

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE GRADUADOS



**“DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS
OBTENIDOS A PARTIR DE BIOPOLÍMEROS DE
ALGAS *CHONDRACANTHUS CHAMISSOI* Y *NOSTOC
COMMUNE* EMPLEANDO NANO REFUERZOS DE
ALMIDÓN, ARCILLA Y QUITINA”**

Tesis para optar el grado académico de:

Magister en Ingeniería y Ciencia de Materiales

Presentado por:

Sol Angel Alfredo Rodriguez Carrillo

Asesor:

Dr. Fernando Gilberto Torres García

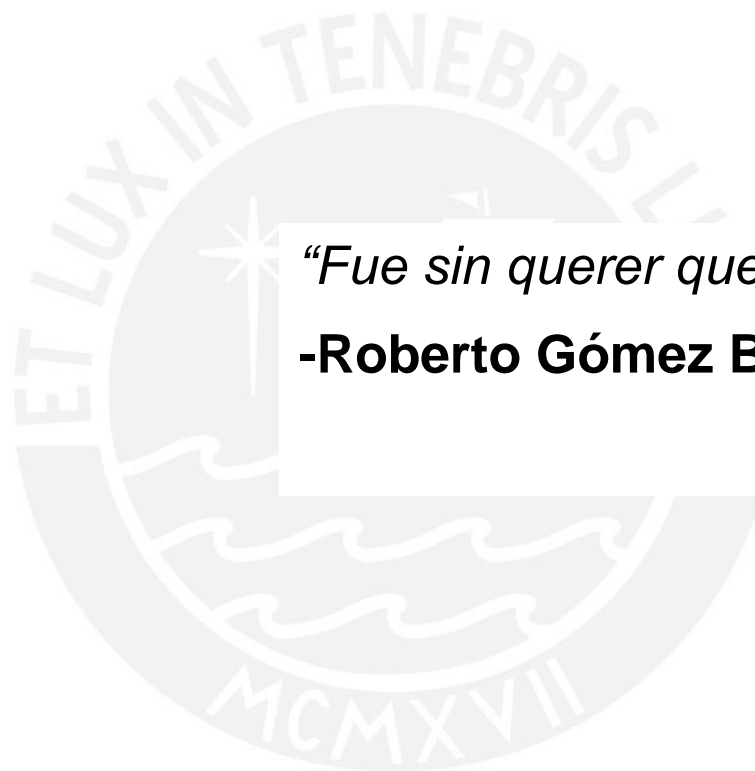
Jurado:

Dr. Julio Arnaldo Acosta Sulcahuamán

Dr. Omar Paúl Troncoso Heros

Lima – Perú

2016



“Fue sin querer queriendo”.

-Roberto Gómez Bolaños

Agradecimientos

En primer lugar, deseo expresar mi profundo agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por brindar la oportunidad a jóvenes profesionales de realizar estudios de posgrado, y a la vez poder desarrollar investigación básica y aplicada en el Perú. Agradecer de manera especial a FONDECYT, que mediante Convenio de Gestión PUCP-FONDECYT N°012-2013 ha permitido la subvención y financiamiento de los estudios de maestría. Además, agradezco a INNOVATE PERÚ (antes FINCyT) por brindarme la oportunidad de trabajar en el proyecto PIBA-1-P-071-13, donde la presente tesis representa parte de los resultados.

Agradezco a la Pontificia Universidad Católica del Perú por acogernos en sus aulas durante los estudios de maestría, donde nos brindaron los conocimientos y herramientas para llevar a cabo un buen desempeño.

Agradezco a mi profesor y asesor, Dr. Fernando Torres García, por su constante apoyo y guía durante el desarrollo de esta investigación, destacando de él su profundo interés por la ciencia de los materiales y su gran capacidad de gestión. Al personal del Laboratorio de Polímeros y Bionanocompuestos de la PUCP, al Dr. Omar Troncoso, a la Qca. Gonzales y al Ing. Romero por su apoyo en el desarrollo experimental, consejos, y especialmente por la amistad brindada. De manera especial, también quiero agradecer al Dr. Javier Nakamatsu por los consejos y soporte brindados, especialmente en la extracción de carragenina.

Al personal del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros de Madrid (España), al Dr. Daniel López y a la Dra. Marta Fernández, por su apoyo e interés mostrado durante la estancia en sus laboratorios, donde se complementaron los estudios realizados en Lima, permitiendo el desarrollo de esta investigación. Agradezco al Dr. Benjamín Marticorena y a la Dra. Consuelo Durán de la Oficina de Internacionalización PUCP, quienes brindaron el financiamiento para poder realizar esta pasantía.

A mis amigos de aulas, quienes me han brindado su ayuda y amistad cuando más lo he requerido. Un agradecimiento especial a la Qca. Pinedo, a la Ing. Brañez y al Ing. Ortecho por sus aportes y comentarios al presente trabajo, los cuales considero muy valiosos y siempre serán tomados en cuenta.

De manera muy particular, agradezco el apoyo brindado por mi familia, quienes considero pilar fundamental en mi vida y un apoyo que siempre tendré a mi lado.

Finalmente deseo expresar mi agradecimiento al Programa de Apoyo a la Investigación en Posgrado (PAIP-PUCP) del vicerrectorado de investigación de la PUCP por el apoyo financiero para el desarrollo de la presente investigación.

Dedicatoria

A Vicky, ejemplo de madre, y a quien le estaré eternamente agradecido por todo lo bueno que me suceda en la vida. Gracias por todas las oportunidades que me has dado.

A Alfredo, quien me enseñó el valor de tomar riesgos, decidir y emprender.

A Alessandra, por hacer un poco más alegre mi vida.

A Elvira, a quien considero un ejemplo de Ingeniera Química.

A mi abuelo Ángel, a Carola y a Carpinchito Roro, quienes velan por mí, pues ellos están más cerca de la gracia de Dios.

A la hermosa luz que ha iluminado mis noches y alegrado mis días. Total, qué sería el Sol sin su hermosa Luz.



RESUMEN

El presente trabajo se enfoca en el estudio y caracterización de polímeros extraídos a partir de las algas peruanas *Chondracanthus Chammissoi* y *Nostoc Commune*. Adicionalmente, se desarrollaron compuestos a base de estos biopolímeros, reforzados con nanoarcilla Cloisita[®]Na⁺, whiskers de quitina y nanopartículas de almidón. Los ensayos realizados se dividieron en cuatro partes: ensayos de caracterización estructural (espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, resonancia magnética nuclear), ensayos de análisis térmicos (análisis termogravimétrico, calorimetría de barrido diferencial), ensayos mecánicos; y ensayos morfológicos, que comprenden microscopía electrónica de barrido.

Del trabajo desarrollado, se pudo evaluar la composición de los biopolímeros extraídos. La presencia de los grupos éster sulfato ($^{-}\text{OSO}_3$) permitieron determinar que la carragenina extraída de *Chondracanthus Chammissoi* es del tipo híbrido, ya que contiene los tipos kappa, iota, nu ($\kappa/\iota/\nu$). Por otro lado, los polisacáridos del alga *Nostoc Commune* no han sido plenamente identificados. Sin embargo, se conoce que son polisacáridos extracelulares que están compuestos por diversos monosacáridos como glucosas, galactosas, arabinosas y xilosas.

Los estudios realizados por difracción de rayos X mostraron que los nanocompuestos desarrollados son del tipo intercalado, como lo demuestran los estudios por difracción de rayos X. Sin embargo, los ensayos realizados por espectroscopía infrarroja (FTIR) no muestran formación de nuevos enlaces que indiquen una interacción química entre refuerzos y matrices, por lo que los refuerzos solo estarían unidos por fuerzas de Van der Waals.

Por tanto, se concluye que ambos organismos poseen biopolímeros totalmente diferentes, lo que ha sido revelado por la presencia del grupo éster sulfato característico de la carragenina. Ambos biopolímeros han demostrado la capacidad de formar films y por ello se han podido desarrollar nanocompuestos con Cloisita Na⁺, whiskers de quitina y nanopartículas de almidón. En futuros trabajos, se contempla seguir trabajando en el desarrollo de nanocompuestos, empleando las propiedades gelificantes de estos polímeros, tales como el desarrollo de hidrogeles y geles inteligente (Smart gels).

ÍNDICE GENERAL

	Página
CAPÍTULO I: FUNDAMENTO TEÓRICO	1
1.1. Biopolímeros o polímeros naturales	1
1.1.1. Carragenina: Polisacáridos de algas rojas	2
1.1.2. Polisacáridos del alga <i>Nostoc Commune</i>	8
1.2. Nanocompuestos inspirados en biopolímeros	9
1.2.1. Nanocompuestos reforzados con nanoarcillas	9
1.2.2. Nanocompuestos reforzados con productos naturales	15
1.2.2.1. Nanocompuestos reforzados con quitina	15
1.2.2.2. Nanocompuestos reforzados con nanopartículas de almidón	19
1.3. Modelamiento de propiedades mecánicas	25
1.3.1. Modelo de Voigt y Reuss – Ley de Mezclas	26
1.3.2. Modelo Halpin-Tsai	29
1.3.3. Modelo Hashin Shtrikman	30
CAPÍTULO II: MÉTODO EXPERIMENTAL	33
2.1. Extracción de biopolímeros	33
2.1.1. Materiales y equipos:	33
2.1.2. Extracción de carragenina del alga roja <i>Chondracanthus Chammissoi</i> .	37
2.1.3. Extracción de polisacáridos de la cianobacteria <i>Nostoc Commune</i>	38
2.2. Desarrollo de bionanocompuestos	39
2.2.1. Preparación de bionanocompuestos con Cloisita® Na ⁺	40
2.2.2. Preparación de bionanocompuestos con whiskers de quitina	40
2.2.3. Preparación de bionanocompuestos con nanopartículas de almidón de papa <i>Solanum Tuberosum</i> (variedad comercial “Yungay”)	40
2.3. Ensayos de caracterización	41
2.3.1. Caracterización estructural	41
2.3.2. Caracterización térmica	43
2.3.3. Caracterización mecánica	44
2.3.4. Caracterización morfológica	45

CAPÍTULO III: DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	46
3.1. Extracción de biopolímeros	46
3.2. Caracterización estructural de los biopolímeros	46
3.3. Caracterización de nanocompuestos	56
3.3.1. Caracterización estructural	56
3.3.2. Caracterización Térmica	62
3.3.3. Caracterización mecánicas	69
3.3.3.1. Resultados para los nanocompuestos de carragenina	69
3.3.3.2. Resultados para los nanocompuestos de PNC	73
CONCLUSIONES	84
BIBLIOGRAFÍA	86



ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Árbol taxonómico de las algas marinas productoras de carragenina.	3
Figura 1.2. Carragenina tipo kappa, neutralizada con un ión Na ⁺ .	4
Figura 1.3. Representación esquemática de las unidades repetitivas de la carragenina y su nomenclatura.	4
Figura 1.4. Esquema de carragenina híbrida κ/ι/μ.	5
Figura 1.5. Proceso general de extracción de carragenina híbrida.	6
Figura 1.6. Pretratamiento alcalino para las algas <i>M. stellatus</i> , <i>C. crispus</i> y <i>Ahnfeltiopsis devoniensis</i> .	6
Figura 1.7. Estructura de los distintos tipos de carragenina.	7
Figura 1.8. Estudio de parámetros de extracción para PNC.	9
Figura 1.9. Estructura de una esmectita 2:1.	10
Figura 1.10. Representación esquemática de diferentes tipos de compuestos.	11
Figura 1.11. Difracción de rayos X para Cloisita Na ⁺ y nanocompuestos de agar/Cloisita Na ⁺ .	12
Figura 1.12. Propiedades mecánicas, resistencia a la tracción (TS) y elongación de rotura (E%) para los compuestos de agar/Cloisita Na ⁺ .	12
Figura 1.13. Imágenes SEM de carragenina y compuesto Carragenina/Cloisita 30B.	13
Figura 1.14. Actividad antimicrobiana de compuestos de carragenina/Cloisita Na ⁺ contra <i>E. coli</i> y <i>L. monocitogenes</i> .	13
Figura 1.15. Modificación orgánica de Cloisita Na ⁺ .	14
Figura 1.16. Microscopía TEM de compuestos de PVA/Cloisita Na ⁺ /i-Valine aminoácido.	14
Figura 1.17. Estructura de la quitina.	15
Figura 1.18. Esquema general de extracción de quitina.	16
Figura 1.19. Imágenes TEM de whiskers de quitina, magnificados a 500 nm (a) y a 200 nm (b).	18
Figura 1.20. (a) Imágenes AFM de whiskers de quitina (en solución al 0.01g/l de HCL) y (b) perfil	18
Figura 1.21. Estructura jerárquica del almidón.	20
Figura 1.22: Proceso de extracción de almidón.	21

	Página
Figura 1.23. Diagrama para obtención de nanopartículas de almidón cristalinas y amorfas.	22
Figura 1.24: Extracción de nanopartículas de almidón por hidrólisis ácida (degradación).	22
Figura 1.25. Gráfico del diámetro Feret de las nanopartículas de almidón.	24
Figura 1.26. Imágenes TEM de nanocristales de almidón extraídos de (a) guisantes y (b) papa.	25
Figura 1.27. Modelo simplificado de un compuesto unidireccional.	26
Figura 1.28. Modelo simplificado de aplicación de carga transversal al material compuesto.	27
Figura 1.29. Representación de las estimaciones de Voigt y Reuss.	28
Figura 1.30. Diagrama esquemático para la determinación de espesor de nanoarcillas.	30
Figura 1.31. Resultados para módulo de Young para compuestos de Cobalto-carburo de tungsteno.	32
Figura 2.1. Alga roja <i>Chondracanthus chamissoi</i> o “yuyo”.	33
Figura 2.2. Cianobacteria <i>Nostoc Commune</i> Vauch o “cushuro”	33
Figura 2.3. Suspensión de whiskers de quitina (Laboratorio de Investigación de Química, PUCP).	34
Figura 2.4. Suspensión de nanopartículas de almidón. (Laboratorio de Polímeros y Bionanomateriales PUCP).	35
Figura 2.5. Cocinilla FISATON con agitación magnética.	35
Figura 2.6. Balanza analítica METLER TOLEDO.	36
Figura 2.7. Equipo de agitación por ultrasonido UIP 200 Ht.	36
Figura 2.8. Equipo de reflujo.	37
Figura 2.9. Esquema de la extracción de carragenina	38
Figura 2.10. Esquema de la extracción de carragenina.	38
Figura 2.11. Proceso de extracción general. Se observa el baño, precipitación con alcohol y el extracto.	39
Figura 2.12. Extracción de carragenina. Se observa la primera extracción, y la carragenina refinada.	39
Figura 2.13. Película delgada de compuesto de carragenina.	41
Figura 2.14. Espectrómetro Perkin Elmer Spectrum One IR con accesorio Universal ATR.	41

	Página
Figura 2.15. Equipo de resonancia magnética Varian Mercury 400.	42
Figura 2.16. Difractómetro Bruker D8 Advance.	42
Figura 2.17. Espectrómetro Raman ReniShaw.	43
Figura 2.18. Equipo termogravimétrico TA Q500.	43
Figura 2.19. Equipo Calorímetro de barrido diferencial TA Q2000 y panes de aluminio.	44
Figura 2.20. Micrómetro Mitutoyo 0-25.	44
Figura 2.21. Esquipo ESM Mark-10.	45
Figura 3.1. Espectro IR de la carragenina.	48
Figura 3.2. Espectro Raman de la carragenina.	48
Figura 3.3. Espectroscopía H-RMN de la carragenina.	49
Figura 3.4. Espectro IR de los polisacáridos de <i>Nostoc Commune</i> .	50
Figura 3.5. Espectro H-RMN de polisacáridos de <i>Nostoc Commune</i> .	50
Figura 3.6. Difractograma de la carragenina.	51
Figura 3.7. Difractograma de polisacárido de <i>Nostoc Commune</i> .	52
Figura 3.8. Termograma de carragenina (TGA y DTA).	52
Figura 3.9. Termograma de PNC (TGA y DTA).	53
Figura 3.10. Diagrama DSC de la carragenina.	54
Figura 3.11. Diagrama DSC de los polisacáridos de <i>Nostoc Commune</i> .	54
Figura 3.12. Imágenes FE-SEM de la carragenina. a) 5000X, b) 20000X.	55
Figura 3.13. Imágenes SEM de la superficie de la película de carragenina a 800X.	55
Figura 3.14. Imágenes FE-SEM de polisacáridos de <i>Nostoc Commune</i> . , a) 5000X, b) 10000X.	56
Figura 3.15. Imágenes SEM de la película de PNC (800X).	56
Figura3.16. Espectros FTIR de nanocompuestos de carragenina reforzados con a) Cloisita Na ⁺ , b) Whiskers de quitina (CHW), y c) nanopartículas de almidón.	58
Figura 3.17. Espectros FTIR de nanocompuestos de polisacáridos de <i>Nostoc Commune</i> (PNC) reforzados con a) Cloisita Na ⁺ , b) Whiskers de quitina (CHW), y c) Nanopartículas de almidón.	59
Fig 3.18. Difractogramas de nanocompuestos de Carragenina reforzados con a) Cloisita Na ⁺ , b) Whiskers de quitina (CHW), y c) Nanopartículas de almidón.	60

	Página
Figura 3.19. Difractogramas de nanocompuestos de PNC reforzados con a) Cloisita Na ⁺ , b) Whiskers de quitina (CHW), y c) Nanopartículas de almidón.	61
Figura 3.20. Termogramas TGA (1) y termogramas diferenciales DTG (2) para compuestos de a) Carragenina/Cloisita Na ⁺ , b) Carragenina/CHW y c) Carragenina/Nanopartículas de almidón.	65
Figura 3.21. Termogramas DSC de los nanocompuestos de carragenina.	66
Figura 3.22. Termogramas TGA (1) y termogramas diferenciales DTG (2) para compuestos de a) PNC/Cloisita Na ⁺ , b) PNC/CHW y c) PNC/NPs Almidón.	67
Figura 3.23. Termogramas DSC de los nanocompuestos de PNC.	68
Figura 3.24. Resultados de módulo elástico y resistencia a la tracción para nanocompuestos de Carragenina/Cloisita Na ⁺ .	76
Figura 3.25. Resultados de módulo elástico y resistencia a la tracción para nanocompuestos de Carragenina/CHW.	76
Figura 3.26. Resultados de módulo elástico y resistencia a la tracción para nanocompuestos de Carragenina/NPs Almidón.	77
Figura 3.27. Comparación de los valores de módulo elástico obtenidos con los límites máximos y mínimos del modelo de Voigt y Reuss.	78
Figura 3.28. Comparación de los valores de módulo elástico obtenidos con los límites máximos y mínimos del modelo de Hashin-Shtrikman.	79
Figura 3.29. Resultados de módulo elástico y resistencia a la tracción para nanocompuestos de PNC/Cloisita Na ⁺ .	80
Figura 3.30. Resultados de módulo elástico y resistencia a la tracción para nanocompuestos de PNC/CHW.	80
Figura 3.31. Resultados de módulo elástico y resistencia a la tracción para nanocompuestos de PNC/NPs Almidón.	81
Figura 3.32. Comparación de los valores de módulo elástico obtenidos con los límites máximos y mínimos del modelo de Voigt y Reuss.	82
Figura 3.33. Comparación de los valores de módulo elástico obtenidos con los límites máximos y mínimos del modelo de Hashin-Shtrikman.	83

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1. Propiedades mecánicas y de barrera de compuestos de k-carragenina reforzados con Cloisita 30B y nanopartículas de plata.	13
Tabla 1.2. Dimensiones de whiskers de quitina de diferentes fuentes.	17
Tabla 1.3. Datos para el estudio de nanopartículas de almidón de diferente origen biológico llevado a cabo por F.G. Torres et. al. (2015).	24
Tabla 1.4. Aspectos importantes que limitan la aplicación del modelo para compuestos poliméricos reforzados con silicatos laminados.	30
Tabla 3.1. Contenido de humedad en las algas.	46
Tabla 3.2. Rendimiento de la extracción de carragenina.	47
Tabla 3.3. Rendimiento de la extracción de carragenina.	47
Tabla 3.4. Resultados de $^1\text{H-RMN}$ para la carragenina.	48
Tabla 3.5. Resultados de $^1\text{H-RMN}$ para PNC.	51
Tabla 3.6. Valores de d_{001} para nanocompuestos de Carragenina/Cloisita Na^+	57
Tabla 3.7. Valores de d_{001} para nanocompuestos de PNC/Cloisita Na^+	57
Tabla 3.8. Temperaturas de degradación de los compuestos de carragenina y porcentaje de cenizas.	62
Tabla 3.9. Temperaturas de transición (T_g) y calor de transición (ΔC_p).	63
Tabla 3.10. Temperaturas de degradación de los compuestos de PNC y porcentajes de ceniza.	64
Tabla 3.11. Temperaturas de transición (T_g) y calor de transición (ΔC_p).	64
Tabla 3.12. Resultados de ensayo de tracción para nanocompuestos carragenina/Cloisita Na^+ .	69
Tabla 3.13. Resultados de ensayo de tracción para nanocompuestos Carragenina/CHW.	70
Tabla 3.14. Resultados de ensayo de tracción para nanocompuestos carragenina/NPs Almidón.	70

	Página
Tabla 3.15. Valores de propiedades de los constituyentes de los nanocompuestos	71
Tabla 3.16. Valores de los límites inferiores y superiores de módulo elástico según el modelo de Voigt y Reuss.	71
Tabla 3.17. Comparación de módulos elásticos obtenidos experimentalmente con los valores calculados del modelo Halpin-Tsai.	72
Tabla 3.18. Valores de los límites inferiores y superiores de módulo elástico según el modelo de Hashin-Shtrikman.	73
Tabla 3.19. Resultados de ensayo de tracción para nanocompuestos PNC/Cloisita Na ⁺ .	73
Tabla 3.20. Resultados de ensayo de tracción para nanocompuestos PNC/CHW.	73
Tabla 3.21. Resultados de ensayo de tracción para nanocompuestos PNC/NPs Almidón.	74
Tabla 3.22. Valores de los límites inferiores y superiores de módulo elástico según el modelo de Voigt y Reuss.	74
Tabla 3.23. Comparación de módulos elásticos obtenidos experimentalmente con los valores calculados del modelo Halpin-Tsai.	75
Tabla 3.24. Valores de los límites inferiores y superiores de módulo elástico según el modelo de Hashin Shtrikman.	75

CAPÍTULO I

FUNDAMENTO TEÓRICO

Los materiales compuestos están definidos como una combinación de dos o más materiales con propiedades físicamente distintas, distinguibles microscópicamente, con una dispersión tal que le permita obtener propiedades óptimas, y que éstas sean superiores a las propiedades una de los componentes (D. Hull, 1981). La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) define a los materiales compuestos como “materiales multicomponentes que comprenden múltiples dominios diferenciables (no gaseosos), de los cuales al menos un dominio es una fase continua (W.J. Work et. al., 2004). Ésta definición abarca el concepto de nanocompuestos como un material compuesto, donde una de las fases se encuentra en el orden de los nanómetros. Los nanomateriales, entonces, cuentan con una dispersión de nanopartículas presente en una matriz continua, como por ejemplo dispersión de nanofibras como lo nanotubos de carbono, o la exfoliación de esmetita (arcilla natural) dentro de matrices poliméricas.

El gran interés surgido en esta área se ha reflejado en la cantidad de artículos publicados, donde se reportan los nuevos avances de los nanocompuestos, principalmente de matriz polimérica, con propiedades funcionales. Sin embargo, la relación estructura y propiedades no suelen ser nada fácil de explicar e interpretar, debido a la dificultad en la preparación y en la caracterización. Detalles como el volumen que ocupan los refuerzos, o determinar el grado de dispersión, resultan complicados de resolver, y difíciles de relacionar con las propiedades (B. Chen et. al., 2008).

Por otro lado, los materiales poliméricos puros encuentran una aplicación comercial limitada por las bajas propiedades mecánicas, baja resistencia a altas temperaturas, y alta degradabilidad (N.R. Savadekar et. al., 2012). No obstante, son comercialmente atractivos por el tema de costos y facilidad de suministro. Ello ha llevado, a que las matrices preferidas para el desarrollo de nuevos materiales y nueva tecnología.

1.1. Biopolímeros o polímeros naturales

La naturaleza ofrece una fuente de biopolímeros que pueden ser empleados como fibras, adhesivos, recubrimientos, geles, espumas, y resinas termoplásticas y termoestables. Los polímeros provenientes de recursos renovables han tomado importancia durante las últimas décadas del siglo XX hasta la actualidad, a pesar de

los conflictos tecnológicos y ambientales que existen durante los procesos de su extracción. Por ejemplo, los procesos biológicos ocurren en medios acuosos a distintas condiciones ambientales con gran eficiencia y adecuado uso de recursos (residuos mínimos). Por el contrario, los procesos industriales trabajan a condiciones críticas de temperatura, presión, empleo de energía (combustibles) y uso de solventes.

Los estudios realizados sobre biopolímeros destacan su empleabilidad en ramas de la ciencia donde los polímeros sintéticos no tendrían lugar. Por ejemplo, el uso de biopolímeros en ingeniería de tejidos, especialmente en el tratamiento de cartílagos (Balakrishnan B., 2011); o el empleo de estos materiales en la industria de empaques, elaborando materiales con actividad antimicrobiana mejorada (D.S. Chan et. al., 2004). Por otro lado, cabe destacar que las propiedades características de estos materiales como la biodegradabilidad, biocompatibilidad y comestibilidad han hecho que éstos cuenten con considerable atención de la comunidad científica. Actualmente, los biopolímeros más estudiados son los polisacáridos, proteínas y los biopolímeros basados en lípidos. En el caso de los polisacáridos (alginatos, agar, carrageninas), estos han encontrado gran aplicación en la industria de alimentos (como empaques), y en la industria farmacéutica (Guo J., 1998).

Los oligosacáridos y polisacáridos son biopolímeros comúnmente encontrados en organismos vivos, y son ampliamente estudiados por las funciones fisiológicas que cumplen. Sin embargo, su comprensión se encuentra en una etapa prematura, especialmente cuando se estudian estos compuestos como sólidos y/o como soluciones. La investigación mediante análisis estructural ha ofrecido un acercamiento al estudio funcional de estos biopolímeros, no obstante la diversidad e irregularidad presente en estas estructuras, convierte el estudio en todo un reto. Las cadenas de polisacáridos son estructuras parcialmente ordenadas, aunque en la mayoría de los casos, se les debe considerar como materiales amorfos. De acuerdo a K. Kajiwara et. al. (2005), no ha sido posible sintetizar estructuras cristalinas con estos biopolímeros. Por otro lado, si bien los monosacáridos son unidades fundamentales, es el modo que estas se enlazan el que permite variar las características físicas y químicas en relación con la estructura química.

1.1.1. Carragenina: Polisacáridos de algas rojas

Los “carragenanos” o “carrageninas” son polímeros naturales que se encuentran en algas rojas, específicamente algas del orden Gigartinales (McCandless E., 1983). Estos son polisacáridos que exhiben una variedad de estructuras químicas, las

cuales varían con el tipo de alga, etapa de vida del alga, y proceso de extracción (Hilliou L., 2014). Entre los distintos tipos de carragenina, encontramos distintas propiedades, especialmente enfocada en las propiedades gelantes o viscosas. Van de Velde (2008) realizó una investigación sobre las distintas especies de algas que son consideradas carragenofitas (productoras de carragenina), la cual se muestra en la Figura 1.1.

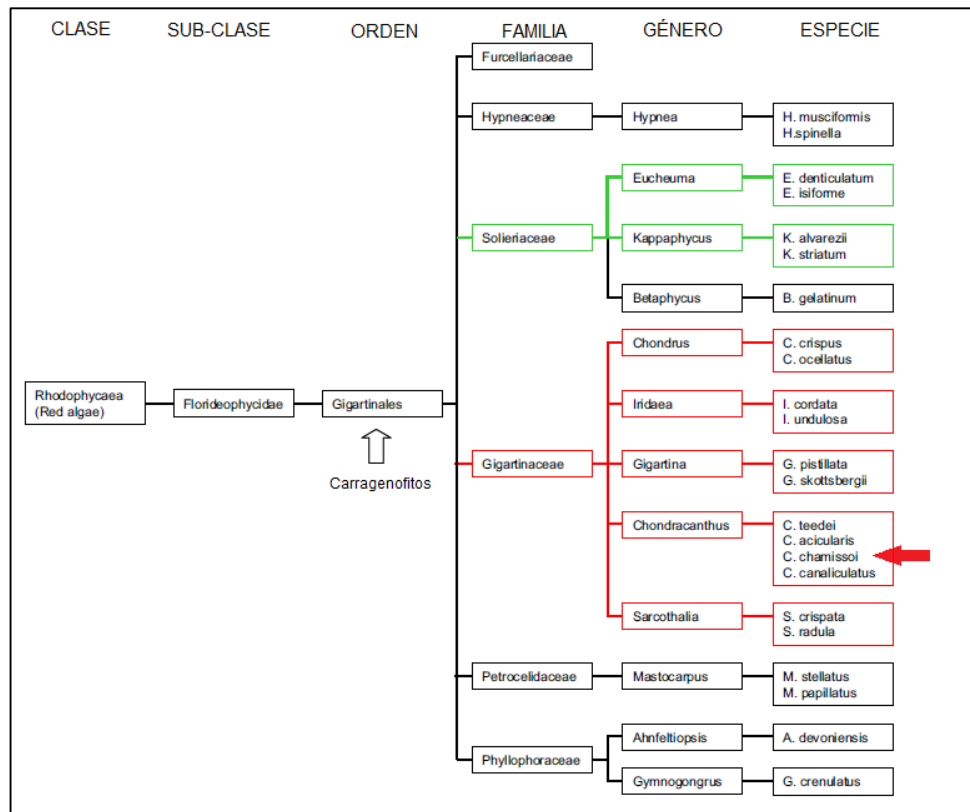


Figura 1.1. Arbol taxonómico de las algas marinas productoras de carragenina. Especies en verde indican las algas que se usan como recurso para extracción de carragenina iota y kappa. La carragenina híbrida kappa/iota es obtenida de especies de la familia Gigartinaceae (en rojo). [Tomado de Van de Velde F., 2008].

La carragenina es un polisacárido, cuya estructura química puede describirse como un polímero aniónico sulfatado (cuenta con grupo(s) éster sulfato) formado por unidades alternadas (1→3)-β-D-galactopiranososa (unidades G) y 4-α-D-galactopiranososa (unidades D), o 4- 3,6 anhidro-α-D-galactopiranososa (unidades DA) (Van de Velde et al., 2001, 2002). Como se muestra en la Figura 1.2, este polisacárido se suele extraer, neutralizado con iones sodio, potasio o calcio (provenientes de la extracción alcalina), los cuales pueden representar hasta 10% en peso del polisacárido (Tuvikene R. et. al., 2006). Ello influye en las propiedades, especialmente en la formación de geles o en la estabilización de soluciones (Guangli Yu et. al., 2002). Por ejemplo, los iones Ca²⁺ promueven la formación de geles con

carragenina tipo iota (i), mientras que iones potasio o sodio forman geles fuertes (strong gels) con carragenina tipo kappa (κ).

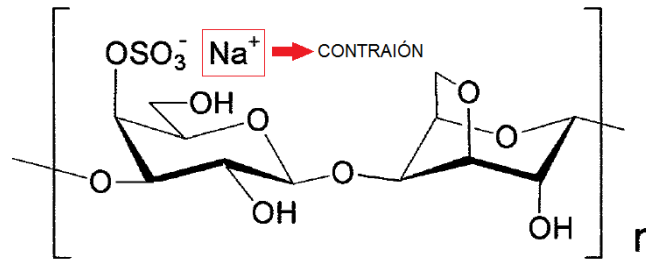


Figura 1.2. Carragenina tipo kappa, neutralizada con un ión Na⁺ (Adaptado de Gaunli Yu et. al., 2002).

Knutsen et. al. (1994) y A.I. Usov (1998) desarrollaron un sistema de nomenclatura basado en las unidades constitutivas repetitivas; y en la cantidad y posición de los grupos éster sulfato. En la Figura 1.3 se observa esquemáticamente los distintos tipos de carragenina, y como éstas se diferencian de acuerdo a la presencia de grupos éster sulfato. Es así que los tipos de carragenina se clasifican empleando una nomenclatura en letras griegas, basado en el mayor componente de una muestra. Por ejemplo, los tres tipos de carragenina más usados comercialmente; κ, i y λ, los códigos correspondientes serían G4S-DA4S, G4S-DA y G2S-D2S,6S. Cabe mencionar que los tipos μ-carragenina y υ-carragenina son encontrados usualmente debido a que son precursores de las carrageninas comerciales tipo “κ” y “i”.

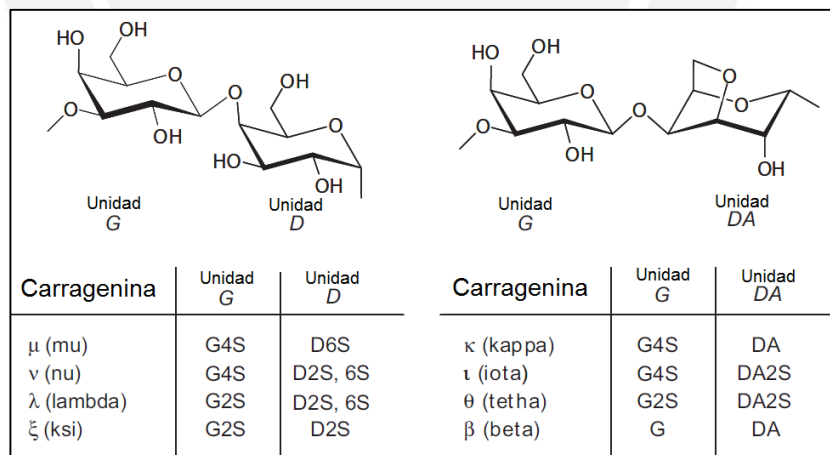


Figura 1.3. Representación esquemática de las unidades repetitivas de la carragenina y su nomenclatura (Elaborado según los estudios de Knutsen et. al., 1994).

Otra marcada diferencia es la cantidad de grupos éster sulfatos presentes. Las carrageninas κ, i, μ, λ, ξ cuentan con un porcentaje de sulfatos entre 22 y 35% en peso de los grupos. Esta característica es muy importante pues estos grupos definen la reactividad química e influyen en las propiedades reológicas. Es así que la carragenina tipo kappa puede formar geles muy fuertes y estables en presencia de

iones Na^+ , K^+ y Ca^{2+} , mientras que la carragenina lambda no tiene esa capacidad de formar geles; mientras que la carragenina iota forma geles débiles solo con presencia de iones Ca^{2+} .

No obstante, la carragenina se encuentra en estado natural como una mixtura de diferentes polisacáridos, tales como híbridos κ/i κ/β κ/θ $\kappa/\text{i}/\mu/\nu$, y otras formas mucho más complejas, que incluso llegan a comprometer otros polisacáridos como el agar (L. Pereira et al. 2011).

La estructura de las carrageninas híbridas ha sido tema de estudio por diversos autores. Gabriela Azevedo et al. (2013) presenta a la carragenina híbrida κ/i (extraída del alga *Mastocarpus Stellatus*) como un copolímero que sigue una distribución estadística de los bloques kappa e iota (Figura 1.4). Estos bloques pueden ser obtenidos y refinados mediante un pre-tratamiento alcalino de las algas durante la extracción. Sin embargo, existen distintas variables asociadas, que incluyen el tipo y calidad del alga, hasta la etapa de vida en la que se encuentra.

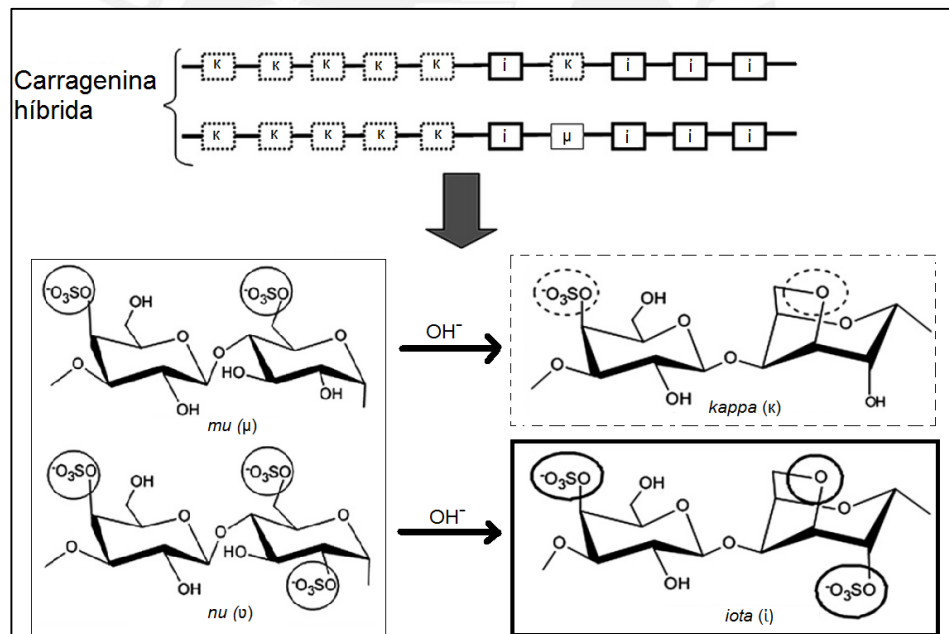


Figura 1.4. Esquema de carragenina híbrida $\kappa/\text{i}/\mu$ (bloques iota en líneas gruesas, y bloques iota en líneas punteadas). Se presenta la reacción que llevan a cabo los precursores en un medio alcalino de extracción (Adaptado de Gabriela Azevedo et al., 2013).

Hilliou L. (2014) por otro lado, también determinó la presencia de carragenina híbrida tipo $\kappa/\text{i}/\mu/\nu$, como parte de las distintas variables que se pueden presentar en el proceso de extracción. Pepei Wang et al. mediante tratamiento alcalino extrajo carragenina híbrida $\kappa/\text{i}/\mu$ del alga *Chondracanthus Chamissoi* (35% k-carragenina), concluyendo que es posible tener precursores tales como ν -carragenina.

La extracción de carragenina a partir de algas rojas sigue un método general para la extracción de polisacáridos que comprende una etapa de extracción en un medio acuoso y una precipitación y purificación con solventes. Tuvikene R. et al. (2006) extrajo carragenina híbrida de las algas *Furcellaria lumbricalis* y *Cocotylus truncatus*, empleando el esquema presentado en la Figura 1.5.

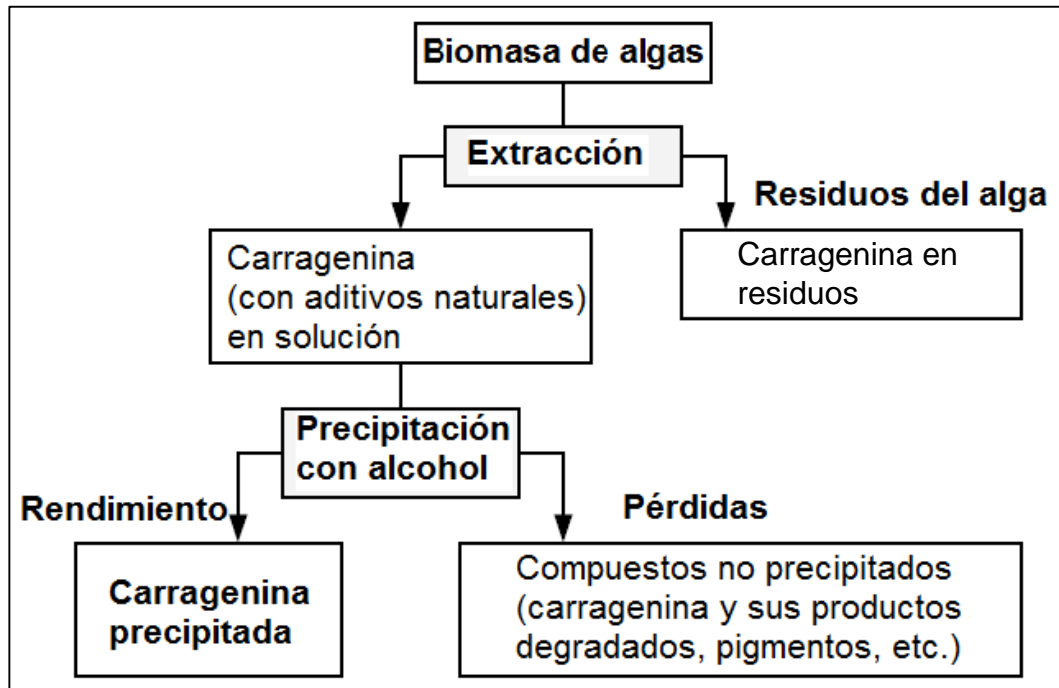


Figura 1.5. Proceso general de extracción de carragenina híbrida (Elaboración propia de acuerdo al procedimiento de Tuvikene et al., 2006).

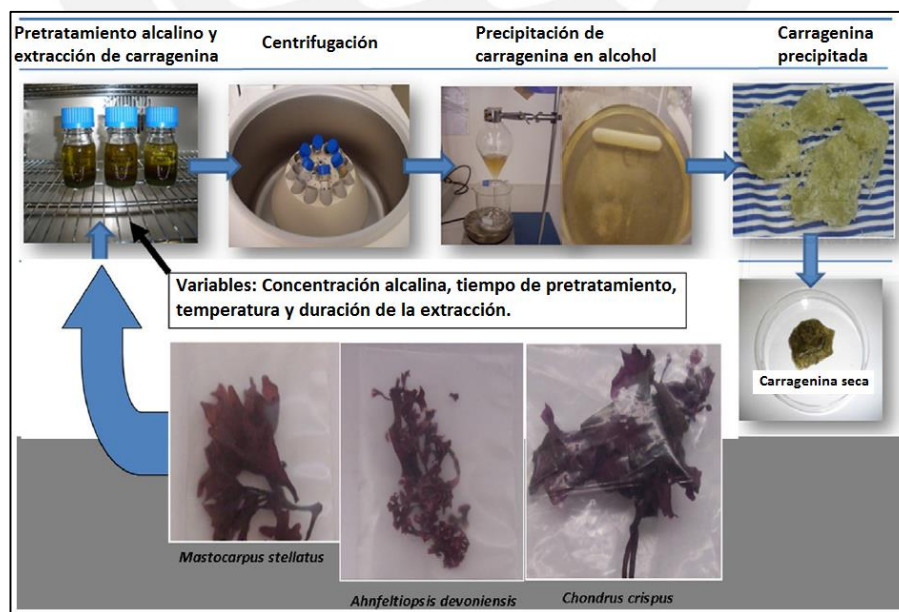


Figura 1.6. Pretratamiento alcalino para las algas *M. stellatus*, *C. crispus* y *Ahnfeltiopsis devoniensis* y extracción alcalina de carragenina híbrida (Adaptado de L. Hilliou, 2014).

La Figura 1.6, resume brevemente el proceso de extracción seguido por L. Hilliou (2011), proceso similar al seguido por Tuvikene. Como se ha mencionado, el pretratamiento básico se sugiere para promover que se forme una mayor cantidad de carragenina κ/i o $\kappa/i/\mu/v$. La Figura 1.7 muestra brevemente las reacciones que se dan entre los distintos tipos de precursores en un medio básico.

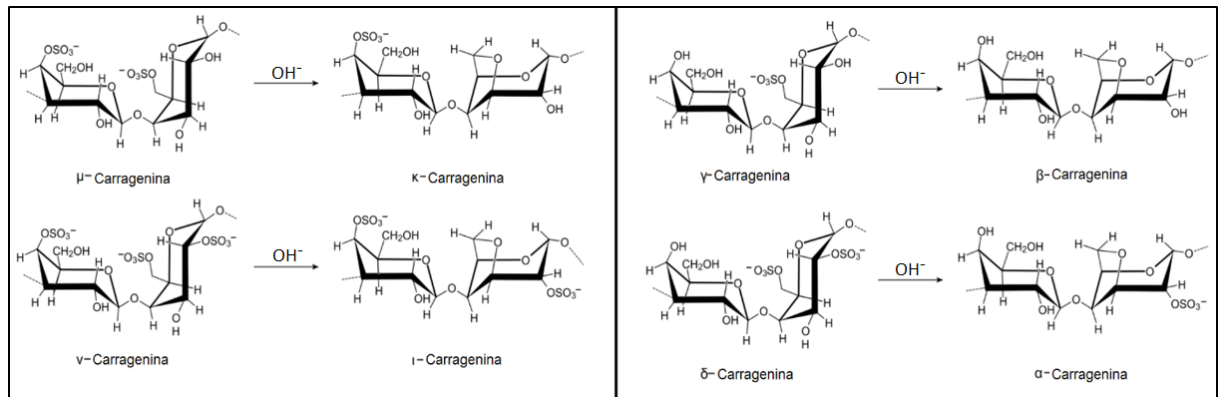


Figura 1.7. Estructura de los distintos tipos de carragenina (Recopilación de algunos productos finales y precursores según J. Necas, 2013).

La carragenina ha encontrado gran potencial de aplicación, especialmente en la industria de alimentos, farmacéutica y biomédica. Trabajos realizados por H.M. Hamzah et al. (2013) demuestran que es posible fabricar empaques de carragenina (empleando glicerol como plastificante) para almacenar papayas; para ellos se evaluó la firmeza y brillo de las papayas, a fin de evaluar la descomposición de las mismas. Las propiedades de resistencia antimicrobiana no se han evaluado en el presente trabajo, sin embargo Rhim J. et al. (2014) y Shankar S. et al. (2015) desarrollaron nanocompuestos Carragenina/Nanoarcillas/Nanopartículas de plata y Carragenina/Nanofibras de quitina respectivamente, obteniendo resistencia antimicrobiana, y además mejores propiedades de barrera.

La industria farmacéutica ha encontrado aplicación para la elaboración de medicamentos (liberación de drogas). Li L. et al. (2014) sostienen que la carragenina brinda una adecuada matriz para transporte de medicamentos por sus propiedades fisicoquímicas (viscosidad, alto peso molecular), y esto se mejoraría con una modificación química. Adicionalmente, ello no significaría alguna contraindicación, pues la carragenina no cuenta con valor alimenticio (De Rooter, 1997). Sin embargo, un estudio realizado por J.K. Tobacman (2001) advierte que el uso excesivo de la carragenina puede conllevar al desarrollo de carcinoma en mamíferos.

En el área biomédica, el uso de carragenina modificada y nanocompuestos basados en carragenina han atraído la atención de los investigadores. Trabajos realizados por

Daniel da Silva et al. (2007) destacan el desarrollo de nanocompuestos porosos para ingeniería de tejidos. Gan y Feng (2006) han trabajado con nanocompuestos reforzados con nanohidroxiapatita y colágenos para reestructuración de huesos.

1.1.2. Polisacáridos del alga *Nostoc Commune* (PNC)

Nostoc es un género de cianobacterias caracterizadas por crecer en condiciones complicadas y suelos poco nutridos. Su principal característica es que son organismos fijadores de nitrógeno en el suelo (S. Jensen et al., 2013). Éstas son capaces de crecer en lugares de poca humedad, capaces de formar colonias macroscópicas y/o microscópicas. En el Perú, a estas cianobacterias se les conoce como “algas de agua dulce” que crecen en lagunas y lagos en zonas andinas, y son empleadas principalmente como alimento (H.E. Johnson et al., 2008).

Recientemente, los estudios de las colonias de *Nostoc Commune* se han enfocado en la comprensión de la actividad biológica que tienen sus polisacáridos (denominados en la literatura como “heteropolisacáridos”, “heteroglicanos” y/o “exopolisacáridos”), ya que son polisacáridos con una bioactividad positiva, que permite el crecimiento y proliferación de las colonias. Los polisacáridos del alga *Nostoc Commune* juegan un rol muy importante en la protección contra la desecación y la alta radiación debido a glicanos extracelulares formados por inducción de radiación UV-B (L. Brull et al., 2000). Poca investigación se ha realizado a estos polisacáridos. S. Jensen (2013) describe a estos biopolímeros como heteropolisacáridos, los cuales están constituidos por unidades arabinosa, glucosa, galactosa, xilosa y ácidos urónicos. Por ello, estos biopolímeros se caracterizan por estar constituidos por varios monosacáridos; dependiendo del origen, medio ambiente y disponibilidad de nutrientes. Haifeng Li et al. (2011) exploró el potencial biomédico de estos biopolímeros mediante estudios de propiedades antioxidantes y retención de humedad, encontrándose que este polisacárido es un fuerte absorbente de humedad y cuenta con capacidad de retención de la misma.

Wang H. (2014) propone una extracción de estos biopolímeros, donde se emplea una precipitación con solventes orgánicos (etanol, isopropanol, acetona, etc.). De acuerdo a sus trabajos, el rendimiento máximo (96.7%) se obtuvo a 4 horas durante 90°C. Como se muestra en la Figura 1.8, el máximo rendimiento ha sido obtenido estudiando las variables: temperatura de extracción y tiempo.

Pocos estudios han sido realizados para la caracterización de estos biopolímeros. Wang H. (2014) demostró que estos polisacáridos cuentan con varios radicales OH , los cuales brindan una alta actividad; y están directamente relacionados con las

propiedades de protección biológica que cuentan las cianobacterias *Nostoc*. Haifeng Li et al. (2011) demostró que estos polisacáridos cuentan con actividad antioxidantes debido a la presencia de aniones superóxidos y radicales hidróxilos, lo cual reafirma que estos biopolímeros juegan un papel importante en la protección contra la desecación y la radiación.

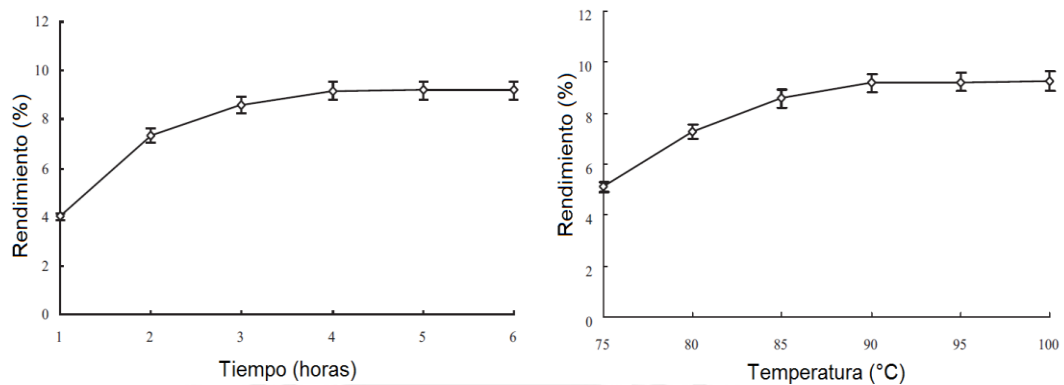


Figura 1.8. Estudio de parámetros de extracción: ($T=90^{\circ}\text{C}$) y temperatura ($t=6\text{h}$). [Adaptado de Wang H. et al., 2014]

1.2. Nanocompuestos inspirados en biopolímeros

Los biopolímeros han llamado fuertemente la atención por sus propiedades funcionales. Una de sus principales ventajas es que se ofrecen como una alternativa amigable al ambiente en comparación a polímeros derivados de petróleo. Sin embargo, ciertas propiedades resultan ser poco útiles para aplicaciones industriales o biomédicas. Por ello surge el interés de desarrollar nanocompuestos, con el fin de mejorar alguna o algunas propiedades, de manera que se obtenga un material funcional, con propiedades específicas.

1.2.1. Nanocompuestos reforzados con nanoarcillas

Las arcillas son compuestos minerales formados principalmente por capas de silicatos. Son considerados como materiales cristalinos, donde los átomos se encuentran ordenados en capas mediante enlaces químicos, mientras que los átomos adyacentes interactúan por fuerzas físicas. Las láminas y los espacios de las intercapas tienen dimensiones nanométricas. Las láminas cuentan con aluminosilicatos que tienen una carga negativa, lo que significa que la intercapa puede abarcar especies cargadas positivamente (catiónicas).

Las arcillas generalmente se clasifican por su estructura: alofanos, caolinitas, haloisitas, esmectita, ilita, clorita, vermiculita, antipulgita-paligorskita-sepiolita y minerales con capas mezcladas. Nanocompuestos poliméricos reforzados con arcillas están principalmente basados en arcillas esmectitas debido a sus

propiedades tales como capacidad de hinchamiento (absorción de agua y moléculas orgánicas entre capas de silicatos), alta capacidad de intercambio de cationes, alta relación de aspecto y gran área superficial (medido con gas nitrógeno por método BET, encontrándose resultados de hasta 620 m²/g). Los cationes intercambiables hidratables se encuentran en los espacios entre capas (E.P. Giannelis, 1992), como se muestra en la Figura 1.9. Las capas interactúan mediante fuerzas físicas de Van der Waals y fuerzas electrostáticas (ausencia de enlaces químicos primarios). La presencia de moléculas de agua u otras moléculas orgánicas causan un incremento en la distancia entre planos en la dirección “c”.

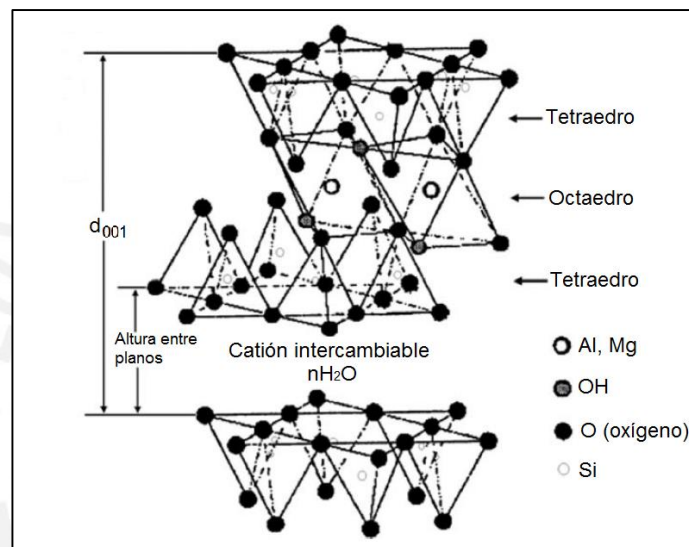


Figura 1.9. Estructura de una esmectita 2:1, d_{001} se refiere a la distancia entre planos basales (Adaptado de E.P. Giannelis, 1992).

Montmorillonita y hectorita son comúnmente utilizadas en nanocompuestos, cuentan con una configuración dioctaédrica y trioctaédrica (dos y tres octaedros con un átomo de aluminio en el centro por celda unitaria respectivamente), que responden a las fórmulas químicas de $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot yH_2O$ y $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot yH_2O$ respectivamente.

Nanocompuestos poliméricos reforzados con nanoarcillas (silicatos laminares) pueden ser clasificados en tres tipos dependiendo de la dispersión entre capas de silicatos: compuestos convencionales, nanocompuestos intercalados, y nanocompuestos exfoliados (Chen et al., 2008), como se esquematiza en la Figura 1.10. La distancia entre planos (d_{001}) es la medida utilizada para distinguir entre los tres tipos de compuestos anteriormente mencionados. Si el polímero de la matriz no logra penetrar entre los planos de las arcillas, la distancia d_{001} se mantiene invariante, y se considera como compuestos “convencionales”. Si se logra que d_{001} se incremente mediante inclusión de compuestos entre capas como moléculas

poliméricas o compuestos orgánicos, sin que altere el orden de las capas, se considera al compuesto intercalado. Por el contrario, si las láminas de silicatos de las arcillas se encuentran totalmente dispersas, el compuesto puede ser considerado “exfoliado”. Para algunos autores los compuestos con un valor de d_{001} mayor a 10 nm, son considerados exfoliados; sin embargo esto no puede ser detectado por difracción de rayos X.

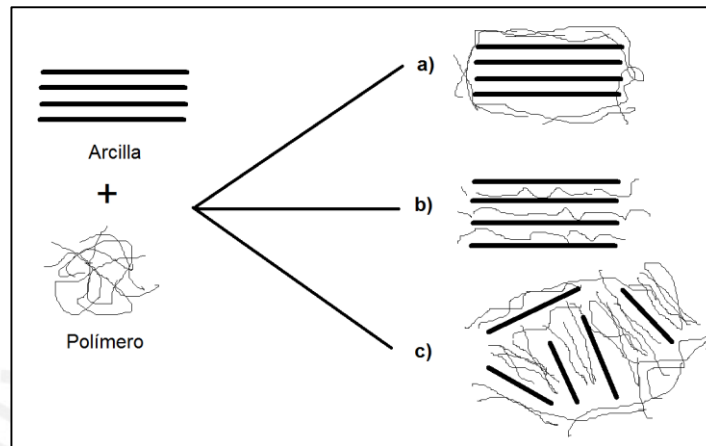


Figura 1.10. Representación esquemática de diferentes tipos de compuestos: (a) compuesto convencional, (b) nanocompuesto intercalado, y (c) nanocompuesto exfoliado (Elaboración propia).

La presencia de nanoarcillas ayuda a incrementar las propiedades mecánicas, las propiedades de barrera y las propiedades ópticas en comparación a polímeros puros con contenidos muy bajos (comúnmente 5% en peso). Los polímeros más empleados han sido las proteínas, los polisacáridos y los poliláctidos (PLA). Por otro lado, también se han logrado desarrollar materiales con actividad antimicrobiana, especialmente para empaques inteligentes, debido principalmente a la gran relación área/volumen que permite introducir agentes antimicrobianos.

Rhim J. (2011) desarrolló nanocompuestos de agar-agar (polisacárido de algas) reforzados con Cloisita Na⁺, Cloisita 30B Y Cloisita 20A, encontrando que la Cloisita Na⁺ presenta una mayor afinidad al agar-agar. El estudio demostró que se desarrollaron nanocompuestos intercalados (por difracción de rayos X se demostró la expansión de d_{001} , Figura 1.11.), donde la resistencia a la tracción es máxima a 10% de refuerzo, mientras que la elongación alcanza un mínimo en 5% de refuerzo (Figura 1.12.); y además se mejoran las propiedades de barrera con el aumento de refuerzos.

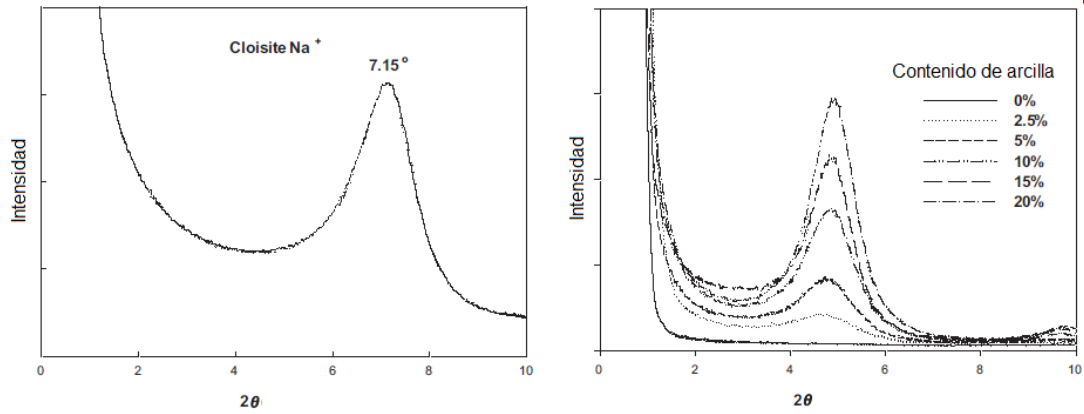


Figura 1.11. Difracción de rayos X para Cloisite Na⁺ y nanocompuestos de agar/Cloisite Na⁺ (Adaptado de Rhim J, 2011).

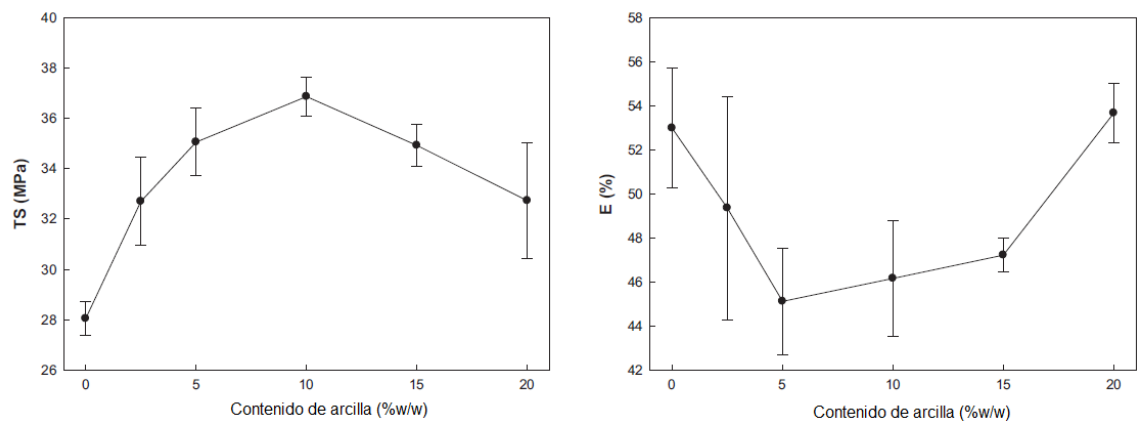


Figura 1.12. Propiedades mecánicas, resistencia a la tracción (TS) y elongación de rotura (E%) para los compuestos de agar/Cloisite Na⁺ (Tomado de Rhim J, 2011).

Rhim J. et al. (2014) desarrolló nanocompuestos de k-carragenina reforzado con Cloisite 30B y nanopartículas de plata. En su estudio, demostró que las propiedades mecánicas como el módulo elástico y resistencia a la tracción aumentan en 25 y 50% respectivamente en comparación a la matriz pura. También se logra una mejora significativa en las propiedades de barrera. En la Tabla 1.1 se resumen los resultados obtenidos de los nanocompuestos híbridos. También, en la Figura 1.13 se observa imágenes de microscopía electrónica, donde no se aprecia gran cambio en la superficie de los compuestos.

La Figura 1.14 representa la actividad antimicrobiana contra los patógenos E. coli y L. monocitogenes, mediante el método de disco de difusión, y en el mismo se observa el nanocompuesto reforzado con nanopartículas de plata y cloisita 30B (Car/AgNPs/Clay) presenta una mayor resistencia antimicrobiana, combinando la resistencia que brindan las nanopartículas de plata (Car/AgNPs) y la Cloisita 30B (Car/ Clay).

Tabla 1.1. Propiedades mecánicas y de barrera de compuestos de k-carragenina reforzados con Cloisita 30B y nanopartículas de plata. (Adaptado de Rhim J. et al., 2014).

Película	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación (%)	Módulo elástico (GPa)	Permeabilidad al vapor del agua ($\times 10^{-9}$ g.m/m ² .Pa.s)
Carragenina	56.5 ± 20.1	4.0 ± 0.7	3.6 ± 0.3	1.29 ± 0.12
Car/AgNPs	64.6 ± 20.3	6.2 ± 4.6	3.1 ± 0.4	1.14 ± 0.07
Car/Cloisita	71.3 ± 8.4	4.9 ± 1.0	3.1 ± 0.3	0.94 ± 0.11
Car/AgNPs/Cloisita	68.9 ± 11.7	5.2 ± 1.1	3.2 ± 0.4	1.09 ± 0.05

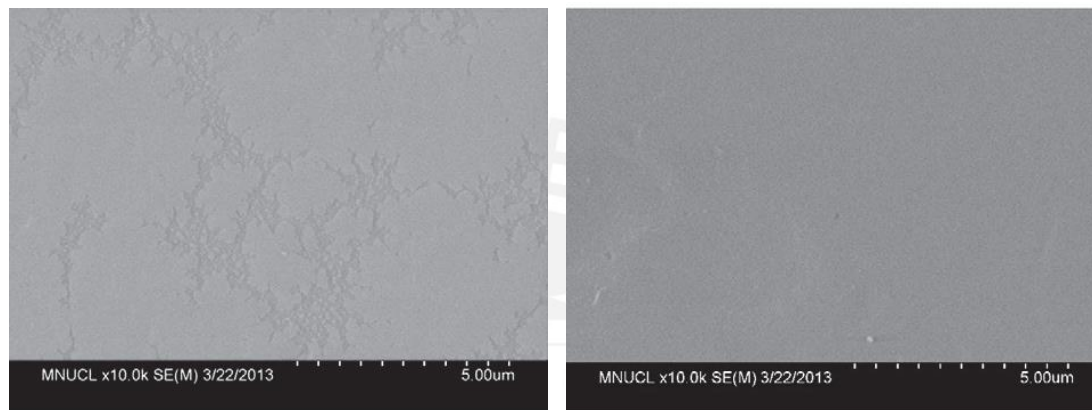


Figura 1.13. Imágenes SEM de carragenina y compuesto Carragenina/Cloisita 30B (Adaptado de Rhim J. et al., 2014).

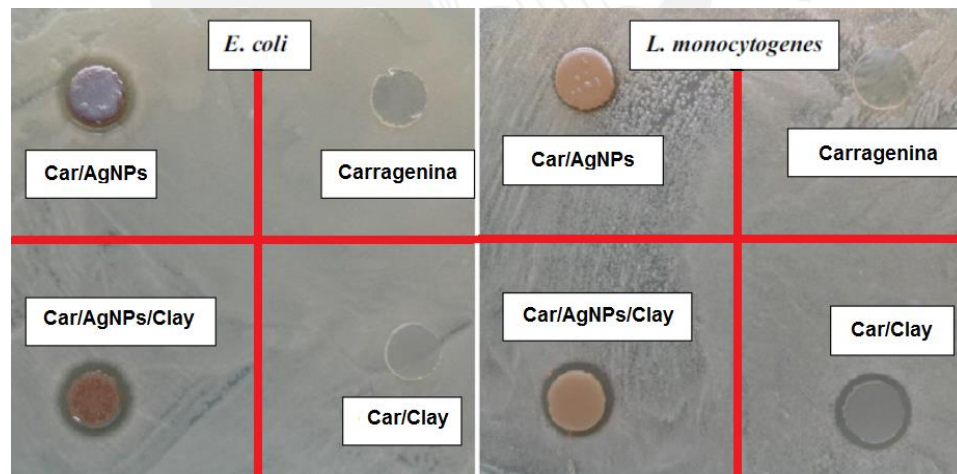


Figura 1.14. Actividad antimicrobiana de compuestos de carragenina/Cloisita Na⁺ contra *E. coli* y *L. monocytogenes* (Adaptado de Rhim J. et al., 2014).

Mallakpour S. (2012), por otro lado, trabajó con Cloisita Na⁺ orgánicamente modificada (con sal de amonio) en una matriz de poli(vinil alcohol) (PVA). La modificación orgánica permite obtener una mejor dispersión de las láminas de silicato, ya que la inclusión de grupos orgánicos permite la separación de estas láminas (Figura 1.5) (C.W. Angle et al., 1989; K.L. Deng et al., 2008). Imágenes TEM (Figura 1.16) muestra que existe una adecuada dispersión, demostrando que se ha logrado

el grado de exfoliación. Sin embargo, alcanzar este estado en todo el nanocompuesto es una tarea muy complicada, debido a la gran área superficial de las nanoarcillas, por ello es posible obtener zonas con láminas exfoliadas, y zonas con láminas intercaladas (Mallakpour S., 2011).

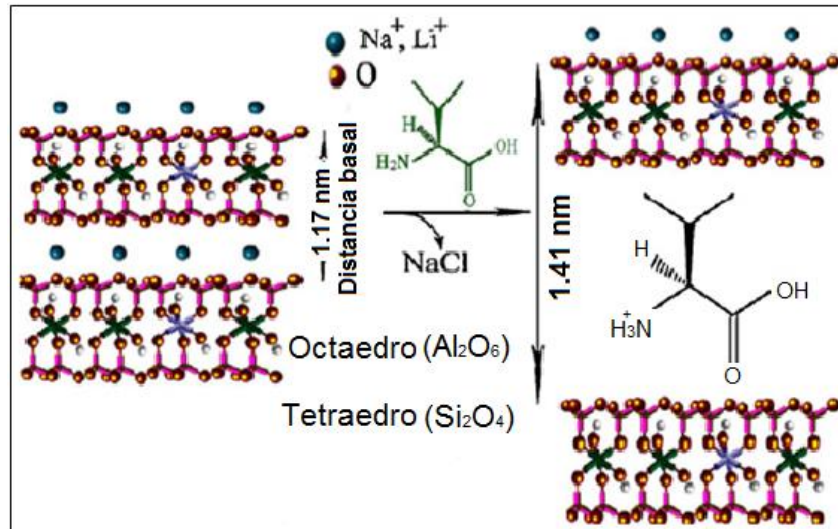


Figura 1.15. Modificación orgánica de Cloisita Na⁺ (Mallakpour S., 2012).

Kowalczyk et al. (2008) encontraron que montmorillonita orgánicamente modificadas tenía aplicación en recubrimientos, ya que al adicionarse como refuerzo, incrementa las propiedades mecánicas en comparación con recubrimientos epóxicos puros. También se ha reportado un incremento en la impermeabilidad al agua. Mallakapour S. (2011) trabajó con Cloisita Na⁺ y Cloisita 30B orgánicamente modificada para mejorar propiedades en recubrimientos epóxicos, encontrándose una mejora adecuada en propiedades mecánicas, pero especialmente en la impermeabilidad al agua, alcanzando un mejor rendimiento con el refuerzo Cloisita 30B.

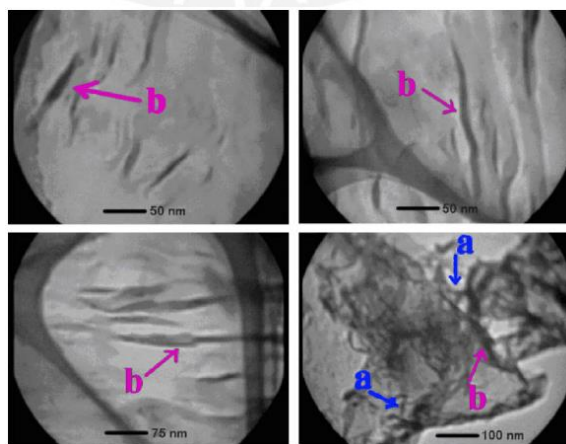


Figura 1.16. Microscopía TEM de compuestos de PVA/Cloisita Na⁺/i-Valine aminoácido, donde se puede observar (a) nanocompuesto exfoliado, y (b) nanocompuesto intercalado (aumento a 100 nm) (Adaptado de Mallakpour S., 2012).

1.2.2. Nanocompuestos reforzados con productos naturales.-

Como se mencionó, los polímeros naturales presentan generalmente propiedades pobres (mecánicas, térmicas, etc.). Por ello se suele emplear refuerzos para mejorar propiedades de manera funcional. Sin embargo, el empleo de refuerzos inorgánicos en algunos casos no suele ser totalmente amigable con el ambiente. Es por ello que han surgido líneas de investigación que se enfocan al desarrollo de compuestos con refuerzos extraídos de productos de la naturaleza. Ello ha incrementado la posibilidad de desarrollar nuevos materiales, con propiedades interesantes como biodegradabilidad, biocompatibilidad, comestibilidad, entre las más importantes. Dentro de los campos que encuentran aplicación estos nuevos materiales, está la investigación en materiales biomédicos e ingeniería de tejidos.

1.2.2.1. Nanocompuestos reforzados con quitina

La quitina es un polisacárido natural (poli (β -(1 \rightarrow 4)-N-acetil-D-glucosamina), y el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa. Este biopolímero es extraído de un gran número de seres vivos tales como camarones, crustáceos, hongos, insectos y moluscos (Figura 1.17). La quitina, en estado natural, se encuentra como microfibras cristalinas ordenadas dentro de componentes estructurales en los exoesqueletos de ciertos artrópodos o en las paredes celulares de algunos hongos.

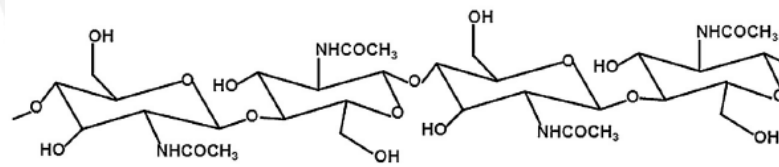


Figura 1.17. Estructura de la quitina. (Adaptado de Rinaudo M., 2006)

En escala industrial, la quitina es extraída principalmente de exoesqueletos de ciertos crustáceos empleando un tratamiento ácido para disolver el carbonato de calcio, seguido de un tratamiento alcalino para la solubilización de las proteínas. Adicionalmente, se emplea un paso para la remoción de los pigmentos propios de cada organismo (decolorización), obteniendo como resultado un producto limpio (blanco). Este procedimiento es un método general, y las condiciones cambian de acuerdo a la fuente de quitina. La quitina resultante necesita ser evaluada en pureza y color, por ello se evalúa el contenido de proteína y pigmento residual, en especial para productos con fines biomédicos.

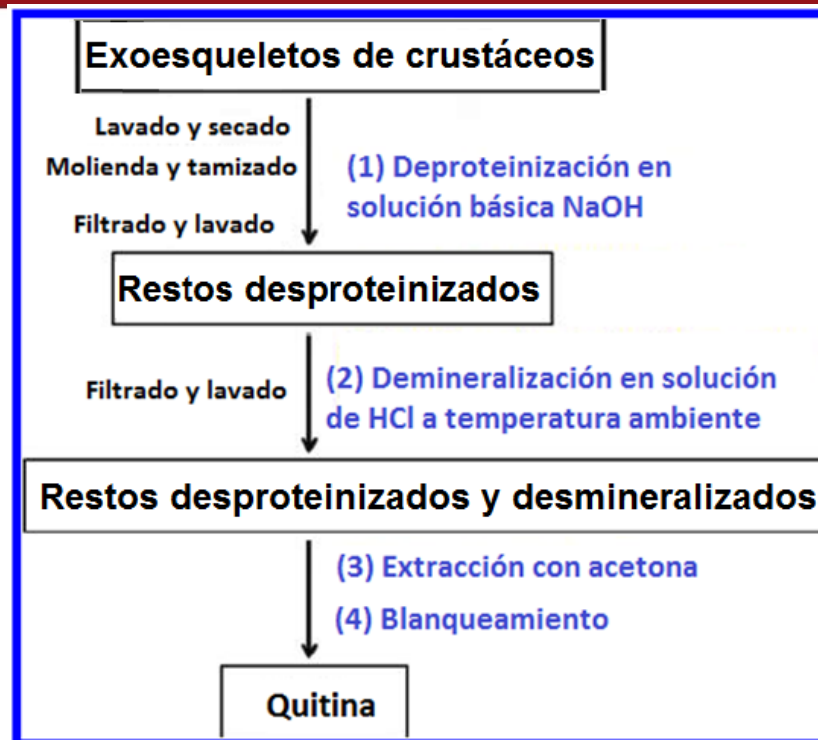


Figura 1.18. Esquema general de extracción de quitina (Elaboración propia, basado en la investigación de Zeng J. et al., 2012).

Zeng J. et al. (2012) esquematiza la extracción de quitina a partir de conchas marinas como se muestra en la Figura 1.18. Esta simplificación incluye los pasos fundamentales:

- 1) Remoción de proteínas en medio básico (NaOH) o empleando un digestor (deproteínización).
- 2) Remoción del carbonato de calcio (CaCO_3) de las conchas mediante disolución con HCl (desmineralización).
- 3) Extracción de pigmentos y lípidos con solventes orgánicos como acetona o etanol (decoloración).
- 4) Tratamiento de residuos con NaClO para obtener un producto puro y blanco (decoloración)

La quitina ocurre en dos formas alomórficas, denominadas α y β , las cuales son diferenciables por estudios de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) o por difracción de rayos X. Un tercer tipo alomórfico (tipo γ) ha sido estudiado, sin embargo se ha concluido que es sólo una variante del tipo α . De los tres tipos mencionados, la quitina tipo α (o α -quitina) es la variante que más abunda en la naturaleza, y se produce principalmente en todos los organismos antes mencionados, especialmente organismos marinos.

La estructura de la quitina es muy similar a la celulosa. Ambos biopolímeros son materiales que forman parte de los componentes estructurales de algunos organismos. Como se ha mencionado, puede encontrarse como simples moléculas o como arreglos fibrilares altamente cristalinos, lo que permite que éstas puedan adoptar formas de nanofibras o nanowhiskers, por lo que actualmente tienen aplicación en la fabricación de nanocompuestos. De acuerdo a Zeng J. et al. (2012) las nanofibras pueden tener un diámetro entre 25 y 125 nm, dependiendo del origen biológico, principalmente marcado por la matriz protéica inicial.

Los whiskers de quitina son preparados empleando quitina (materia prima) mediante una hidrólisis en un medio fuertemente ácido. A.J. Uddin et al. (2012) y V. Rubentheren et al. (2015) empleó este método en un medio de HCl 3N para hojuelas de quitina. La hidrólisis se realizó en un medio con reflujo total y agitación constante, posteriormente se procede a centrifugación para precipitar los whiskers, y finalmente se añade agua destilada para formar la suspensión.

Estudios realizados por diversos investigadores, han concluido que las dimensiones de los whiskers de quitina dependen de la fuente de origen. La Tabla 1.2 resume algunos trabajos realizados, donde se estudiaron las dimensiones de los whiskers.

Tabla 1.2. Dimensiones de whiskers de quitina de diferentes fuentes (Elaboración propia).

Organismo de origen	Tiempo de hidrólisis (h)	Dimensiones de whiskers de quitina		Referencia
		Longitud (nm)	Ancho (nm)	
Pluma de calamar	1.5	150	10	Paillet M. et al. (2001)
Tubos de Riftia	1.5	2200	18	Morin A. et al. (2002)
Caparazón de cangrejo	1.5	240	15	Nair K. et al. (2003)
Caparazón de camarón	6	427	43	Wongpanit P. et al. (2007)

La quitina es usualmente utilizada como refuerzo en matrices poliméricas, y la mejora más importante se da en las propiedades mecánicas (módulo elástico). Por ejemplo, compuestos desarrollados con PVDF (poli(fluoruro de vinilideno)) han demostrado un incremento de rigidez del 52% (A. Qin et al., 2015). Otro ejemplo son los compuestos de matriz quitosano (B. Ma et al., 2014), donde las propiedades de módulo elástico se incrementen en 2.8 veces.

La quitina es ampliamente usada para inmovilización de enzimas y células; por ello ha encontrado aplicación en la industria de alimentos como clarificador en la

elaboración de jugos y procesamiento de la leche. También, ha sido utilizada en el ámbito biomédico y farmacéutico, en la elaboración de parches médico y como transportador de medicamentos (Rinaudo M., 2006). Uno de los avances más interesantes es que la quitina, quitosano e hidroxapatita, tienen un efecto sinérgico que les permite formar compuestos con aplicación en reemplazos óseos (M. Ito et al., 1998).

Estudios realizados por Shankar S. et al. (2015) demostraron que la resistencia nanocompuestos de carragenina reforzados con nanofibras de quitina (hasta 10% en peso) incrementan resistencia mecánica (módulo elástico) hasta un 70% más; y por otro lado, incrementan las propiedades de barrera (disminuye la retención de humedad y la permeabilidad al vapor de agua) en comparación a la matriz de carragenina pura. Además se mejoraron las propiedades antibacteriales contra *L. monocytogenes* y *E. coli*.

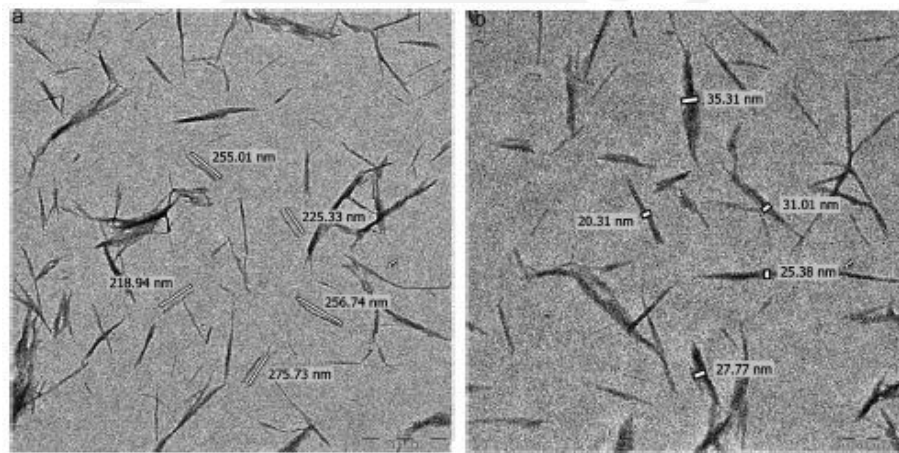


Figura 1.19. Imágenes TEM de whiskers de quitina, magnificados a 500 nm (a) y a 200 nm (b). Se observa que los whiskers de quitina cuentan con una distribución de tamaños, largo (entre 218 y 258 nm) y ancho (entre 20 y 31 nm). Tomado de V. Rubentheren et al. (2015).

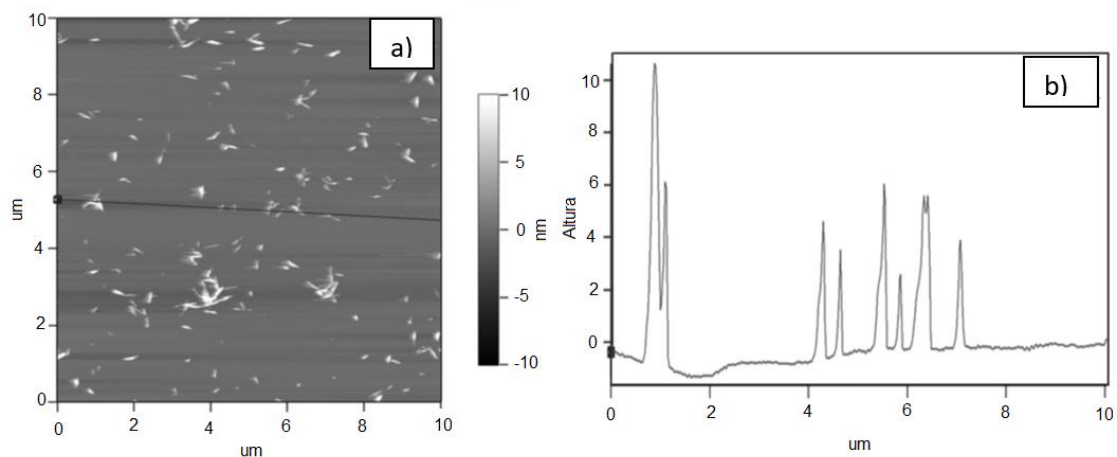


Figura 1.20. (a) Imágenes AFM de whiskers de quitina (en solución al 0.01g/l de HCL) y (b) perfil en una línea. Tomado de A.G.B. Pereira et al. (2014).

A.J. Uddin et al. (2012) logró orientar whiskers de quitina en poli(vinil alcohol) por gel spinning, encontrando interacciones que permiten incrementar el módulo elástico en 90% (30% de whiskers de quitina) y la resistencia a la tracción en 35% (a 10% de refuerzo). Estos resultados son posibles pues se cree que los whiskers de quitina tienden a formar redes de 3 dimensiones promovidas por los fuertes enlaces de hidrógeno (Zeng J. et al., 2012). Ensayos por AFM y SEM apoyan esta postura como se muestra en la Figura 1.19 y 1.20.

1.2.2.2. Nanocompuestos reforzados con nanopartículas de almidón

El almidón es un biopolímero producido por varias plantas (amiloplastos), y es usado como una fuente de almacenamiento de energía. Es un polímero natural, biodegradable y renovable, además de ser el segundo biomaterial en abundancia en la naturaleza (J. Viguié et al., 2007). Éste puede ser encontrado en tubérculos, tallos, semillas de cultivos y granos; por ejemplo arroz, maíz, trigo, tapioca y papas. La industria del almidón extrae y refina almidones mediante procesos de molienda húmeda, tamizado o secado (H.-Y. Kim et al., 2014). De acuerdo al tratamiento, el almidón extraído de plantas naturales se conoce como “almidón nativo”, mientras que si se aplican modificaciones para mejorar propiedades específicas se conoce como “almidón modificado” (D. Le Corre et al., 2014). De acuerdo a Le Corre et al. (2010), las principales fuentes de almidón son el maíz (82%), trigo (8%), papas (5%) y mandioca (5%). A nivel mundial, se estima que se han producido 48.5 millones de toneladas de almidón (entre almidón nativo y modificado), lo cual se calcula entre 15 mil millones de euros (año 2000).

Para describir la estructura del almidón, se emplea un modelo descrito en la Figura 1.21, el que describe al almidón como un gránulo, que consistía en anillos de crecimiento compuestos de bloques, que a su vez están hechos de láminas cristalinas y amorfas de amilopectina y amilosa.

El gránulo de almidón consisten principalmente de dos macromoléculas: amilopectina y amilosa. La amilosa es una molécula lineal de unidades glucosa unidas mediante enlaces (1→4) α -D-glucosidos fuertemente unidos por enlaces (1-6) α . La amilopectina es un polímero con enlaces muy fuertes de α -D-(1-4) glucopiranososa que están interlazados mediante enlaces α -D-(1-6)-glicosídicos (aproximadamente cada 22 unidades de glucosa) [A. Dufresne, 2007].

El gránulo de almidón consiste en anillos concéntricos alternantes semicristalinos y amorfos, los cuales crecen respecto al hilum (centro). Esquemáticamente, los anillos consisten en láminas cristalinas y amorfas apiladas, similares a la estructura de capas

de una cebolla (H.-Y. Kim et al., 2014). El espesor de las láminas combinadas puede alcanzar los 9 nm dependiendo del origen.

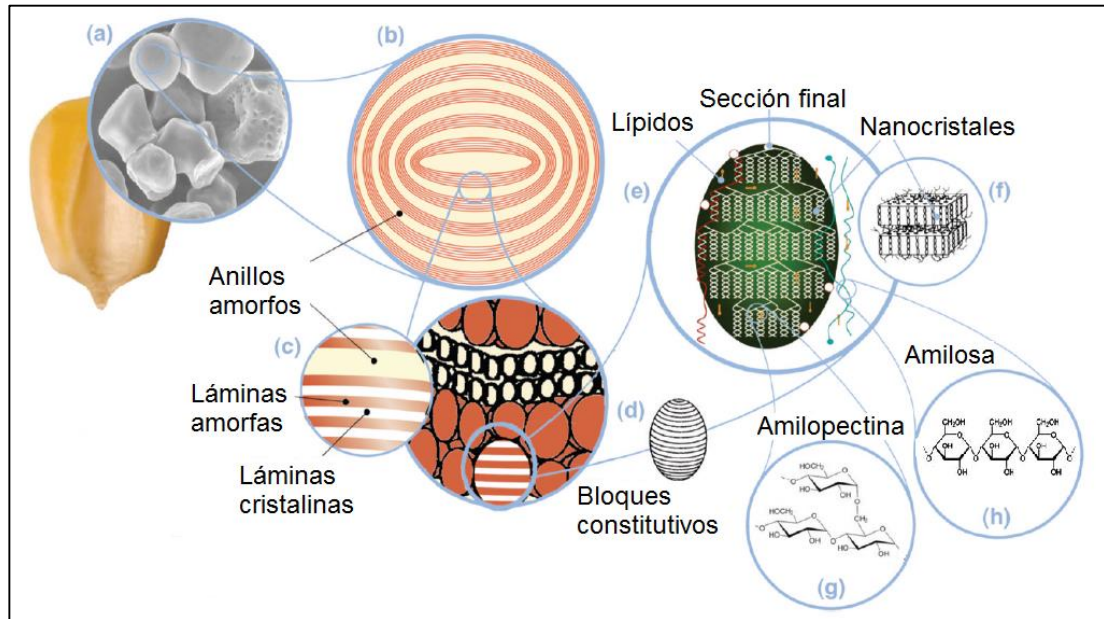


Figura 1.21. Estructura jerárquica del almidón: (a) Gránulos de almidón de maíz natural (30 μm), (b) anillos crecientes amorfos y semicristalinos (120-500 nm), (c) laminas cristalinas y amorfas (9 nm), magnificando detalles de los anillos semicristalinos, (d) bloques constitutivos (20-50 nm) de los anillos, (e) hélices dobles de amilopectina formando láminas cristalinas que constituyen los bloques, (f) nanocristales, otra representación de las láminas nanocristalinas de almidón (nanocristales de almidón) que se separan por hidrólisis ácida, (g) estructura molecular de la amilopectina, (h) estructura molecular de la amilosa (0.1 – 1 nm). [Adaptado de D. Le Corre et al., 2014]

De acuerdo a C. Oates (1997) se creen que las regiones cristalinas son creadas por la interacción entre cadenas con una longitud sobre las 10 unidades glucosídicas que forman dobles-hélices (forman cristalitos), y zonas amorfas que corresponden a puntos de enlace. Según J. Blanshard et al. (1987), la presencia de amilosa dentro de los gránulos corresponde a regiones amorfas entre las aglomeraciones de amilopectina (regiones amorfas y cristalinas)

El proceso de extracción de almidón está ampliamente descrito en la literatura, el cual consta de distintas etapas: preparación, precipitado, lavado y almacenamiento. F.G. Torres et al. (2015) describe de manera sencilla el proceso de extracción a partir de papas nativas, el cual se resume en la Figura 1.22.

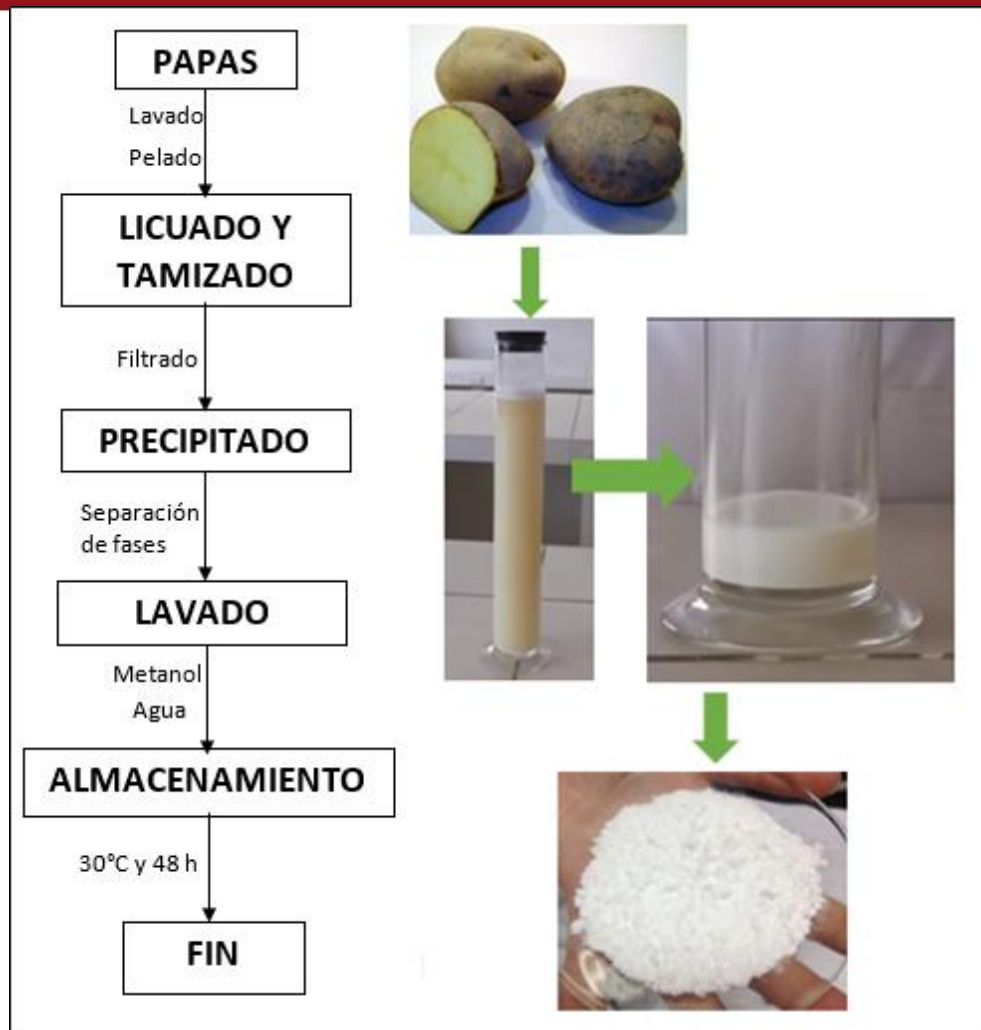


Figura 1.22: Proceso de extracción de almidón (Elaboración propia, basado el procedimiento descrito por F.G. Torres et al., 2015).

Posteriormente, se continúa con la obtención de las nanopartículas de almidón. Como se observa en la Figura 1.23, dependiendo del tipo de nanopartícula que se desea, se pueden seguir distintos procesos de preparación de nanopartículas. La hidrólisis ácida ha sido el proceso más empleado debido a la sencillez y facilidad de control. En este proceso, se retira la zona amorfa y se mantiene la zona cristalina, empleando ácido clorhídrico (J. Putaux, 2003) o ácido sulfúrico (Angellier, 2004), sin embargo se requieren periodos de tiempo largos. El control puede ejecutarse mediante contenido de azúcar (con ácido fenil-sulfúrico) y por recuperación de residuos de almidón (Hoover R., 2000; Dufresne et al., 1996). La Figura 1.24 describe el proceso de extracción más utilizado en laboratorio, basado en los trabajos de Angellier (2004) y F.G.Torres et al. (2015).

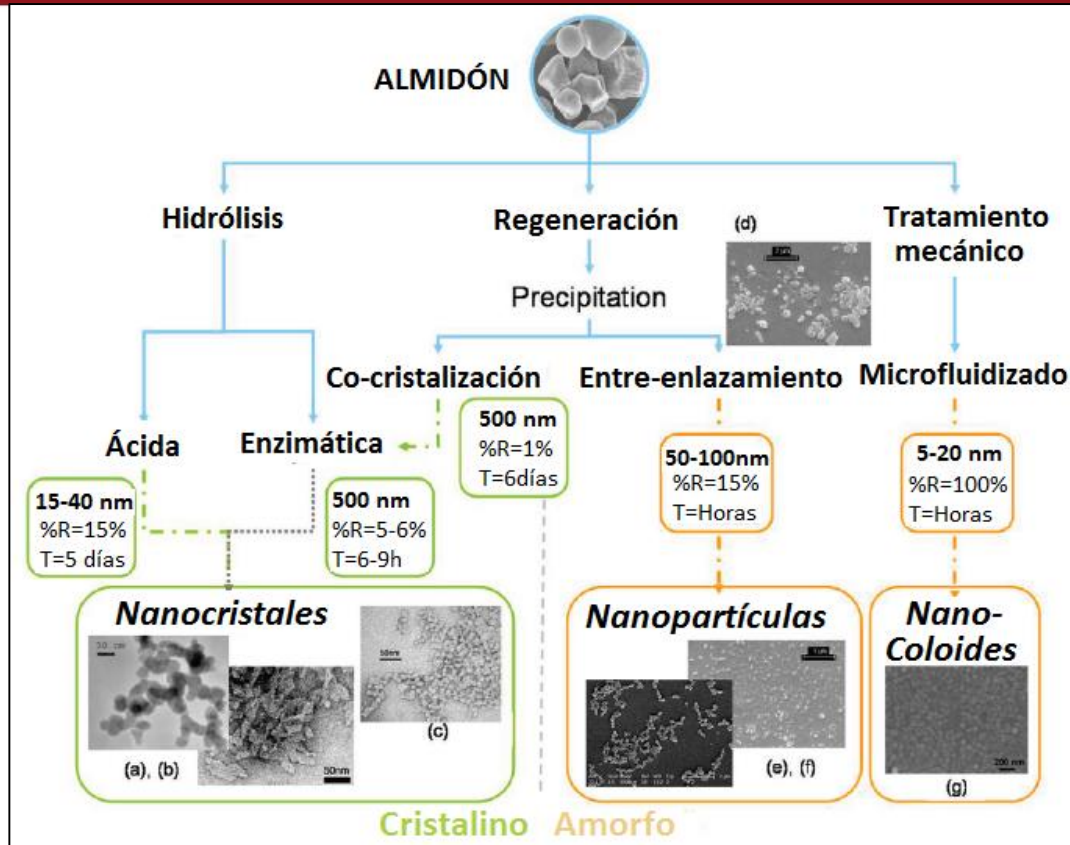


Figura 1.23. Diagrama para obtención de nanopartículas de almidón cristalinas y amorfas: los nanocristales se obtienen por hidrólisis, mientras que la regeneración y tratamientos mecánicos son útiles para obtener nanopartículas amorfas y cristalinas. Adaptado de Le Corre et al., 2010.

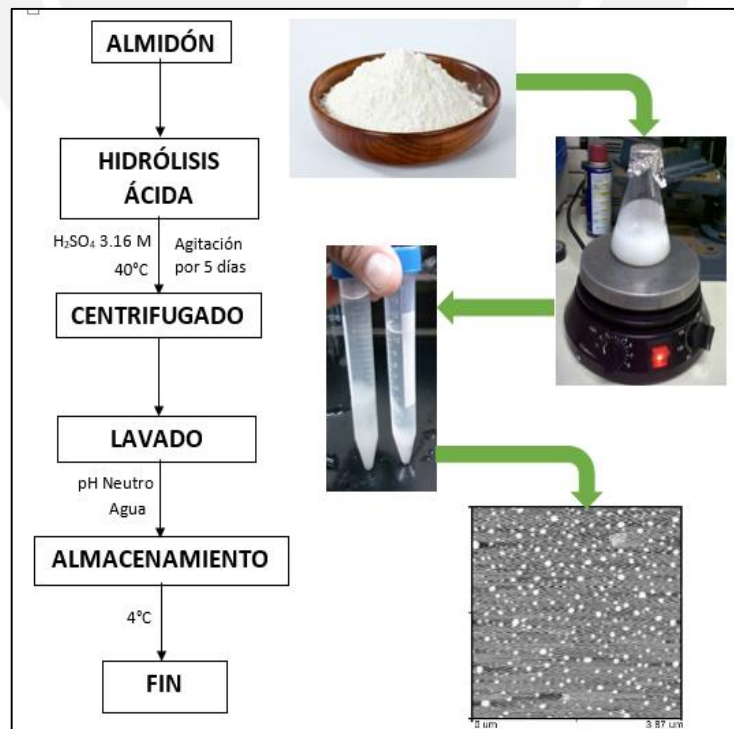


Figura 1.24: Extracción de nanopartículas de almidón por hidrólisis ácida (degradación). [Elaboración propia, basado en los estudios de F.G. Torres et al., 2015].

Otro procedimiento menos empleado es la hidrólisis enzimática. Según Q. Sun et al. (2014), este procedimiento es sencillo y amigable con el ambiente. El almidón extraído de la planta *Panicum miliaceum* fue cocinado y tratado con la enzima pululanasa, obteniendo nanopartículas del tamaño entre 20 y 100 nm.

Otros tratamientos físicos son empleados con menor grado. La homogenización por alta presión fue desarrollado por Liu et al. (2009), donde las nanopartículas son aisladas mediante alta presión usando microfluidización (20 veces a 207 MPa), obteniendo partículas de entre 3 a 6 μm hasta 10-20 nm. Este tamaño tan pequeño es posible debido a la rotura de enlaces de puente de hidrógeno por las fuerzas de corte existentes durante el proceso.

La obtención de nanopartículas por ultrasonido fue estudiado por S.B. Haaj et al. (2013). El almidón en medio acuoso es tratado en una concentración de 1.5% en peso, tratado durante 75 min a 8°C. Las fuerzas de coalescencia entre las partículas crean fuerzas de corte que fomenta una erosión progresiva entre las partículas. Ello permite alcanzar dimensiones de nanopartículas de entre 30 y 100 nm. Si bien es un proceso sencillo y rápido, es posible que algunos dominios cristalinos se alteren y se presenten nanopartículas con baja cristalinidad (visto por difracción de rayos X).

F.G. Torres et al. (2015), basado en el método descrito por Angellier (2004), llevó a cabo un estudio sobre la relación entre el origen botánico del almidón con la morfología y el tamaño de partícula, tomando para ello 6 variedades distintas de papas andinas. Como se muestra en la Tabla 1.3 y Figura 1.25, los valores promedio de diámetro de partícula no guardan relación con el tamaño de gránulo de almidón. Otros estudios llevados por LeCorre et al. (2010) muestran que el contenido de amilosa determina el tamaño de nanopartícula (a más contenido, nanopartículas más grandes). F.G. Torres et al. (2015) concluye que, además del contenido de amilosa, el origen botánico del almidón debe ser tomado en cuenta, ya que especies con similar contenido de amilosa, pueden reportar diferentes tamaños de nanopartícula.

Las características morfológicas de las nanopartículas dependen principalmente del origen del almidón. Las imágenes por microscopía SEM y TEM permiten estudiar el tamaño alcanzado por los nanocristales. Ning Jin et al. (2010) estudia las dimensiones de las nanopartículas de almidón extraídas de guisantes (60-150 nm) y papas (40 a 70 nm), como se observa en la Figura 1.26.

Tabla 1.3. Datos para el estudio de nanopartículas de almidón de diferente origen biológico llevado a cabo por F.G. Torres et al. (2015).

Código	Nombre comercial	Designación científica	Contenido de amilosa (%)	Diámetro de granulo (μm)
T-POT01	Papa amarilla	Solanum Tuberosum	28.05 \pm 0.63	17.0
T-POT02	Papa Negra	Solanum tuberosum sbsp. andigena	25.43 \pm 0.01	42.5
T-POT03	Papa Peruanita	Solanum goriocalyx	24.10 \pm 0.63	30.5
T-POT04	Papa Yungay	Solanum tuberosum	29.33 \pm 1.81	29.7
T-POT05	Papa Huamantanga	Solanum tuberosum sbsp. andigena	22.40 \pm 1.06	20.0
T-POT06	Papa Blanca	Solanum tuberosum sbsp. andigena	28.34 \pm 6.32	15.8

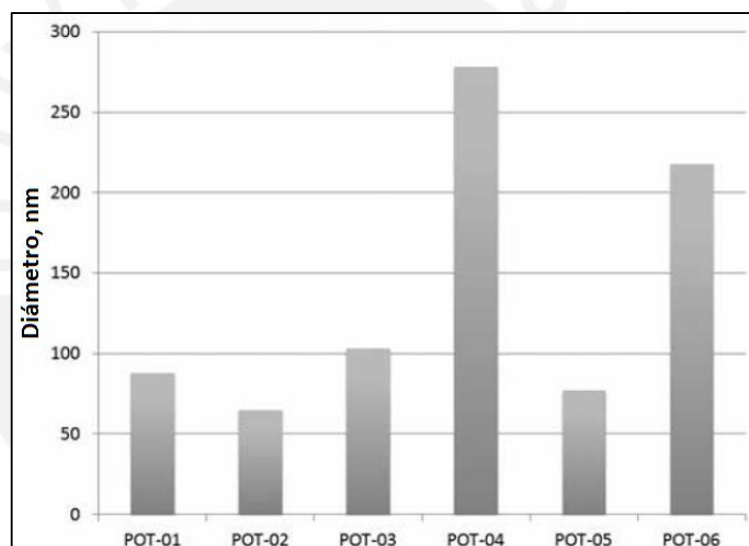


Figura 1.25. Gráfico del diámetro Feret de las nanopartículas de almidón (Tomado de F.G. Torres et al., 2015).

La cristalinidad de las nanopartículas también es tema de estudio, y depende del origen botánico y del proceso de extracción. Por ejemplo, la hidrólisis ácida ha demostrado tener bajos rendimientos (menor al 20%), por lo que ahora se sugieren procesos de microfluidización, ultrasonificación y extrusión.

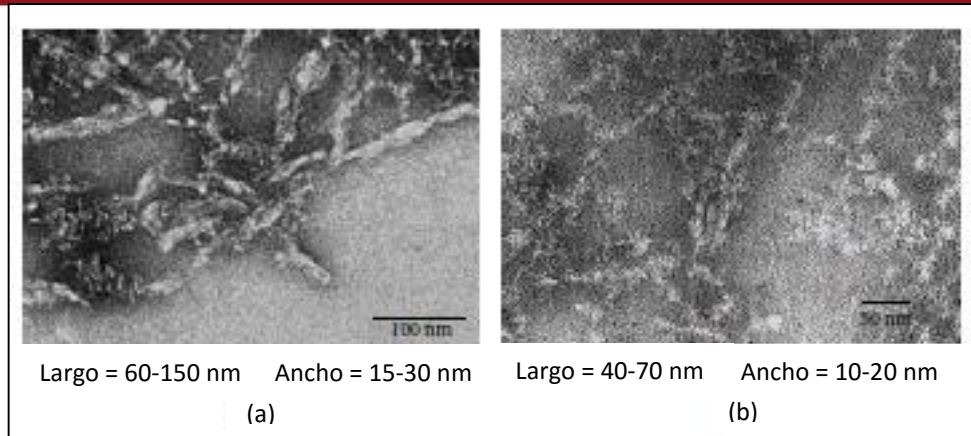


Figura 1.26. Imágenes TEM de nanocristales de almidón extraídos de (a) guisantes y (b) papa (Tomado de Ning Jin et al., 2010).

Como se ha descrito anteriormente, el almidón es un biopolímero biodegradable y no tóxico, por tanto ha sido ampliamente usado en las diferentes industrias como la papelera, textiles, plásticos, cosméticos y farmacéuticas. Sin embargo, las nanopartículas de almidón han sido más empleadas como refuerzos en matrices poliméricas, sean naturales o sintéticas (H.-Y. Kim et al., 2014). Dufresne y Cavallé (1998) reportaron que polímeros elastómeros pueden ser reforzados con nanocristales de almidón. Por ejemplo, la goma de poli(estireno-cobutil acrilato) mejora su módulo de relajación en 100 veces con un 30% en peso de nanocristales. Angellier et al. (2005) reportaron que el caucho natural puede mejorar su resistencia y reducir su elongación con un 20% de adición de nanocristales. Por lo que los nanocristales de almidón pueden ser usados como reemplazo de negro de humo para procesamiento de caucho. (D. Le Corre et al., 2014) Recientes trabajos, realizados por Biliaderis (1981) y Kristo (2007) también han demostrado que las nanopartículas de almidón (de maíz) pueden emplearse para mejorar las propiedades de barrera (permeabilidad de vapor de agua) en películas de sorbitol/pululan. A. Shi et al. también lograron mejorar las propiedades de barrera de películas de almidón, reforzándolas con nanopartículas, atribuyéndole esa propiedad a la compactación del compuesto debida al tamaño de las partículas. Xiong et al. (2008) reportaron que las nanopartículas pueden prevenir la formación de enlaces intermoleculares de hidrógeno, lo que reduce la difusión de moléculas de agua.

1.3. Modelamiento de propiedades mecánicas

Durante décadas los modelos matemáticos han sido desarrollados para ayudar a predecir propiedades de los materiales compuestos basadas en las propiedades de los componentes puros y de la morfología de los compuestos. En todos los casos, se

supone que cada componente de los materiales compuestos presenta un comportamiento diferente e independiente a los otros. Por otro lado, estos modelos ofrecen la posibilidad de evaluar la contribución individual de los componentes mediante variación de propiedades como módulo elástico, relación de aspecto de partículas, fracciones en volumen, etc. (T.D. Fornes, D.R. Paul, 2003). Los modelos se han desarrollado a base de la micromecánica elástica (modelo continuo), que están siendo aplicados recientemente a los materiales nanoestructurados (G.M. Odegard et al., 2005). A continuación se describen tres modelos altamente empleados para el estudio de nanocompuestos: El modelo de ley de mezclas, el modelo de Halpin.-Tsai y el modelo de Hashi-Shtrikman.

1.3.1. Modelo de Voigt y Reuss – Ley de Mezclas.-

Uno de los métodos más sencillos utilizados para estimar la rigidez de los materiales compuestos es la regla de mezcla. Para ello el modelo empleado para describir los materiales compuestos consiste en considerar a los refuerzos como fibras alineadas en el material. Por ello es que este modelo se prefiere ampliamente para describir el módulo elástico en materiales reforzados con fibras continuas (B. Harris, 1999).

La regla de mezclas consta de dos ecuaciones. La primera ecuación se conoce como la estimación de Voigt, la cual considera que el refuerzo del material compuesto está alineado unidireccionalmente a la dirección de la carga, tal como se muestra en la Figura 1.27.

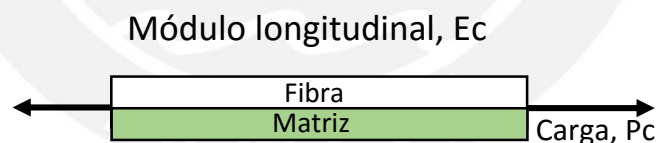


Figura 1.27. Modelo simplificado de un compuesto unidireccional (Elaboración propia).

Bajo la suposición que ambos componentes se encuentran perfectamente unidos, es válido considerar que ambos se deformarán de la misma manera. Además, se ha omitido la posibilidad de que la matriz presente una deformación variable en el tiempo. Se considera que el área transversal de la fibra " A_f " y de la matriz " A_m ", y fracciones en volumen V_f y V_m ($V_f + V_m = 1$) respectivamente, y una longitud del compuesto " L ". Aplicando una carga unidireccional P_C , el cual se divide en dos partes, para la matriz (P_m) y la fibra (P_f), por lo que $P_C = P_m + P_f$, la deformación (ε) en ambas fases es la misma ($\varepsilon_C = \varepsilon_m = \varepsilon_f$), lo que se conoce como isodeformación. La carga

del compuesto se define como el esfuerzo (σ) multiplicado por el área del componente (A). Empleando la división de cargas, se obtiene la Ec. 1.

$$P = \sigma A$$

$$\sigma_c A_c = \sigma_m A_m + \sigma_f A_f \dots (Ec. 1)$$

Y como la deformación es la misma, se obtiene la Ec. 2:

$$\frac{\sigma_c A_c}{\varepsilon_c} = \frac{\sigma_m A_m}{\varepsilon_m} + \frac{\sigma_f A_f}{\varepsilon_f} \dots (Ec. 2)$$

Como la longitud "L" es la misma, el volumen se define como $v = A.L$, y además, el módulo elástico E se define como $E = \sigma / \varepsilon$, se obtiene la Ec. 3.

$$E_c v_c = E_m v_m + E_f v_f \dots (Ec. 3)$$

Considerando la fracción en volumen $V = v/v_c$, se obtiene la Ec. 4, correspondiente a la estimación de Voigt.

$$E_c V_c = E_m V_m + E_f V_f \dots (Ec. 4)$$

Esta ecuación se conoce como la "Regla de Mezclas". Esta ley comprende varias suposiciones. La primera de ellas es que se asume que los coeficientes de Poisson de los dos componentes son similares ($\nu_m \approx \nu_f$), y no se consideran las contracciones laterales causadas por la deformación. El módulo elástico obtenido (E_c) es un módulo obtenido para cargas aplicadas en la dirección de las fibras (longitudinal).

Asimismo, Reuss realizó estudios para calcular el módulo elástico transversal, es decir cuando la carga es aplicada en dirección transversal a la dirección de las fibras, como se esquematiza en la Figura 1.28.

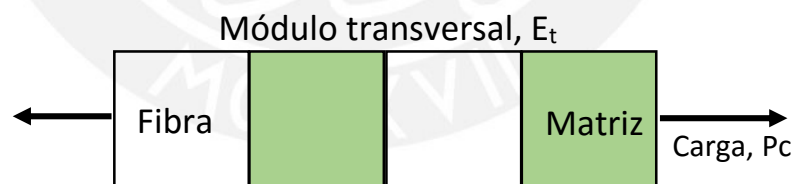


Figura 1.28. Modelo simplificado de aplicación de carga transversal al material compuestos (Elaboración propia).

Al igual que en la estimación de Voigt, se considera que los refuerzos están perfectamente unidos, los coeficientes de Poisson son similares, y no existen respuestas de carácter viscoelásticos de la matriz. Además, en esta condición, existe una condición de isoefuerzo, es decir $\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f$, y la deformación del compuesto ($\varepsilon_c L_c$) es igual a la suma de la deformación de los componentes, como se escribe en la Ec. 5.

$$\varepsilon_c L_c = \varepsilon_m L_m + \varepsilon_f L_f \dots (Ec. 5)$$

Y como la fracción en volumen $V=L/L_c$ (áreas transversales iguales), se obtiene:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m V_m + \varepsilon_f V_f$$

En condiciones de isoesfuerzo:

$$\frac{\varepsilon_c}{\sigma_c} = \frac{\varepsilon_m V_m}{\sigma_m} + \frac{\varepsilon_f V_f}{\sigma_f}$$

Resolviendo según la Ley de Hooke, se obtiene la estimación de Reuss (Ec. 6):

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \dots (Ec. 6)$$

Esta ecuación se conoce como la “Regla de Mezclas inversa”, donde el módulo elástico corresponde a un módulo transversal. El principal problema que contempla esta estimación es que la geometría empleada en el modelo no es típica en fibras de refuerzo (fibras rectangulares). También, como en la estimación de Voigt, el coeficiente de Poisson se asume como similar, y además se desprecian las contracciones provocadas por las tensiones internas propias de la diferencia de deformación entre matriz y refuerzo. También se está asumiendo que los componentes presentan un carácter isotrópico, por ejemplo fibra de vidrio o Kevlar.

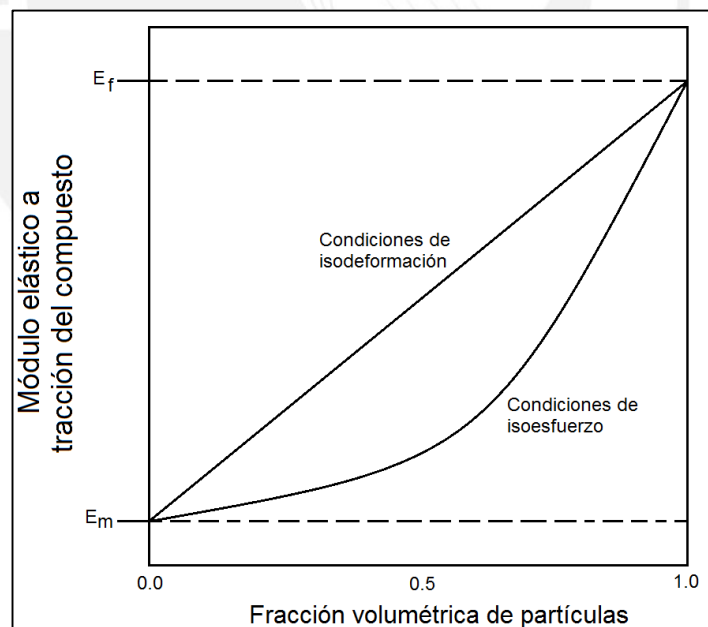


Figura 1.29. Representación de las estimaciones de Voigt y Reuss (Modificado de D.R.Askeland, 2004).

La Figura 1.29 se esquematizan ambas estimaciones, en condiciones de isodeformación (Estimación de Voigt) y en condición de isoesfuerzo (Estimación de

Reuss). En varios casos, los resultados experimentales se encuentran entre ambas condiciones.

1.3.2. Modelo Halpin-Tsai.-

Halpin y Tsai desarrollaron un modelo para predecir la rigidez para compuestos unidireccionales como función de la relación de aspecto. Esta teoría se basa en los trabajos en micromecánica desarrollados por Hermans y Hill. El trabajo de Hermans generaliza el trabajo realizado por Hill, tomando como suposición a una fibra de refuerzo como un elemento cilíndrico embebido en la matriz, y este sistema debe ser capaz de asumir las propiedades del compuesto. El modelo Halpin-Tsai reduce lo obtenido por Hermans en una forma analítica simplificada, añadiendo una pequeña variación relacionada a la geometría, y ello implica fibras discontinuas como refuerzo.

En forma general, el módulo elástico (E), se longitudinal (E_{11}) o transversal (E_{22}), puede ser expresada de manera general por la Ec. 7.

$$\frac{E}{E_m} = \frac{1 + \xi\eta V_f}{1 - \eta V_f} \dots (Ec. 7)$$

Donde E y E_m corresponde al módulo elástico del compuesto y la matriz. El factor ξ corresponde a un parámetro d forma que depende de la geometría del refuerzo y dirección de refuerzo. V_f corresponde a la fracción en volumen de refuerzo, y el valor de η está dado por la Ec. 8.

$$\eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + 1} \xi \dots (Ec. 8)$$

Donde E_f corresponde al módulo elástico de los refuerzos. El factor ξ es igual:

$$\xi = \frac{2l}{D}$$

Donde "l" corresponde a la longitud y "D" corresponde al espesor de la fibra. Por otro lado, el modelo de Halpin-Tsai conserva la misma fórmula para fibras discontinuas cilíndricas y laminares como cintas o placas rectangulares.

T.D. Fornes (2003) y S.C. Tjong (2006) estimaron que es posible aplicar este modelo a los compuestos poliméricos reforzados con arcillas (p.e. compuestos

poliamida/montmorillonita). La Figura 1.30 propone un esquema para el estudio de la relación de aspecto para las láminas de silicato de montmorillonita en materiales compuestos de base polimérica.

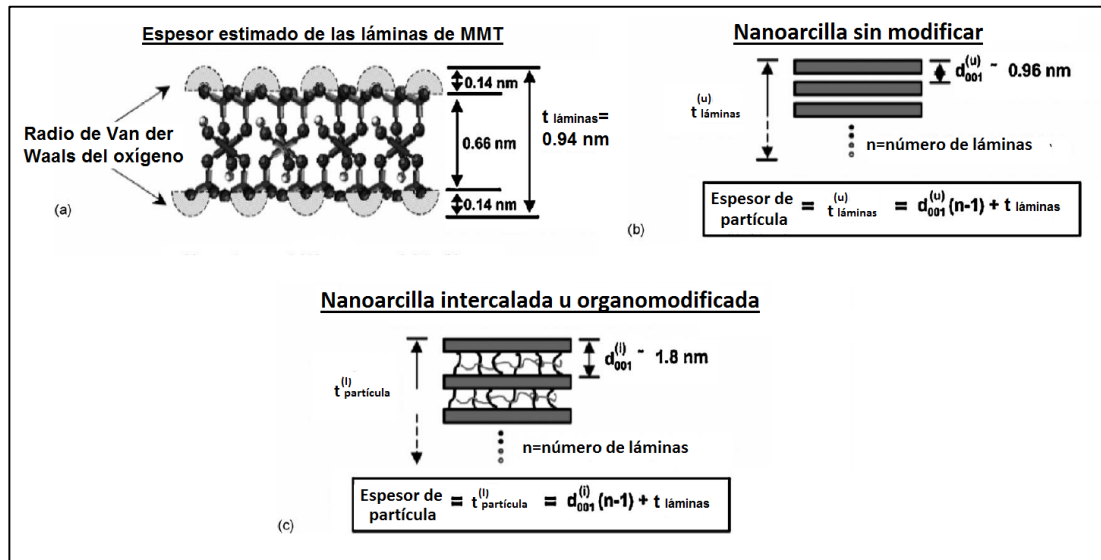


Figura 1.30. Diagrama esquemático para la determinación de espesor de partículas para (a) láminas individuales de montmorillonita, (b) láminas de silicatos sin variación, y (c) arcillas modificadas orgánicamente. (Adaptado de S.C Tjong, 2006)

Sin embargo, existen aspectos que dificultan el modelamiento y la predicción de propiedades de rigidez. La Tabla 1.4 resumen los aspectos más importantes, comparando las suposiciones teóricas y los estudios experimentales.

Tabla 1.4. Aspectos importantes que limitan la aplicación del modelo para compuestos poliméricos reforzados con silicatos laminados.

Aspecto	Teoría	Experimental
Tamaño y forma de refuerzo	Refuerzos uniformes y de dimensiones constantes.	En realidad no se tienen refuerzos uniformes y
Orientación de refuerzo	Unidireccional	Cierto grado de desalineamiento.
Interface de refuerzo	Matriz y refuerzos están bien unidos.	Unión matriz-refuerzo imperfecta.
Módulo de refuerzo	Se asume que el módulo de refuerzos es igual en todas las direcciones.	Refuerzo es anisotrópico.
Consideraciones de la matriz	Se asume matriz isotrópica.	Existe una orientación de las cadenas poliméricas. También existe presencia de dominios cristalinos poliméricos.
Efectos de concentración de refuerzos	No existe interacción entre partículas. Se ignoran los cambios en viscosidad y no se consideran aglomeraciones.	Interacciones entre partículas aglomeraciones. Pueden presentarse alteraciones en la morfología durante el moldeo. También pueden existir cambios en la morfología cristalina (tamaño y cantidad).

1.3.3. Modelo Hashin Shtrikman.-

De acuerdo a Hashin y Shtrikman (1962) es posible describir el comportamiento mecánico de los materiales compuestos mediante modelos y principios variacionales en la teoría de elasticidad lineal. Es decir, es posible encontrar valores máximos y mínimos del módulo elástico efectivo para materiales multifases en condiciones cuasi-isotrópicos y cuasi-homogéneos. Por otro lado, el modelo resulta tener mejores estimaciones cuando la diferencia entre las propiedades de las fases del material no es tan grandes.

En este modelo, los materiales suelen ser descritos como una mezcla de numerosas fases, bajo la consideración que todas estas fases son isotrópicas y homogéneas. Adicionalmente, se considera al material compuesto como un material cuasi-isotrópicos y cuasi-homogéneos. Entonces, es posible calcular el módulo elástico efectivo en base a la energía absorbida durante la deformación de un material (Hashin, 1963).

Paul (1960) y Hashin (1963) trabajaron con los módulos de compresibilidad (K) y módulos de corte (G). En ambos trabajos se mostraron resultados similares para materiales con inclusiones esféricas. Es así que Hashin y Shtrikman (1962) inician el estudio para materiales isotrópicos.

Para materiales bifásicos, Z. Hashin (1963) ha demostrado que los módulos de corte y módulos elásticos dependen de las propiedades de la matriz (m) y refuerzo (P), y de las fracciones en volumen (V). Las ecuaciones 9, 10, 11 y 12 son estimaciones de los módulos de corte y de compresibilidad superior e inferior.

$$K_{Inferior} = K_m + \frac{V_p}{\frac{1}{K_m - K_p} + \frac{3V_m}{3K_m + 4G_m}} \dots (Ec. 9)$$

$$K_{Superior} = K_p + \frac{V_m}{\frac{1}{K_m - K_p} + \frac{3V_p}{3K_p + 4G_p}} \dots (Ec. 10)$$

$$G_{Inferior} = G_m + \frac{V_p}{\frac{1}{G_p - G_m} + \frac{6(K_m + 2G_m)V_m}{5G_m(3K_m + 4G_m)}} \dots (Ec. 11)$$

$$G_{Superior} = G_p + \frac{V_m}{\frac{1}{G_m - G_p} + \frac{6(K_p + 2G_p)V_p}{5G_p(3K_p + 4G_p)}} \dots (Ec. 12)$$

Z. Hashin (1963) propone que el módulo elástico puede ser calculado en base de los módulos de compresibilidad y módulos de corte, tal como se muestran en las ecuaciones 13 y 14.

$$E_{Inferior} = \frac{9K_{Inferior}G_{Inferior}}{3K_{Inferior} + G_{Inferior}} \dots (Ec. 13)$$

$$E_{Superior} = \frac{9K_{Superior}G_{Superior}}{3K_{Superior} + G_{Superior}} \dots (Ec. 14)$$

Resultados mostrados para compuestos de cobalto y carburo de tungsteno (Paul, 1960) muestran que existe una correlación adecuada de los módulos elásticos superiores e inferiores (Figura 1.31). Por tanto se ha demostrado que los resultados obtenidos son buenos para la estimación de módulos elásticos para materiales bifásicos.

Peter Watt (1979) estudio diversos materiales compuestos reforzados con policristales, demostrando que el modelo de Hashin-Shtrikman se encuentra dentro del rango modelo de Voigt y Reuss, y ofrece una estimación más exacta para estimaciones con policristales y nanoarcillas.

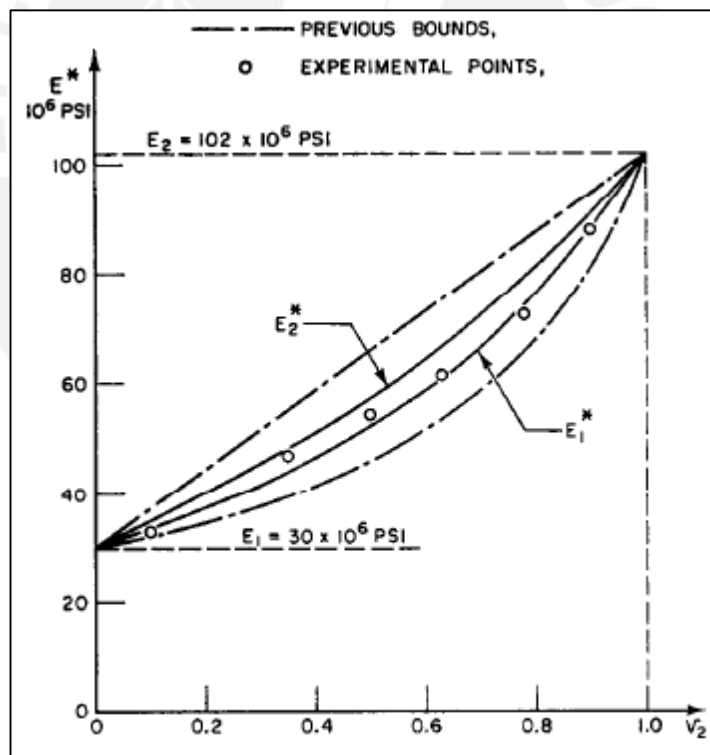


Figura 1.31. Resultados para módulo de Young para compuestos de Cobalto-carburo de tungsteno (Adaptado de Paul, 1960).

CAPÍTULO II

METODO EXPERIMENTAL

En el siguiente capítulo, se presenta en detalle de la metodología experimental para la extracción de biopolímeros extraído a partir de las algas *Chondracanthus Chammissoi* y *Nostoc Commune*. Posteriormente, se detalla el desarrollo y caracterización de los bionanocompuestos basados en los biopolímeros extraídos, reforzados con Cloisita® Na⁺ (nanoarcilla), whiskers de quitina (CHW) y nanopartículas de almidón (NPs Almidón).

2.1. Extracción de biopolímeros

2.1.1. Materiales y equipos:

a) Insumos.-

- Alga *Chondracanthus Chammissoi*: El alga se obtuvo de la costa de Ventanilla (Callao, Perú). El alga es conocida como “yuyo” y es la de mayor importancia comercial en el país (M. Calderon et al., 2010) (Figura 2.1).



Figura 2.1. Alga roja *Chondracanthus chammissoi* o “yuyo”.

- Cianobacteria *Nostoc Commune*: Este organismo (alga de agua dulce) ha sido extraído de las lagunas de Querochocha en la Región Ancash. Sin embargo, se puede encontrar en otras lagunas de la sierra de Perú. Su uso ha sido destinado a la gastronomía andina principalmente (Figura 2.2).



Figura 2.2. Cianobacteria *Nostoc Commune* Vauch o “cushuro”

- Cloisita® Na⁺ (Southern Clays Products): Es una montmorillonita natural no modificada, con un tamaño de partícula menor a 6 µm en el 50% del volumen, y una densidad de 2.86 g/cm³.
- Whiskers de quitina, preparados según método de Wu et al. (2007), que consiste en una deproteinización e hidrólisis de exoesqueletos de crustáceos, principalmente camarones (Figura 2.4). El proceso se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación de la sección Química de la PUCP, a cargo del Dr. Javier Nakamatsu. Se empleó quitina en polvo proveniente de exoesqueletos de crustáceos. La misma se sometió a un proceso de purificación en medio básico con 5% de concentración de KOH y agitación durante 6 horas, y después se mantuvo la suspensión durante 12 horas a temperatura ambiente. Luego, se procede al filtrado y lavado con agua destilada. Este proceso se repite tres veces. Posteriormente, se procede a un blanqueamiento con NaClO a 80°C por 6 horas para remover proteína residual, separación por centrifugación. A continuación se procede a la hidrólisis ácida en un medio a concentración 3N de HCl durante 1.5 horas, separando la fase sólida por centrifugación (se repite tres veces este procedimiento). Finalmente, el sólido obtenido por centrifugación es disuelto en agua destilada, agitado por ultrasonido, y almacenado a pH 4 y 6°C (Figura 2.3).

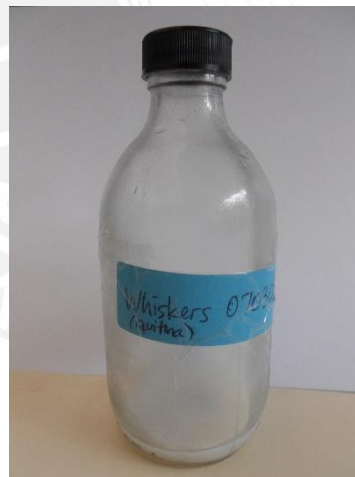


Figura 2.3. Suspensión de whiskers de quitina (Laboratorio de Investigación de Química, PUCP).

- Nanopartículas de almidón de papa nativa *Solanum Tuberosum* (variedad comercial “Yungay”), preparados por hidrólisis de almidón, como sugiere Angellier H. et al. (2004) (Figura 2.5). El proceso se llevó a cabo en el Laboratorio de Polímeros y Bionanocompuestos de la PUCP y se empleó como materia prima almidón extraído en el mismo laboratorio. 11.75 g aproximadamente de almidón se sometieron en un medio ácido de H₂SO₄ 3.16M a 40°C con agitación magnética durante 5 días. Posteriormente, la suspensión es centrifugada. El precipitado es lavado y

centrifugado sucesivas veces hasta obtener una suspensión a pH neutro. Finalmente las nanopartículas se dispersan en 100 ml de agua destilada y almacenadas a 4°C (Figura 2.4).

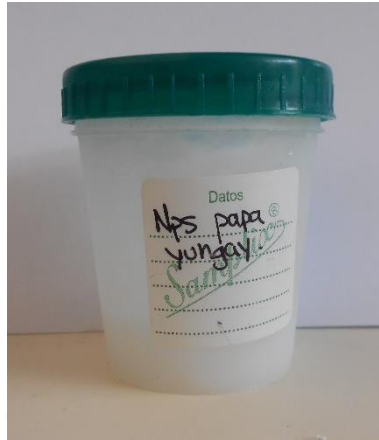


Figura 2.4. Suspensión de nanopartículas de almidón. (Laboratorio de Polímeros y Bionanomateriales PUCP).

- Agua destilada para la preparación de las suspensiones.
- Hidróxido de sodio (NaOH) en forma de pellets, grado analítico para la extracción básica de carragenina.
- Alcohol isopropílico, grado analítico (99%, Sigma Aldrich) para la precipitación de los biopolímeros.
- Glicerol, grado analítico como plastificante en los bionanocompuestos. De acuerdo a A.V. Briones et al. (2004) esto permite obtener películas (de carragenina) más flexibles.
- Placas de Petris de 15 cm de diámetro.

b) Equipos:

- Cocinilla con agitación magnética FISATOM 725A: Este equipo consiste en un motor de inducción de 40W que permite alcanzar revoluciones entre 120 y 1800 RPM. Permite alcanzar temperaturas entre 50 y 360°C (Figura2.6).



Figura 2.5. Cocinilla FISATOM con agitación magnética.

- Balanza analítica Metler Toledo: Es una balanza analítica que cuenta con un equipo desecador y una balanza electrónica con una precisión de 0.0005 g (Figura2.6).



Figura 2.6. Balanza analítica METLER TOLEDO.

- Equipo de homogenizador por Ultrasonido UIP 200 Ht, con una frecuencia de trabajo 26 kHz y una potencia de 200W (Figura2.7).



Figura 2.7. Equipo de agitación por ultrasonido UIP 200 Ht.

- Equipo de reflujo: Consiste en un balón fondo plano de un litro de capacidad (boquilla #9) acoplado con un equipo de reflujo de 250 ml (Figura 2.8).

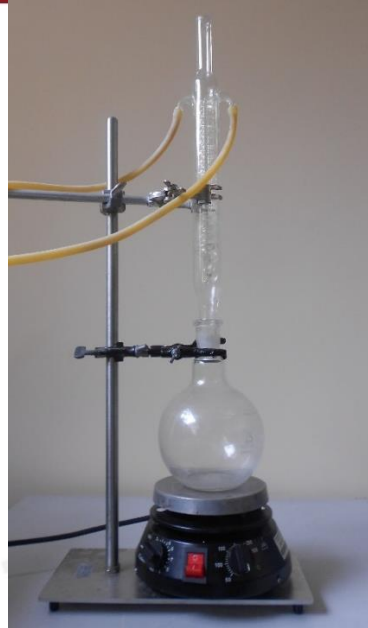


Figura 2.8. Equipo de reflujo.

2.1.2. Extracción de carragenina del alga roja *Chondracanthus Chamissoi*.

La carragenina es el polisacárido (biopolímero) característico de las alga rojas, como el alga *Chondracanthus Chamissoi*. El método de extracción está basado en los trabajos realizados por Chandra P. et al. y Tuvikene R. et al. (2006), quienes emplean una metodología básica para extracción de polisacáridos. La extracción se realiza en un medio básico (0.1M NaOH). El medio básico se prepara añadiendo 2.8 g de NaOH en 700 ml de agua destilada. Esta solución se coloca en el balón junto con el agitador magnético (5 cm).

La preparación del alga roja consiste en tres etapas:

- Lavado: Cualquier residuo como arena, grava, crustáceos y otros contaminantes son retirados. Esta etapa también tiene como propósito retirar el exceso de sal presente.
- Selección: En esta etapa se selecciona las algas en la etapa sexual *gametofítica*, la que se caracteriza por la ausencia de esporas en el tallo. (Bixler, 1996; Van de Velde et al., 2004; L. Hilliou, 2014).
- Picado: Se corta el alga roja en trozos pequeños con el fin de lograr la máxima extracción.

Se dispone en alga en el balón de fondo plano, junto con la solución sódica. El baño se calienta hasta una temperatura entre 85 y 90°C. El sistema debe mantenerse en el equipo con reflujo total. Esta temperatura se mantiene con agitación constante durante 4 horas.

Luego, se procede a la extracción con alcohol isopropílico (grado analítico). Se vacía la suspensión obtenida en un vaso de precipitado de 2 litros, y se le añade el alcohol en una proporción 1:1. El resultado será un precipitado verde insoluble. Este precipitado se procede a secar a 40°C en un horno durante 24 horas. Un esquema simplificado se presenta en la Figura 2.9.



Figura 2.9. Esquema de la extracción de carragenina

2.1.3. Extracción de polisacáridos de la cianobacteria *Nostoc Commune*

Los polisacáridos de la cianobacteria *Nostoc Commune*, son extraídos empleando un método basado en los trabajos de Li H. et al. (2011) Wang H. et al (2014) La extracción se realiza en un medio acuoso. Se colocan las cianobacterias en un sistema con reflujo, y se mantiene a temperaturas entre 85 y 90°C con agitación constante durante 6 horas.

Se procede a la extracción con alcohol isopropílico (grado analítico) similar a la precipitación de carragenina. Se vacía la suspensión obtenida, y se le añade el alcohol en una proporción 1:1. El resultado será un precipitado marrón insoluble. Este precipitado se deja secar a 40°C durante 24 horas en un horno (Figura 2.10, 2.11, 2.12).



Figura 2.10. Esquema de la extracción de carragenina.

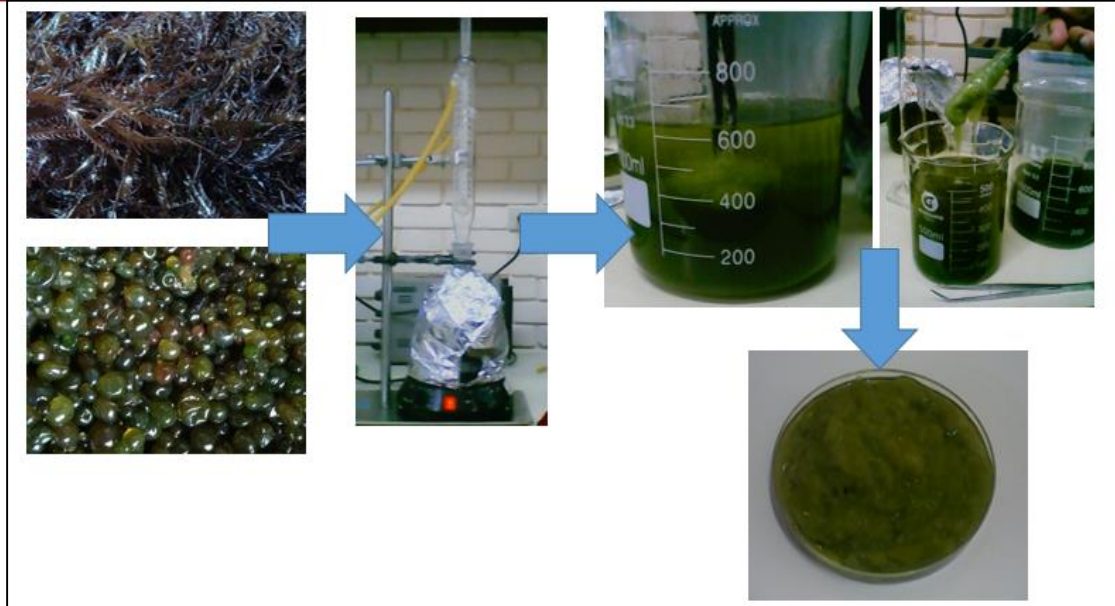


Figura 2.11. Proceso de extracción general. Se observa el baño, precipitación con alcohol y el extracto.

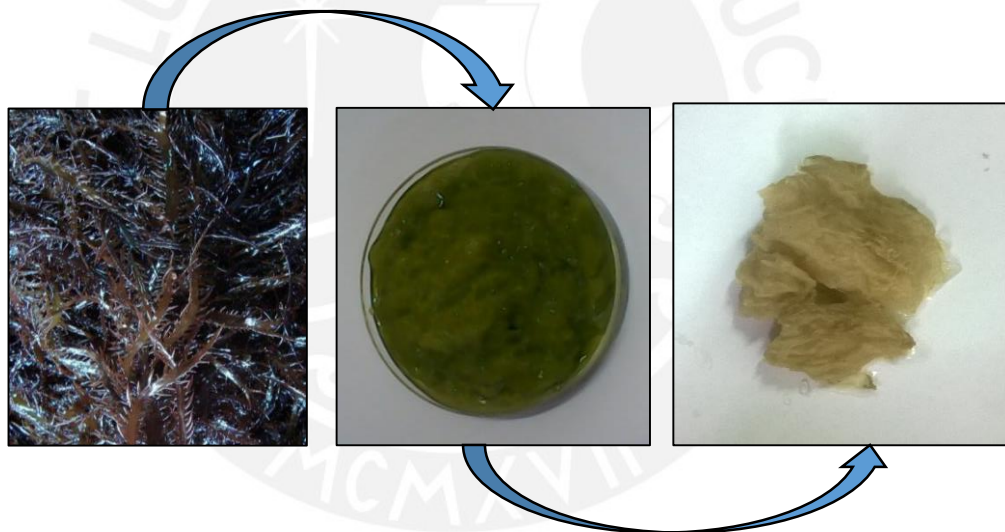


Figura 2.12. Extracción de carragenina. Se observa la primera extracción, y la carragenina refinada.

2.2. Desarrollo de bionanocompuestos

El desarrollo de los nanocompuestos difiere del tipo de refuerzo que se vaya a utilizar; y esto se debe a las propiedades físicas y químicas de estos materiales. Los nanocompuestos fueron desarrollados en forma de películas delgadas (films), con el método de solución-escurrimiento (solution casting), desarrollado ampliamente en la literatura (Rhim J. 2013; Rhim J. et al. 2014; Shankar S. et al., 2015).

2.2.1. Preparación de bionanocompuestos con Cloisita® Na⁺

Los nanocompuestos preparados con carragenina reforzados con Cloisita® Na⁺ (montomorillonita) se prepararon en 4 pasos. Primero se prepara una suspensión de cloisita en 100 ml agua destilada. Según recomienda Rhim J. et al. (2014), las arcillas deben hidratarse previamente antes de añadir la matriz de carragenina. La suspensión se agitó por 24 horas en un agitador magnético, y se dispersó con un equipo ultrasonido UP 200HT durante 2 horas (potencia 200W, amplitud 30%). Luego se añade 100 mg de carragenina y 30 mg de glicerol (Rhim J. et al., 2013 y Rhim J., et al. 2014) y se mantiene en agitación constante con un agitador magnético a 90°C durante 2 horas. Finalmente se vierte aproximadamente 10 ml en placas de Petri y se procede a secar en un horno a 40°C.

2.2.2. Preparación de bionanocompuestos con whiskers de quitina

Los nanocompuestos preparados con carragenina reforzados con whiskers de quitina (CHW) se prepararon en 4 pasos, similares a los compuestos reforzados con cloisita. Primero se prepara una suspensión de CHW en 100 ml agua destilada, como sugiere Shankar S. et al. (2015). La suspensión se agitó por 2 horas en un agitador magnético, y se dispersó con un equipo ultrasonido UP 200HT durante 2 horas (potencia 200W, amplitud 30%). Luego se añade 100 mg de carragenina y 30 mg de glicerol (Rhim J. et al., 2013 y Rhim J. et al., 2014) y se mantiene en agitación constante con un agitador magnético a 90°C durante 2 horas. Finalmente se vierte aproximadamente 10 ml en placas de Petri y se procede a secar en un horno a 40°C.

2.2.3. Preparación de bionanocompuestos con nanopartículas de almidón de papa *Solanum Tuberosum* (variedad comercial “Yungay”)

Los nanocompuestos preparados con carragenina reforzados con nanopartículas de almidón se prepararon en 4 pasos. Primero se prepara una suspensión 100 mg de biopolímero en 100 ml de agua destilada, porque de acuerdo a H-Y Kim et al., 2014, las nanopartículas de almidón se gelifican por encima de 40°C. La suspensión se agitó por 2 horas en un agitador magnético hasta disolución completa. Luego se añadió el refuerzo, y se dispersó con un equipo ultrasonido UP 200HT durante 20 min a temperatura ambiente (potencia 200W, amplitud 30%). Luego se mantiene en agitación constante con un agitador magnético a 25°C durante 2 horas. Finalmente se vierte aproximadamente 10 ml en placas de Petri y se procede a secar en un horno a 40°C.



Figura 2.13. Película delgada de compuesto de carragenina.

2.3. Ensayos de caracterización

2.3.1. Caracterización estructural.-

- Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR): El equipo empleado fue un espectrómetro infrarrojo (FTIR) Perkin Elmer Spectrum One con accesorio de atenuación total de reflectancia (ATR) Universal. Los ensayos se realizaron en un rango de número de onda de 4000 cm^{-1} a 550 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} , y 8 barridos.



Figura 2.14. Espectrómetro Perkin Elmer Spectrum One IR con accesorio Universal ATR.

- Resonancia magnética nuclear $^1\text{H-NMR}$: El equipo empleado fue un espectrómetro Varian Mercury 400. El ensayo se realizó a una frecuencia de trabajo de 400 MHz, con una temperatura de 60°C y 10000 acumulaciones. Se consideró un tiempo de pulso de $15\ \mu\text{s}$ y un tiempo de relajación de 5 s. (Pereira L. et al., 2003; Hilliou L, 2014). Las muestras fueron preparadas en soluciones en agua deuterada (D_2O) a 1% en peso de polisacárido.



Figura 2.15. Equipo de resonancia magnética Varian Mercury 400.

- Difracción de rayos X: Se empleó un difractómetro Bruker D8 Advance, con láser de Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.1546$ nm). El detector empleado fue un VANTEC-1. Las condiciones del fueron de un voltaje e intensidad de 40 kV y 40 mA y velocidad de 0,2s por paso. El incremento de paso es de 0,02385 (42 pasos por grado).



Figura 2.16. Difractómetro Bruker D8 Advance.

- Espectroscopía Raman: El espectrómetro Raman ReniShaw InVia Reflex fue utilizado en este análisis. Se trabajó a una longitud de onda de 785 nm (infrarrojo cercano), con diodo láser de 320 mW de potencia de salida (100% de intensidad). Se barrió el espectro de 3500 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , con un intervalo de 4 cm^{-1} y 4 barridos por punto. (Pereira et al., 2003). Las muestras ensayadas fueron cortadas en secciones de $1 \times 1\text{ cm}^2$.



Figura 2.17. Espectrómetro Raman ReniShaw.

2.3.2. Caracterización térmica.-

- Análisis termogravimétrico (TGA): El análisis se ejecutó en el equipo TA Q500 (TA Instruments). Se pesó aproximadamente entre 2 y 5 miligramos de muestra, y se trabajó en un rango de temperaturas de 30 a 800°C, a una velocidad de 10°C/min (Kanmani P. 2014; Rhim J. et al., 2014). El gas de purga utilizado fue nitrógeno, a un flujo de 20 ml/min. Las películas ensayadas fueron cortados en forma de disco, con 5 mm de diámetro, y se colocaron en el crisol de ensayo.

El análisis de resultados se llevó a cabo empleando el software TA Universal Analysis.



Figura 2.18. Equipo termogravimétrico TA Q500.

- Calorimetría de barrido diferencial (DSC): Se empleó el equipo TA Q2000 (TA Instruments). Se pesó aproximadamente 10 miligramos de muestra y se trabajó en un rango de temperaturas de -70 a 300°C. El gas de purga utilizado fue nitrógeno, a un flujo de 20ml/min. Las películas ensayadas fueron cortados en forma de disco de 5 mm de diámetro, y se colocaron en los panes de aluminio. El ensayo se realizó considerando los siguientes pasos:
 - Calentamiento de 25°C a 90°C para eliminar la presencia de humedad y contaminantes.

- Mantenimiento a 90°C por 10 min para eliminar la humedad restante
- Enfriamiento a -70°C a 30°C/min.
- Primer calentamiento de -70 a 100°C a 10°C/min.
- Enfriamiento a -70°C a 30°C/min.
- Segundo calentamiento de -70 a 100°C a 10°C/min.

El análisis de resultados se llevó a cabo empleando el software TA Universal Analysis. Los valores de temperatura de transición vítrea (T_g) fue determinado empleando la norma ASTM D3418.



Figura 2.19. Equipo Calorímetro de barrido diferencial TA Q2000 y panes de aluminio.

2.3.3. Caracterización mecánica

Para estudiar las propiedades mecánicas, se empleó un equipo de tracción ESM Mark-10, con una celda de carga de 10.00 N, y una carrera máxima de 330 mm. Para realizar el ensayo adecuadamente se utilizó la norma ASTM D-882 para películas delgadas (espesor menor a 1 mm). En la norma se especifica que las probetas de ensayos pueden ser de forma rectangular con un ancho mínimo de 5 mm, y un espaciamiento entre mordazas de 25 mm como mínimo. La velocidad de avance seleccionada fue de 10 mm/min, similar en otros ensayos realizados para películas en el laboratorio (F.G. Torres et al., 2011). El espesor de las probetas fue medido con un micrómetro Mitutoyo© 0-25 mm. Se tomaron tres puntos por probeta, y se empleó el promedio como valor del espesor.



Figura 2.20. Micrómetro Mitutoyo 0-25.



Figura 2.21. Equipo ESM Mark-10.

Se empleó el software MESUR™ Gauge fue empleado para recopilar la información del ensayo realizado. Se tomaron 5 repeticiones por muestra para tener repetitividad y reproducibilidad del ensayo. Se registraron los valores de módulo elástico (E), resistencia a la tracción (σ) y deformación (ϵ).

2.3.4. Caracterización morfológica

- Microscopía electrónica de barrido (SEM): El microscopio electrónico Philips XL 30 fue utilizado para el análisis de superficie de los films. El equipo cuenta con un filamento de tungsteno y trabaja en modo de alto vacío. Las muestras se metalizaron en un equipo Sputter Coater Polaron SC7640 con blanco de oro-paladio (Au/Pd) y oro. El recubrimiento se realizó con una aleación Au/Pd 80/20. Se trabajó a un voltaje de aceleración de 25.0 kV.
- Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM): El microscopio empleado fue el microscopio SEM SU 8000 Hitachi. El equipo cuenta con un filamento de tungsteno y trabaja en modo de alto vacío (voltaje de aceleración 1.5 kV). Las muestras se metalizaron en un equipo Sputter Coater Polaron SC7640 con blanco de oro-paladio (Au/Pd) y oro. El recubrimiento se realizó con una aleación Au/Pd 80/20.

La preparación de muestra consistió en 4 etapas. Primero se selecciona una sección de $5 \times 2 \text{ cm}^2$ y se coloca en nitrógeno líquido (temperatura de evaporación igual a -195.8°C) durante dos minutos. Luego se procede a realizar una fractura frágil. Seguidamente, se selecciona una zona de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ en la zona de fractura. Finalmente, la muestra se metaliza como se explicó anteriormente.

CAPÍTULO III

DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. Extracción de biopolímeros

Para analizar el rendimiento práctico del método de extracción de los biopolímeros, se realiza un ensayo de contenido de sólidos en las algas. Para ello las algas se someten a un secado en la estufa a 40°C hasta peso constante (aproximadamente 24 horas). La Tabla 3.1 resume los resultados obtenidos, los cuales se utilizarán para el cálculo de rendimiento, donde se comprueba que el contenido de humedad para el alga *Chondracanthus Chamissoi* es 75%, mientras que el alga *Nostoc Commune* tiene un contenido promedio de 94.6%. Pepei Wang (2012) reportó que el alga *Chondracanthus Chamissoi* contiene de 35% a 55% de humedad, mientras Wang H. (2014) reportó 95% de humedad para el alga *Nostoc Commune*.

Tabla 3.1. Contenido de humedad en las algas.

Alga	Porcentaje de agua promedio	Porcentaje de sólido promedio
<i>Chondracanthus Chamissoi</i>	75.0 ± 4.0	25.0 ± 4.0
<i>Nostoc Commune</i>	94.6 ± 0.12	5.4 ± 0.12

El sistema de extracción de los polisacáridos consistió en una extracción en medio con reflujo total, con una posterior precipitación con alcohol isopropílico. En el caso de la carragenina, la extracción se lleva a cabo en un medio alcalino (0.1M NaOH) para obtener carragenina del tipo híbrida $\kappa/i/v$. La concentración de NaOH se realizó en base a los cálculos de rendimiento de Tuvikene et al. (2006) para promover la formación de carragenina tipo κ y i . Como se aprecia en la Tabla 3.2, la extracción tuvo un rendimiento promedio de 20.01% en peso con respecto a la masa seca de alga roja. Resultados similares fueron obtenidos en trabajos realizados por Pepei Wang et al. (2012), quien reporta un rendimiento del 25.8% para la misma alga. Otros trabajos realizados por Gabriela Azevedo et al. (2013), donde reporta un rendimiento de 25.1% para el alga roja *Mastocarpus stellatus*. Trabajos de Tuvikene R. (2006) reportan un rendimiento de 31.2% para el alga *Furcellaria lumbricalis*; y estudios realizados por Chandra P. et al. (2006) obtienen hasta 59.4% de rendimiento con respecto al alga *Kappaphycus alvarezii*. Cabe mencionar que en todos los casos, la carragenina obtenida es híbrida del tipo κ/i , $\kappa/i/v$, $\kappa/i/\beta$ dependiendo del origen botánico (Prajapati V.D. et al., 2012).

Tabla 3.2. Rendimiento de la extracción de carragenina.

Peso de alga húmedo (g)	Peso de carragenina (g)	% Recuperación
90	4.405	19.58
90	4.609	20.48
90	4.381	19.47
90	4.361	19.38
90	4.556	20.25
45	2.103	18.69
45	2.225	19.78
45	2.234	19.86
45	2.543	22.60
%Recuperación promedio		20.01

Por otro lado, la cianobacteria *Nostoc Commune* fue tratada en un medio acuoso con reflujó total para la extracción, y los polisacáridos presentes (PNC) se precipitaron con alcohol isopropílico. La Tabla 3.3 muestra el porcentaje de extracción de 43.11%, el cual es en peso con respecto al alga seca. Reportes realizados por Wang H. (2014) concluyen que la extracción tiene un rendimiento de 9.18%, considerablemente más bajo a lo obtenido en el presente estudio.

Tabla 3.3. Rendimiento de la extracción de carragenina.

Peso de alga húmeda (g)	Peso de PNC (g)	% Recuperación
50.019	1.054	39.02
50.018	1.195	44.24
50.021	1.283	47.50
50.020	1.285	47.57
46.106	0.927	37.23
%Recuperación promedio		43.11

3.2. Caracterización estructural de los biopolímeros.-

La Figura 3.1 muestra el espectro infrarrojo obtenido. De acuerdo al ello, se observa una señal a 3400 cm^{-1} correspondiente a la presencia de grupos hidroxilo. También se observa una señal débil a 2916 cm^{-1} , correspondiente a enlaces carbono e hidrógeno (C-H) (Chandra P., 2006; Van de Velde et al., 2005; Van de Velde, 2008). Los picos característicos de la carragenina se observan a 1639 cm^{-1} , correspondiente a un grupo Amida I (Li L. et al., 2013); 1218 cm^{-1} correspondiente a grupos éster sulfato, 920 cm^{-1} correspondiente a 3,6-anhidro-D-galactosa (Van de Velde, 2004), 808 cm^{-1} correspondiente al grupo D-galactosa característico de la carragenina iota (Van de Velde et al., 2005), y 567 cm^{-1} correspondiente a los enlaces S=O=S (Van de Velde, 2008, M. Sen, 2010).

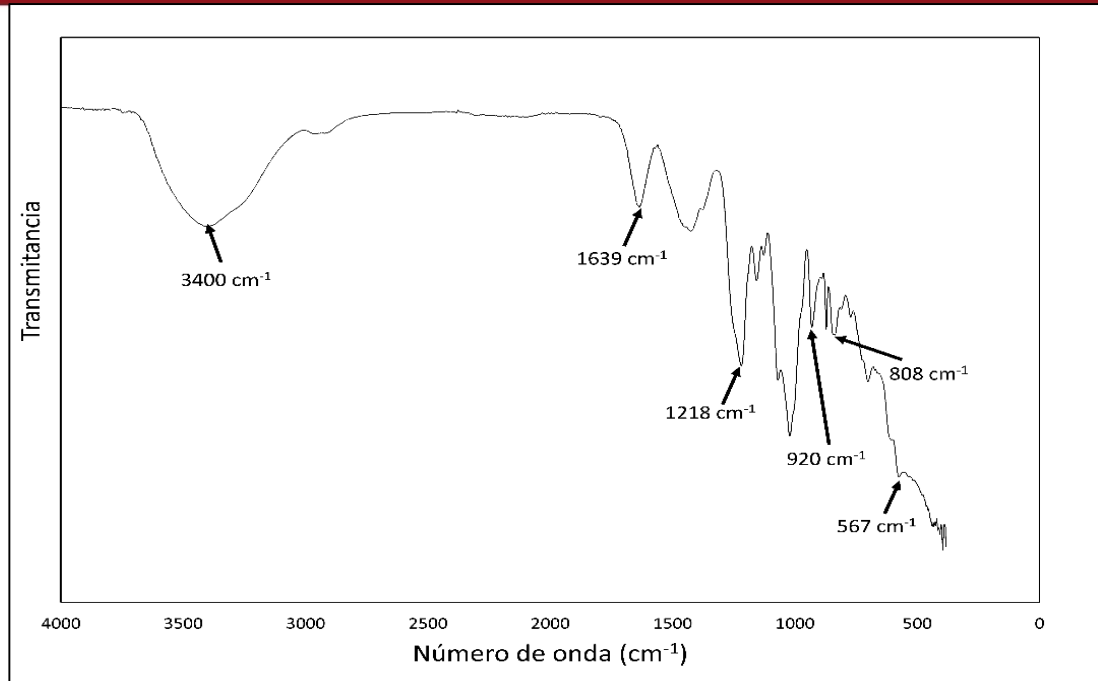


Figura 3.1. Espectro IR de la carragenina.

En la Figura 3.2 se observa un espectro Raman, que es complementario a la Figura 3.1. Se aprecia una señal a 845 cm^{-1} correspondiente a D-galactosa-4-sulfato y 818 cm^{-1} correspondiente a los dos grupos éster sulfato de anhidro-D-galactosa, típico de la carragenina híbrida (L. Pereira et al., 2003, L. Pereira et al., 2009).

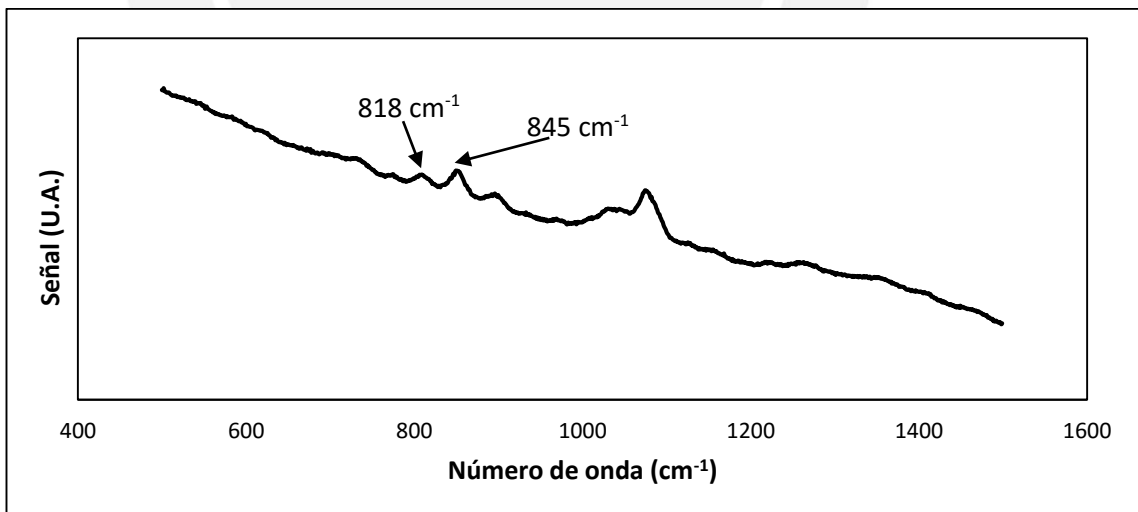


Figura 3.2. Espectro Raman de la carragenina.

Por otro lado, el espectro H-RMN (Figura 3.3, Tabla 3.4) nos permite conocer los tipos de carragenina que están presente en el extracto mediante la detección de los protones α -anoméricos en su estructura. Se empleó agua deuterada como solvente, el cual presenta un protón con una señal a $\delta = 4.80\text{ ppm}$, empleando el compuesto

TMS como estándar ($\delta = 0.00 \text{ ppm}$). Es así que se observan señales a 5.35 ppm, 5.58 ppm y 5.81 ppm correspondiente a los protones anoméricos característicos de la carrageninas tipo *kappa*, *iota* y *nu* respectivamente (Pereira L., 2003; Hilliou L., 2011), descritos en la Tabla 3.4.

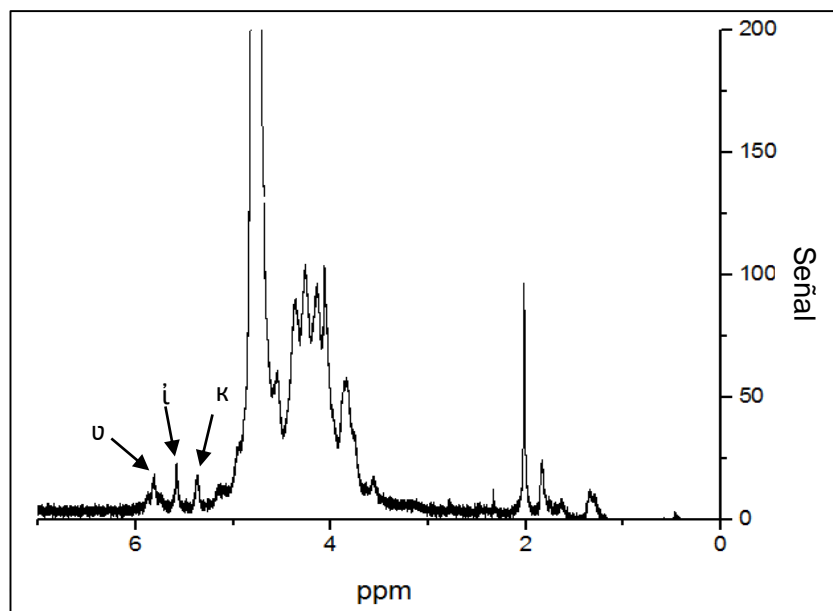


Figura 3.3. Espectroscopía H-RMN de la carragenina.

Estudios previos fueron realizados por Van de Velde et al. (2004), empleando D_2O como solvente y sal sodio sulfonato (DSS) como estándar. L. Hilliou et al. (2006) realizó el estudio empleando D_2O como solvente y TMSPS como estándar interno. Similar estudio también fue llevado por Gabriela Azevedo et al. (2013), empleó el mismo método de dilución, con un estándar de TSP (Sal de sodio Trimetilsilil-propionico-2,2,3,3- d_4).

Tabla 3.4. Resultados de 1H -RMN para la carragenina.

Señal (δ en ppm)	Monosacárido	Referencias
5.37	DA (κ)	Van de Velde et al., 2004 ($\Delta\delta = 0.28 \text{ ppm}$) L. Hilliou et al., 2006 ($\Delta\delta = 0.26 \text{ ppm}$) Gabriela Azevedo et al., 2013 ($\Delta\delta = 0.30 \text{ ppm}$)
5.58	DA2S (i)	
5.81	D2S,6S (v)	

Los polisacáridos del alga *Nostoc Commune* se han caracterizado con espectroscopía por FTIR. En la Figura 3.4 se puede observar una señal a 3291 cm^{-1} correspondiente a grupos hidroxilos; una señal a 1023 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de enlaces C-O-C correspondiente al ciclo glucosa, y una señal a 1596 cm^{-1} correspondiente a enlaces C=O de grupos carboxilo (presencia de ácido

glucirónico) (Wang H., 2014). Una vibración a 792 cm^{-1} se asigna a la presencia de unidades de glucopiranosas, y otra vibración a 897 cm^{-1} correspondiente a enlaces glicosídicos tipo β (Shiru Jia et al., 2007).

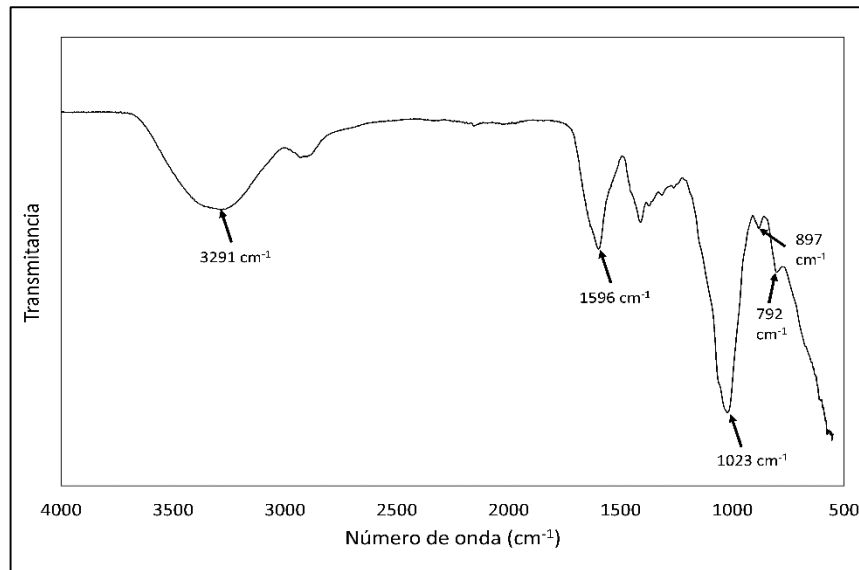


Figura 3.4. Espectro IR de los polisacáridos de *Nostoc Commune*.

La Figura 3.5 muestra el espectro H-RMN para los polisacáridos de *Nostoc Commune*. En ello se observa que tienen señales características de *Nostocmin* o *Nostocaceae*, que es un exopolisacárido típico de los organismos *Nostoc* (B. Jaki et al., 1999). Este biopolímero, de acuerdo a B. Nicolaus et al. (1999) se encuentra compuesto por xilosa, arabinosa, glucosa y galactosa. Estos dos últimos suelen ocupar cerca del 40% en composición.

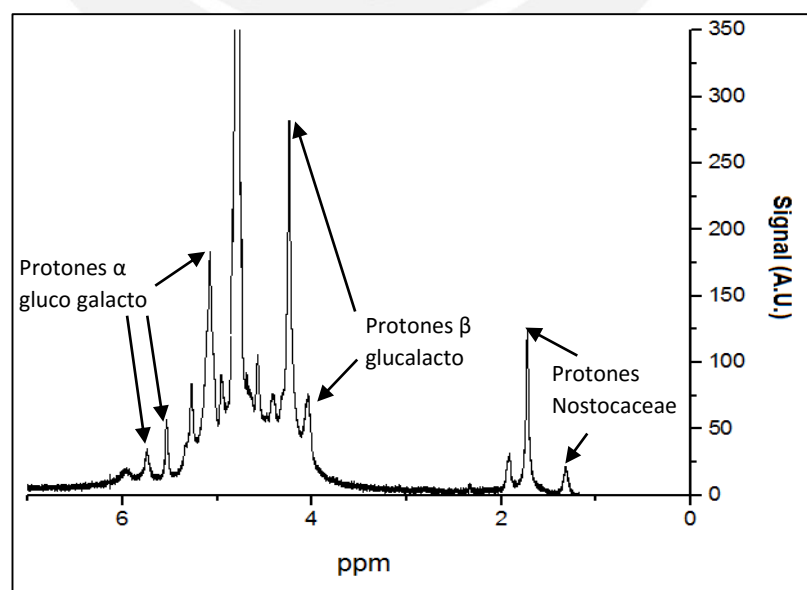


Figura 3.5. Espectro H-RMN de polisacáridos de *Nostoc Commune*.

En la Tabla 3.5 se resumen los picos característicos tales como 1.31 ppm, 1.70 ppm correspondientes a átomos de hidrógeno enlazados en un ciclo hexano dentro de la escritura de *Nostocaceae*. También hay picos característicos a 4.04 ppm, 4.23 ppm (β glucalacto), 5.08 ppm, 5.54 ppm y 5.73 ppm (α gluco galacto) correspondiente a protones anoméricos de hexosa y pentosa (B. Nicolaus et al., 1999; A. Mishra et al., 2011)

Tabla 3.5. Resultados de $^1\text{H-RMN}$ para PNC.

Señal (ppm)	Enlace/monosacárido	Referencias
1.31	Protones <i>Nostocaceae</i> .	B. Nicolaus et al., 1999 B. Jaki et al., 1999 B. Jaki et al., 2000 A. Mishra et al., 2011
1.70		
4.04	Protones anoméricos (β glucalacto)	
4.23		
5.08	Protones anoméricos (α gluco galacto)	
5.54		
5.73		

Las Figura 3.6 y 3.7 muestran los difractogramas de los biopolímeros, en donde se observan un pico a aproximadamente 21° , lo que es característico de polisacáridos. En el caso de la carragenina, se observa una señal a 29° , que corresponde a trazas de contaminantes, especialmente presencia de NaCl (A.M. Shi et al., 2013; Rhim J., 2014). No se aprecian otros picos que den indicios de dominios cristalinos, por lo que se consideran a ambos polímeros como amorfos (P.-p. Han et al., 2014).

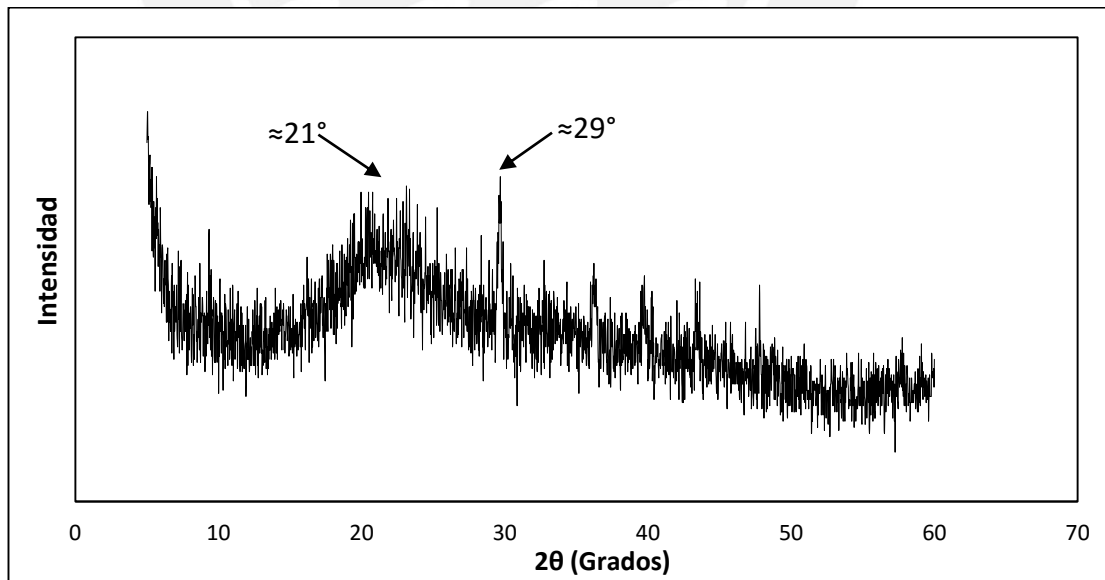


Figura 3.6. Difractograma de la carragenina.

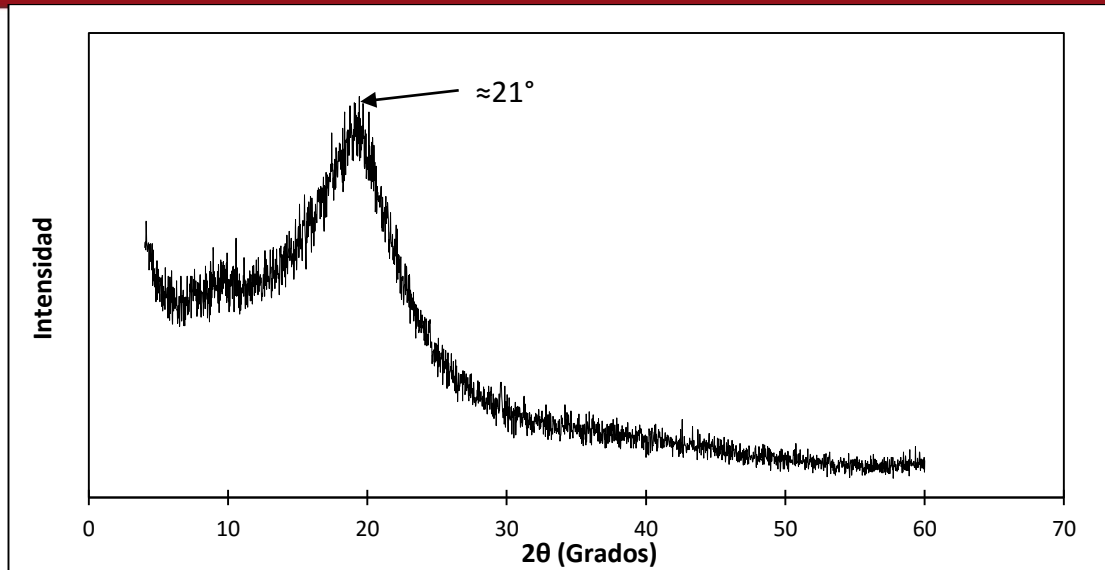


Figura 3.7. Diffractograma de polisacárido de *Nostoc Commune*.

En análisis térmogravimétrico llevado a ambos polímeros se observa en la Figura 3.8 y 3.9 para observar el comportamiento térmico de los materiales. Es así que en el caso de la carragenina (Figura 3.8), se observa una descomposición en 4 etapas: una primera etapa de pérdida de humedad (hasta 150°C); una etapa a 258°C , correspondiente a una primera degradación debida a la desaparición de grupos éster sulfato (Siti Zarina, 2015). Entre 250 y 400°C se observa una degradación gradual de la carragenina (Rhim J., 2011, Rhim J. et al., 2014). Por encima de 400°C se inicia la degradación total, hasta que finalmente a 724°C se aprecia la carbonización del material. El porcentaje de cenizas obtenido es de 25.05% en peso a 800°C .

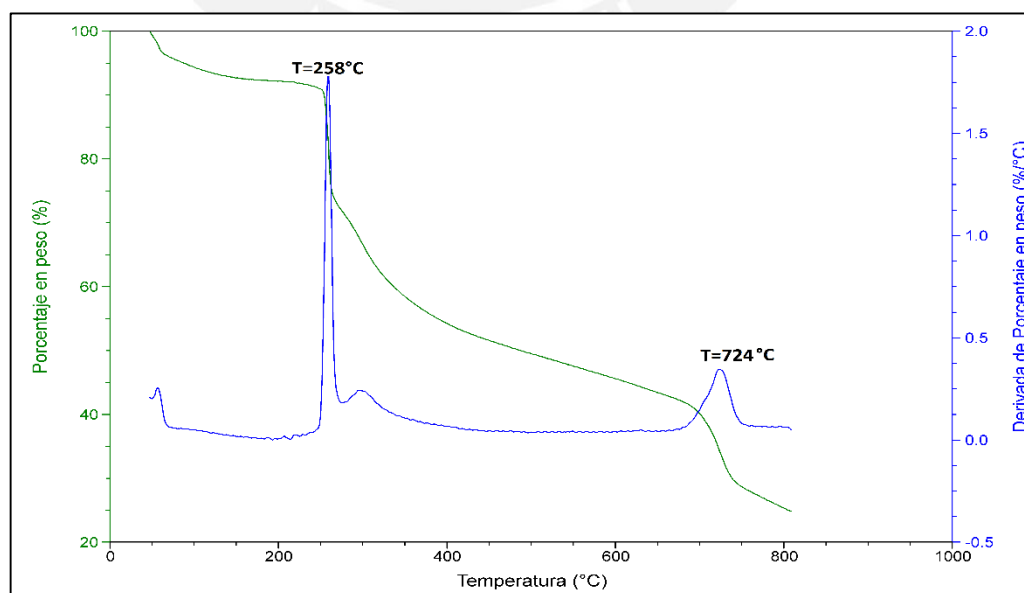


Figura 3.8. Termograma de carragenina (TGA y DTA).

En cambio, los polisacáridos de *Nostoc Commune* (Figura 3.9) contemplan una degradación importante entre 250 y 300 °C ($T_m=297^\circ\text{C}$ en curva DTG), que incluye la de polimerización del polisacárido. La pérdida estimada en este paso es de 40%. El porcentaje de cenizas final es de 30% en peso. Degradación similar ha sido reportada por A. Parikh et al. (2006) para biopolímeros de organismos de la clase *Nostoc*.

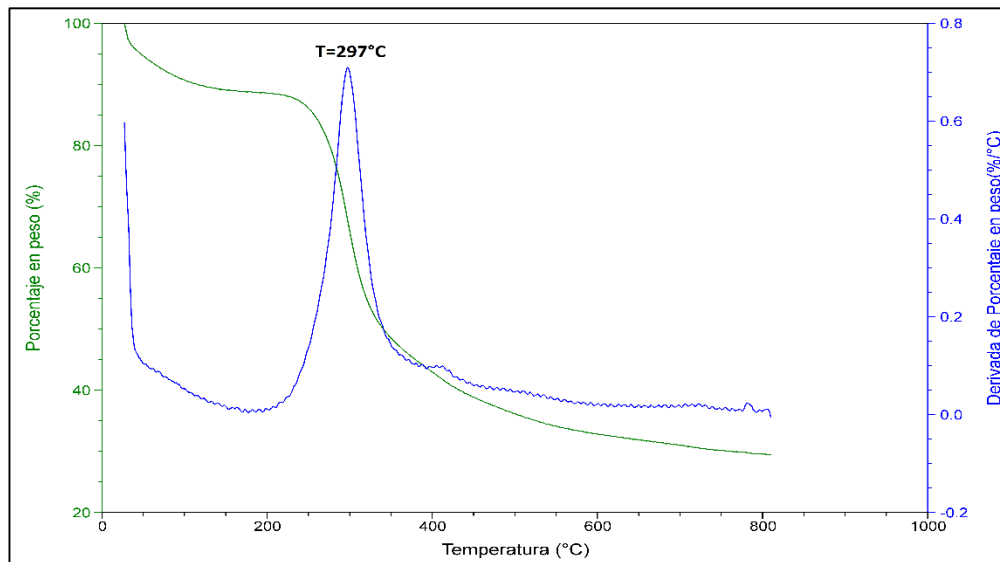


Figura 3.9. Termograma de PNC (TGA y DTA).

El ensayo por calorimetría de barrido diferencial se realizó en dos etapas de calentamiento para ambos polímeros (eliminación de impurezas y tensiones), concentrando el análisis en el segundo ciclo de calentamiento. En la Figura 3.10 se observa el análisis por calorimetría de barrido a la carragenina en el rango de -25 a 15°C . En él se observa una transición a -6.86°C , calculado de acuerdo al método ASTM D 3418. En análisis por calorimetría de barrido no cuenta con mucha investigación al respecto, sin embargo se han realizado un breve análisis al respecto. De acuerdo a Masata Mitsuiki et al. (1998), es muy difícil detectar una temperatura de transición vítrea (T_g) para la carragenina debido a lo pequeño que es el cambio capacidad calorífica (ΔC_p). Gidley et al. (1993) mencionó en sus investigaciones que los galactanos (como la carragenina) no mostrarían T_g . S. Nanaki et al. (2010) investigó la carragenina híbrida (k/i) sin detectar una T_g , aunque Picker et al. (1999a, 1999b) ha detectado que la T_g para los sistemas de carragenina se encuentran por debajo de 0°C . Kasapi et al. (2001) reporta que para la carragenina extraída con hidróxido de potasio (KOH, formando una sal $\text{K}^+/\text{k-carragenina}$) reporta una T_g a -7.0°C .

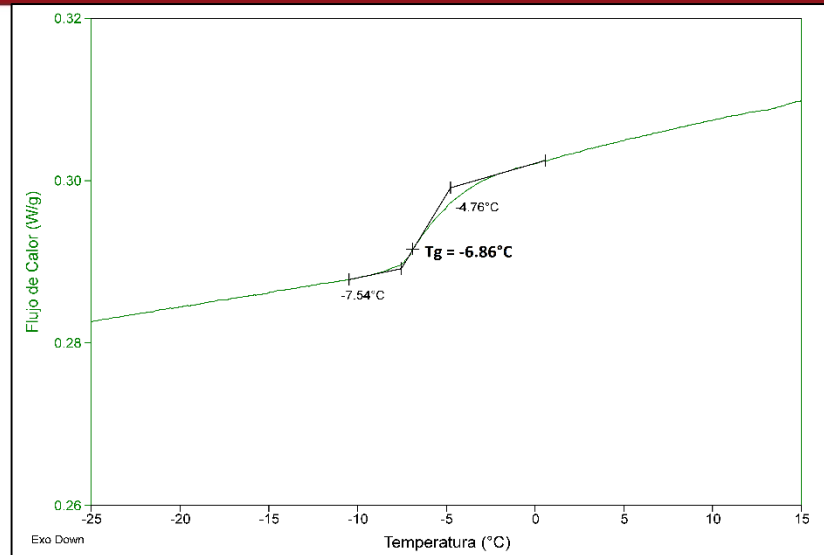


Figura 3.10. Diagrama DSC de la carragenina.

En la Figura 3.11 se observa el análisis por calorimetría de barrido del polisacárido de *Nostoc Commune* en el rango de -40 a -10°C . En él se observa lo que podría ser una temperatura de transición (T_g) a -25.51°C . A. Parikh et al. (2006) ha realizado estudios de calorimetría a polisacáridos de diversos tipos de cianobacterias *Nostoc*, sin encontrar una transición (T_g). Este análisis no se ha desarrollado ampliamente en la literatura pero es útil para caracterizar este polímero.

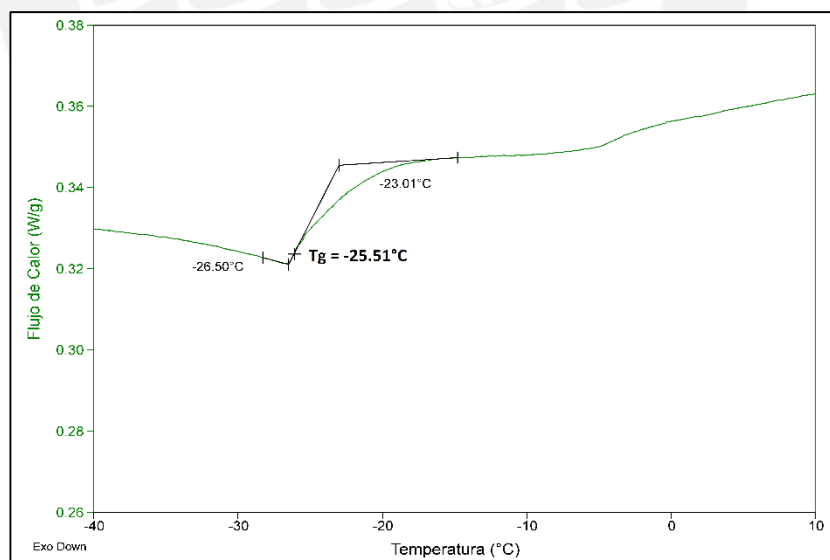


Figura 3.11. Diagrama DSC de los polisacáridos de *Nostoc Commune*.

La Figura 3.12 muestra las imágenes FE-SEM de la sección transversal de los films de carragenina. En ella se pueden observar distintos pliegues que se forman durante la preparación de los mismos. La carragenina es conocida como un polímero entrecruzado, por tanto esa información concuerda con las imágenes que sean

obtenido (P. Kanmani et al., 2014; Saeedeh S., 2014). Carragenina híbrida tipo k/i se caracteriza por presentar una superficie con alta rugosidad; y se ha demostrado con análisis por microscopio de fuerza atómica (AFM) (T. Barahona et al., 2015). De acuerdo a S. Nanaki (2015), la formación de mezclas de carragenina tipo kappa y iota forman una mezcla inmiscible. Ello explicaría la formación de superficies rugosas, y formación de pliegues. La formación de hélices (heli-coix) de la carragenina kappa y iota brindarían una explicación a esta inmiscibilidad, especialmente por la diferencia entre ambos tipos, ya que la carragenina cuenta con propiedades gelantes débiles, lo que lleva a la formación de agregaciones (G.A. Paula et al., 2015). Ello es posible observarse en la Figura 3.13.

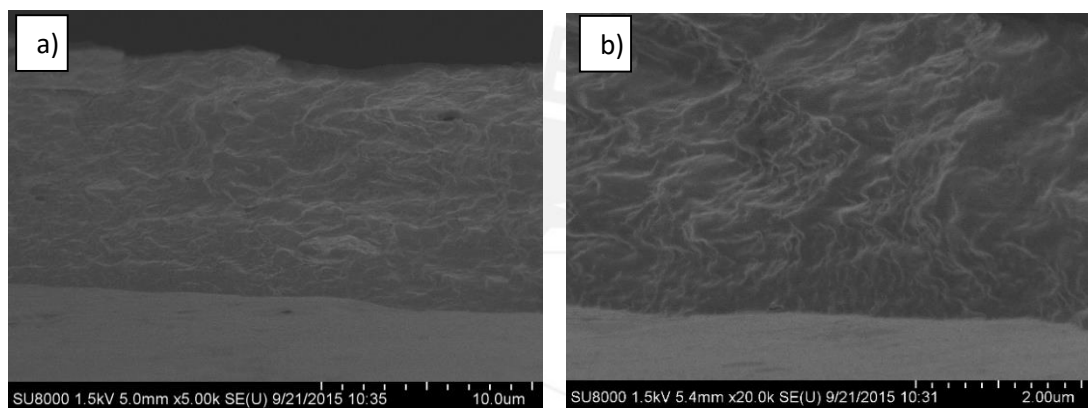


Figura 3.12. Imágenes FE-SEM de la carragenina. a) 5000X, b) 20000X.

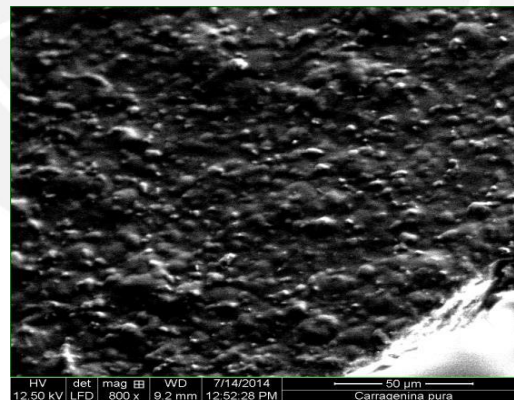


Figura 3.13. Imágenes SEM de la superficie de la película de carragenina a 800X.

Las imágenes FE-SEM (Figura 3.14) de los polisacáridos de *Nostoc Commune* (PNC), por el contrario, muestra una sección transversal uniforme sin formación de pliegues. Esto se podría deberse a que los polisacáridos presentes forman una mezcla miscible entre sí, pues en su mayoría sería Nostocaceae. Sin embargo, la superficie de la película de PNC muestra que es una superficie irregular (de menor

grado que la carragenina), posiblemente por residuos presentes de azúcares de menor peso molecular (B. Nicolaus et al., 1999).

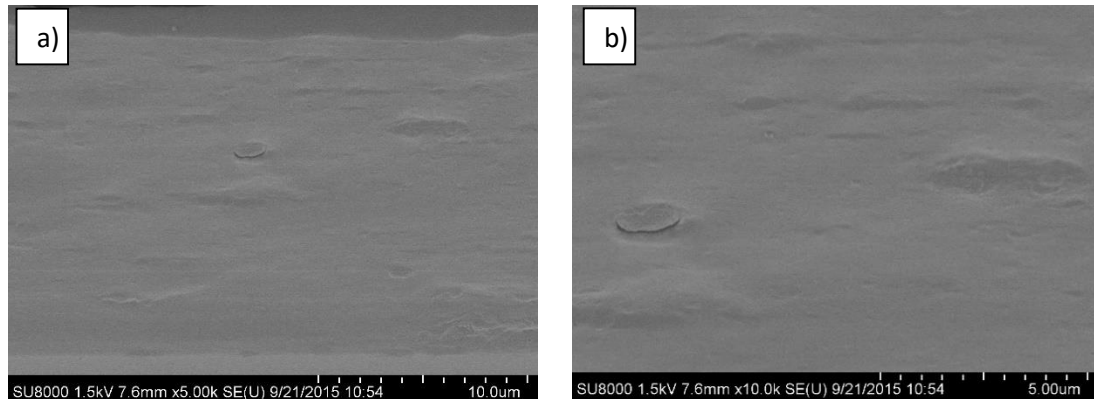


Figura 3.14. Imágenes FE-SEM de polisacáridos de Nostoc Commune. , a) 5000X, b) 10000X.

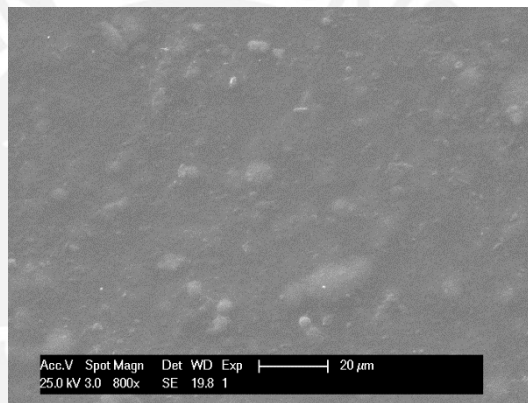


Figura 3.15. Imágenes SEM de la película de PNC (800X).

3.3. Caracterización de nanocompuestos

La caracterización estructural de los nanocompuestos abarca cuatro partes fundamentales: Caracterización Estructural, caracterización térmica, caracterización mecánica y análisis por microscopía SEM y FE-SEM.

3.3.1. Caracterización estructural

Los nanocompuestos desarrollados con Cloisita® Na⁺, whiskers de quitina (CHW) y nanopartículas de almidón (NPs Almidón) se analizaron mediante espectroscopía infrarroja (IR) y difracción de rayos X (XRD). En ambos casos (de matriz carragenina y matriz PNC), los espectro IR son similares al de los biopolímeros originales, salvo por las señales características de estos refuerzos. La señal característica de la quitina expone una señal débil a 1557cm⁻¹ correspondiente al grupo característico amida II (Rinaudo M., 2006); la Cloisita® Na⁺ presenta una señal a 515 cm⁻¹ correspondiente

al enlace Si-O-AL (Mallakapur S., 2011) (Figura 3.16a, 3.16.b, 3.17a, 3.17b)). En el caso de los compuestos Carragenina/NPs Almidón se presentan una señal a 1745 cm^{-1} correspondiente a la posible formación de enlaces de grupos carbonilos (C=O), de acuerdo a una posible interacción entre galactanos y almidón (X. Liu et al., 2010). En el caso de los nanocompuestos PNC/NPs Almidón, las bandas características no se hacen notorias pues los enlaces C-O-C ($\approx 1612\text{ cm}^{-1}$), C-O-H ($\approx 1049\text{ cm}^{-1}$) Y C-H (1023 cm^{-1}) se traslapan con las señales de PNC, sin mostrar otra interacción (R. Kizil et al., 2002; P. Bernazzani et al., 2000). (Figura 3.16c y 3.17c).

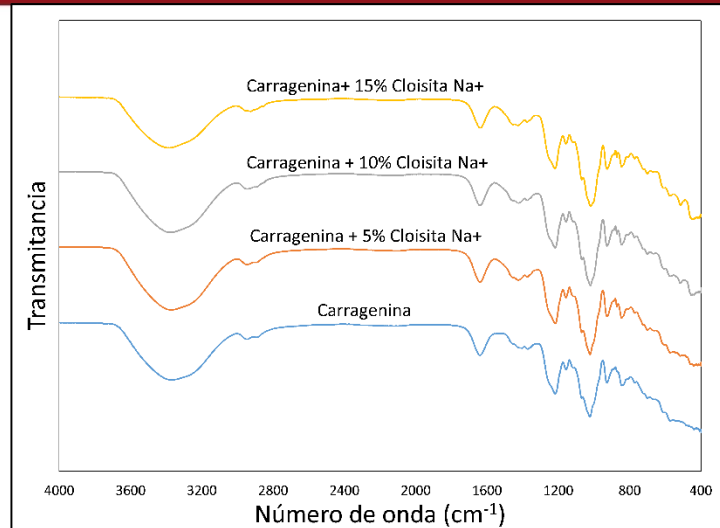
Los difractogramas (Figura 3.18 y 3.19) demuestran la presencia de los refuerzos. En los compuestos reforzados con Cloisita® Na⁺ se observan picos a aproximadamente 5° para compuestos de matriz carragenina, y 3° para compuestos de matriz de PNC. Ello indica un grado de intercalamiento entre las láminas de silicato (Rhim J., 2013) debido a la penetración de capas de polímeros entre capas. El resumen de los datos se observa en la Tabla 3.6 y Tabla 3.7. La Cloisita Na⁺ presenta una espaciado entre láminas d_{001} igual a 1.17 nm (según catálogo), y el mismo que se incrementa en los nanocompuestos. En el caso de compuestos con quitina, se observa un incremento de cristalinidad debida a la presencia de la misma en el pico amorfo ($2\theta \approx 22^\circ$) para ambas matrices (Shankar S., 2015). Adicionalmente, en ambos tipos de nanocompuestos, se observa un pico $2\theta \approx 9.5^\circ$ correspondiente a α -quitina presente en los CHW (V. Rubentheren et al., 2015), que tienen un alto dominio cristalino y es la más abundante de las formas de quitina (Zeng, 2012). En el caso de las nanopartículas de almidón se aprecia un leve pico en la zona $2\theta \approx 9^\circ - 15^\circ$, corresponde a picos característicos de las nanopartículas (nanocristales) de almidón (N.L. García et al., 2011; V. Rubentheren et al., 2015).

Tabla 3.6. Valores de d_{001} para nanocompuestos de Carragenina/Cloisita Na⁺

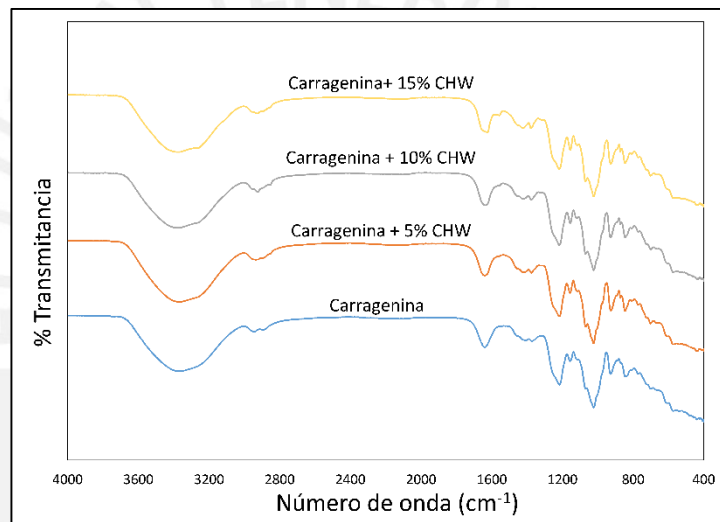
Muestra	2θ	$d_{001}(\text{nm})$
Carragenina/Cloisita Na ⁺ 5%	5.222	1.70
Carragenina/Cloisita Na ⁺ 10%	5.842	1.52
Carragenina/Cloisita Na ⁺ 15%	5.031	1.76

Tabla 3.7. Valores de d_{001} para nanocompuestos de PNC/Cloisita Na⁺

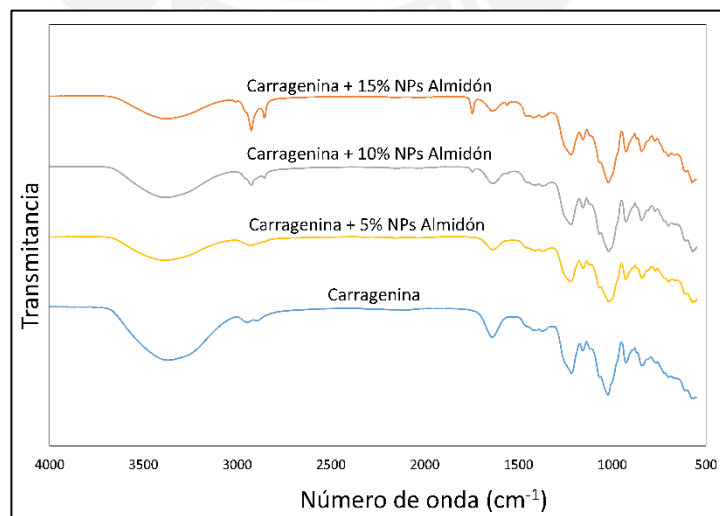
Muestra	2θ	$d_{001}(\text{nm})$
PNC/Cloisita Na ⁺ 5%	3.218	2.75
PNC/Cloisita Na ⁺ 10%	2.837	3.12
PNC/Cloisita Na ⁺ 15%	2.860	3.10



a)

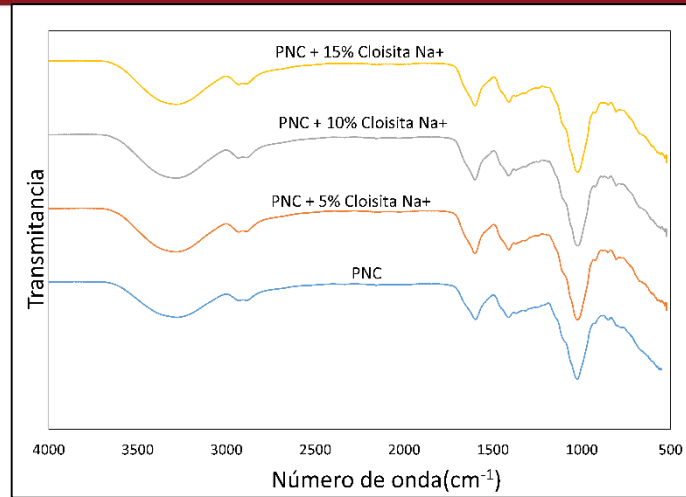


b)

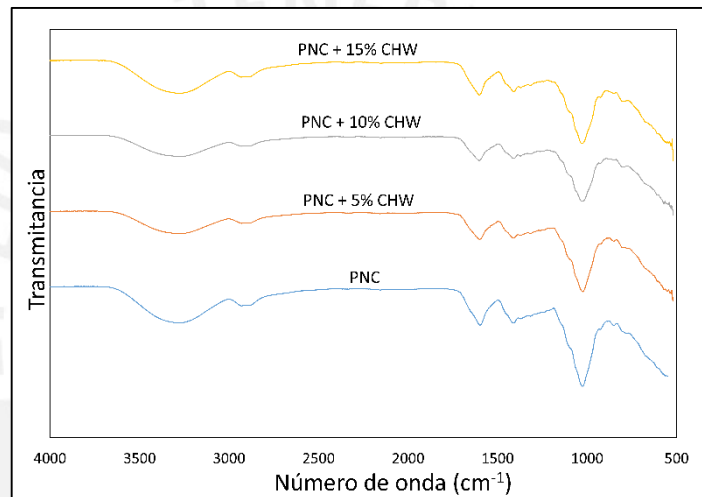


c)

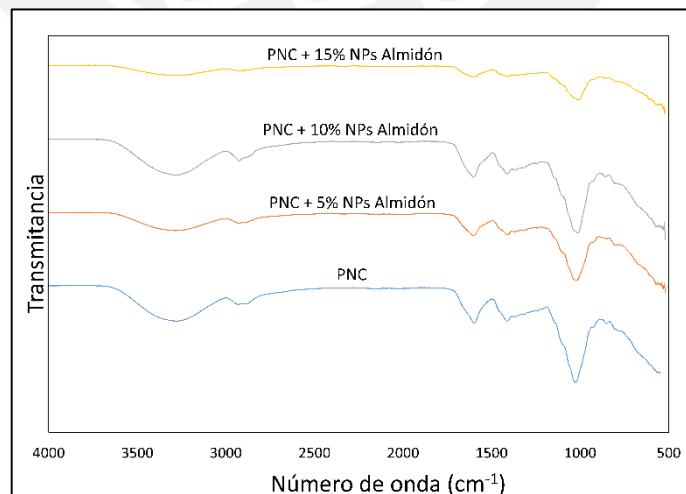
Figura 3.16. Espectros FTIR de nanocompuestos de carragenina reforzados con a) Cloisita Na⁺, b) Whiskers de quitina (CHW), y c) nanopartículas de almidón.



a)

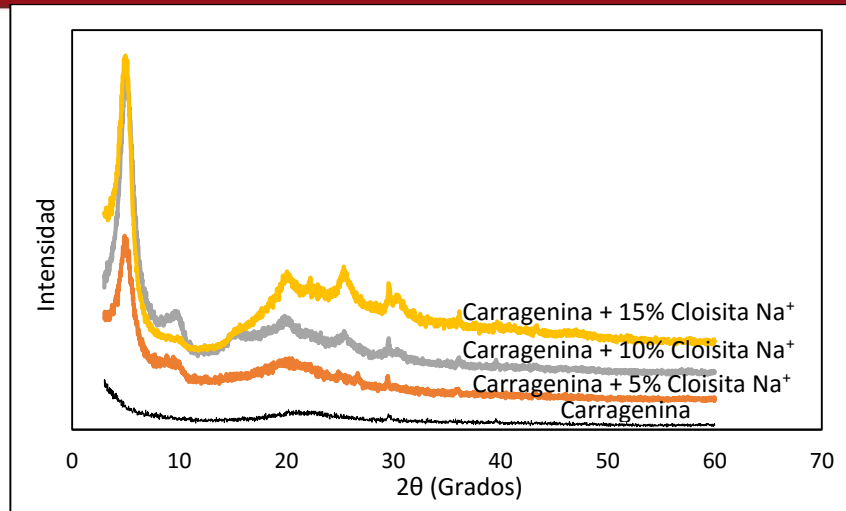


b)

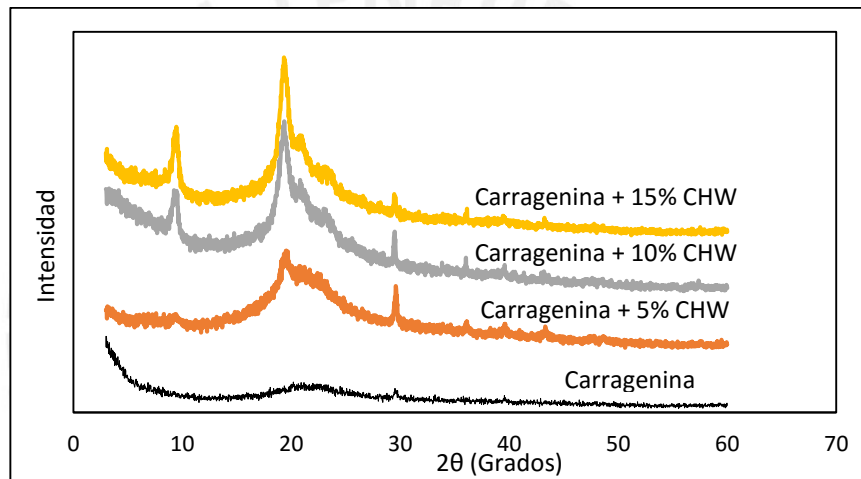


c)

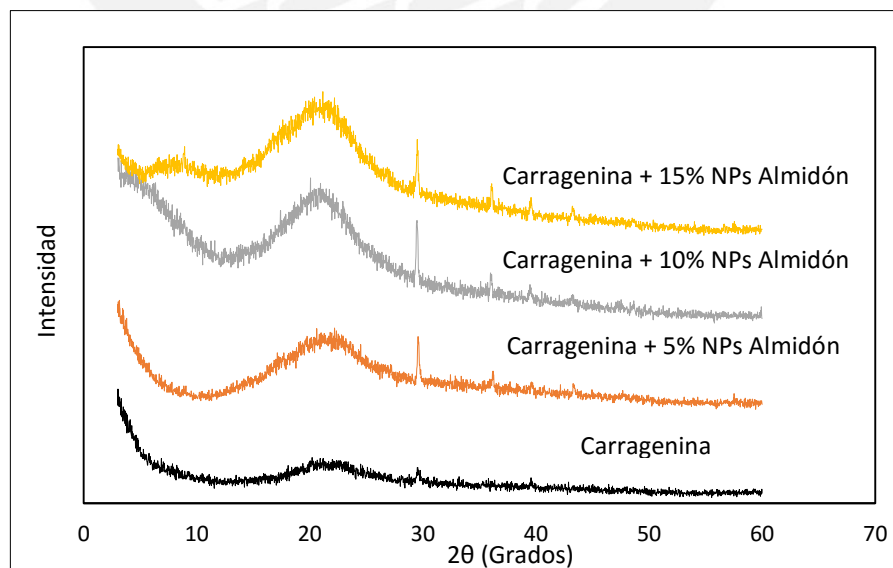
Figura 3.17. Espectros FTIR de nanocompuestos de polisacáridos de *Nostoc Commune* (PNC) reforzados con a) Cloisita Na⁺, b) Whiskers de quitina (CHW), y c) Nanopartículas de almidón.



a)

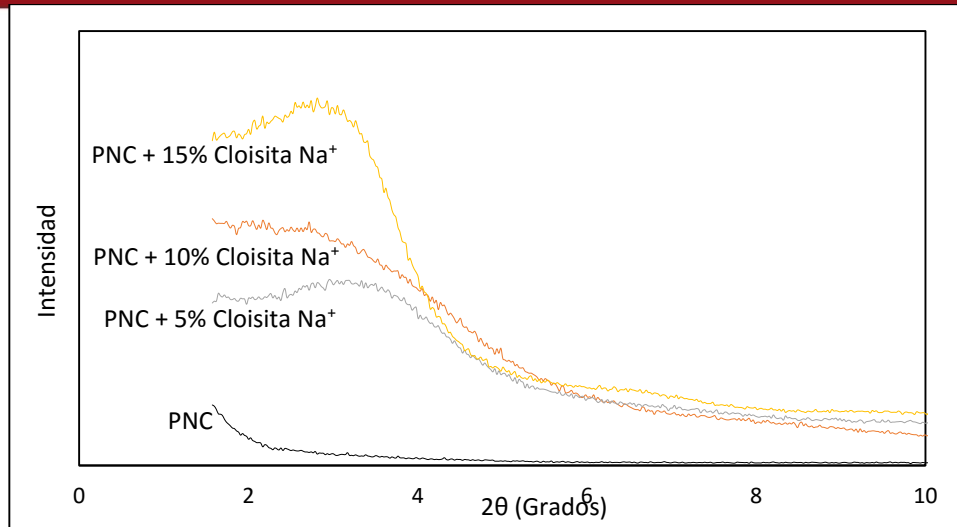


b)

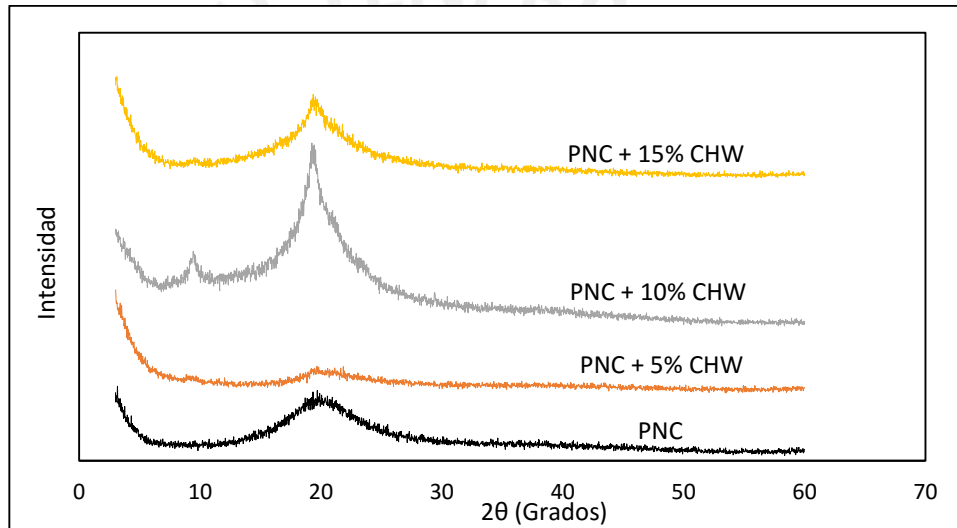


c)

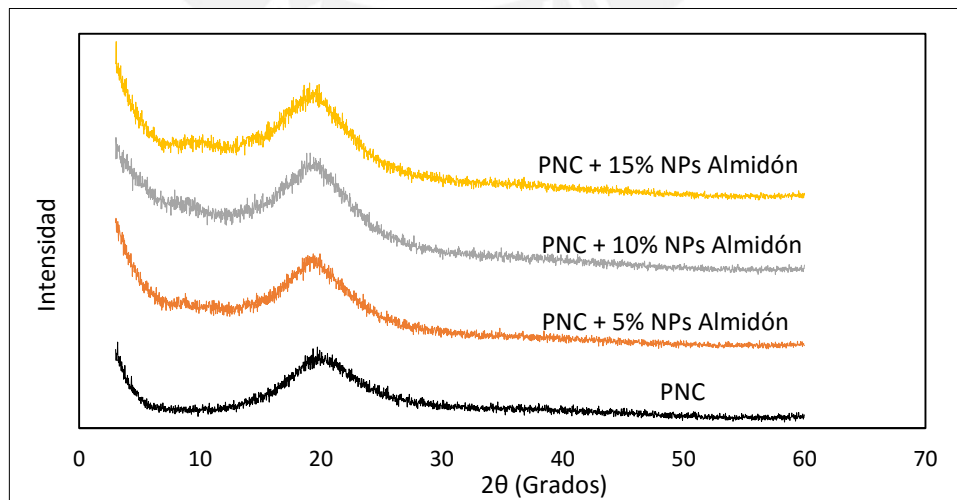
Fig 3.18. Difractogramas de nanocompuestos de Carragenina reforzados con a) Cloisita Na⁺, b) Whiskers de quitina (CHW), y c) Nanopartículas de almidón.



a)



b)



c)

Figura 3.19. Difractogramas de nanocompuestos de PNC reforzados con a) Cloisita Na⁺, b) Whiskers de quitina (CHW), y c) Nanopartículas de almidón.

3.3.2. Caracterización Térmica

Se llevó a cabo el análisis termogravimétrico a los nanocompuestos de carragenina (Carr). En ellos se observa que la degradación se da en 5 etapas, similares a la degradación de la carragenina pura. La primera etapa de degradación se da hasta los 150°C, donde sucede una pérdida de humedad (entre 7 y 8% en peso). La segunda etapa (entre 150°C y 260°C aproximadamente) corresponde a una pérdida de humedad sumada a la evaporación de glicerol. Una tercera etapa se da a una temperatura denominada Tm_1 (del diagrama de derivada de porcentaje en peso con temperatura, DTG. Ver Tabla 3.8), que corresponde a la degradación propia de los grupos éster sulfato (una pérdida aproximadamente del 19%). De la temperatura Tm_1 hasta 400°C se aprecia una cuarta etapa de degradación que comprende la evaporación de glicerol y degradación de la carragenina, y esta degradación se extiende hasta poco más de 700°C. Una quinta etapa se da a Tm_2 (Tabla 3.8) que indica un proceso de carbonización de la matriz, y una pérdida de peso hasta 800°C. La Tabla 3.8 resume los valores obtenidos y porcentajes de cenizas obtenidos.

Tabla 3.8. Temperaturas de degradación de los compuestos de carragenina y porcentaje de cenizas.

Compuesto	Tm_1 (°C)	Tm_2 (°C)	% Cenizas
Carr	259.21	732.06	18.55
Carr/Cloisita Na ⁺ 5%	261.37	705.72	22.35
Carr/Cloisita Na ⁺ 10%	263.03	711.28	28.33
Carr/Cloisita Na ⁺ 15%	266.54	712.62	30.33
Carr/CHW 5%	260.38	745.02	26.52
Carr/CHW 10%	266.24	738.34	27.09
Carr/CHW 15%	265.15	742.08	26.43
Carr/NPs Almidón 5%	264.07	718.45	23.73
Carr/NPs Almidón 10%	267.25	725.65	25.45
Carr/NPs Almidón 15%	264.97	731.73	25.22

Análisis realizados por Rhim J. et al. (2014) para compuestos Carragenina/Nanoarcillas y Carragenina/NP de plata revelaron que ambos refuerzos (inorgánicos) incrementan el porcentaje de cenizas de los nanocompuestos, pues estos no se degradan a altas temperaturas. Por otro lado, las velocidades de degradación suelen ser menores para los nanocompuestos Carragenina/Cloisita Na⁺, por lo que se considera que existe una mayor estabilidad térmica. Similar caso se describe con los nanocompuestos de Carragenina/CHW. Según Shankar S. et al. (2015), quien estudio compuestos de carragenina reforzados con nanofibras de quitina, demostró que estos refuerzos cumplen el propósito de brindar mayor estabilidad térmica a la matriz. El mecanismo de degradación según M. Ikpi (2015) la degradación de los CHW ocurre entre 257 y 391°C relacionada a la descomposición

y depolimerización de unidades de quitina acetiladas y deacetiladas. En el caso de las NPs Almidón (nanocristales), éstas suelen degradarse entre 250 y 300°C (depolimerización de anillos sacáridos), y por otro lado, la estructura cristalina que presentan es lo suficientemente rígida (cristalina) para brindar mayor estabilidad térmica a diversas matrices poliméricas (Piyada et al., 2013).

El estudio de calorimetría por barrido diferencial (DSC) de los nanocompuestos de carragenina arroja que estos presentan una temperatura de transición (T_g) menor a 0°C. A las películas de carragenina se añadió glicerina (30%) y sirve como película de control. La T_g obtenida fue de -8.01°C, casi un grado menor que la carragenina pura (-6.86°C). La Tabla 3.9 resume los valores de T_g obtenidos por en el ensayo (de acuerdo a norma ASTM D 3418) también se resumen los calores de transición (ΔC_p), los cuales tienen valores muy pequeños, tal y como describe Masata Mitsui et al. (1998). Los nanocompuestos de Carragenina/Cloisita Na⁺ presentan una T_g que disminuyen con la concentración de refuerzo (entre -9.71 y -10.98). El los compuestos Carragenina/CHW, presentan T_g entre (-10.08 y -7.48), los compuestos Carragenina/NPs Almidón cuentan con una T_g entre (-7.98 y -10.17).

Tabla 3.9. Temperaturas de transición (T_g) y calor de transición (ΔC_p).

Compuesto	T_g (°C)	ΔC_p (W/g)
Carr	-8.01	0.0039
Carr/Cloisita Na ⁺ 5%	-9.92	0.0058
Carr/Cloisita Na ⁺ 10%	-9.71	0.0037
Carr/Cloisita Na ⁺ 15%	-10.98	0.0044
Carr/CHW 5%	-10.08	0.0063
Carr/CHW 10%	-7.48	0.0026
Carr/CHW 15%	-6.74	0.0060
Carr/NPs Almidón 5%	-10.17	0.0038
Carr/NPs Almidón 10%	-7.98	0.0075
Carr/NPs Almidón 15%	-9.44	0.0020

En el caso de los nanocompuestos de matriz PNC, se desarrolló el mismo análisis termogravimétrico. En ellos se observa claramente 3 etapas de degradación, y que se repiten en todos los tipos. Una primera etapa se da entre 30 y 190°C que corresponde a la pérdida de humedad. Una segunda etapa se da una temperatura T_{m1} que corresponde a la degradación que sufre la matriz de PNC según A. Parikh et al. (2006), y una tercera etapa de degradación hasta los 800°C. Como se observa en la Figura 3.20a, los compuestos reforzados con Cloisita Na⁺ presentan una la velocidad de degradación menor en comparación al film de control (PNC + glicerol). Ello demuestra que el refuerzo brinda una mayor estabilidad térmica. Por otro lado, los nanocompuestos reforzados con CHW y NPs Almidón presentan un comportamiento similar a la degradación del polímero de control de PNC. Ello puede

deberse a que la degradación de ambos refuerzos también responde a la misma zona de degradación de PNC (entre 250 y 300°C), como se explicó anteriormente. De acuerdo a lo observado en la Figura 3.20b y 3.20c, las curvas suelen ser muy similares y se traslapan una con otra, por tanto se puede decir que no existe un aumento en la resistencia térmica.

Tabla 3.10. Temperaturas de degradación de los compuestos de PNC y porcentajes de ceniza.

Compuesto	T _{m1} (°C)	% Cenizas
PNC	298.53	24.37
PNC/Cloisita Na ⁺ 5%	300.18	25.39
PNC/Cloisita Na ⁺ 10%	265.17	28.26
PNC/Cloisita Na ⁺ 15%	277.81	30.92
PNC/CHW 5%	297.66	23.02
PNC/CHW 10%	298.53	23.70
PNC/CHW 15%	297.15	23.19
PNC/NPs Almidón 5%	299.41	22.72
PNC/NPs Almidón 10%	295.08	24.91
PNC/NPs Almidón 15%	296.96	24.07

El estudio llevado a cabo por DSC muestra que la presencia de glicerol en la película de control aumenta el valor de T_g hasta -12.33°C. Como se observa en la Tabla 3.11, los valores de T_g suelen ser muy dispersos y varían con respecto al tipo de refuerzo. Este análisis no ha sido llevado por otros investigadores, sin embargo estos resultados muestran que la naturaleza amorfa de PNC no se modifica con los refuerzos. Por otro lado los valores de (ΔC_p) presentan valores muy bajos. Autores como Picker et al. (1999^a, 1999^b) sostienen que algunos biopolímeros (polisacáridos y proteínas) presentan valores de T_g por debajo de 0°C con calores de transición bajos.

Tabla 3.11. Temperaturas de transición (T_g) y calor de transición (ΔC_p).

Compuesto	T _g (°C)	ΔC_p (W/g)
PNC	-12.33	0.0031
PNC/Cloisita Na ⁺ 5%	-11.40	0.0050
PNC/Cloisita Na ⁺ 10%	-26.65	0.0039
PNC/Cloisita Na ⁺ 15%	-26.35	0.0025
PNC/CHW 5%	-8.75	0.0045
PNC/CHW 10%	-10.49	0.0070
PNC/CHW 15%	0.26	0.0067
PNC/NPs Almidón 5%	-10.72	0.0063
PNC/NPs Almidón 10%	-11.25	0.0020
PNC/NPs Almidón 15%	-7.85	0.0019

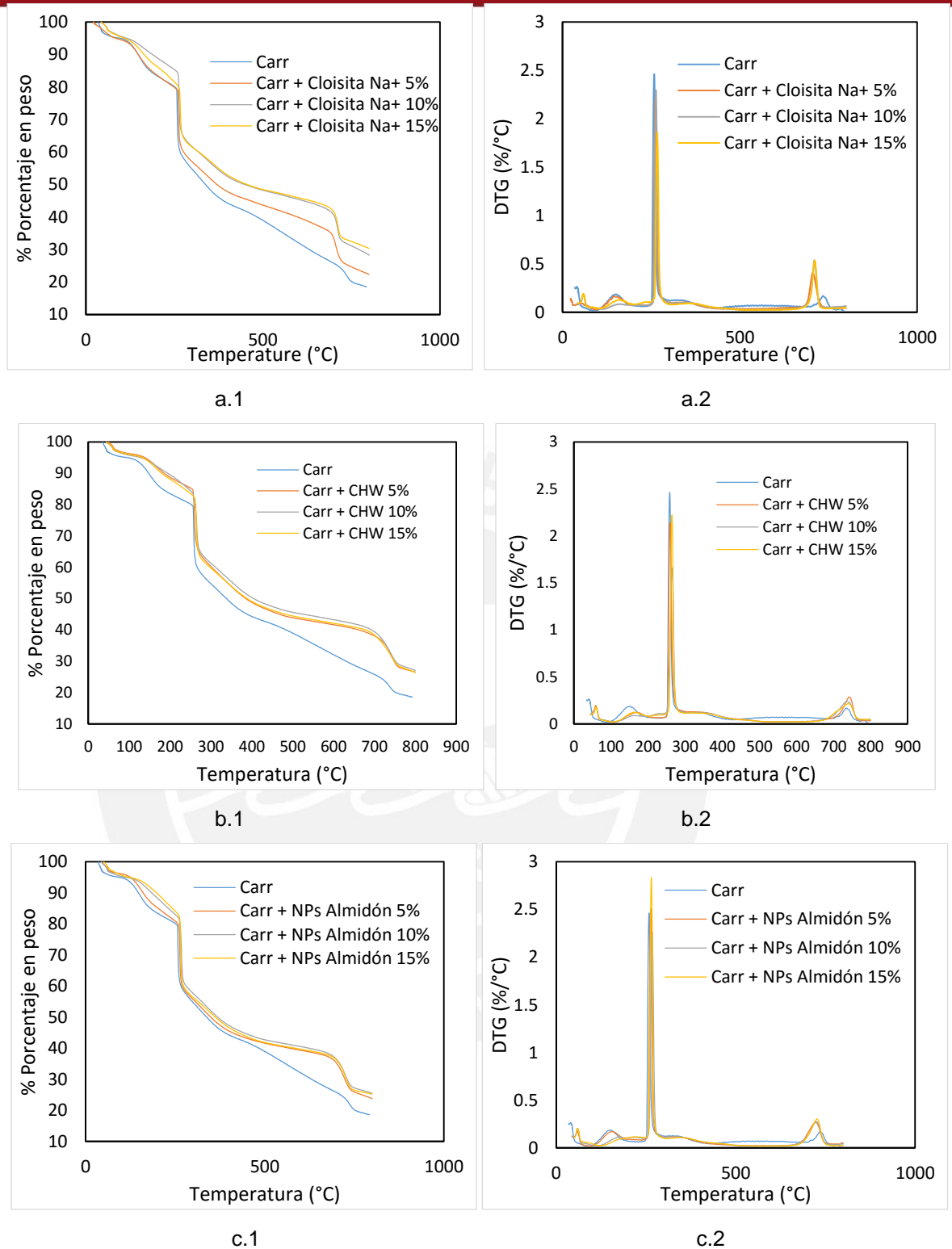


Figura 3.20. Termogramas TGA (1) y termogramas diferenciales DTG (2) para compuestos de a) Carragenina/Cloisita Na+, b) Carragenina/CHW y c) Carragenina/Nanopartículas de almidón.

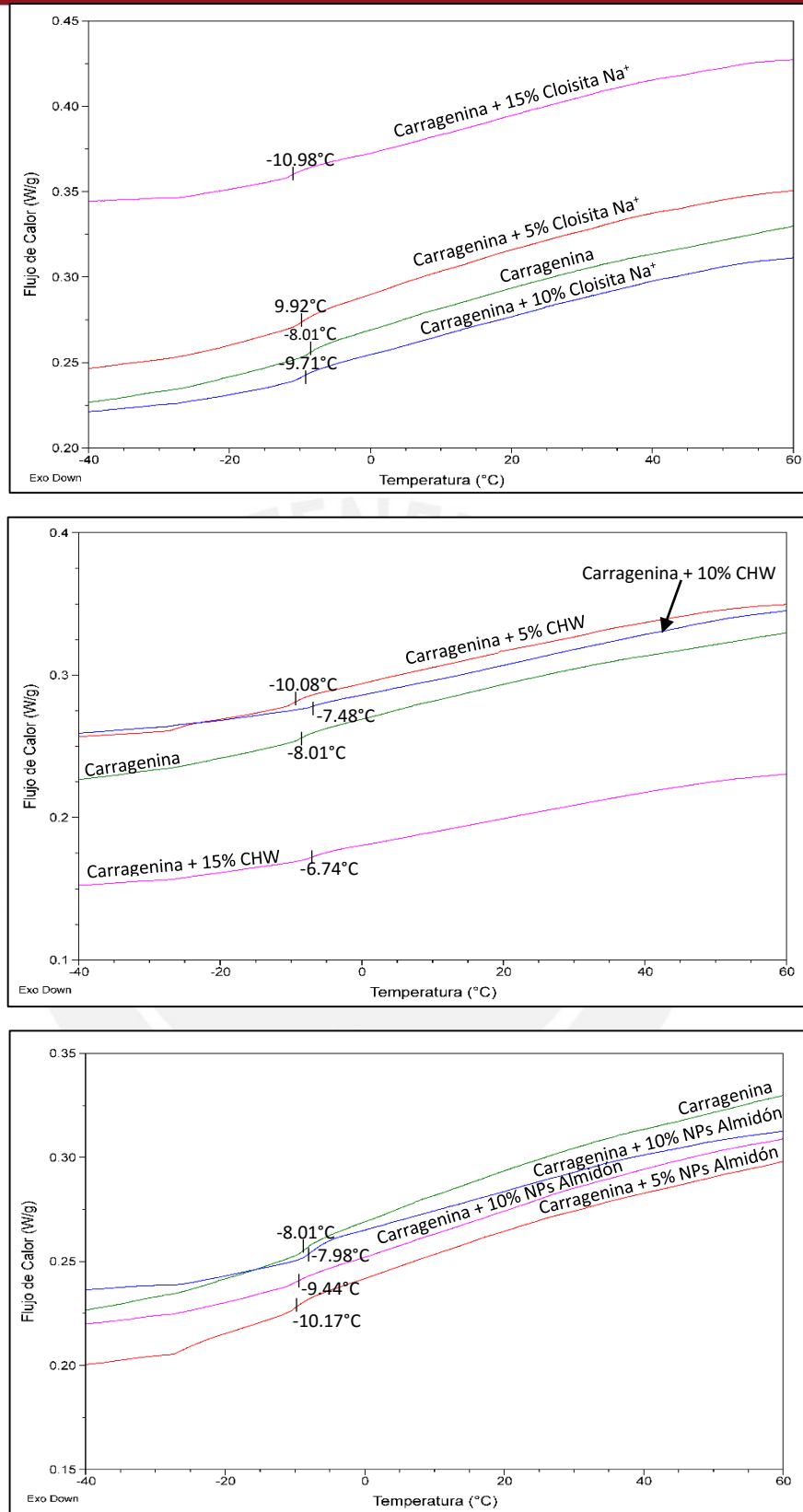


Figura 3.21. Termogramas DSC de los nanocompuestos de carragenina.

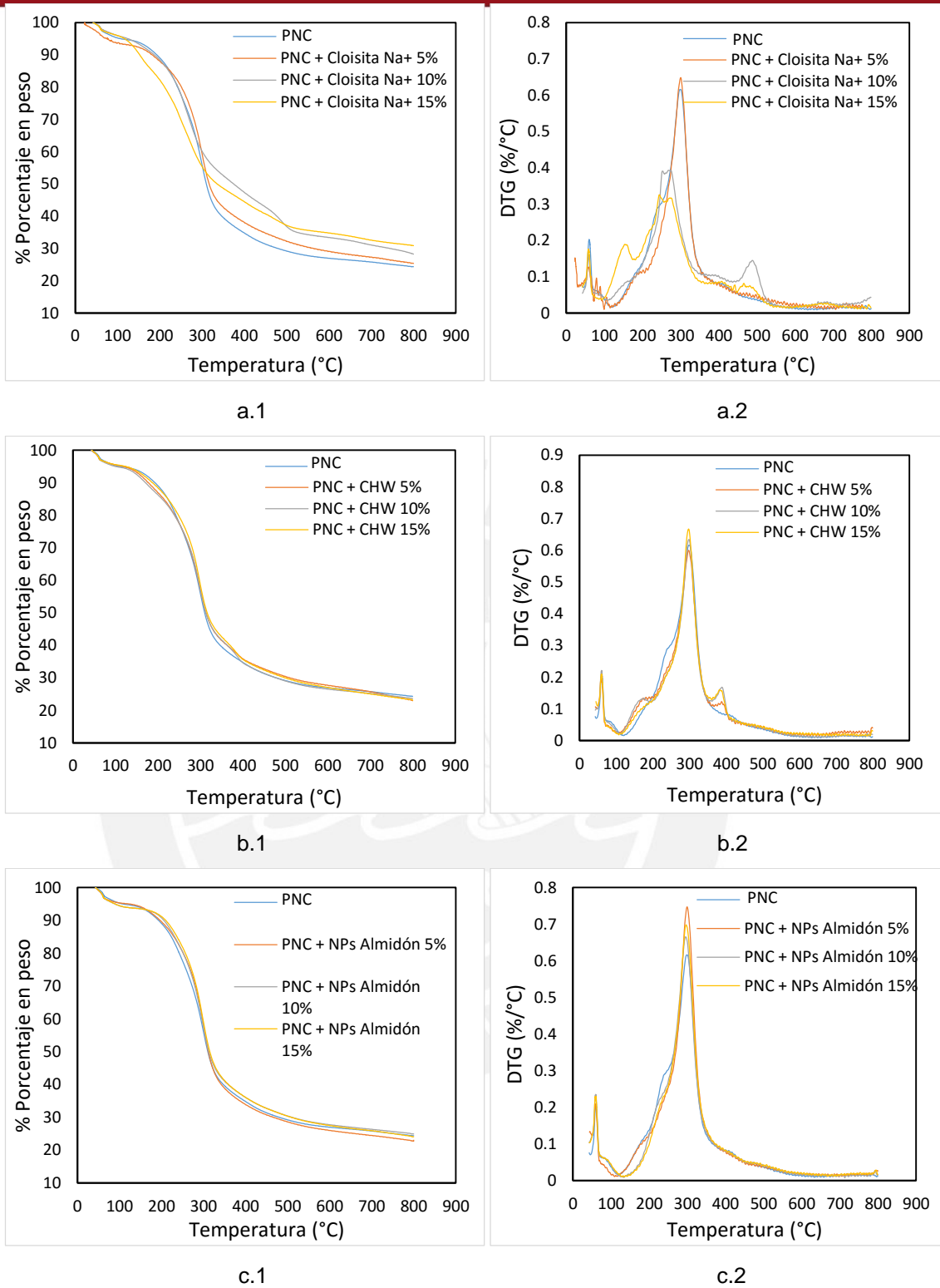


Figura 3.22. Termogramas TGA (1) y termogramas diferenciales DTG (2) para compuestos de a) PNC/Cloisita Na⁺, b) PNC/CHW y c) PNC/NPs Almidón.

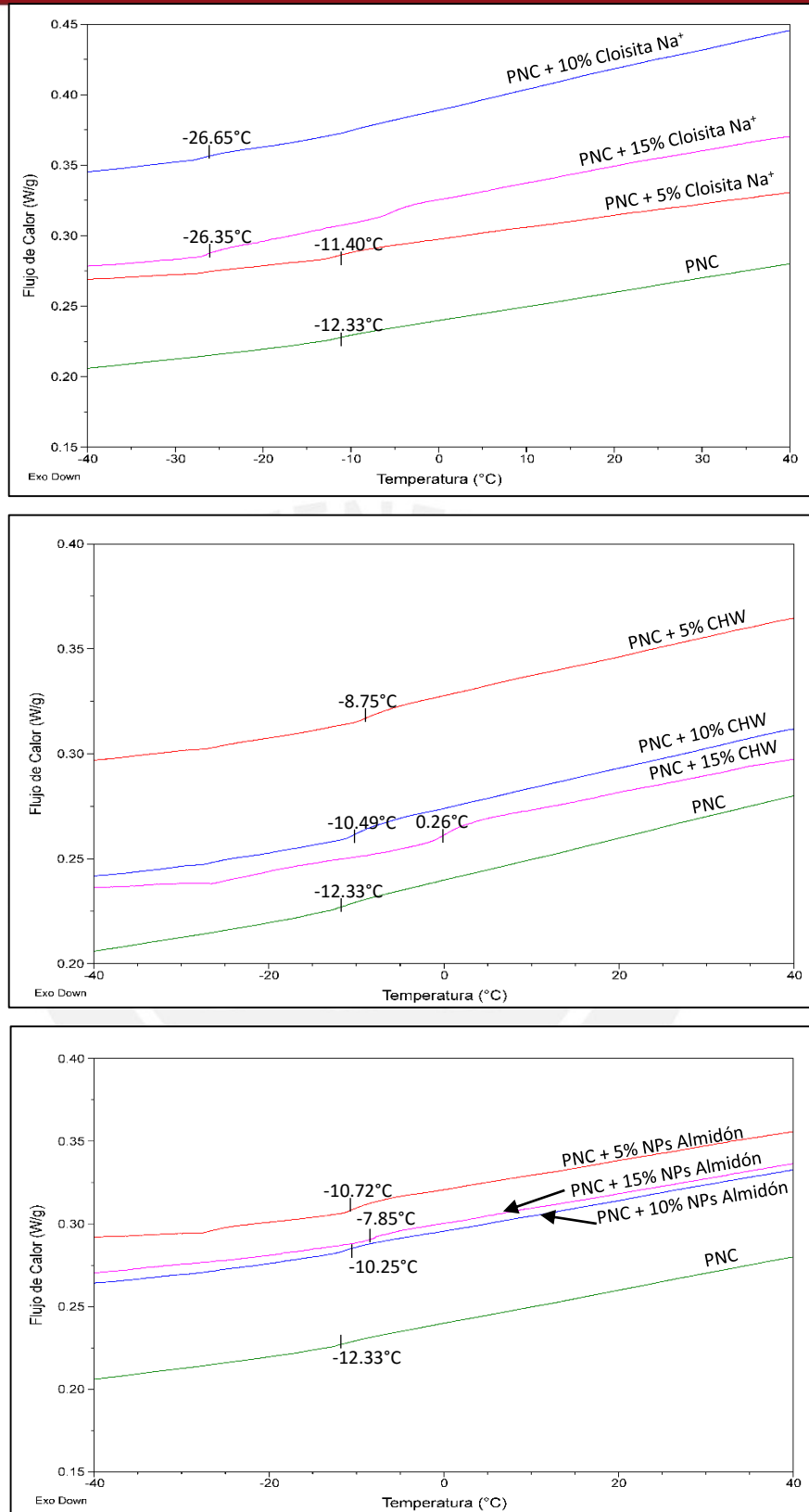


Figura 3.23. Termogramas DSC de los nanocompuestos de PNC.

3.3.3. Caracterización mecánicas

3.3.3.1. Resultados para los nanocompuestos de carragenina

Los compuestos de carragenina con glicerol (control) fueron preparados en proporción a lo reportado con Rhim et al. (2014) y Shankar S. et al. (2015). En ambos casos, los valores obtenidos de módulo elástico y resistencia a la tracción son muy inferiores en comparación a lo reportado en la literatura (módulo elástico cercano a 3.6 GPa para kappa-carragenina). Sin embargo, cabe mencionar que la carragenina empleada es tipo híbrida, mientras que lo reportado solo aplica a carragenina tipo kappa.

En los nanocompuesto de Carragenina/Cloisita Na⁺ se observa que el módulo elástico y resistencia a la tracción se incrementan hasta un contenido de arcilla de 10% en peso. De ahí en adelante, las propiedades decrecen. De acuerdo a los estudios por rayos X, las propiedades han mejorado debido al desarrollo de la nanocompuestos intercalados. Sin embargo, entre 10 y 15% de refuerzo, podría existir una mayor formación de aglomeraciones de las láminas de arcilla debido a la gran área superficial de éstas (Mallakapur S. et al., 2011). En conclusión, los nanocompuestos desarrollado han alcanzado una mayor rigidez, con una disminución de la resistencia a la tracción (Figura 3.24).

Tabla 3.12. Resultados de ensayo de tracción para nanocompuestos carragenina/Cloisita Na⁺.

Muestra	Módulo Elástico (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación máxima (%)
Carragenina	43.60 ± 2.04	11.29 ± 1.48	57.92 ± 7.31
Carragenina/Cloisita Na ⁺ 5%	88.49 ± 6.94	11.54 ± 1.29	57.07 ± 5.83
Carragenina/Cloisita Na ⁺ 10%	137.19 ± 13.29	6.88 ± 2.00	19.58 ± 5.32
Carragenina/Cloisita Na ⁺ 15%	96.80 ± 2.58	7.94 ± 0.40	35.37 ± 1.59

En el caso de los nanocompuestos de Carragenina/CHW (Figura 3.25), se observa que el módulo elástico (rigidez) aumenta con el porcentaje de refuerzo de manera lineal ($R^2=0.9556$). Esto, de acuerdo a Zeng et al. (2012) es posible debido a que los whiskers de quitina suelen formar redes tridimensionales (networks) en un nanocompuesto. Por otro lado, J. Liu et al. (2015) sostiene que es posible una interacción entre los grupos éster sulfato de carragenina y amida de la quitina. Sin embargo, una cantidad determinada (mayor a 5% según Zeng) los whiskers suelen agregarse, lo que explicaría la disminución en resistencia a la tracción.

Tabla 3.13. Resultados de ensayo de tracción para nanocompuestos Carragenina/CHW.

Muestras	Módulo Elástico (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación máxima (%)
Carragenina	43.60 ± 2.04	11.29 ± 1.48	57.92 ± 7.31
Carragenina/CHW 5%	47.88 ± 1.94	7.71 ± 1.15	47.03 ± 2.89
Carragenina/CHW 10%	65.43 ± 3.29	8.60 ± 0.47	37.92 ± 5.27
Carragenina/CHW 15%	78.03 ± 1.28	6.36 ± 0.49	30.51 ± 2.61

Los nanocompuestos reforzados con NPs Almidón, por el contrario, mostraron que la rigidez aumenta considerablemente entre 5 y 10% de reforzamiento (salto), de diferente manera que los nanocompuestos reforzados con quitina (Tabla 3.14, Figura 3.26). Las NPs Almidón suelen ser muy empleados para el reforzamiento de biopolímeros, ya que estas nanopartículas pueden formar redes, de manera similar a la quitina (Dufresne et al., 1998). H.-Y. Kim et al. (2014) reportaron que es posible realizar refuerzo de biopolímeros hasta en un 40%, aunque ello implique una disminución en la elongación. Angellier H. et al. (2005) reportaron un comportamiento similar para el reforzamiento del caucho, concluyendo que las NPs Almidón pueden significar una buena alternativa al negro de humo que comúnmente se usa. La resistencia a la tracción presenta una disminución a 5%, con un leve incremento a 10 y 15%, sin ser más alto que la matriz. Esto pudiera deberse a los fenómenos de agregación.

Tabla 3.14. Resultados de ensayo de tracción para nanocompuestos carragenina/NPs Almidón.

Muestra	Módulo Elástico (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación máxima (%)
Carragenina	43.60 ± 2.04	11.29 ± 1.48	57.92 ± 7.31
Carragenina/NPs Almidón 5%	46.52 ± 1.16	4.88 ± 0.76	36.08 ± 3.2
Carragenina/NPs Almidón 10%	160.38 ± 18.07	6.21 ± 0.58	16.07 ± 2.12
Carragenina/NPs Almidón 15%	193.37 ± 16.94	7.94 ± 0.57	20.42 ± 2.65

Como parte del estudio de las propiedades mecánicas, se modeló el módulo elástico de los compuestos siguiendo los modelos de Voigt y Reuss (Ley de Mezclas), Halpin-Tsai, y Hashin Shtrikman. En primer lugar se trabajó bajo el supuesto que todos los materiales son isotrópicos y la matriz es continua. Los valores de módulo elástico y coeficiente de Poisson se tomaron de la Tabla 3.15, valores que se encuentran en la literatura.

Tabla 3.15. Valores de propiedades de los constituyentes de los nanocompuestos

Constituyente	Densidad (g/cm ³)	Módulo Elástico (MPa)	Coefficiente de Poisson	Referencias
Carragenina	1.20	43.60	0.4	Greaves et al., 2011 N.L. Garcia et al., 2009 S.M. Olhero et al., 2000
PNC	1.20	427.67	0.4	Greaves et al., 2011 N.L. Garcia et al., 2009
Cloisita Na ⁺	2.86	178000	0.2	Greaves et al., 2011 Mallakpour S. et al., 2011
CHW	1.50	15000	0.2	Greaves et al., 2011 Zeng et al., 2012
NPs Almidón	1.50	1000	0.2	Greaves et al., 2011 Kalichevsky M.T. et al., 2002

El primer modelo a examinar es el modelo de Voigt y Reuss, donde se exponen los valores máximos y mínimos de módulo elástico (Figura 3.27). La Tabla 3.16 compara los valores máximos y mínimos obtenidos empleando los valores anteriores y las ecuaciones mencionadas en el Capítulo I.

Tabla 3.16. Valores de los límites inferiores y superiores de módulo elástico según el modelo de Voigt y Reuss.

Muestra	Límite inferior (MPa)	Límite superior (MPa)	Valor experimental (MPa)
Carragenina/Cloisita Na ⁺ 5%	44.56	3888.53	88.49
Carragenina /Cloisita Na ⁺ 10%	45.63	7970.39	137.19
Carragenina /Cloisita Na ⁺ 15%	46.83	12311.75	96.18
Carragenina /CHW 5%	45.44	6102.44	47.88
Carragenina /CHW 10%	47.47	12284.94	65.43
Carragenina /CHW 15%	49.75	18594.91	78.03
Carragenina /NPs Almidón 5%	45.44	6102.44	46.52
Carragenina / NPs Almidón 10%	47.47	12284.94	160.38
Carragenina / NPs Almidón 15%	49.75	18594.91	193.37

Como indica la Tabla 3.16, los valores experimentales se encuentran entre los valores máximos y mínimos. El modelo de Voigt y Reuss brinda valores en un rango muy amplio como menciona F.L. Matthews y R.D. Rowling (1994). Esto es posible porque el modelo de “Ley de Mezclas directa” toma en cuenta que el refuerzo se encuentra en forma de fibra (relación de aspecto mayor a 50), orientado unidireccionalmente a la aplicación del esfuerzo. En el caso de los nanocompuestos, los refuerzos se comportan como partículas, que están rodeadas por la matriz (fase continua). Sin embargo, es notorio que los valores experimentales se encuentran más cercanos al límite inferior.

El modelo de Halpin-Tsai es un modelo más detallado y toma en cuenta la forma y dimensiones del refuerzo. Sin embargo es un modelo aplicado a materiales reforzados con fibras (B. Harris, 1999). La Tabla 3.17 muestra los resultados modelados y los resultados obtenidos. En ellos se observa que existen valores de desviación desde 50% hasta 275 % (salvo para compuestos carragenina/NPs Almidón 5%). Por tanto, este modelo no describe plenamente el módulo elástico de los nanocompuestos.

Tabla 3.17. Comparación de módulos elásticos obtenidos experimentalmente con los valores calculados del modelo Halpin-Tsai.

Muestra	Módulo del modelo Halpin-Tsai (MPa)	Módulo experimental (MPa)	% Desviación
Carragenina/Closita Na+ 5%	138.45	88.49	56.5
Carragenina /Closita Na+ 10%	243.71	137.19	77.6
Carragenina /Closita Na+ 15%	361.22	96.18	275.6
Carragenina /CHW 5%	73.28	47.88	53.0
Carragenina /CHW 10%	106.11	65.43	62.2
Carragenina /CHW 15%	142.64	78.03	82.8
Carragenina / NPs Almidón 5%	43.94	46.52	5.6
Carragenina / NPs Almidón 10%	44.28	160.38	72.4
Carragenina / NPs Almidón 15%	44.63	193.37	76.9

El modelo Hashin Shtrikman, similar al modelo de Voigt y Reuss, presenta valores mínimos y máximos de módulo elástico. Como se observa en la Tabla 3.18, los valores experimentales se encuentran en el rango del modelo, con un mayor acercamiento al límite inferior. Por lo que este modelo también se cumple para estos compuestos (Figura 3.28). La gran diferencia es que este modelo muestra un rango menos holgado que la Ley de Mezclas. Esto sucede porque la “La ley de mezclas” se resume a un promedio ponderado (respecto a la fracción en volumen) de los módulos elásticos de los componentes, mientras que el modelo de Hashin-Shtrikman toma en consideración los fenómenos interfaciales (tracciones superficiales). Es por ello que este último modelo es más útil y aplicable, aunque Hashin (1963) también menciona lo difícil que resulta el tratamiento matemático.

Tabla 3.18. Valores de los límites inferiores y superiores de módulo elástico según el modelo de Hashin-Shtrikman.

Muestra	Límite inferior (MPa)	Límite superior (MPa)	Valor experimental (MPa)
Carragenina/Closita Na ⁺ 5%	45.70	1999.31	88.49
Carragenina /Closita Na ⁺ 10%	48.04	4110.36	137.19
Carragenina /Closita Na ⁺ 15%	50.64	6410.39	96.18
Carragenina /CHW 5%	47.59	361.99	47.88
Carragenina /CHW 10%	52.01	692.39	65.43
Carragenina /CHW 15%	56.94	1043.55	78.03
Carragenina /NPs Almidón 5%	47.33	66.09	46.52
Carragenina / NPs Almidón 10%	51.45	89.40	160.38
Carragenina / NPs Almidón 15%	56.02	113.79	193.37

3.3.3.2. Resultados para los nanocompuestos de PNC

Los compuestos de PNC, por el contrario, mostraron un comportamiento diferente a los de carragenina. Como se observa en la Tabla 3.19 y en la Figura 3.29, se observa que los compuestos de PNC/Cloisita Na⁺ presenta una mayor rigidez al 5% de refuerzo, mientras que a mayor refuerzo, disminuyen estas propiedades debido a aglomeración de las arcillas, la cual es mayor que en el caso de la carragenina.

Tabla 3.19. Resultados de ensayo de tracción para nanocompuestos PNC/Cloisita Na⁺.

Muestra	Módulo Elástico (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación máxima (%)
PNC	427.67 ± 36.91	11.40 ± 1.44	4.68 ± 1.43
PNC/Cloisita Na ⁺ 5%	648.85 ± 27.88	15.49 ± 3.42	9.26 ± 4.06
PNC/Cloisita Na ⁺ 10%	235.51 ± 21.76	12.48 ± 1.83	16.70 ± 4.27
PNC/Cloisita Na ⁺ 15%	49.80 ± 8.74	6.26 ± 1.06	23.54 ± 6.65

Los nanocompuestos de PNC/CHW, por el contrario muestran propiedades por debajo de la matriz sin reforzar (Tabla 3.20 y Figura 3.30). Esto también podría deberse a que existen aglomeraciones, y no existe una interacción matriz-refuerzo como en el caso de la carragenina.

Tabla 3.20. Resultados de ensayo de tracción para nanocompuestos PNC/CHW.

Muestras	Módulo Elástico (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación máxima (%)
PNC	427.67 ± 36.91	11.40 ± 1.44	4.68 ± 1.43
PNC/CHW 5%	181.83 ± 15.20	9.12 ± 2.95	16.71 ± 6.91
PNC/CHW 10%	326.64 ± 47.30	15.91 ± 4.29	19.66 ± 8.99
PNC/CHW 15%	242.41 ± 32.24	6.20 ± 1.15	6.315 ± 1.29

En los nanocompuestos de PNC/NPs Almidón (Tabla 3.21), se observa que la rigidez y la resistencia a la tracción aumentan con el contenido de refuerzo, similar a lo que sucede con la carragenina (Figura 3.31). Este resultado es similar al obtenido en los nanocompuestos de carragenina, debido a la formación de la red (network), mencionada anteriormente.

Tabla 3.21. Resultados de ensayo de tracción para nanocompuestos PNC/NPs Almidón.

Muestras	Módulo Elástico (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación máxima (%)
PNC	427.67 ± 36.91	11.40 ± 1.44	4.68 ± 1.43
PNC/ NPs Almidón 5%	341.24 ± 35.42	12.15 ± 1.32	9.59 ± 4.41
PNC/ NPs Almidón 10%	441.31 ± 93.17	14.23 ± 1.83	13.51 ± 2.86
PNC/ NPs Almidón 15%	749.74 ± 44.63	12.62 ± 2.35	3.34 ± 0.44

El modelamiento de las propiedades mecánicas (módulo elástico) se llevó a cabo con los mismos modelos que con la carragenina. El modelo de Voigt y Reuss (Tabla 3.22, Figura 3.32) solo cumple para los compuestos de PNC/NPs Almidón, mientras que para los otros modelos, los valores experimentales están por debajo del límite inferior.

Tabla 3.22. Valores de los límites inferiores y superiores de módulo elástico según el modelo de Voigt y Reuss.

Muestra	Límite inferior (MPa)	Límite superior (MPa)	Valor experimental (MPa)
PNC/Closita Na ⁺ 5%	437.09	4264.31	648.85
PNC/Closita Na ⁺ 10%	447.56	8337.35	235.51
PNC/Closita Na ⁺ 15%	459.25	12669.35	49.80
PNC/CHW 5%	445.62	6471.00	181.83
PNC/CHW 10%	465.57	12637.66	326.64
PNC/CHW 15%	487.85	18931.46	242.41
PNC/ NPs Almidón 5%	445.62	6471.00	341.24
PNC/ NPs Almidón 10%	465.57	12637.66	441.31
PNC/ NPs Almidón 15%	487.85	18931.46	749.74

El modelo Halpin.Tsai (Tabla 3.23) también sigue la misma tendencia. La desviación entre el modelo y los valores experimentales es mayor en los nanocompuestos de PNC reforzados con Cloisita Na⁺ y CHW. Mientras que los nanocompuestos PNC/NPs Almidón, la desviación es menor al 26%.

Tabla 3.23. Comparación de módulos elásticos obtenidos experimentalmente con los valores calculados del modelo Halpin-Tsai.

Muestra	Módulo del modelo Halpin-Tsai (MPa)	Módulo experimental (MPa)	% Desviación
PNC/Closita Na ⁺ 5%	1191.61	648.85	83.7
PNC/Closita Na ⁺ 10%	2032.76	235.51	763.1
PNC/Closita Na ⁺ 15%	2963.45	49.80	5850.6
PNC/CHW 5%	629.08	181.83	246.0
PNC/CHW 10%	846.43	326.64	159.1
PNC/CHW 15%	1081.70	242.41	346.2
PNC/ NPs Almidón 5%	429.54	341.24	25.9
PNC/ NPs Almidón 10%	431.46	441.31	2.2
PNC/ NPs Almidón 15%	433.43	749.74	42.2

Al igual que el modelo de Voigt y Reuss, el modelo de Hashin-Shtrikman no describe plenamente el módulo elástico de los nanocompuestos PNC/Closita Na⁺ y PNC/CHW, pues muchos valores experimentales se encuentran por debajo del límite inferior. Esto puede ser posible debido a la gran cantidad de aglomeraciones (discontinuidades y puntos débiles) que se forman. Adicionalmente, el modelo no describe tampoco los nanocompuestos PNC/NPs Almidón, pero la diferencia es que los valores experimentales crecen de manera exponencial, incluso alcanzando valores más altos que el límite superior (al 15% de refuerzo), por lo que este modelo tampoco describe el comportamiento de estos nanocompuestos (Tabla 3.24, Figura 3.33).

Tabla 3.24. Valores de los límites inferiores y superiores de módulo elástico según el modelo de Hashin Shtrikman.

Muestra	Límite inferior (MPa)	Límite superior (MPa)	Valor experimental (MPa)
PNC/Closita Na ⁺ 5%	448.22	2449.57	648.85
PNC/Closita Na ⁺ 10%	471.02	4578.15	235.51
PNC/Closita Na ⁺ 15%	496.46	6885.72	49.80
PNC/CHW 5%	465.13	763.29	181.83
PNC/CHW 10%	506.56	1109.36	326.64
PNC/CHW 15%	552.63	1471.40	242.41
PNC/ NPs Almidón 5%	443.90	446.58	341.24
PNC/ NPs Almidón 10%	461.01	466.20	441.31
PNC/ NPs Almidón 15%	479.07	486.57	749.74

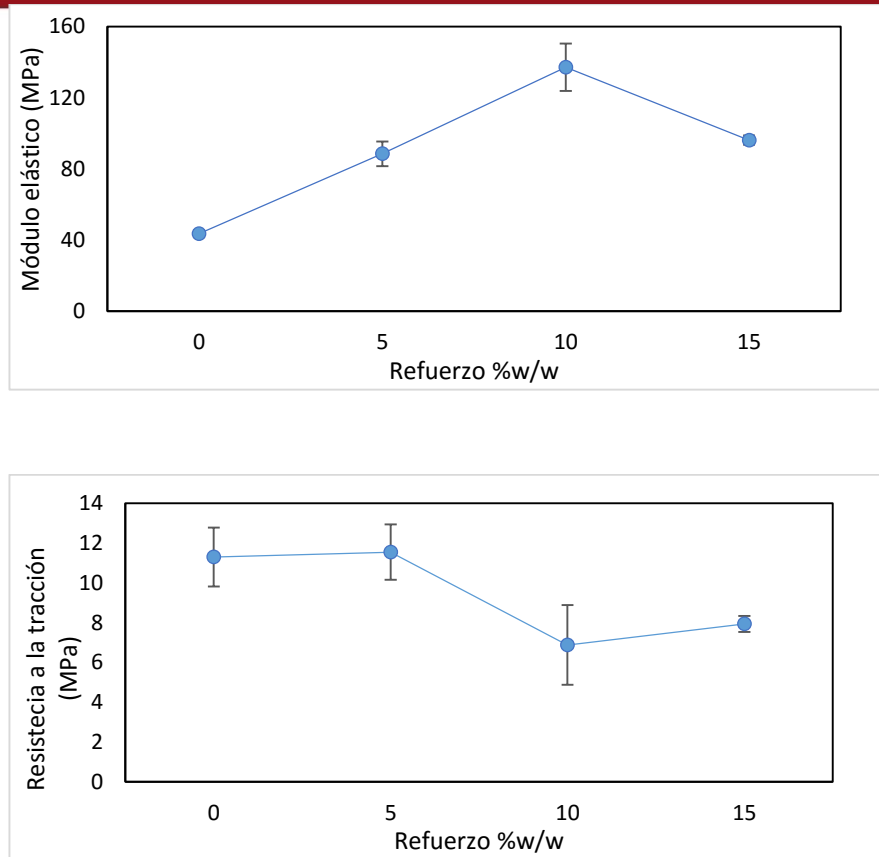


Figura 3.24. Resultados de módulo elástico y resistencia a la tracción para nanocompuestos de Carragenina/Cloisita Na⁺.

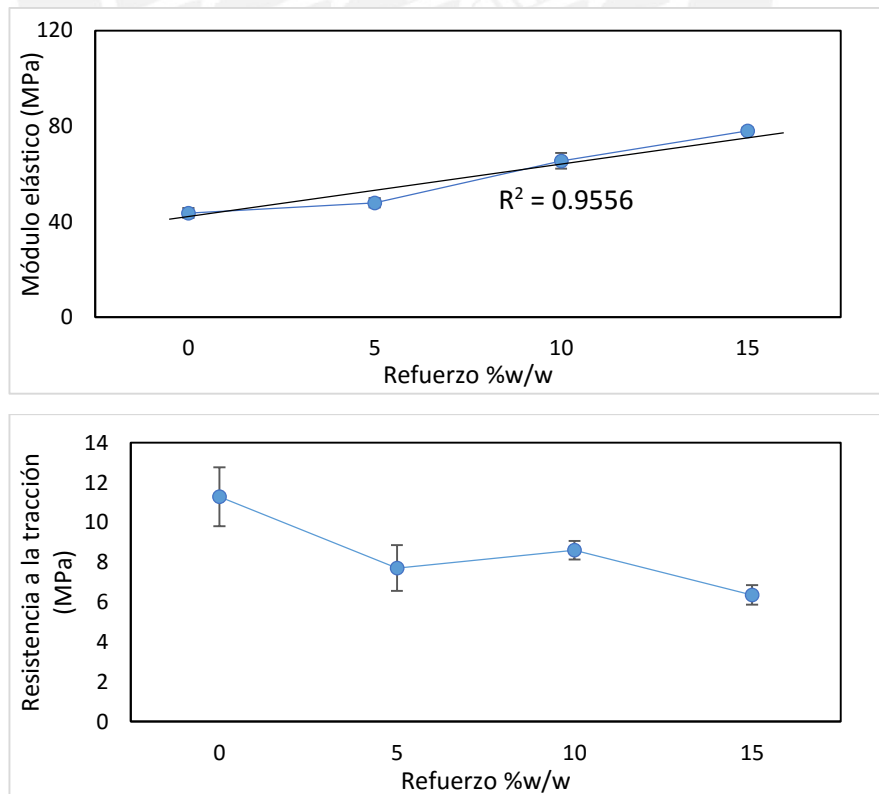


Figura 3.25. Resultados de módulo elástico y resistencia a la tracción para nanocompuestos de Carragenina/CHW.

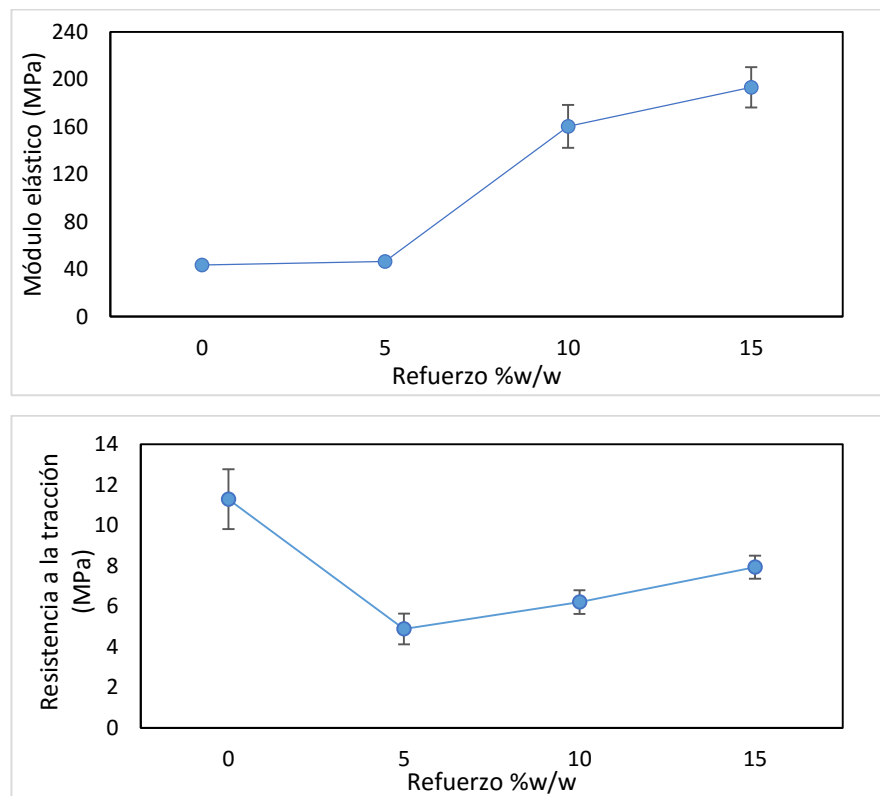


Figura 3.26. Resultados de módulo elástico y resistencia a la tracción para nanocompuestos de Carragenina/NPs Almidón.

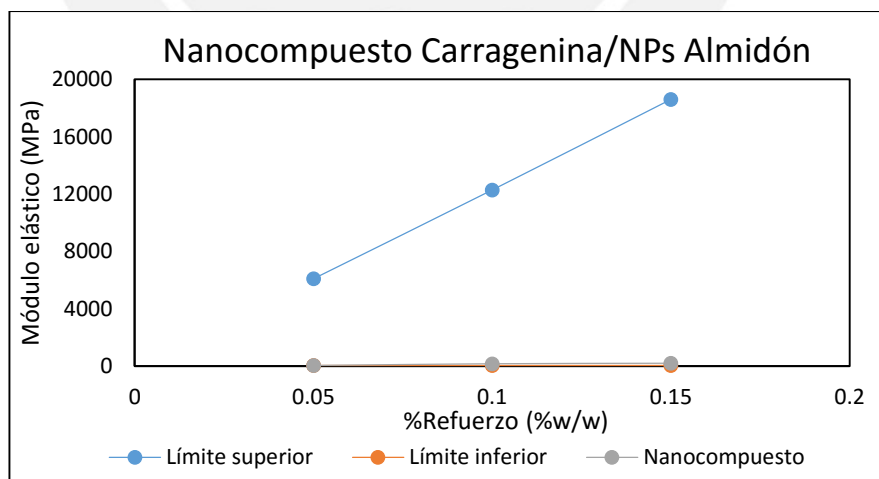
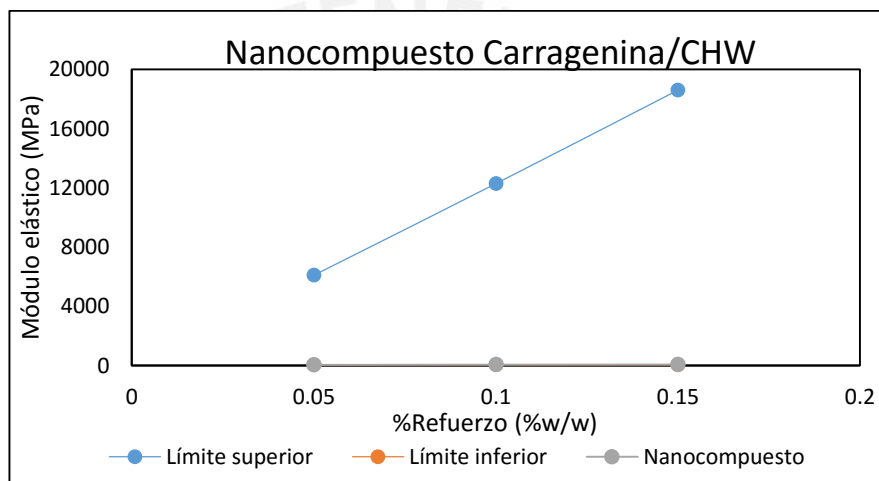
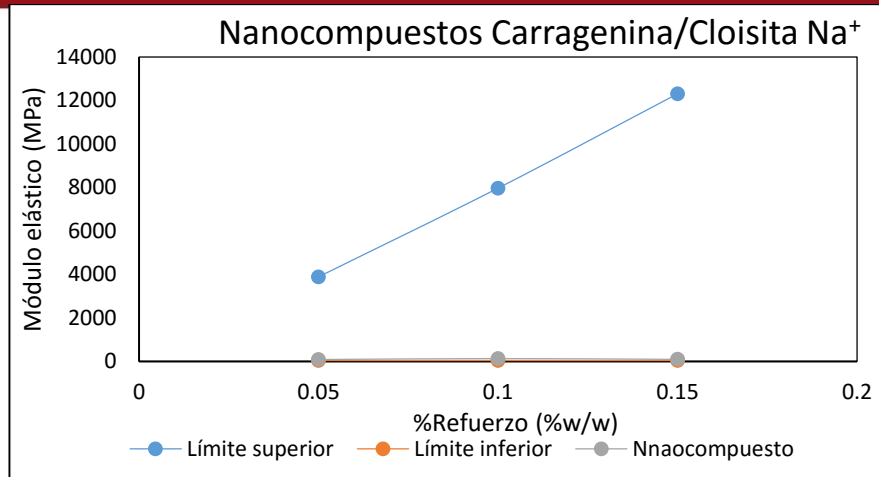


Figura 3.27. Comparación de los valores de módulo elástico obtenidos con los límites máximos y mínimos del modelo de Voigt y Reuss.

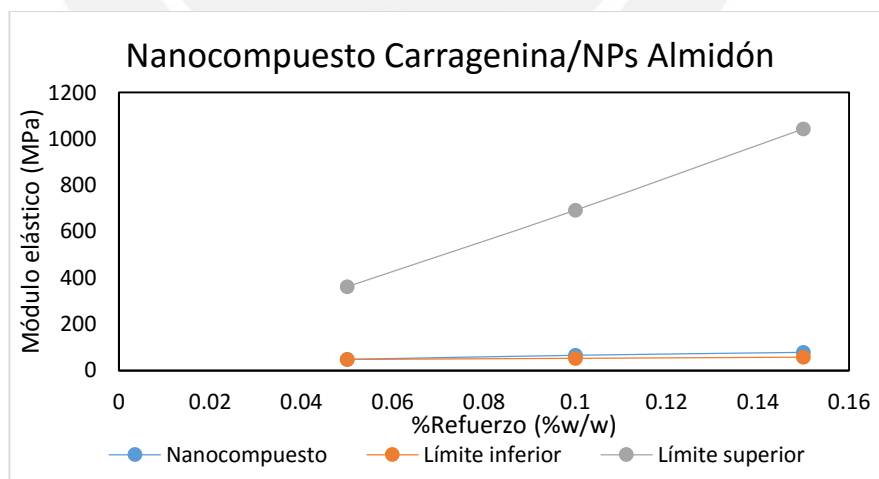
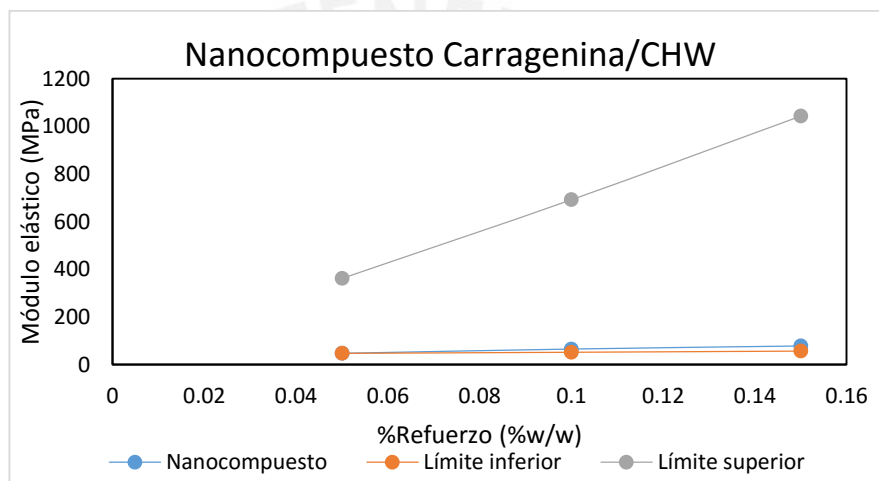
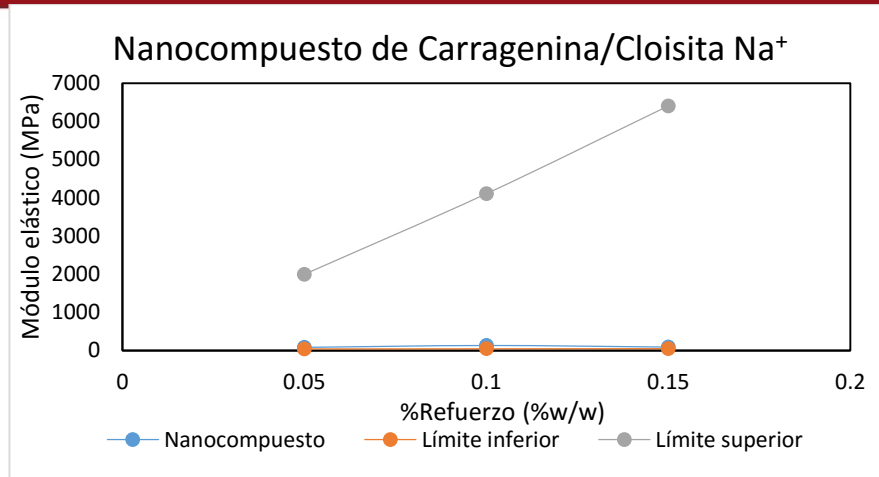


Figura 3.28. Comparación de los valores de módulo elástico obtenidos con los límites máximos y mínimos del modelo de Hashin-Shtrikman.

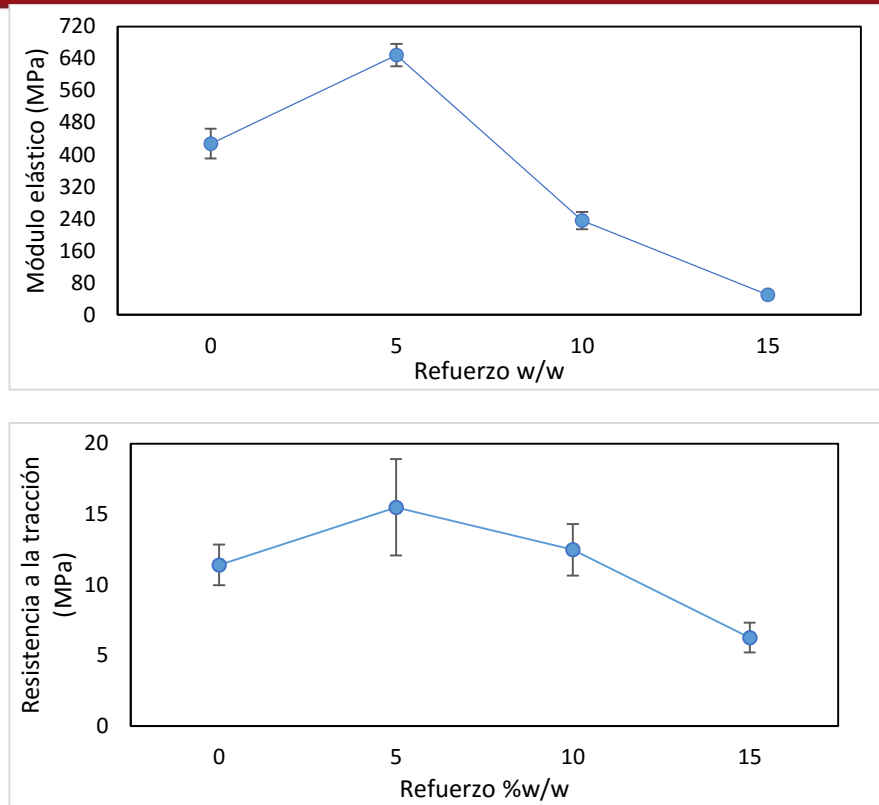


Figura 3.29. Resultados de módulo elástico y resistencia a la tracción para nanocompuestos de PNC/Cloisita Na⁺.

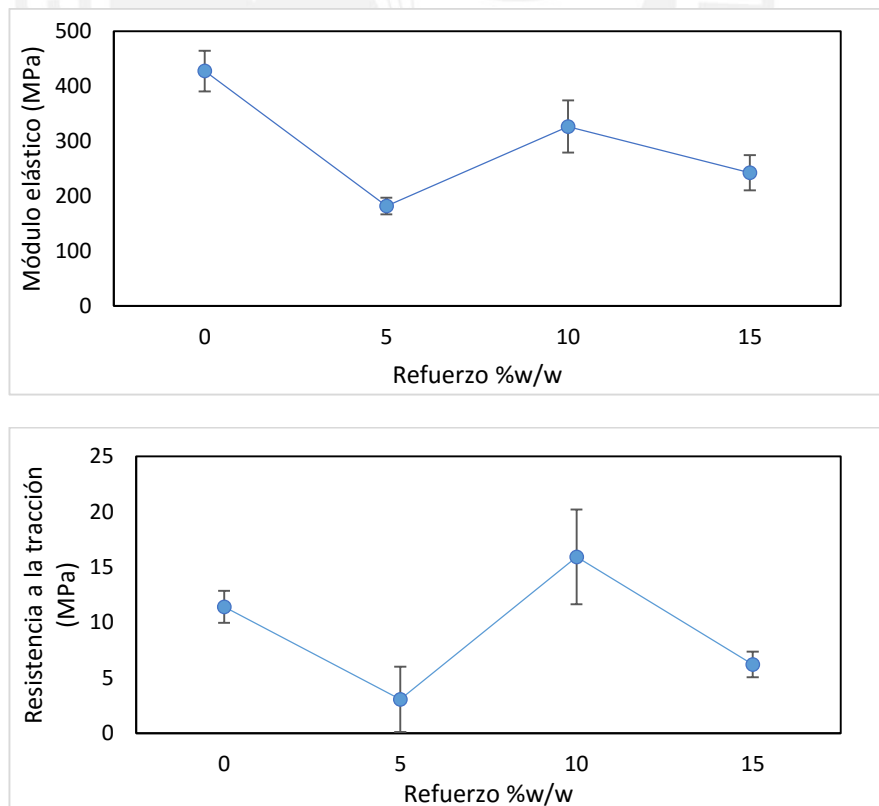


Figura 3.30. Resultados de módulo elástico y resistencia a la tracción para nanocompuestos de PNC/CHW.

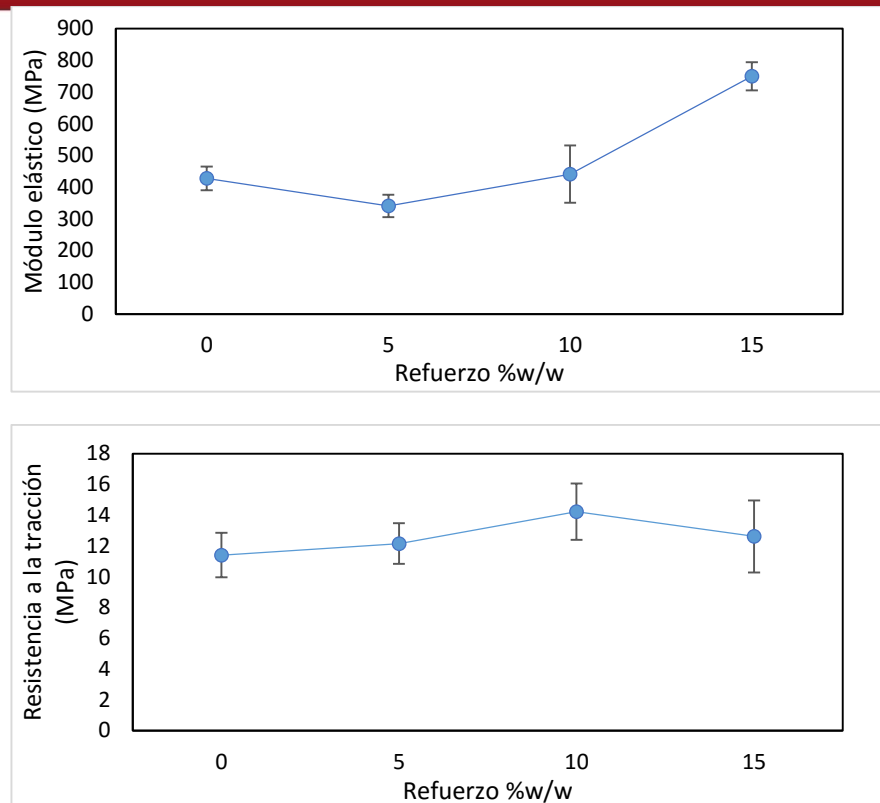


Figura 3.31. Resultados de módulo elástico y resistencia a la tracción para nanocompuestos de PNC/NPs Almidón.

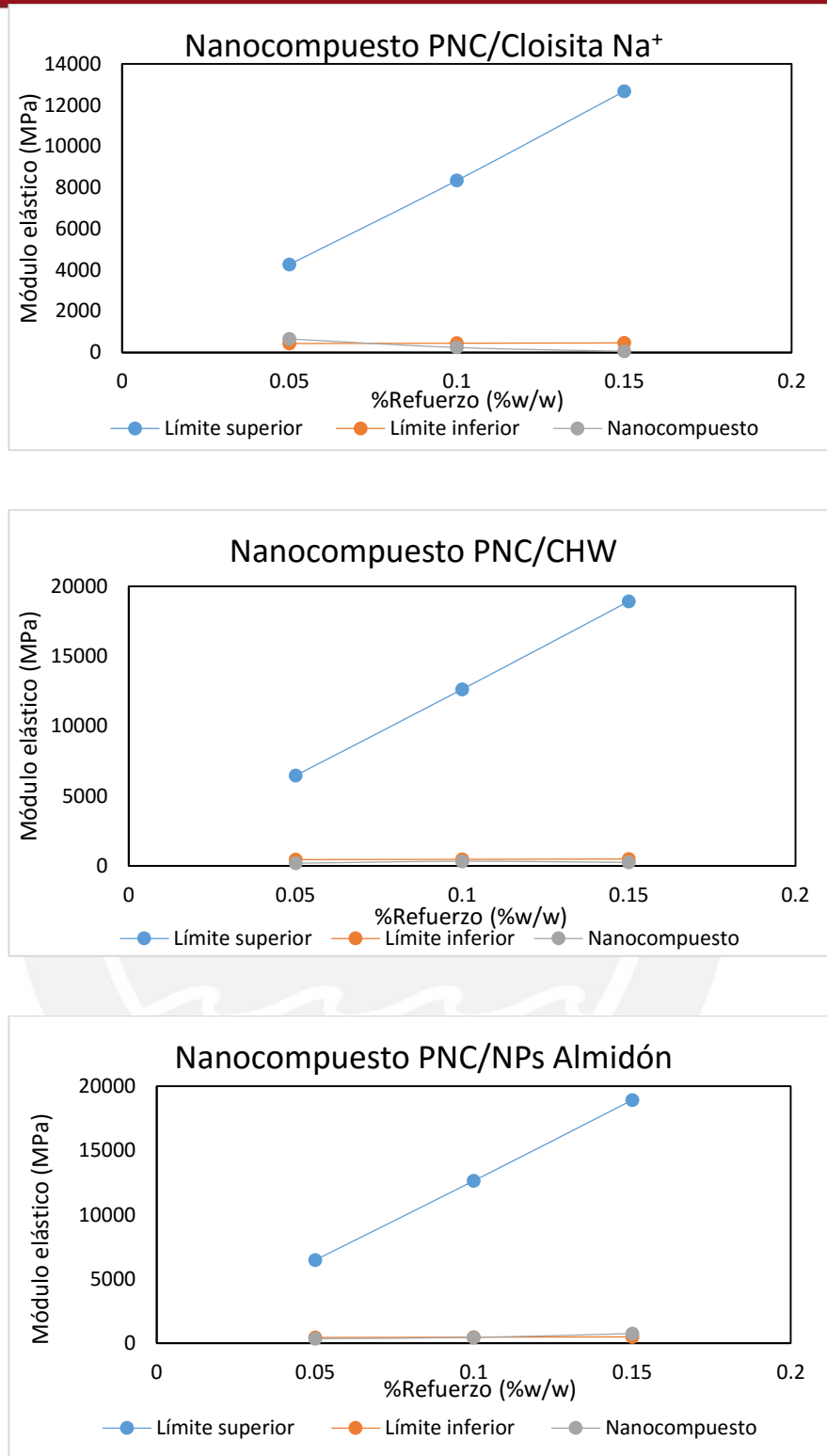


Figura 3.32. Comparación de los valores de módulo elástico obtenidos con los límites máximos y mínimos del modelo de Voigt y Reuss.

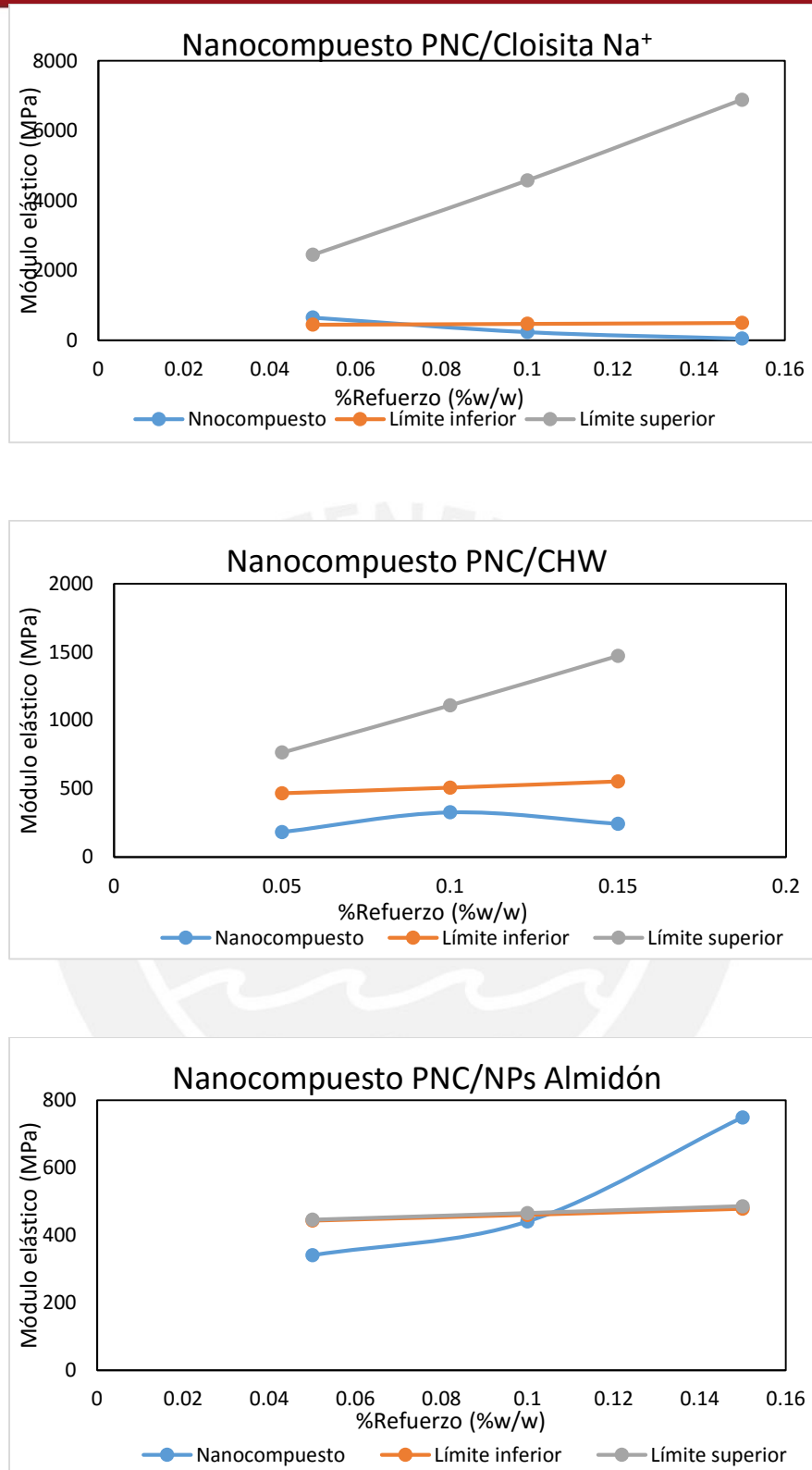


Figura 3.33. Comparación de los valores de módulo elástico obtenidos con los límites máximos y mínimos del modelo de Hashin-Shtrikman.

CONCLUSIONES

Se logró obtener el polisacárido “carragenina” del alga *Chondracanthus Chamissoi*. La misma se denomina “carragenina híbrida” por contener tres tipos: kappa, iota y nu ($\kappa/i/\nu$).

Los polisacáridos de la cianobacteria *Nostoc Commune* (PNC) están constituidos por una mezcla de otros monosacáridos (xilosa, glucosa, galactosa y arabinosa). Estos biopolímeros cumplen una función de protección en este organismo, principalmente debido a la presencia de grupos hidroxilos, acompañados de grupos ciclo glucosa. El polisacárido obtenido se conoce como *Nostocaceae*.

Ambos biopolímeros presentan la propiedad de formar películas delgadas. Ello permitió el desarrollo y el estudio de las propiedades de las matrices y compuestos.

La principal diferencia entre ambos polímeros es la presencia de grupos éster sulfato en la carragenina. La carragenina se degrada en dos etapas, una etapa a 258°C que comprende una primera degradación debido al desprendimiento del grupo éster sulfato; una etapa a 400°C que describe la segunda degradación hasta la carbonización en 700°C. El polisacárido PNC solo se observa una etapa de degradación entre 250 y 300°C, muy similar a otros biopolímeros como quitina y almidón.

Ambos polisacáridos presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) medida por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). La carragenina presenta una transición a -6.86°C, mientras que los polisacáridos del organismo *Nostoc Commune* presentaría una transición a -25.51°C. De acuerdo a la literatura, estos polisacáridos presentan transiciones por debajo de 0°C.

La caracterización de nanocompuestos de carragenina demuestra que los compuestos reforzados con Cloisita Na^+ y whiskers de quitina (CHW) no presentan una interacción química. Por otro lado, con las nanopartículas de almidón (NPs Almidón) se observa la formación de un nuevo grupo (C=O), lo que podría explicar el aumento que se da en la rigidez de los nanocompuestos Carragenina/NPs Almidón.

Las propiedades mecánicas evaluadas demuestran que en los compuestos de carragenina muestran un incremento en el módulo elástico en todos los casos. En los compuestos Carragenina/Cloisita Na^+ , se observa un incremento hasta un contenido de refuerzo del 10% en peso, y de ahí disminuye. En el caso de los compuestos

reforzados con whiskers de quitina y almidón, estos pueden haber formado una red (mencionada en la literatura), lo que brinda el incremento en el módulo elástico.

El análisis por calorimetría de barrido para los nanocompuestos de carragenina mostró que los valores de T_g no varían mucho para los nanocompuestos, y los valores de T_g se mantienen entre -7 y -11 °C. Los calores de transición son muy bajos, como indica la literatura.

En cambio, de acuerdo a los análisis realizados, los nanocompuestos de PNC no desarrollan interacción química con el refuerzo. Comparado con las propiedades mecánicas, se observa que no en todos los casos existe un grado de reforzamiento adecuado, comparado con la matriz de PNC. Sólo en el caso de los compuestos PNC/NPs Almidón se consigue un incremento significativo del módulo elástico.

El análisis termogravimétrico demuestra que todos los compuestos de carragenina mostraron una mayor estabilidad térmica. En cambio los compuestos de PNC solo mostraron una mejora en la estabilidad con Closita Na^+ , ya que los refuerzos de CHW y NPs Almidón se degradan de la misma manera que el PNC

Los estudios por calorimetría de barrido para los nanocompuestos de PNC mostraron que los valores de una posible T_g variarían entre 0 y -26 °C. Los calores de transición calculados son muy bajos. No se han reportado estudios similares en la literatura.

El modelamiento de las propiedades mecánicas de nanocompuestos de carragenina indica que el modelo de Hashin-Shtrikman se acerca más al comportamiento de los compuestos reforzados con arcilla, CHW. Para el modelamiento de las propiedades mecánicas de compuestos de PNC, ninguno de los modelos cumple con los valores experimentales.

BIBLIOGRAFÍA

Artículos científicos.-

- A.G.B. Pereira, E.C. Muniz, Y.L. Hsieh. Chitosan-sheath and chitin-core nanowhiskers. *Carbohydrate Polymers* 107, 2014, pp. 158-166.
- A.I. Usov. Structural analysis of red seaweed galactans of agar and carrageenan groups. *Food Hydrocolloids* 12, 1998, pp. 301-308.
- A.J. Uddin, M. Fujie, S. Sembo, Y. Gotoh. Outstanding reinforcing effect of highly oriented chitin whiskers in PVA. *Carbohydrate Polymers* 87, 2012, pp. 799-805.
- A.-M. Shi, L.J. Wang, D. Li, B. Adhikari. Characterization of starch nanoparticles. Part 1: Physical and mechanical properties. *Carbohydrates Polymers* 96, 2013, pp. 593-601.
- A.Qin, X. Li, Z. Zhao, D. Liu, C. He. Preparation and characterization of nano-chitin whiskers reinforced PVDF membrane with excellent antifouling property. *Journal of Membrane Science* 480, 2015, pp. 1-10.
- A.V. Briones, W.O. Ambal, R.R. Estrella, R. Pangilinan, C.J. De Vera, R.L. Pacis, N Rodriguez y M.A. Villanueva. Tensile and Tear Strength of Carrageenan Film from Philippine Euchema Species. *Marine Biotechnology* 6, 2004, pp. 148-151.
- A. Mishra, K. Kavita, B. Jha. Characterization of extracelular polymeric substance produced by micro-algae *Dunaliella salina*. *Carbohydrate Polymers* 83, 2011, pp. 852-857.
- A. Parikh, D. Madamwar. Partial characterization of extracelular polysaccharides from cyanobacteria. *Bioresource Technology* 97, 2006, pp. 1822-1827.
- Angellier H., L. Choisnard, S. Molina-Boisseau, P. Ozil, A. Dufresne. Optimization of the Preparation of Aqueous Suspensions of Waxy Maize Starch Nanocrystals Using a Response Surface Methodology. *Biomacromolecules* 5, 2004, pp. 1545-1551.
- Angellier H., S. Molina-Boisseau y A. Dufresne. Mechanical Properties of Waxy Maize Starch Nanocrystal Reinforced Natural Rubber. *Macromolecules* 38, 2005, pp. 9161-9170.
- B. Chen, Julian R.G. Evans, H.C. Greenwell, P. Boulet, P.V. Coveney, A.A. Bowden y A. Whiting. A critical of polymer-clay nanocomposites. *Che. Soc. Rev.* 37, 2008, pp. 568-594.
- B. Jaki, J. Orjala, O. Sticher. A novel Extracellular Disterpenoid with Antibacterial Activity from the Cyanobacterium *Nostoc commune*. *J. Nat. Prod.* 62, 1999, pp. 502-503.
- B. Jaki, J. Hellamnn, O. Sticher. New Antibacterial Metabolites from the Cyanobacterium *Nostoc commune* (EAWAG 122b). *J. Nat. Prod.* 63, 2000, pp. 1283-1285.
- B. Ma, A. Qin, Z. Li, X. Zhao, C. He. Structure and properties of chitin whiskers reinforced chitosan membranes. *Int. J. of Biological Macromolecules* 64, 2014, pp. 341-346.

B. Nicolaus, A. Panico, L. Lama, I. Romano, M.C. Manca, A. De Giulio, A. Gambacorta. Chemical composition and production of exopolysaccharides from representative members of heterocystous and non-heterocystous cyanobacteria. *Phytochemistry* 52, 1996, pp. 639-647.

Balakrishnan B., Banarjee R. Biopolymer-Based Hydrogels for Cartilage Tissue Engineering. *Chemicals Reviews* 111, 2011, pp. 4453-4474.

Bixler H.J. Recent developments in manufacturing and marketing carrageenan. *Hydrobiologia* 326/327, 1996, pp. 35-57.

Chandra P., R. Jayasankar y C. Seema. Yield of carrageenan from *Kappaphycus alvarezzi* subjected to different physical and chemical treatments. *Seaweed Res. Utiln.* 28, 2006, pp. 113-117.

C. Bertocchi, L. Navarini, A. Cesáro. Polysaccharides from cyanobacteria. *Carbohydrate polymers* 12, 1990, pp. 127-153.

C.G. Oates. Toward an understanding of starch granule structure and hydrolysis. *Trends in Food Science and Technology* 8, 1997, pp. 375-382.

C.G. Biliaderis, D.R. Grant, J.R. Vose. Structural characterization of legumes starches. I. Studies on amylose, amylopectin, and beta-limit dextrans. *Cereal Chemistry* 58, 1981, pp. 162.

C.W. Angle y H.A. Hamza. An Electrokinetic Study of a Natural Coal Associated Mixture of Kaolinite and Montmorillonite in Electrolytes. *Applied Clay Science* 4, 1989, pp. 263-278.

D. Le Corre, H. Angellier. Preparation and application of starch nanoparticles for nanocomposites: A review. *Reactive and Functional Polymers* 85, 2014, pp. 97-120.

D. Le Corre, J. Bras, A. Dufresne. Starch Nanoparticles: A review. *Biomacromolecules* 11, 2010, pp. 1139-1153.

D. Liu, Q. Wu, H. Chen, P.R. Chang. Transitional properties of starch colloid with particle size reduction from micro to nanometer. *Journal of Colloid and Interface Science* 339, 2009, pp. 117-124.

D.S. Cha y M.S. Chinnan. Biopolymers-Based Antimicrobial Packing: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 44, 2004, pp. 223-237.

Daniel Da Silva A.L., Lopes A.B., Gil A.M., Correa R.N. Synthesis and characterization of porous kappa-carrageenan/calcium phosphate nanocomposite scaffolds. *Journal of Materials Science* 42, 2007, pp. 8581-8591.

De Ruiter G.A. y B. Rudolph. Carrageenan Biotechnology. *Trends in Food Science and Technology* 8, 1997, pp. 389-395.

Dufresne A., J.Y. Cavallé. Clustering and Percolation Effects in Microcrystalline Starch-Reinforced Thermoplastic. *Journal of Polymer Science* 36, 1998, pp. 2211-2224.

E. Kristo, C.G. Biliaderis. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films. *Carbohydrate Polymers* 68, 2007, pp. 146-158.

- E.P. Giannelis. A New Strategy for Synthesizing Polymer-Ceramic Nanocomposites. *JOM* 44, 1992, pp. 28-31.
- F.G. Torres, O.P. Troncoso, J. Vega, M. Wong. Influence of Botanic Origin in the Morphology and Size of Starch Nanoparticles from Andean Native Starch Sources. *Polymers for Renewable Resources* 6, 2015, pp. 91-103.
- G.M. Odegard, T.C. Clancy, T.S. Gates. Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites. *Polymer* 46, 2005, pp. 553-562.
- Gabriela Azevedo, L. Hilliou, G. Bernardo, I. Sousa-Pinto, R.W. Adams, M. Nilsson y R.D. Villanueva. Tailoring kappa/iota carrageenan from *Mastocarpus stellatus* with desired gel quality through pre-extraction alkali treatment. *Food Hydrocolloids* 31, 2013, pp. 94-102.
- Gan S. y Feng Q. Preparation and characterization of a new injectable bone substitute carrageenan/nanohydroxyapatite/collagen. *Zhongguo Yi Kue Xue Yuan Xue Bao* 28, 2006, pp. 710-713.
- Greaves G.N., A.L. Greer, R.S. Lakes, T. Rouxel. Poissons ratio and modern materials. *Nature Materials* 10, 2011, pp.823-837.
- Guangli Yu, H. Guan, A.S. Ioanoviciu, S.A. Sikkander, Ch. Thanawiroon, J.K. Tobacman, T. Toida, R.J. Linhardt. Structural studies on k-carrageenan derived oligosaccharides. *Carbohydrate Research* 337, 3003, pp. 433-440.
- Guo J. H., Skinner G., Harcum W., Barnun P. Pharmaceutical application of naturally occurring water-soluble polymer. *PSTT* 1, 1998, pp. 254-261.
- H.-Y. Kim, S.S. Park, S.T. Lim. Preparation, caharacterization and utilization of starch nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 126, 2015, pp. 607-620.
- H.E. Johnson, S.R. King, S.A. Banack, C. Webster, W.J. Callanaupa y P.A. Cox. Cyanobacteria (*Nostoc commune*) used as a dietary item in the Peruvian highlands produce the neurotoxic amino acid BMMA. *Journal of Ethnopharmacology* 118, 2008, pp. 159-165.
- H.M. Hamzah, A. Osman, C.P. Tan, F.M. Ghazali. Carrageenan as an alternative coating for papaya (*Carica papaya* L. cv. Eksotika). *Postharvest Biology and Technology* 75, 2013, pp. 142-146.
- Haifeng Li, J. Xu, Y. Liu, S. Ai, F. Qin, Z. Li, H. Zhang y Z. Huang. Antioxidant and moisture-retention activities of the polysaccharide from *Nostoc Commune*. *Carbohydrate Polymers* 83, 2011, pp. 1821-1827.
- Halpin J.C., Kardos J.L. The Halpin-Tsai Equations: A review. *Polymer Engineering and Science* 5, 1976, pp. 344-352.
- Hilliou L., F.D.S. Larotonda, P. Abreu, A.M. Ramos, A.M. Sereno, M.P. Goncalves. Effect of extraction parameters on the chemical structure and gel properties of κ/i hybrid carrageenans obtained from *Mastocarpus stellatus*. *Biomolecular Engineering* 23, 2006, pp. 210-208.
- Hilliou L. Hybrid Carrageenans: Isolation, Chemical Structure and Gel Properties. *Advances in Food and Nutrition Research* 72, 2014, pp. 18-40.
- Hoover R. Acid-Treated Starches. *Foor Reviews International* 16, 2000, pp. 369-392.

- J. Liu, X. Zhan, J. Wan, Y. Wan, C. Wan. Review for carrageenan-based pharmaceutical biomaterials: Favourable physical features versus adverse biological effects. *Carbohydrate Polymers* 121, 2015, pp. 27-36.
- J. Vigiúé, S. Molina-Boisseau, A. Dufresne. Processing and Characterization of Waxy Maize Starch Films Plasticized by Sorbitol and Reinforced with Starch Nanocrystals. *Macromolecular Journal* 7, 2007, pp. 1206-1216.
- K.L. Deng, J. Liu, G.Z. Wang, H. Tian, X.B. Ren, H.B. Zhong, P.F. Zhang. Potassium doperiodatocuprate-mediated preparation of poly(methyl methacrylate)/organo-montmorillonite composites via in situ grafting copolymerization. *eXPRESS Polymer Letters* 2, 2008, pp. 677-686.
- Kalichevsky M.T., E.M. Jaroszkiewicz, S. Ablett, J.M.V. Blanshard y P.J. Lilford. The glass transition of amylopectin measured by DSC, DMTA and NMR. *Carbohydrate Polymers* 18, 2002, pp. 77-88.
- Kasapi S., Mitchell J.R. Definition of the rheological glass transition temperature in association with the concept of iso-free-volume. *Int. J. of Biological Macromolecules* 29, 2001, pp. 315-321.
- Knutsen S., Myslabodski D.E., Larsen B., A.I. Usov. A Modified System of Nomenclature for Red Algae Galactans. *Botanica Marina* 37, 1994, pp. 163-169.
- Kowalczyk K. Epoxy coatings with modified montmorillonites. *Progress in Organic Coatings* 62, 2008, pp. 425-429.
- L. Brull, Z. Huang, J.E. Thomas-Oates, B.A. Paulsen, E.H. Cohen y T.E. Michaelsen. Studies of polysaccharides from three edible species of nostoc (cyanobacteria) with different colony morphologies: structural characterization and effect on the complement system of polysaccharides from Nostoc Commune. *J. Phycol* 96, 2000, pp. 871-881.
- L. Pereira, A.M. Amado, A.T. Critchley, F. Van de Velde, P.J.A. Ribeiro-Claro. Identification of selected seaweed polysaccharides (Phycocolloids) by vibrational spectroscopy (FTIR-ATR and FT-Raman). *Food Hydrocolloids* 23, 2009, pp. 1903-1909.
- L. Pereira, A. Sousa, H. Coelho, A.M. Amado, P.J.A. Ribeiro-Claro. Use of FTIR, FT-Raman y ¹³C-NMR spectroscopy for identification of some seaweed phycocolloids. *Biomolecular Engineering* 20, 2003, pp. 223-228.
- L. Pereira y F. Van de Velde. Portuguese carrageenophytes: Carrageenan composition and geographic distribution of eight species (Gigartinales, Rhodophyta). *Carbohydrate Polymers* 84, 2011, pp. 614-623.
- Li. L, R. Ni, Y. Shao y Sh. Mao. Carrageenan and its application in drug delivery. *Carbohydrate Polymers* 103, 2004, pp. 1-11.
- M. Arroyo, M.A. López-Manchado, B. Herrero. Organo-montmorillonite as substitute of carbón black in natural rubber compounds. *Polymer* 44, 2003, pp. 2447-2453.
- M. Calderon, M.E. Ramírez y D. Bustamante. Notas sobre tres especies de Gigartinaceae (Rhodophyta) del litoral peruano. *Revista Peruana de Biología* 17, 2010, pp. 115-121.

- M. Ikpi, M.Muhammed, M. Umar. Thermal Properties of Chitin Whiskers Reinforced Poly(Acrylic Acid). Int. Journal of Scientific and Technology Research 4, 2015, pp. 281-288.
- M. Ito, Y. Matahira, K. Sakai. The application of chitin-chitosan to bone filling materials. Nippon Kichin, Kitosan Gakkai 4, 1998, pp. 142-143.
- M. Mitsuiki, Y. Yamamoto, A. Mizuno y M. Motoki. Glass Transition Properties as a Function of Water Content for Various Low- ζ -Moisture Galactans. J. Agric. Food Chem. 46, 1998, pp. 3528-3534.
- M. Sen, E.N. Erboz. Determination of critical gelation conditions of κ -carrageenan by viscosimetric and FT-IR analyses. Food Research International 43, 2010, pp. 1361-1364.
- Mallakpour S, M. Dinari. Preparation and characterization of new organoclays using natural amino acids and Cloisite Na⁺. Applied Clay Science 31, 2011, pp. 353-359.
- Mallakpour S., M. Dinari. Biomodification of Cloisite Na⁺ with L-Methionine Amino Acid Preparation of Poly(vinyl alcohol)/Organicclay Nanocomposite Films. Journal of Applied Polymers Science 124, 2012, pp. 4322-4330
- McCandless E.L., J.A. West, M.S. Guiry. Carrageenan Patterns in the Glgartinaceae. Biochemical Systematics and Ecology 11, 1983, pp. 175-182.
- Morin A., A. Dufresne. Nanocomposite of Chitin Whiskers from *Riftia* Tubers and Poly(caprolactone). Macromolecules 35, 2002, pp. 2190-2199.
- Nair K.G. y A. Dufresne. Crab Shell Chitin Whiskers Reinforced Natural Rubber Nanocomposite. 3. Effect of Chemical Modification of Chitin Whiskers. Biomacromolecules 4, 2003, pp. 1835, 1842.
- N.L. García, L. Ribba, A. Dufresne, M. Aranguren, S. Goyanes. Effect of glicerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch nanocrystals. Carbohydrate Polymers 84, 2011, pp. 203-210.
- N.R. Savadekar, V.S. Karende, A.K. Bharimalla, S.T. Mhaske. Preparation of nano cellulose fibers and its application in kappa-carrageenan based films. Int. J. of Biological Macromolecules 51, 2012, pp. 1008-1013.
- Necas J., L. Bartosikova. Carrageenan: a review. Veterinarni Medicina 58, 2013, pp. 187-205.
- Ning Lin, J. Huang, P.R. Chang, D.P. Anderson y J. Yu. Preparation, Modification and Application of Starch Nanocrystals in Nanomaterials: A Review. Journal of Nanomaterials 2011, 2010, pp. 1-13.
- P.-p. Han, Y. Sun, S. Jia, Ch. Zhong, Z. Tan. Effects of light wavelengths on extracelular and capsular polysaccharides production by *Nostoc flagelliforme*. Carbohydrate Polymers 105, 2014, pp. 145-151.
- Paillet M. y A. Dufresne. Chitin Whiskers Reinforced Thermoplastic Nanocomposites. Macromolecules 34, 2001, pp. 6527-6530.
- Paulsen B. Prediction of elastic constants of multiphase materials. Trans. Met Soc. AIME 218, 36-39.

Pepei Wang, X. Zhao, Y. Lv, M. Li, X. Liu, G. Li y G. Yu. Structural and compositional characteristics of hybrid carrageenans from red algae *Chondracanthus Chamosoi*. *Carbohydrate Polymers* 89, 2012, pp. 914-919.

Peter Watt. Hashin-Shtrikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with orthorhombic symmetry. *Journal of Applied Physics* 50, 1979, pp. 6290-6295.

Picker K.M. The use of carrageenan in mixture with microcrystalline cellulose and its functionality for making tablets. *European Journal of Pharmaceutical and Biopharmaceutical* 48, 1999a, pp. 27-36.

Picker K.M. Matrix tables of carrageenans. I. A compaction study. *Drug Development and Industrial Pharmacy* 25, 1999b, pp. 329-337.

Piyada K., Waranyou S. y Thawien W. Mechanical, thermal and structural properties of rice starch films reinforced with rice starch nanocrystals. *Int. Food Research Journal* 20, 2013, pp. 439-449.

Prajapati V.D., P.M. Maheriya, G.K. Jani, H.K. Solanki. Carrageenan: A natural seaweed polysaccharide and its applications. *Carbohydrate Polymers* 105, 2012, pp. 97-112.

Putaux J.L., S. Molina-Boisseau, T. Momaour, A. Dufresne. Platelet Nanocrystals Resulting from the Disruption of Waxy Maize Granules by Acid Hydrolysis. *Biomacromolecules* 4, 2003, pp. 1198-1202.

Q. Sun, M. Gong, Y. Li, L. Xiong. Effect of retrogradation time on preparation and characterization of proso millet starch nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* 111, 2014, pp. 133-138.

Rhim J.W. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers* 86, 2011, pp. 691-699.

Rhim J.W., L.F. Wang. Preparation and characterization of carrageenan-based nanocomposite films reinforced with clay mineral and silver nanoparticles. *Applied Clay Science* 97-98, 2014, pp. 174-183.

Rinaudo M. Chitin and Chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science* 31, 2006, pp. 603-632.

S.B. Haaj, A. Magnin, C. Pétrier, S. Boufi. Starch nanoparticles formation via high power ultrasonication. *Carbohydrate Polymers* 92, 2013, pp. 1625-1632.

S.C. Tjong. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Material Science and Engineering* 53, 2006, pp. 73-197.

S. Jensen, B.O. Petersen, S. Omarsdottir, B.S. Paulsen, J.O. Duss y E.S. Olafsdottir. Structural characterisation of a complex heteroglycan from the cyanobacterium *Nostoc Commune*. *Carbohydrate Polymers* 91, 2013, pp. 370-376.

S. Nanaki, E. Karavas, Lida Kalantzi, D. Bikiaris. Miscibility study of carrageenan blends and evaluation of their effectiveness as sustained release carriers. *Carbohydrate Polymers* 79, 2012, pp. 1157-1167.

S.M. Olhero, G. Tari, M.A. Coimbra, J.M.F. Ferreira. Synergy of polysaccharide mixtures in gel casting of alumina. *Journal of the European Ceramic Society* 20, 2000, pp. 423-429.

- S. Shankar, J.P. Reddy, J.W. Rhim, H.Y. Kim. Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitin nanofibrils reinforced carrageenan nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers* 117, 2015, pp. 468-475.
- S. Shojaee-Aliabadi, M.A. Mohammadifar, H. Hosseini, A. Mohammadi, M. Ghasemlou, S.M. Hosseini, M. Haghshenas, R. Khaksar. Characterization of nanobiocomposite kappa-carrageenan film with *Zataria multiflora* essential oil and nanoclay. *Int. J. of Bio. Mac.* Article in Press (2014).
- Shiru Jia, H. Yu, Y. Lin y Y. Dai. Characterization of Extracellular Polysaccharides from *Nostoc flagelliforme* Cells in Liquid Suspension Culture. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 12, 2007, pp. 271-275. *BioResources* 10, 2015, pp. 256-271.
- Siti Zarina e I. Ahmad. Biodegradable Composite Films based on kappa-carrageenan reinforced by cellulose nanocrystals from Kenaf Fibers.
- T. Barahona, H.J. Prado, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman, E.L. Fissore, L.N. Gerchenson, M.C. Matulewicz. Cationization of kappa- and iota-carrageenan-Characterization and properties of amphoteric polysaccharides. *Carbohydrate Polymers* 126, 2015, pp. 70-77.
- T.D. Fornes, D.R. Paul. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymers* 44, 2003, pp. 4993-5013.
- Tobacman J.K., R.B. Wallace, M.B. Zimmerman. Consumption of carrageenan and other water-soluble polymers used as food additives and incidence of mammary carcinoma. *Medical Hypotheses* 56, 2001, pp. 589-598.
- Tuvikene R., K. Truus, M. Vaher, T. Kailas, G. Martin y P. Kersen. Extraction and quantification of hybrid carrageenans from the biomass of the red algae *Furcellaria lumbricalis* and *Coccotylus truncates*. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 55, 2006, pp. 40-53.
- V. Rubentheren, T.A. Ward, C.Y. Chee, C.K. Tang. Processing and analysis of chitosan nanocomposite reinforced with chitin whiskers and tannin acid as a crosslinker. *Carbohydrate Polymers* 115, 2015, pp. 379-387.
- Van de Velde F. Structure and function of hybrid carrageenans. *Food Hydrocolloids* 22, 2008, pp. 727-734.
- Van de Velde F., A.S. Antipova, H.S. Rollema, T.V. Burova, N.V. Gringberg, L. Pereira, P.M. Gilsonana, R.H. Tromp, B. Rudolph y V.Y. Grinberg. The structure of kappa/i hybrid carrageenans. II. Coil-helix transition as a function of chain composition. *Carbohydrate Research* 340, 2007, pp. 1113-1129.
- Van de Velde F., H.A. Peppelman, H.S. Rollema, R.H. Tromp. On the structure of kappa/i hybrids carrageenans. *Carbohydrate Research* 331, 2001, pp. 271-283.
- Van de Velde F., L. Pereira y H.S. Rollema. The revised NMR chemical shift data of carrageenan. *Carbohydrate Research* 339, 2004, pp. 2309-2313.
- Van de Velde F., S.H. Knutsen, A.I. Usov, H.S. Rollema y A.S. Cerezo. ¹H and ¹³C high-resolution NMR spectroscopy of carrageenans: application in research and industry. *Trends in Food Science and Technology* 13, 2002, pp. 73-92.

W.J Work, K. Horie, M. Hess y F.T. Stepto. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials. *Pure Appl. Chem.* 76, 2004, pp. 1985-2007.

Wang H.B., S.J. Wu, D. Liu. Preparation of polysaccharides from cyanobacteria *Nostoc Commune* and their antioxidant activities. *Carbohydrate Polymers* 99, 2014, pp. 553-555.

Willis J.R. Bounds and self-consistent estimates for the overall properties of anisotropic composites. *J. Mech Phys Solids* 25, 1977, pp. 185-202.

Wongpanit P., Sanchavanatik N., P. Pavasant, T. Bunaprasert, Y. Tabata y R. Rujuravanit. Preparation and Characterization of Chitin Whisker-reinforced Silk Fibrin Nanocomposite Sponges. *European Polymer Journal* 43, 2007, pp. 4123-4135.

Wu X., F.G. Torres, F. Vilaseca, Peijis T. Influence of the processing conditions on the mechanical properties of chitin whiskers reinforced poly(caprolactone) nanocomposites. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 1, 2007, pp. 341-350.

Y. Lu, L. Weng y L. Zhang. Morphology and Properties of Soy Protein Isolate Thermoplastic Reinforced with Chitin Whiskers. *Biomacromolecules* 5, 2004, pp. 1046, 1051.

Z. Hashin y S. Shtrikman. A variational approach to the theory of the elastic behavior of polycrystals. *J. Mech. Phys. Solids* 10, 1962, pp. 343-352.

Z. Hashin y S. Shtrikman. A variational approach to the theory of the elastic behavior of multiphase materials. *J. Mech. Phys. Solids* 11, 1963, pp. 127-140.

Zeng J., Y.S. He, S.L. Li y Y.Z. Wang. Chitin whiskers: An overview. *Biomacromolecules* 13, 2012, pp. 1-11.

Zimmerman R.W. Hashin-Shtrikman bounds on the poisson ratio of a composite material. *Mech. Res. Commun.* 19, 1992, pp. 563-569.

Libros.-

A. Dufresne. Polymer nanocomposite from biological resources. Publicado en *Biopolymers Technology*, A.C. Bertolini. Sao Paulo, Brazil, 2007, pp. 59-83.

B. Harris. *Engineering Composite Materials*. Cap. 3: Elastic Properties of Fibre Composites. The Institute of Materials, Londres, 1999. Pp. 33-39

D. Hull. *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge University Press, Cambridge. 1981, pp. 3-4.

D.R. Askeland y P.P. Phulé. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Cap. 16: Materiales compuestos-Trabajo en equipo y sinergia en los materiales. Thomson Editores, México, 2004. Pp. 725.

F.L. Matthews y R.D. Rawling. *Composite materials: Engineering and science*. Cap. 7: Stiffness, strength and related topics. CRC Press. Imperial College of Science, Technology and Medicine, Londres, Reino Unido, 1994. Pp. 206-2015.

Gidley M.J., Cooke D., Ward-Smith S. Low moisture polysaccharide systems: thermal and spectroscopy aspects. Publicado en In the Glassy State in Foods, J.M.V. Blanshard y P.J. Lillford. Nottingham University Press, England, 1993, pp. 303-316.

J.M.V. Blanshard. Starch granule structure and function: a physicochemical approach. Publicado en Starch: Properties and Potentials. T. Gallard, Society of Chemicals Industry. Londres, Reino Unido, 1987. Pp. 16-54.

K. Kajiwara y T. Miyamoto. Progress in Structural Characterization of Functional Polysaccharides. Publicado en Polysaccharides: Structural, Diversity and Functional Versatility, S. Dumitriu. Marcel Dekker, Estados Unidos, 2005. Pp. 3-20.

Normas Técnicas.-

ASTM International. ASTM D882-12 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Pp. 1-11

ASTM International. ASTM D3418-15 Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. Pp. 1-7.

