMT modificada.

En la Figura 51 se muestran las micrografías por MEB de las películas nanocompuestas Almidón/MMT modificada irradiadas a 8 horas.

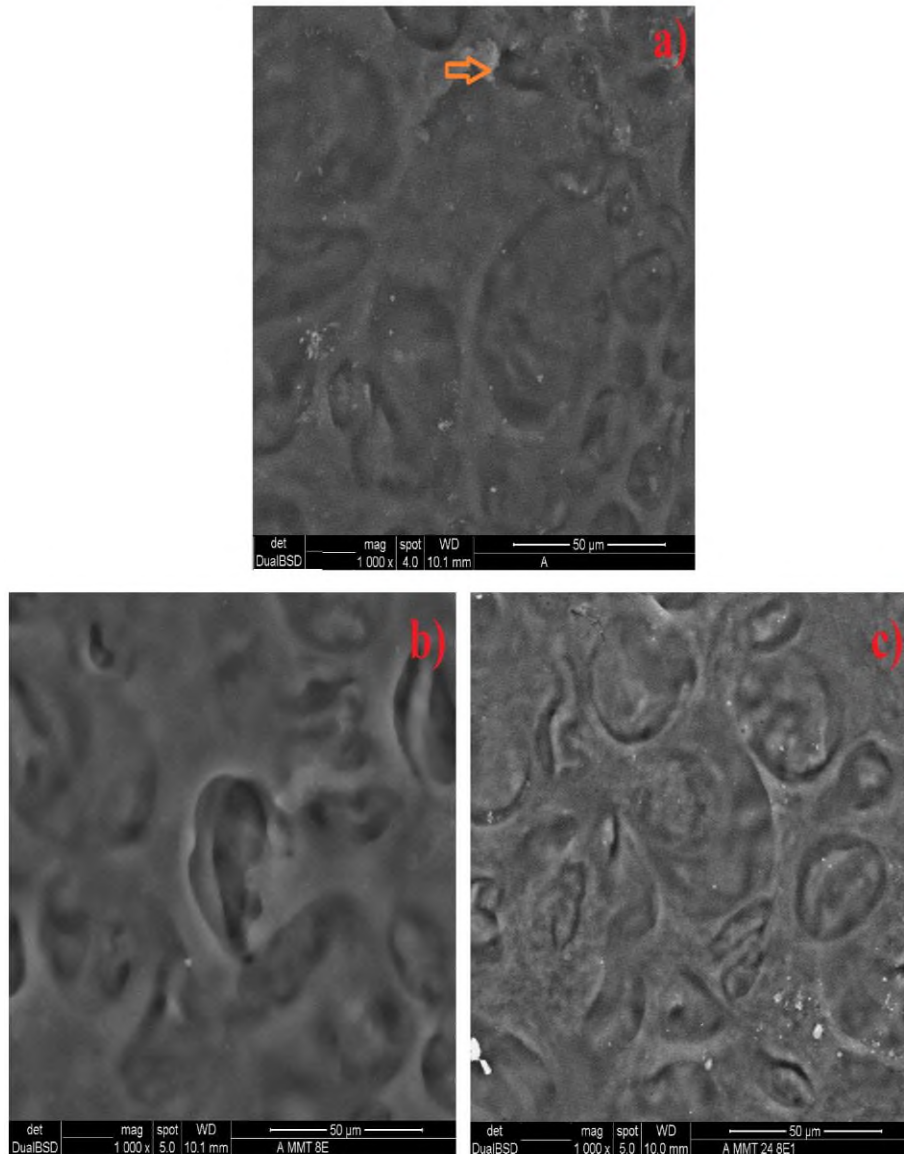


Figura 51. Micrografías obtenidas por MEB de las películas irradiadas a 8 h: a) Almidón, b) AMMT y c) AMMT-24.

La micrografía de la película de almidón (Figura 51a) muestra algunos huecos o poros pequeños obtenidos como consecuencia de la irradiación (indicados con la flecha). Se

ha reportado que en los polisacáridos la luz ultravioleta puede ocasionar reacciones fotoquímicas, tales como el rompimiento de la cadena, la deshidroxilación, la deshidrogenación y la abertura del anillo glucosídico. En todos estos procesos se generan radicales libres, los cuales conducen a la total fotodegradación del material.^{59,130} En este caso, no ocurrió la degradación total del material sino solo la formación de algunos huecos. Consideramos, que cuando la luz ultravioleta incide sobre las películas de almidón, las cadenas de amilopectina tienden a reacomodarse, entonces, los radicales libres formados ayudan a que la amilosa y la amilopectina formen complejos.¹³¹⁻¹³³ Por lo tanto, a las 8 h de irradiación solo se generan algunos huecos en la superficie de la película por la autoprotección del almidón al formar complejos.

En las películas Almidón/MMT sin modificar (Figura 51b) y Almidón/MMT modificada a 24 min (Figura 51c) no se observan huecos o poros como tal, más bien parece que ocurre una lixiviación de las moléculas de agua o glicerol. Esto implica que la irradiación disminuye o elimina el agua contenida en las películas. De acuerdo a lo observado, las películas que contienen arcilla muestran un menor daño provocado por la irradiación, esto puede deberse a que las láminas de la arcilla protegen a la matriz de almidón, lo cual convierte a estas películas resistentes a la irradiación por luz UV.

Se realizó un análisis de DSC para estudiar las transiciones en las películas irradiadas. La Figura 52 muestra las transiciones desde temperatura ambiente hasta 250 °C de las películas de almidón sin irradiar e irradiada (Figura 52a) y de Almidón/MMT sin irradiar e irradiada (Figura 52b).

En la Figura 52a se aprecia una transición alrededor de 170 °C (indicada con un círculo). Este valor es asociado con los dominios cristalinos generados por los complejos de amilosa-amilosa. La reorganización de las cadenas de amilosa es conocida como retrogradación, involucra el reacomodo de las cadenas y la reorganización a una estructura más ordenada. En la Figura 52b, en la película AMMT-irradiada se aprecia una transición entre 100-130 °C (indicada con el círculo rojo). Esta transición es asociada a una organización cristalina llamada forma IIb, la cual involucra la formación de complejos de amilosa-lípidos y la recristalización de esta.^{42,134} En esta película AMMT irradiada a 8 horas se puede suponer dado que no se observan otras transiciones y que presentan un comportamiento distinto en la absorción de flujo de calor mayor que la película sin irradiar, que la arcilla funciona como un escudo del almidón a la irradiación, favoreciendo o

permitiendo solo la formación de complejos amilosa-glicerol.

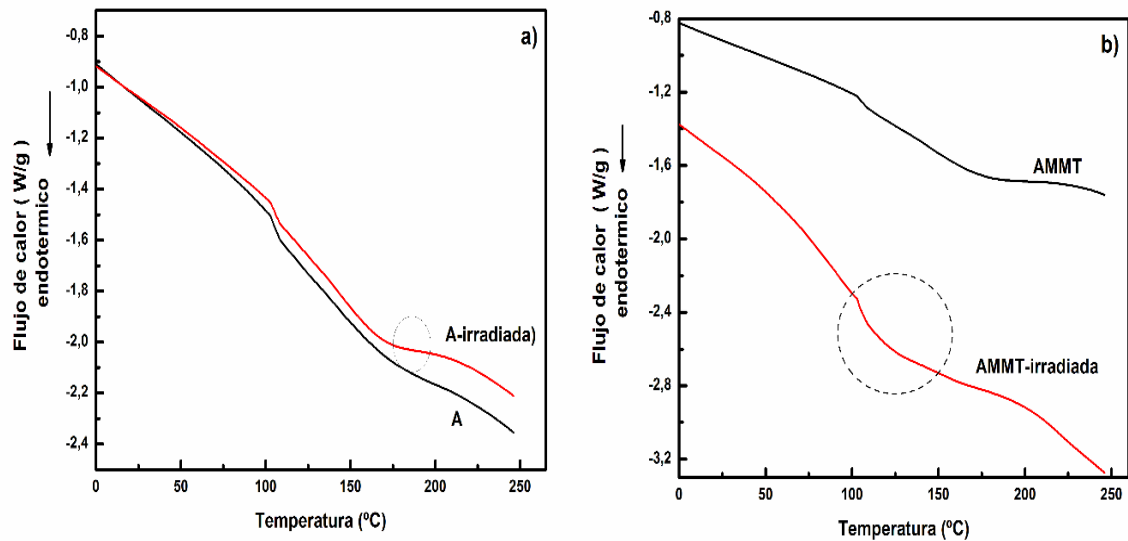


Figura 52. Termogramas de las películas: a) almidón sin irradiar (A) y almidón irradiado a 8 h (A-irradiada), b) AMMT y AMMT irradiada a 8 h.

En los difractogramas (Figura 53) se muestra el comportamiento cristalino de las películas de almidón y AMMT sin irradiar e irradiadas a 8 h.

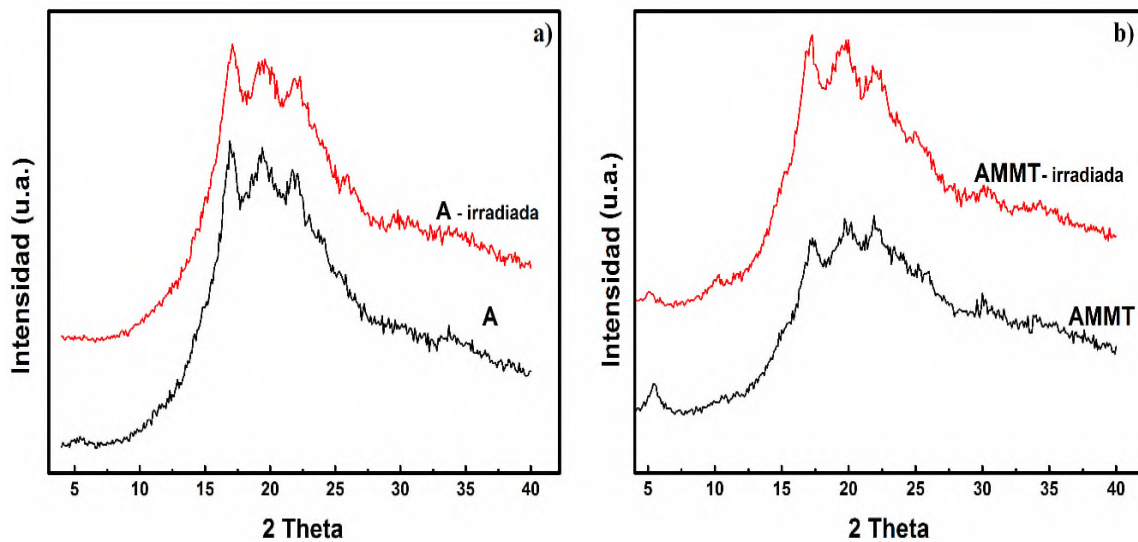


Figura 53. Difractogramas de las películas: a) almidón y almidón irradiada a 8 h y b) AMMT sin irradiar e irradiada a 8 h.

Las muestras de almidón (Figura 53a) no presentan cambios significativos en los

patrones de difracción. No se identifican nuevas señales que sugieran cambios en el arreglo de las cadenas del almidón como consecuencia de la retrogradación por efecto de la irradiación. En la Figura 53b se observa la presencia de la arcilla por el primer pico en 5.1° . Un pequeño pico en $2\theta = 12^\circ$ puede ser indicio de la formación del complejo amilosa-glicerol, preferentemente observable en el difractograma de la película AMMT irradiada a 8 h. Adicionalmente, se considera que ocurre un reacomodo de las cadenas por los cambios en intensidad de las señales del almidón. Estos resultados tienen relación con los datos obtenidos por DSC.

En la Figura 54 se muestran las micrografías obtenidas por MEB de las películas AT y AT/MMT-24 irradiadas con luz UV a 8 h y comparadas con la muestra de almidón anteriormente mostrada.

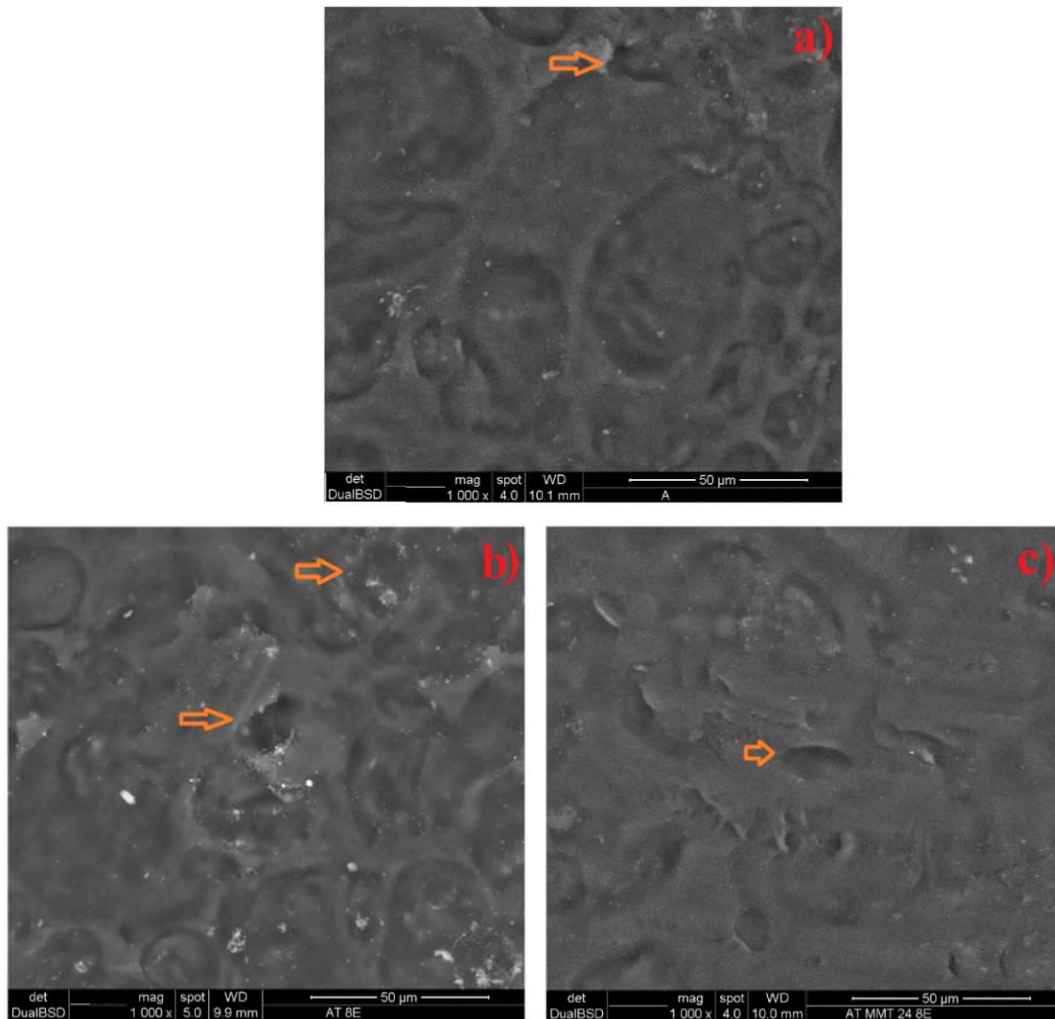


Figura 54. Micrografías obtenidas por MEB de las películas irradiadas a 8 horas: a)

almidón, b) AT y c) AT/MMT-24.

En la Figura 54b se observa que la película AT presenta huecos o cavidades más grandes que los observados en la película de almidón. Esto indica una mayor degradación de la matriz. Este efecto es causado por las partículas de TiO_2 . Es bien conocido que la estructura del TiO_2 puede absorber energía UV excediendo la energía de la banda prohibida (gap), generando pares electrón-hueco y con ello especies oxidantes y reductoras. Por lo tanto es de esperarse que el TiO_2 actué como un fotodegradador de la película. Es decir, la luz ultravioleta genera especies reactivas de oxígeno en la superficie de TiO_2 , causando el rompimiento de los enlaces y degradando a la matriz de almidón.^{131,135}

La película que contiene arcilla modificada muestra una textura diferente de las otras, un poco más rugosa y se pueden observar poros. Esto puede asociarse con una mayor cantidad de agua presente en la superficie. Dado que la arcilla se encuentra dispersa en la matriz, solo las moléculas de agua y el plastificante quedan expuestos o reaccionan más rápido con la luz ultravioleta, formando complejos, o bien entrecruzando las moléculas de almidón. Por lo tanto, la fotodegradación con arcilla es menor.

En la Figura 55 se muestran los difractogramas de las películas que contiene TiO_2 .

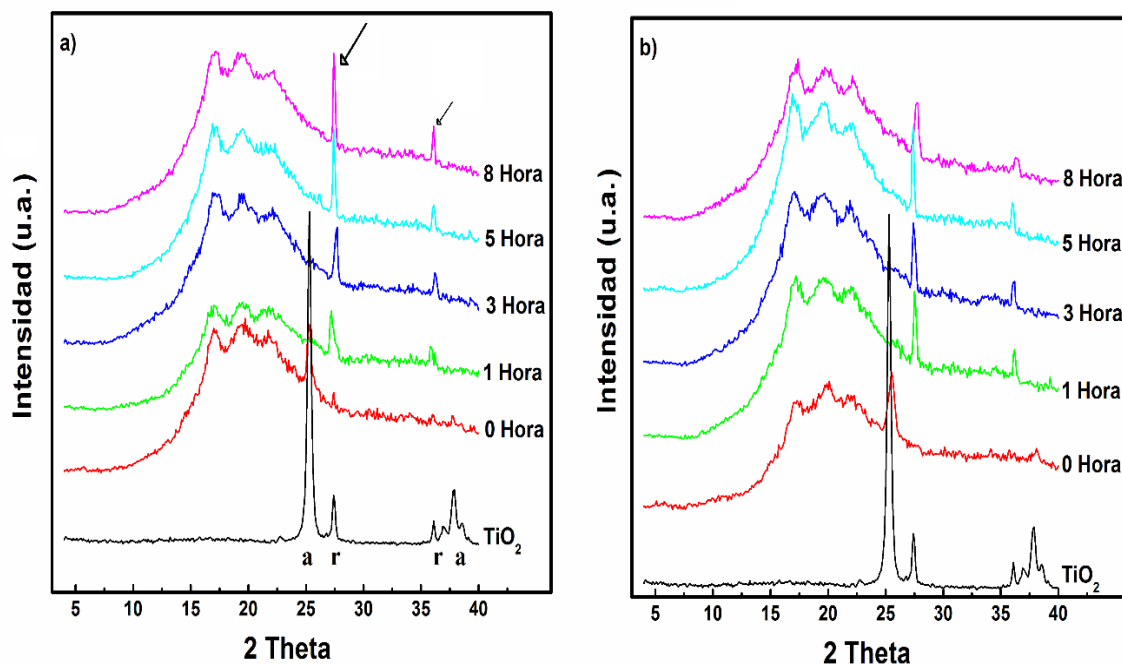


Figura 55. Difractogramas de las películas: a) AT a distintos tiempos de irradiación, b) AT/MMT-24 a distintos tiempos de irradiación.

Se observa que al inicio (películas sin irradiar) tanto en la película AT como en AT/MMT-24, la fase cristalina predominante en el TiO_2 es la anatasa, cuando las muestras son irradiadas con luz ultravioleta, aún al tiempo mínimo de irradiación (1h), se observa un cambio de fase, de anatasa a rutilo. Es decir, que 1h de irradiación fue suficiente para alcanzar la energía necesaria para formar la fase más estable del TiO_2 . Después de 1 h de irradiación es más evidente este comportamiento, se observa un incremento en la intensidad de las señales $2\theta = 27.4$ y 36.0 y las señales de la fase anatasa desaparecen completamente. Se ha reportado que esta transformación de la fase anatasa a rutilo es posible mediante tratamientos sonoquímicos, de ultrasonido o térmicos. En el último caso solo utilizando una temperatura mayor a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por tiempos muy largos.^{136,137} También, se ha reportado esta transformación de fase utilizando irradiación con láser.¹³⁸

Tal como se discutió anteriormente, la irradiación con luz UV promueve la degradación del almidón, esta irradiación puede producir moléculas pequeñas de almidón que pueden entrecruzarse, tal como se muestra en los resultados de análisis termogravimétrico (Figura 56).

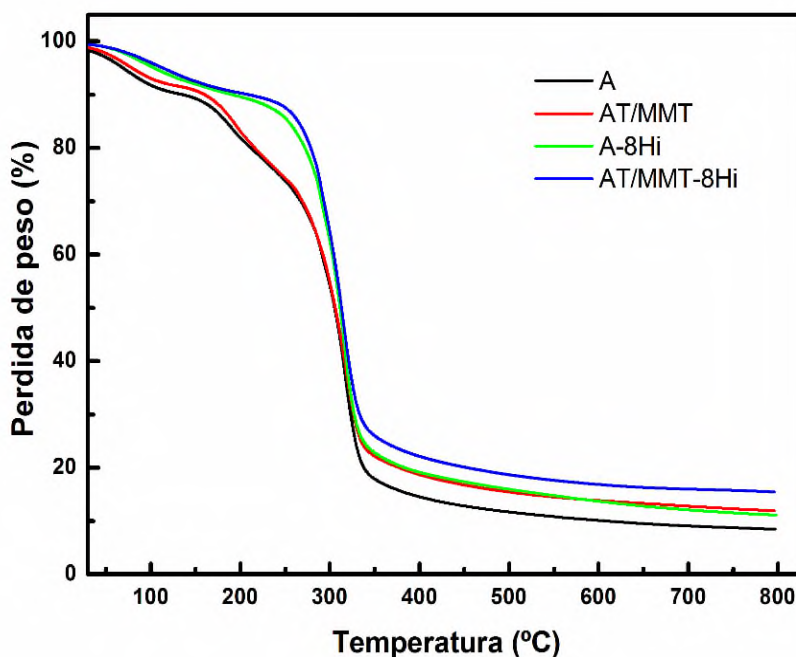
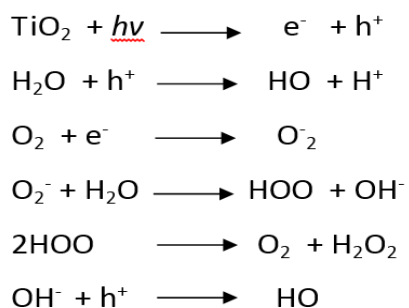


Figura 56. Curvas termogravimétricas de las películas: A y AT/MMT sin irradiar e irradiadas a 8 horas (A-8Hi y AT/MMT-8Hi).

Los resultados de TGA muestran que la temperatura de degradación para el almidón aumenta ligeramente con la irradiación UV, esto se debe probablemente al entrecruzamiento de moléculas pequeñas y a los complejos formados en las películas durante la irradiación, tanto en almidón como en la película Almidón/TiO₂/MMT. La película que solo contiene almidón (A) al ser sometida a la irradiación UV absorbe fotones, los cuales crean radicales libres que conducen a la fragmentación de la cadena de almidón. Cuando se incorporan partículas de TiO₂, la absorción de fotones se facilita, generando electrones y huecos que posteriormente forman especies reactivas, tales como radicales hidroxilo OH[•] o hidropéroxidos (HOO[•]). El mecanismo de fotodegradación del TiO₂ se ha reportado tal como sigue.^{69,74,129}



Por lo tanto, se considera que las especies O₂⁻, HOO[•] y HO[•] pueden reaccionar con los grupos OH de las cadenas del almidón y de esta manera generar especies oxidantes, que pueden degradar al propio polímero. No obstante, la formación de complejos en el almidón y la presencia de arcilla nanodispersada puede retardar el proceso de fotodegradación del almidón.

7.5. Comportamiento biodegradativo en suelo de las películas nanocompuestas Almidón/MMT modificada y Almidón/TiO₂/MMT modificada

Tal como se describió en la parte experimental, las muestras se colocaron bajo suelo a una determinada profundidad, tal como se observa en la Figura 57. Posteriormente, se recubrieron con tierra y después de cada periodo establecido se retiraron y se analizaron.



Figura 57. Fotografía de las muestras colocadas en suelo para el estudio de biodegradación.

Las muestras recuperadas a los 30 días contenían formaciones microbianas de color blanco, parecidas a hongos sobre la superficie de las películas. Las películas solo de almidón (Figura 58) mostraron una mayor cantidad de microorganismos adheridos en su superficie y en el interior, generando huecos, en comparación con las películas que contienen arcilla y TiO_2 .



Figura 58. Fotografía de películas de almidón después de 30 días bajo tierra.

Las películas que contienen arcilla (Figura 59) mostraron un menor efecto de degradación por ataque microbiano (ausencia de huecos). Se observa que el crecimiento bacteriano ocurre en distintas partes de la película, con una pigmentación color negro. Es decir, se forman colonias de menor tamaño que en las películas de almidón sin arcilla. En estas últimas, las colonias abarcan gran parte de la muestra y en algunas zonas consumiendo totalmente al almidón. También, es observable en la muestra A/MMT que no se forman las colonias de color blanco observadas en las películas de almidón sin arcilla.

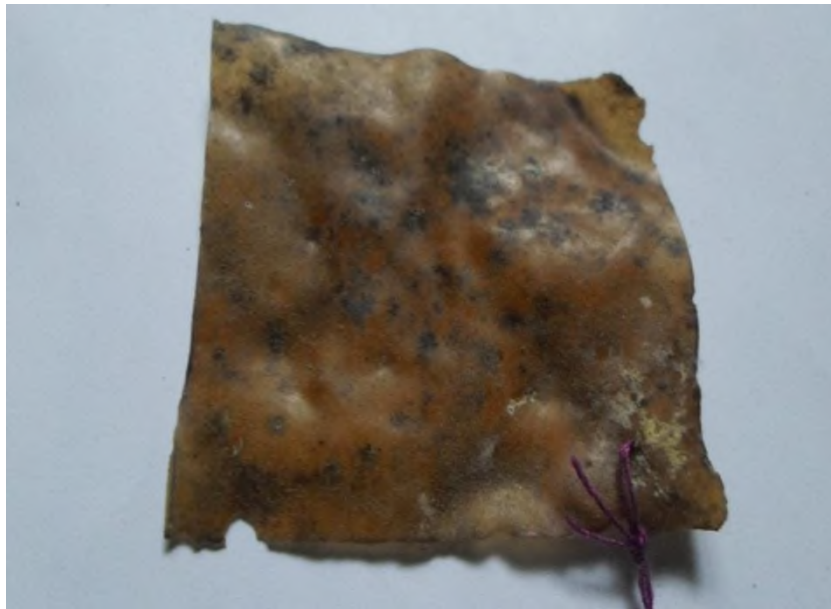


Figura 59. Fotografía de una película AMMT después de 30 días bajo tierra.

Las películas que contienen TiO_2 mostraron una menor cantidad de microorganismos adheridos a la superficie (Figura 60). Se observa que el crecimiento microbiano es distinto al de las muestras de almidón y A/MMT.

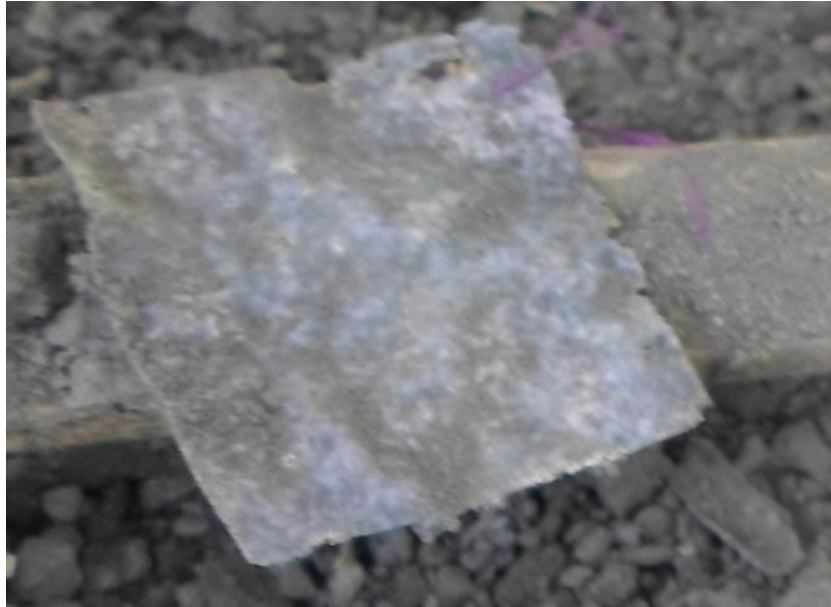


Figura 60. Fotografía de una película AT después de 30 días bajo tierra.

Las muestras recuperadas después de 2 meses de estar bajo tierra son mostradas en las fotografías de las Figuras 61, 62, 63 y 64. La muestra de almidón sin arcilla y sin TiO_2 no pudo ser recuperada, debido a que fue degradada totalmente y convertida en biomasa, tal como se observa en la Figura 61.



Figura 61. Fotografía de almidón después de 60 días de estar bajo tierra.

La Figura 62 muestra la fotografía de una película de almidón con arcilla (A/MMT). A diferencia de la película de almidón sin arcilla, esta película no fue totalmente degradada, parte de la película fue consumida por los microorganismos, pero aún se mantiene una mayor proporción de la película. Es decir, que la rapidez de descomposición por microorganismos es menor en una película de almidón con arcilla que sin arcilla. Esto es esperado, debido a que la arcilla dispersada como láminas nanométricas sobre el almidón puede proporcionarle protección al ataque por microorganismos. Dependiendo de lo efectivo que sea la dispersión de las láminas de la arcilla en el polímero puede ser menor o más lento el ataque microbiano.



Figura 62. Fotografía de la película AMMT después de 60 días de estar bajo tierra.

Se observa que las películas que contienen partículas de TiO_2 , esto es, AT y AT/MMT (Figura 63 y 64) también retiradas a los 60 días de estar bajo tierra, son más resistentes al ataque microbiano que las películas almidón y A/MMT. En la Figura 63 se observa que la película AT presenta una capa de microorganismos de color gris, posiblemente distintos de los anteriores. No obstante, también muestra algunas rupturas de la película.



Figura 63. Fotografía de una película AT después de 60 días de estar bajo tierra

En la Figura 64 se muestran fotografías de películas AT/MMT, también recuperadas después de 60 días de estar bajo tierra. Estas películas muestran un comportamiento similar a la película AT, se observan microorganismos en la superficie de la película y fracturas o rompimientos de la película.

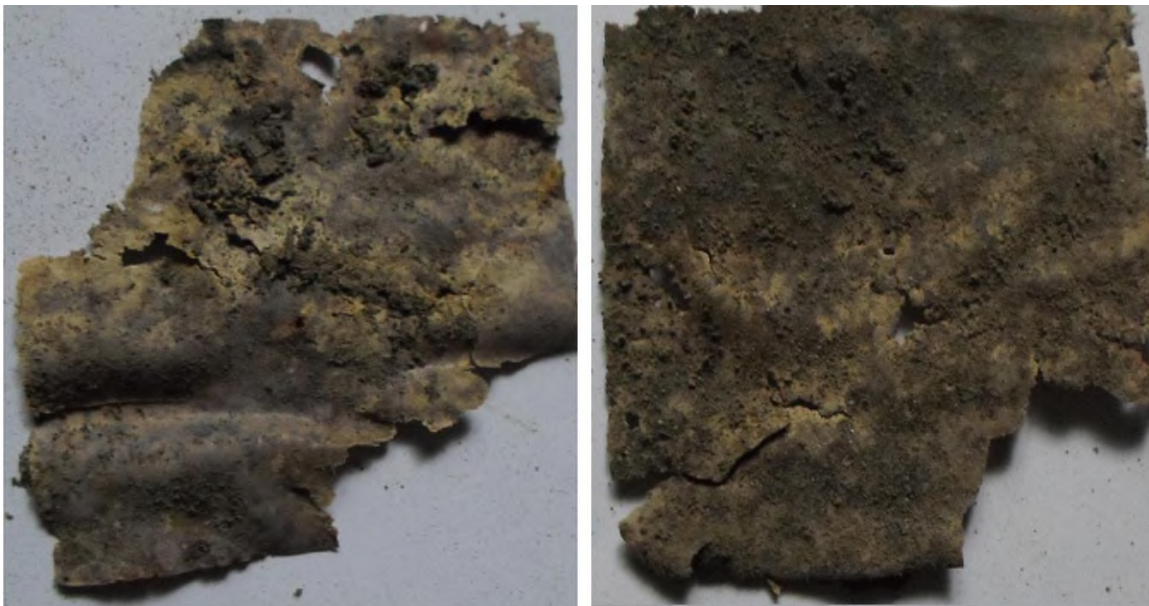


Figura 64. Fotografías de películas AT/MMT después de estar 60 días bajo tierra.

De acuerdo a las fotografías anteriores, no obstante el evidente ataque microbiano, las películas con doble refuerzo para el almidón, esto es; arcilla y TiO_2 protegen mayormente al almidón del ataque microbiano. Notablemente, de acuerdo a la Figura 63, la presencia del TiO_2 es quien más favorece la retardación a la degradación microbiana. Se considera que la acción microbiana bajo estas condiciones en estas películas almidón/nanopartículas ocurrió inicialmente en la superficie de las muestras, continuando al interior hasta fragmentar las películas y dependiendo del tiempo de permanencia y del tipo de reforzante (arcilla, TiO_2 o ambos) llegar a descomponerse totalmente.

Esto implica que la rapidez de descomposición microbiana de las películas nanocompuestas de almidón puede depender de la dispersión de las partículas inorgánicas a lo largo del volumen de la matriz polimérica. Una alta dispersión (preferentemente nanométrica) proporciona una mayor protección antimicrobiana al almidón. A pesar, de que las láminas de la arcilla generan efectos de barrera, es evidente que el TiO_2 provee un mayor reforzamiento al ataque microbiano.

8. CONCLUSIONES

Se estudió tanto la modificación por molienda mecánica de la arcilla montmorillonita (MMT) como el efecto de esta arcilla ya modificada en la preparación de películas Almidón/Arcilla y Almidón/TiO₂/Arcilla y los comportamientos fotodegradativo y biodegradativo de estas películas.

La energía de alto impacto de la molienda mecánica causa cambios estructurales en la arcilla montmorillonita. La disminución progresiva de la reflexión (001) observada por DRX indica la delaminación de la arcilla acompañada de la fragmentación de los aglomerados. La disminución del tamaño de los aglomerados incrementa el área superficial de la arcilla. A tiempos largos de molienda mecánica (96 minutos), las láminas de la arcilla tienden nuevamente a aglomerarse y consecuentemente disminuyen el área superficial.

Las películas Almidón/Arcilla modificada mostraron cambios en los patrones de difracción, sugiriendo una morfología intercalada. Se considera que moléculas del glicerol o cadenas cortas del almidón son confinadas en las galerías de la arcilla montmorillonita. El comportamiento de intercalación sucede hasta 24 minutos de molienda mecánica de la arcilla.

Las propiedades mecánicas, tanto resistencia a la tensión como porcentaje de elongación de las películas Almidón/MMT y Almidón/TiO₂/MMT aumentaron. El mayor incremento en el % de elongación es adjudicado a la dispersión nanométrica de las partículas de TiO₂ y a la posible compatibilidad que tiene con el almidón y con la arcilla a través de posibles interacciones polares o electrostáticas.

La permeabilidad al vapor de agua disminuye en cualquiera de los sistemas Almidón/MMT y Almidón/TiO₂/MMT. Esto ocurre por la presencia de las láminas de la arcilla nanodispersadas, las cuales generan un efecto de tortuosidad o barrera al vapor de agua. Contrariamente, la permeabilidad al vapor de agua incrementa con la modificación por molienda mecánica de la arcilla. Este comportamiento es adjudicado a los cambios estructurales de la arcilla durante la molienda, específicamente a la tendencia a la amorfización de la arcilla.

El TiO_2 es altamente dispersado en almidón y en almidón/arcilla, se proponen dos tipos de interacciones; almidón/ TiO_2 y arcilla/ TiO_2 . La morfología observada por MEB muestra tanto el anclaje de las partículas de TiO_2 al almidón como la deposición de las partículas sobre la arcilla.

La irradiación UV sobre las películas de almidón permite el reacomodo de las cadenas de amilosa y promueve la formación de complejos de amilosa. Las curvas de TGA confirmaron la formación de entrecruzamiento en el material después de la irradiación. La arcilla modificada por molienda mecánica protege parcialmente a la matriz de almidón de la irradiación ultravioleta.

La irradiación UV promueve la formación de la fase rutilo en las películas Almidón/ TiO_2 y Almidón/ TiO_2 /MMT.

Las pruebas de biodegradación en suelo mostraron que ambas partículas inorgánicas arcilla y TiO_2 , aportan a las películas de almidón una mayor resistencia al ataque microbiano de TiO_2 , y de estas partículas el TiO_2 genera el mayor efecto de protección antimicrobiano.

9. RECOMENDACIONES

En este trabajo, se efectuó la molienda mecánica de la arcilla montmorillonita con el fin de preparar películas. Sin embargo, sería interesante realizar pruebas de solubilidad sobre la arcilla, así como medir la capacidad de intercambio catiónico y otros factores, con el fin de establecer algunas otras aplicaciones. Por ejemplo, de acuerdo a los resultados, la molienda mecánica de la arcilla MMT a tiempos cortos resultó efectiva para obtener menores tamaños de partícula y una mayor área superficial. Esto implica que la arcilla modificada podría ser aplicada en remediación de efluentes contaminados y/o retención de metales pesados.

Las películas se elaboraron por el método de solución-casting. Para estudiar a mayor escala el comportamiento de la arcilla y de las partículas de TiO_2 , las pruebas podrían escalarse a la elaboración de películas por el proceso de extrusión.

El estudio fotodegradativo puede ampliarse al análisis de las propiedades mecánicas de las películas después de la irradiación, para generar una mayor información en términos de daño.

El análisis de biodegradación puede ampliarse con estudios de suelo, pH e identificación de microorganismos presentes, con el fin de conocer cuales actúan sobre el almidón y cuales sobre las partículas inorgánicas.

10. REFERENCIAS

1. Paul D. R, Robeson L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*. 2008;49:3187- 3204.
2. Fedullo N, Sorlier E, Sclavons M, Bailly C, Lefebvre J-M, Devaux J. Polymer-based nanocomposites: Overview, applications and perspectives. *Progress in Organic Coatings* . 2007;58:87- 95.
3. Le Corre D, Bras J, Dufresne A. Starch nanoparticles: a review. *Biomacromolecules*. 2010;11:1139- 1153.
4. Mondragón M, Hernández E. M, Rivera- Armenta J. L, Rodríguez- González F. J. Injection molded thermoplastic starch / natural rubber / clay nanocomposites: Morphology and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*. 2009;77:80- 86.
5. Zhang Q, Yu Z, Xie X- L, Naito K, Kagawa Y. Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch / clay nanocomposites. *Polymer*. 2007;48:7193- 7200.
6. Majdzadeh- ardakani K, Navarchian A. H, Sadeghi F. Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch / clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 2010;79:547- 554.
7. Cyras V. P, Manfredi L. B, Ton- That M- T, Vázquez A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*. 2008;73:55- 63.
8. Avella M, Vlioger J. J, Emanuela M, Fischer S, Vacca P, Grazia M. Biodegradable starch / clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*. 2005;93:467- 474.
9. Wilhelm H, Sierakowski M, Souza G. P, Wypych F. The influence of layered compounds on the properties of starch / layered compound composites. *Polymer International*. 2003;52:1035- 1044.
10. Shichi T, Takagi K. Clay minerals as photochemical reaction fields. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2000;1:113- 130.
11. Bergaya F, Lagaly G. Chapter 1; Introduction to Clay Science: Techniques and Applications. *Handbook of Clay Science*; 2013:1- 7.

12. Arvanitoyannisa I, Biliaderis C. G, Ogawab H, Kawasakib N. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications : Part I. *Carbohydrate Polymers*. 1998;36:89- 104.
13. Schoonheydt R. A, Johnston C. . Chapter 5; Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals. *Handbook of Clay Science*. 2013:139-172.
14. Chin I-J, Thurn-Albrecht T, Kim H-C, Russell T. P, Wang J. On exfoliation of montmorillonite in epoxy. *Polymer* . 2001;42:5947- 5952.
15. Zhou C. H, Keeling J. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. *Applied Clay Science*. 2013;74:3- 9.
16. Bergaya F, Beneke K, Berry R. W, Lagaly G, Tankersley K. B. Chapter 15; Clay Science: A Young Discipline and a Great Perspective. *Handbook of Clay Science*. 2013:819- 855.
17. Vanoy-Villamil M. N, Carriazo J. G, Molina R. A, Moreno S. Modificación de una bentonita sódica mediante intercalación-pilarización y delaminación con oligómeros de Cr o Sn. *Revista Academica Colombiana Cientifica*. 2010;34:365- 372.
18. Fu X, Qutubuddin S. Polymer-clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. *Polymer*. 2001;42:807- 813.
19. Christidis G. E. Chapter 4.1; Assessment of Industrial Clays. *Handbook of Clay Science*. 2013:425- 449.
20. Vdović N, Jurina I, Škapin S. D, Sondi I. The surface properties of clay minerals modified by intensive dry milling - revisited. *Applied Clay Science*. 2010;48:575- 580.
21. Hu N, Sekine H, Fukunaga H, Yao Z. H. Impact analysis of composite laminates with multiple delaminations. *International Journal of Impact Engineering*. 1999;22:633- 648.
22. Lee S. M, Tiwari D. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science*. 2012;59:84- 102.
23. Yoon P. J, Fornes T. D, Paul DR. Thermal expansion behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*. 2002;43:6727- 6741.
24. Sondi I, Stubicar M, Pravdic V. Surface properties of ripidolite and beidellite clays modified by high-energy ball milling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1997;127:141- 149.

25. Suryanarayana C, Ivanov E, Boldyrev V. The science and technology of mechanical alloying. *Materials Science and Engineering A*. 2001;304-306:151-158.
26. Jiang X, Trunov M. A., Schoenitz M, Dave R. N, Dreizin E. L. Mechanical alloying and reactive milling in a high energy planetary mill. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;478:246-251.
27. Palaniandy S, Azizli K. A. M, Hussin H, Hashim S. F. S. Mechanochemistry of silica on jet milling. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008;205:119-127.
28. Hrachová J, Madejová J, Billik P, Komadel P, Fajnor V. S. Dry grinding of Ca and octadecyltrimethylammonium montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007;316:589-595.
29. Ramadan A. R, Esawi A. M. K, Gawad A. A. Effect of ball milling on the structure of Na⁺-montmorillonite and organo-montmorillonite (Cloisite 30B). *Applied Clay Science*. 2010;47:196-202.
30. Dellisanti F, Valdré G. Study of structural properties of ion treated and mechanically deformed commercial bentonite. *Applied Clay Science*. 2005;28:233-244.
31. López O. V, García M. A, Zaritzky N. E. Film forming capacity of chemically modified corn starches. *Carbohydrate Polymers*. 2008;73:573-581.
32. Glenn G. M, Orts W, Imam S, Chiou B, Wood D. F. Chapter 15; Starch Plastic Packaging and Agriculture Applications. *Starch Polymers*. 2014:421-452.
33. Shrestha A. K, Halley P. J. Chapter 5; Starch Modification to Develop Novel Starch-Biopolymer Blends : State of Art and Perspectives. *Starch Polymers*. 2014:105-143.
34. Jenkins P. J, Donald A. M. The influence of amylose on starch granule structure. *International Journal of Biological Macromolecules*. 1995;17:314-321.
35. Blazek J, Salman H, Rubio A. L, Gilbert E, Hanley T, Copeland L. Structural characterization of wheat starch granules differing in amylose content and functional characteristics. *Carbohydrate Polymers*. 2009;75:705-711.
36. Gelders G. G, Vanderstukken T. C, Goesaert H, Delcour J. A. Amylose-lipid complexation: a new fractionation method. *Carbohydrate Polymers*. 2004;56:447-458.
37. Myllärinen P, Buleon A, Lahtinen R, Forssell P. The crystallinity of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*. 2002;48:41-48.

38. Tester R. F, Karkalas J, Qi X. Starch- composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*. 2004;39:151- 165..
39. Xie F, Pollet E, Halley P. J, Avérous L. Starch- based nano- biocomposites. *Progress in Polymer Science*. 2013;38:1590- 1628.
40. Rhim J- W, Park H- M, Ha C- S. Bio- nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*. 2013;38:1629- 1652.
41. Buléon A, Colonna P, Planchot V, Ball S. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*. 1998;23:85- 112.
42. Copeland L, Blazek J, Salman H, Tang M. C. Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids*. 2009;23:1527- 1534.
43. Zhao R, Torley P, Halley P. J. Emerging biodegradable materials : starch- and protein- based bio- nanocomposites. *Journal of Materials Science*. 2008;43:3058- 3071.
44. Hoover R. Composition , molecular structure , and physicochemical properties of tuber and root starches : a review. *Carbohydrate Polymers*. 2001;45:253- 267.
45. Xie F, Liu P, Yu L. Chapter 10; Processing of Plasticized Starch- Based Materials : State of the Art and Perspectives. *Starch Polymers*. 2014:257- 289.
46. Srichuwong S, Sunarti C. T, Mishima T, Isono N, Hisamatsu M. Starches from different botanical sources II : Contribution of starch structure to swelling and pasting properties. *Carbohydrate Polymers*. 2005;62:25- 34.
47. Denyer K, Johnson P, Zeeman S, Smith A. M. The control of amylose synthesis. *Journal of Plant Physiology*. 2001;158:479- 487.
48. Liu H, Xie F, Yu L, Chen L, Li L. Thermal processing of starch- based polymers. *Progress in Polymer Science*. 2009;34:1348- 1368.
49. Ratanarat K, Nithitanakul M, Martin D- C, Magaraphan R. Polymer- layer silicate nanocomposites: Linear PEO and Highly branched dendrimer for organic wastewater treatment. *Rev Adv Mater Sci*. 2003;5:187- 192.
50. Yao K, Cai J, Liu M, Cai J, Yu Y, Xiong H, Tang S, Ding S. Structure and properties of starch / PVA / nano- SiO₂ hybrid films. *Carbohydrate Polymers*. 2011;86:1784- 1789.
51. Vertuccio L, Gorrasi G, Sorrentino A, Vittoria V. Nano clay reinforced PCL/starch blends obtained by high energy ball milling. *Carbohydrate Polymers*. 2009;75:172- 179.

52. Carvalho J. A, Zambon D. M, Da Silva Curvelo A. A, Gandini A. Thermoplastic starch modification during melt processing: Hydrolysis catalyzed by carboxylic acids. *Carbohydrate Polymers*. 2005;62:387- 390.
53. Waliszewski N. K, Aparicio A. M, Bello A. L, Monroy A. J. Changes of banana starch by chemical and physical modification. *Carbohydrate Polymers*. 2003;52:237- 242.
54. Magalhães N. F, Andrade C. T. Thermoplastic corn starch / clay hybrids : Effect of clay type and content on physical properties. *Carbohydrate Polymers*. 2009;75:712- 718.
55. Zhang P, Whistler R. L, Bemiller J. N, Hamaker B. R. Banana starch : production , physicochemical properties , and digestibility - a review. *Carbohydrate Polymers*. 2005;59:443- 458.
56. SIAP-SAGARPA. 2013. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación- Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. Estadísticas nacionales de producción de bananos. México. 2013:2013.
57. Pelaez M, Nolan N. T, Pillai S. C, Seery M. K, Falaras P, Kontos A. G, Dunlop P. S. M, Hamilton J. W.J, Byrne J. A, O'Shea K, Entezari M, H. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;125:331- 349.
58. Dastjerdi R, Montazer M. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: focus on anti- microbial properties. *Colloids surfaces B Biointerfaces*. 2010;79:5- 18.
59. Uddin MJ, Cesano F, Bonino F, Bordiga S, Spoto G, Scarano D, Zecchina A. Photoactive TiO₂ films on cellulose fibres: synthesis and characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2007;189:286- 294.
60. Nakata K, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012;13:169- 189.
61. Chen T, Yan J, Li Y. Genotoxicity of titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Food and Drug Analysis*. 2014;22:95- 104.
62. Chorianopoulos N. G, Tsoukleris D. S, Panagou E. Z, Falaras P, Nychas G. E. Use of titanium dioxide (TiO₂) photocatalysts as alternative means for *Listeria monocytogenes* biofilm disinfection in food processing. *Food Microbiology*. 2011;28:164- 170.
63. Herrmann J- M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis*. 2005;34:49- 65.

64. Virkutyte J, Jegatheesan V, Varma R. S. Visible light activated TiO₂/microcrystalline cellulose nanocatalyst to destroy organic contaminants in water. *Bioresource Technology*. 2012;113:288- 293.
65. Zhiyong Y, Mielczarski E, Mielczarski J, Laub D, Buffat Ph, Klehm U, Albers P, Lee K, Kulik A, Kiwi- Minsker L, Renken A, Kiwi J. Preparation, stabilization and characterization of TiO₂ on thin polyethylene films (LDPE). Photocatalytic applications. *Water research*. 2007;41:862- 874.
66. Cho S, Choi W. Solid- phase photocatalytic degradation of PVC - TiO₂ polymer composites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2001;143:221- 228.
67. Silva V. P, Paschoalino M. P, Gonçalves M. C, Felisberti M. I, Jardim W. F, Yoshida I. V. P. Silicone rubbers filled with TiO₂: Characterization and photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*. 2009;113:395- 400.
68. Pakdel E, Daoud W. A, Sun L, Wang X. Visible and UV functionality of TiO₂ ternary nanocomposites on cotton. *Applied Surface Science*. 2014;321:447- 456.
69. Zan L, Tian L, Liu Z, Peng Z. A new polystyrene- TiO₂ nanocomposite film and its photocatalytic degradation. *Applied Catalysis A: General*. 2004;264:237- 242.
70. Bodaghi H, Mostofi Y, Oromiehie A, Zamani Z, Ghanbarzadeh B, Costa C, Conte A, Del Nobile M. A. Evaluation of the photocatalytic antimicrobial effects of a TiO₂ nanocomposite food packaging film by in vitro and in vivo tests. *LWT -Food Science and Technology*. 2013;50:702- 706.
71. De Azeredo H. M. C. Antimicrobial nanostructures in food packaging. *Trends in Food Science and Technology*. 2013;30:56- 69.
72. Lin G, Tian M, Lu Y- L, Zhang X- J, Zhang L- Q. Morphology, Antimicrobial and Mechanical Properties of Nano- TiO₂/Rubber Composites Prepared by Direct Blending. *Polymer Journal*. 2006;38:498- 502.
73. Kubacka A, Ferrer M, Cerrada M. L, Serrano C, Sánchez- Chaves M, Fernández- García M, De Andrés A, Riobóo R. J. J, Fernández- Martín F, Fernández- García M. Boosting TiO₂- anatase antimicrobial activity: Polymer- oxide thin films. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;89:441- 447.
74. Tang Q, Lin J, Wu Z, Wu J, Huang M, Yang Y. Preparation and photocatalytic degradability of TiO₂/polyacrylamide composite. *European Polymer Journal*. 2007;43:2214- 2220.

75. Threepopnatkul P, Wongnarat C, Intolo W, Suato S, Kulsetthanchalee C. Effect of TiO₂ and ZnO on Thin Film Properties of PET/PBS Blend for Food Packaging Applications. *Energy Procedia*. 2014;56:102- 111.
76. Liu X, Chen Q, Lv L, Feng X, Meng X. Preparation of transparent PVA/TiO₂ nanocomposite films with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Catalysis Communications*. 2015;58:30- 33.
77. Jaleh B, Shahbazi N. Surface properties of UV irradiated PC- TiO₂ nanocomposite film. *Applied Surface Science*. 2014;313:251- 258.
78. Zolfi M, Khodaiyan F, Mousavi M, Hashemi M. The improvement of characteristics of biodegradable films made from kefiran- whey protein by nanoparticle incorporation. *Carbohydrate Polymers*. 2014;109:118- 125.
79. Leong S, Razmjou A, Wang K, Hapgood K, Zhang X, Wang H. TiO₂ based photocatalytic membranes : A review. *Journal of Membrane Science*. 2014;472:167- 184.
80. Henderson M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports*. 2011;66:185- 297.
81. Park H, Park Y, Kim W, Choi W. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2013;15:1- 20.
82. Ali Shah A, Hasan F, Shah Z, Kanwal N, Zeb S. Biodegradation of natural and synthetic rubbers: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2013;83:145- 157.
83. Lucas N, Bienaime C, Belloy C, Queneudec M, Silvestre F, Nava- Saucedo J- E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*. 2008;73:429- 442.
84. Shah A. A, Hasan F, Hameed A, Ahmed S. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. *Biotechnology Advances*. 2008;26:246- 265.
85. Avila A. F, Soares M. I, Silva N. A. A study on nanostructured laminated plates behavior under low- velocity impact loadings. *International Journal of Impact Engineering*. 2007;34:28- 41.
86. Belingardi G, Vadori R. Low velocity impact tests of laminate glass- fiber- epoxy matrix composite material plates. *International Journal of Impact Engineering*. 2002;27:213- 229.
87. Dellisanti F, Minguzzi V, Valdrè G. Thermal and structural properties of Ca- rich Montmorillonite mechanically deformed by compaction and shear. *Applied Clay Science*. 2006;31:282- 289.

88. Hrachová J, Komadel P, Fajnor VŠ. The effect of mechanical treatment on the structure of montmorillonite. *Materials Letters*. 2007;61:3361- 3365.
89. Xia M, Jiang Y, Zhao L, Li F, Xue B, Sun M, Liu D, Zhang X. Wet grinding of montmorillonite and its effect on the properties of mesoporous montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010;356:1- 9.
90. Palaniandy S, Azizli K .A. M, Hussin H, Hashim S. F. S. Study on mechanochemical effect of silica for short grinding period. *International Journal of Mineral Processing*. 2007;82:195- 202.
91. Marcos C, Arango Y, Rodriguez I. X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. *Applied Clay Science*. 2009;42:368- 378.
92. Hongo T, Yoshino S, Yamazaki A, Yamasaki A, Satokawa S. Mechanochemical treatment of vermiculite in vibration milling and its effect on lead (II) adsorption ability. *Applied Clay Science*. 2012;70:74- 78.
93. Frost R. L, Horváth E, Makó É, Kristóf J. Modification of low- and high- defect kaolinite surfaces: implications for kaolinite mineral processing. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004;270:337- 346.
94. Blachier C, Jacquet A, Mosquet M, Michot L, Baravian C. Impact of clay mineral particle morphology on the rheological properties of dispersions: A combined X-ray scattering, transmission electronic microscopy and flow rheology study. *Applied Clay Science*. 2014;87:87- 96.
95. Palaniandy S, Azizli K. A. M. Mechanochemical effects on talc during fine grinding process in a jet mill. *International Journal of Mineral Processing*. 2009;92:22- 33.
96. Dellisanti F, Valdrè G. The role of microstrain on the thermostructural behaviour of industrial kaolin deformed by ball milling at low mechanical load. *International Journal of Mineral Processing*. 2012;102- 103:69- 77.
97. Madejová J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*. 2003;31:1- 10.
98. Madejová J, Pálková H, Komadel P. Behaviour of Li⁺ and Cu²⁺ in heated montmorillonite: Evidence from far-, mid-, and near- IR regions. *Vibrational Spectroscopy*. 2006;40:80- 88.
99. Madejová J, Bujdák J, Janek M, Komadel P. Comparative FT- IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochimica Acta Part A*. 1998;54:1397- 1406.

100. Eisazadeh A, Kassim K. A, Nur H. Solid-state NMR and FTIR studies of lime stabilized montmorillonitic and lateritic clays. *Applied Clay Science*. 2012;67- 68:5- 10.
101. Le Forestier L, Muller F, Villieras F, Pelletier M. Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue. *Applied Clay Science*. 2010;48:18- 25.
102. Tsai W. T, Yang J. M, Hsu H. C, Lin C. M, Lin K. Y, Chiu C. H. Development and characterization of mesoporosity in eggshell ground by planetary ball milling. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008;111:379- 386.
103. Wang Y, Luo S, Wang Z, Fu Y. Structural and textural evolution of nanocrystalline Mg- Al layered double hydroxides during mechanical treatment. *Applied Clay Science*. 2013;80- 81:334- 339.
104. Shi R, Zhang Z, Liu Q, Han Y. Characterization of citric acid / glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydrate Polymers*. 2007;69:748- 755.
105. Feng X-X, Zhang L-L, Chen J-Y, Guo Y-H, Zhang H-P, Jia C-I. Preparation and characterization of novel nanocomposite films formed from silk fibroin and nano-TiO₂. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2007;40:105- 111.
106. Pushpadass H. A, Bhandari P, Hanna M. A. Effects of LDPE and glycerol contents and compounding on the microstructure and properties of starch composite films. *Carbohydrate Polymers*. 2010;82:1082- 1089.
107. Vercelheze A. E. S, Fakhouri F. M, Dall A. L. H, Urbano A, Youssef E. Y, Yamashita F, Mali S. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. *Carbohydrate Polymers*. 2012;87:1302- 1310.
108. Galicia-García T, Martínez-Bustos F, Jiménez-Arevalo O, Martínez A. B. Thermal and microstructural characterization of biodegradable films prepared by extrusion - calendering process. *Carbohydrate Polymers*. 2011;83:354- 361.
109. Huang M-F, Yu J-G, Ma X-F. Studies on the properties of Montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*. 2004;45:7017- 7023.
110. Xie W, Gao Z, Liu K, Pan W-P, Vaia R, Hunter D, Singh A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochimica Acta*. 2001;367- 368:339- 350.
111. Chen B, Evans J. R. G. Thermoplastic starch - clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydrate Polymers*. 2005;61:455- 463.

112. Gao W, Dong H, Hou H, Zhang H. Effects of clays with various hydrophilicities on properties of starch - clay nanocomposites by film blowing. *Carbohydrate Polymers*. 2012;88:321- 328.
113. Tang X, Alavi S, Herald T. J. Effects of plasticizers on the structure and properties of starch - clay nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*. 2008;74:552- 558.
114. Park J. H, Jana S. C. Mechanism of Exfoliation of Nanoclay Particles in Epoxy - Clay Nanocomposites. *Macromolecules*. 2003;36:2758- 2768.
115. Song H- Z, Luo Z- Q, Wang C- Z, Hao X- F, Gao J- G. Preparation and characterization of bionanocomposite fiber based on cellulose and nano- SiO₂ using ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*. 2013;98:161- 167.
116. Müller C. M, Laurindo J. B, Yamashita F. Composites of thermoplastic starch and nanoclays produced by extrusion and thermopressing. *Carbohydrate Polymers*. 2012;89:504- 510.
117. Choudalakis G, Gotsis A. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal*. 2009;45:967- 984.
118. López O. V, Castillo L. A, García M. A, Villar M. A, Barbosa S. E. Food packaging bags based on thermoplastic corn starch reinforced with talc nanoparticles. *Food Hydrocolloids*. 2014;30:1- 7.
119. Lu Y, Larock R. C. Novel biobased nanocomposites from soybean oil and functionalized organoclay. *Biomacromolecules*. 2006;7:2692- 2700.
120. Gopakumar T. G, Lee J. A, Kontopoulou M, Parent J. S. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*. 2002;43:5483- 5491.
121. Kontopoulou M, Wang W, Gopakumar T. G, Cheung C. Effect of composition and comonomer type on the rheology, morphology and properties of ethylene- α -olefin copolymer/polypropylene blends. *Polymer*. 2003;44:7495- 7504.
122. Solarski S, Benali S, Rochery M, Devaux E, Alexandre M, Monteverde F, Dubois P. Synthesis of a polyurethane/clay nanocomposite used as coating: Interactions between the counterions of clay and the isocyanate and incidence on the nanocomposite structure. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005;95:238- 244.
123. Bai H, Sun Y, Xu J, Dong W, Liu X. Rheological and structural characterization of HA/PVA- SbQ composites film-forming solutions and resulting films as affected by UV irradiation time. *Carbohydrate Polymers*. 2015;115:422- 431.

124. Mbey J. A, Hoppe S, Thomas F. Cassava starch-kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. *Carbohydrate Polymers*. 2012;88:213- 222.
125. Bertuzzi M. A, Armada M, Gottifredi J. C. Physicochemical characterization of starch based films. *Journal of Food Engineering*. 2007;82:17- 25.
126. Valera-Zaragoza M, Yescas-Yescas A, Juarez-Arellano, Aguirre-Cruz A, Aparicio-Saguilán, A, Ramírez-Vargas E, Sepúlveda-Guzmán S. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on montmorillonite clay and its effect on the morphology of natural rubber nanocomposites. *Polymer Bulletin*. 2014;71:1295- 1313.
127. Zolfi M, Khodaiyan F, Mousavi M, Hashemi M. Development and characterization of the kefiran-whey protein isolate-TiO₂ nanocomposite films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2014;65:340- 345.
128. Lopez O, Garcia M. A, Villar M. A, Gentili A, Rodriguez MS, Albertengo L. Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. *LWT - Food Science and Technology*. 2014;57:106- 115.
129. Nakayama N, Hayashi T. Preparation and characterization of poly(l-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability. *Polymer Degradation and Stability*. 2007;92:1255- 1264.
130. Wondraczek H, Kotiaho A, Fardim P, Heinze T. Photoactive polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*. 2011;83:1048- 1061.
131. Bajer D, Kaczmarek H, Bajer K. The structure and properties of different types of starch exposed to UV radiation: a comparative study. *Carbohydrate Polymers*. 2013;98:477- 482.
132. Lian X, Zhang K, Luo Q, Wang C, Liu X. A possible structure of retrograded maize starch speculated by UV and IR spectra of it and its components. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2012;50:119- 124.
133. Campos A, Marconcini J. M, Martins-Franchetti S. M, Mattoso L. H. C. The influence of UV-C irradiation on the properties of thermoplastic starch and polycaprolactone biocomposite with sisal bleached fibers. *Polymer Degradation and Stability*. 2012;97:1948- 1955.
134. Zhu F. Structure , physicochemical properties , and uses of millet starch. *Food Research International*. 2014;64:200- 211.
135. Yun Y, Youn Y, Yoon S, Lee J. Preparation and physical properties of starch-based nanocomposite films with the addition of titanium oxide nanoparticles. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2012;13:59- 64.

136. Liu Y, Li Y, Wang Y, Xie L, Zheng J, Li X. Sonochemical synthesis and photocatalytic activity of meso- and macro-porous TiO₂ for oxidation of toluene. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;150:153- 157.
137. Prasad K, Pinjari D. V, Pandit A. B, Mhaske S. T. Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase to rutile via combined ultrasound assisted sol-gel technique. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2010;17:409- 415.
138. Medina-Valtierra J, Frausto-Reyes C, Ortiz-Morales M. Phase transformation in semi-transparent TiO₂ films irradiated with CO₂ laser. *Materials Letters*. 2012;66:172- 175.