



**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE  
CIUDAD MADERO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



**INJERTO DE HIDROXIETILMETACRILATO SOBRE QUERATINA OBTENIDA A  
PARTIR DE LA PLUMA DE POLLO Y SU APLICACIÓN EN MATERIALES  
COMPUESTOS**

Para obtener el grado de:  
**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta:  
**Ing. Cynthia Graciela Flores Hernández**

Director de Tesis:  
**Dr. José Luis Rivera Armenta**

Co-Director de Tesis:  
**Dra. Ana Laura Martínez Hernández**

**“2010, Año de la Patria. Bicentenario del Inicio de la Independencia  
y Centenario del Inicio de la Revolución”**



SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

Cd. Madero, Tam., a **26 de Octubre de 2010.**

OFICIO No.: U1.649/10  
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. ING. CYNTHIA GRACIELA FLORES HERNÁNDEZ  
P R E S E N T E**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“INJERTO DE HIDROXIETILMETACRILATO SOBRE QUERATINA OBTENIDA A PARTIR DE PLUMA DE POLLO Y SU  
APLICACIÓN EN MATERIALES COMPUESTOS”**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

*“Por mi Patria y por mi Bien”*

*M. P. María Yolanda Chávez Cincó*  
**M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO**  
JEFA DE LA DIVISIÓN

c.c.p.- Archivo

MYCHC 'RCAC' aygc\*



**S.E.P.**  
DIVISION DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E  
INVESTIGACION  
I T C M

# AGRADECIMIENTOS

A dios por permitirme concluir una meta más, por siempre acompañarme en los grandes y hermosos momentos, como el término de la maestría y por permitirme conocer a excelentes personas en este camino.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca No. 253812, la cual fue de gran apoyo en el transcurso de la investigación.

A mi asesor Dr. José Luis Rivera Armenta, por confiar en este proyecto de investigación, por la paciencia que me tuvo y por los grandes conocimientos que compartió durante la realización de este proyecto. Gracias por su enseñanza.

A la Doctora Ana Laura Martínez Hernández, por permitirme participar en este proyecto, pero sobre todo por su gran paciencia y confianza en todos los momentos. Gracias por haber aceptado ser la directora de esta tesis y creído en mí.

A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, por permitirme alcanzar una meta más en mi carrera profesional. En especial a la Dra. Nancy y al Dr. Hugo por sus consejos.

Al Doctor Carlos Velasco, por sus consejos y apoyo. Gracias por permitirme ser parte de su equipo de investigación.

A la Q. Carmen Vázquez Ramos por su ayuda en las Pruebas Mecánicas. Así como al Ing. Gerardo A. Fonseca H., por el soporte técnico que brindo en dichas Pruebas.

A la M. en I.Q. Alicia del Real López por su apoyo y asistencia en el equipo de SEM.

Al Doctor Victor Manuel Castaño, por las facilidades otorgadas a este proyecto

A la empresa de Pollos Villafranca, por proporcionarnos las plumas de pollo para esta investigación.

Al Sr. Rocha por su amistad y apoyo.

A mis amigos y compañeros, Edgar, Eduardo, Faby, Lili, Luisa, Ruth y Zama, gracias por brindarme su amistad desde el primer día de clases.

**Muchísimas Gracias!!!!**

# DEDICATORIA

A mi madre

**Graciela.** Gracias por el gran amor y apoyo incondicional que me has brindado. Gracias por ser la mejor mamá del mundo, por siempre confiar en mí y porque siempre serás mi ídolo.

A mi padre

**Evelio.** Por picarme el orgullo y permitirme ser la persona que soy. Por las palabras de aliento y el apoyo que me has dado. Gracias por todo el amor que me has brindado.

A mis hermanos

**Blanca y Jesús.** Por su amistad, cariño, peleas, comprensión y ser mi ejemplo a seguir, se que siempre contaré con ustedes, Mil Gracias!!!

A mi abue

**Rosa.** Gracias por ser tan especial, por tus oraciones y por estar siempre tan pendiente de todos nosotros.

A mis tías

**Gloria y Linda.** Por todo el cariño y apoyo que me han brindado.

A mis primos

**Ericka, Iván, Miguel, Emmanuel, Rosaura, Jair, Gloria y Evelyn.** Por sus consejos, por sus bromas y por todo el amor incondicional que me han brindado.

# RESUMEN

El uso de materiales naturales en los últimos años ha generado un gran interés en la sociedad debido a las características que estos poseen. La queratina es una proteína natural, de larga vida, que posee alta fuerza y baja densidad. Esta proteína se encuentra en diversos apéndices de mamíferos y aves, tales como las uñas, cabello, cuernos o plumas. La queratina que se usa en este trabajo se obtiene a partir de las barbas y bárbulas de las plumas de pollo. Este material se considera un desecho de la industria avícola, a pesar de poseer importantes características como biopolímero y a la fecha el estudio para búsqueda de aplicaciones es mínimo.

En este trabajo se busco introducir el Hidroxietilmetacrilato en la cadena polipeptídica y así modificar algunas propiedades, sin alterar las características originales de la queratina. El injerto se realizó utilizando un sistema iniciador Redox a partir de  $\text{KMnO}_4$  y el ácido Málico.

Después se caracterizó la queratina y el injerto HEMA-Queratina mediante diferentes técnicas, para corroborar el injerto y así estudiar las modificaciones de sus propiedades. Por último, se utilizó la fibra injertada y se añadió en una matriz totalmente natural, para formar un composito reforzado de queratina-quitosano-almidón.

# ABSTRACT

The use of natural materials in recent years has generated great interest in society due to the characteristics that they possess. Keratin is a natural protein with long life, which has high strength and low density. This protein is found in various appendages of mammals and birds, such as nails, hair, horns or feathers. The keratin that is used in this work is derived from the barbs and barbules of chicken feathers. This material is considered a waste of the poultry industry, despite having important features as biopolymer and to date the study to search applications is minimal.

This thesis seeks to introduce the Hydroxyethylmethacrylate in the polypeptide chain and thus modify some properties, without altering the original characteristics of keratin. The graft was performed using a redox initiator system from  $\text{KMnO}_4$  and malic acid.

Keratin and HEMA-grafted keratin were characterized using different techniques to corroborate the graft and to study changes in their properties. Finally, the grafted fiber was added in a totally natural matrix, to form a reinforced composite of keratin-chitosan-starch.

# ÍNDICE

RESUMEN.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ÍNDICE.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	vii
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1. FUNDAMENTO TEÓRICO.....</b>	<b>5</b>
1.1 GENERALIDADES DE LA QUERATINA.....	6
1.1.1 ESTRUCTURA DE LA QUERATINA.....	7
1.1.2 PLUMAS DE POLLO.....	9
1.2 GENERALIDADES DEL HIDROXIETILMETACRILATO.....	12
1.3 COPOLIMERIZACIÓN.....	14
1.3.1 FUNCIÓN DE LA COPOLIMERIZACIÓN.....	14
1.3.2 TIPOS DE COPOLÍMEROS.....	14
1.3.3 COPOLÍMERO INJERTO.....	15
1.3.4 INICIACIÓN REDOX.....	16
1.3.4.1 IONES METAL OXIDANTES EN LA INICIACIÓN REDOX.....	16
1.3.4.2 PROPIEDADES FÍSICAS Y FUNCIONALES DE LOS POLÍMEROS INICIADOS POR REDOX.....	17
1.3.5 APLICACIONES DE POLIMERIZACIÓN POR INJERTO.....	18
1.4 MATERIALES COMPUESTOS.....	19
1.4.1 ESTRUCTURA DE MATERIALES COMPUESTOS.....	20
1.4.2 CLASIFICACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS.....	20
1.4.3 MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRAS.....	21
1.4.3.1 FIBRA.....	23
1.4.4 APLICACIONES DE FIBRAS EN MATERIALES COMPUESTOS.....	23
1.5 GENERALIDADES DEL ALMIDÓN.....	25

1.6 GENERALIDADES DEL QUITOSANO.....	27
1.6.1 APLICACIONES DEL QUITOSANO.....	28
1.6.2 FORMACIÓN DE PELÍCULAS.....	30
<b>2. METODOLOGÍA.....</b>	<b>31</b>
2.1 MATERIALES Y REACTIVOS.....	32
2.2 MÉTODO DE OBTENCIÓN DE LA FIBRA DE PLUMA DE POLLO.....	32
2.3 MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LOS INJERTOS POR EL SISTEMA REDOX....	34
2.3.1 CÁLCULOS PARA OBTENER EL PORCENTAJE DE POLÍMERO INJERTADO.....	36
2.4 CARACTERIZACIÓN DE INJERTOS DE FIBRA.....	36
2.4.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR).....	37
2.4.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	38
2.4.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	38
2.4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	40
2.5 PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.....	41
2.5.1 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS QUITOSANO-ALMIDÓN.....	41
2.5.2 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS QUITOSANO-ALMIDÓN Y FIBRA.....	41
2.6 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS.....	43
2.6.1 ANÁLISIS DINÁMICO-MECÁNICO (DMA).....	43
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>45</b>
3.1 POSIBLES MECANISMOS DE REACCIÓN.....	46
3.2 INTEGRACIÓN DEL SISTEMA DE INJERTO POR REACCIÓN REDOX.....	47
3.3 CÁLCULOS PARA OBTENER EL PORCENTAJE DE POLIMERO INJERTADO...	48
3.4 EFECTO DE LAS VARIABLES DE REACCIÓN SOBRE EL PORCENTAJE DE INJERTO.....	50
3.4.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL MONÓMERO SOBRE EL PORCENTAJE DE INJERTO.....	50
3.4.2 EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN SOBRE EL PORCENTAJE DE INJERTO.....	51
3.5 CARACTERIZACIÓN DE INJERTOS DE BIOFIBRA.....	53
3.5.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	54
3.5.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.....	61
3.5.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	63
3.5.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	66

3.6 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS.....	69
3.6.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.....	69
3.6.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	72
3.6.2 ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO.....	74
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>78</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>82</b>
ANEXO I. PRUEBAS MECÁNICAS.....	83
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>88</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1.1	CONTENIDO DE AMINOÁCIDOS CONTENIDOS EN LA QUERATINA.....	11
1.2	PROPIEDADES DEL HIDROXIETILMETACRILATO.....	12
2.1	RELACIONES DE REACTIVOS PARA INJERTO.....	34
2.2	RELACIONES DE TIEMPOS PARA LA PREPARACIÓN DE INJERTOS.....	35
2.3	COMPOSICIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS ELABORADOS.....	43
3.1	CONDICIONES DEL SISTEMA FINAL DE REACCIÓN DE INJERTO EN LAS FIBRAS DE PLUMAS DE POLLO.....	48
3.2	PORCENTAJES DE INJERTO OBTENIDO A DIFERENTE TIEMPO DE REACCIÓN Y CONCENTRACIÓN DE MONÓMERO.....	49
3.3	SEÑALES DE INFRARROJO DE LA FIBRA DE PLUMA DE POLLO SIN INJERTAR.....	54
3.4	SEÑALES DE INFRARROJO DEL HEMA.....	55
4.1	PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.....	83

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1.1	MODELO DE ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA QUERATINA.....	7
1.2	ESTRUCTURAS DE LOS AMINOÁCIDOS QUE SE ENCUENTRAN DENTRO DE LA QUERATINA EN MAYOR PORCENTAJE.....	8
1.3	MICROGRAFÍA ELECTRÓNICA DE LA ESTRUCTURA DE LA PLUMA DE GUACAMAYA.....	10
1.4	PLUMA DE POLLO.....	10
1.5	ESTRUCTURA DEL HIDROXIETILMETACRILATO.....	13
1.6	COPOLÍMERO DE INSERCIÓN.....	15
1.7	ESTRUCTURA DEL ALMIDÓN.....	25
1.8	PRODUCCIÓN Y ESTRUCTURA DEL QUITOSANO.....	28
2.1	FIBRA DE PLUMA DE POLLO.....	33
2.2	OBTENCIÓN DE LA QUERATINA A PARTIR DE LAS PLUMAS DE POLLO....	33
2.3	PROCESO DE ELABORACIÓN DE INJERTOS DE FIBRA DE PLUMA DE POLLO Y MONÓMERO SINTÉTICO.....	35
2.4	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.....	40
2.5	PROCESO DE ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DE QUITOSANO-ALMIDÓN Y FIBRA.....	42
3.1	REPRESENTACIÓN DE LOS PROBABLES SITIOS DONDE PUEDA LLEVARSE A CABO EL INJERTO EN LA ESTRUCTURA DE LA QUERATINA..	46
3.2	MECANISMOS DE REACCIÓN DE INJERTO EN LA FIBRA DE PLUMA DE POLLO EN UN SISTEMA REDOX.....	47
3.3	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE MONÓMERO Y TIEMPO DE REACCIÓN SOBRE EL PORCENTAJE DE INJERTO EN LA FIBRA DE PLUMA DE POLLO.....	50
3.4	FIBRAS DE PLUMA INJERTADAS CON DIFERENTES PORCENTAJES DE HEMA EN UN TIEMPO DE REACCIÓN DE 2 HORAS.....	52

3.5	FIBRAS DE PLUMA INJERTADAS CON DIFERENTES PORCENTAJES DE HEMA EN UN TIEMPO DE REACCIÓN DE 3 HORAS.....	53
3.6	FIBRAS DE PLUMAS INJERTADAS CON DIFERENTES PORCENTAJES DE HEMA EN UN TIEMPO DE REACCIÓN DE 4 HORAS.....	53
3.7	ESPECTRO FTIR DE LA FIBRA DE PLUMA DE POLLO SIN INJERTAR (A) Y DEL HEMA (B).....	57
3.8	ESPECTRO FTIR DE LA FIBRA DE PLUMA DE POLLO INJERTADA CON 26% DE HEMA (A), CON 70% DE HEMA (B), CON 85% DE HEMA (C), EN UN TIEMPO DE REACCIÓN DE 2 HORAS.....	58
3.9	ESPECTRO FTIR DE LA FIBRA DE PLUMA DE POLLO INJERTADA CON 57% DE HEMA (C), CON 83% DE HEMA (A), CON 92% DE HEMA (B), EN UN TIEMPO DE REACCIÓN DE 3 HORAS.....	59
3.10	ESPECTRO FTIR DE LA FIBRA DE PLUMA DE POLLO INJERTADA CON 35% DE HEMA (A), CON 38% DE HEMA (B), CON 76% DE HEMA (C), EN UN TIEMPO DE REACCIÓN DE 4 HORAS.....	60
3.11	CURVAS DE ANÁLISIS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO DE LA FIBRA SIN INJERTAR Y DE LA FIBRA INJERTADA CON 29% Y 38% DE HEMA.....	62
3.12	TERMOGRAMA DE LA FIBRA SIN INJERTAR, DEL HEMA, DE LA FIBRA INJERTADA CON 38% DE HEMA Y DE LA FIBRA INJERTADA CON 29% DE HEMA, OBTENIDOS MEDIANTE TGA.....	64
3.13	FIBRA DE PLUMA DE POLLO SIN INJERTAR, CON UN AUMENTO DE 2500 (A), CON UN AUMENTO DE 7,500 (B).....	67
3.14	FIBRA DE PLUMA DE POLLO INJERTADA CON 19% DE HEMA, CON UN AUMENTO DE 2,500 (A), CON UN AUMENTO DE 7,500 (B).....	67
3.15	FIBRA DE PLUMA DE POLLO INJERTADA CON 35% DE HEMA, CON UN AUMENTO DE 2,500 (A), CON UN AUMENTO DE 7,500 (B).....	68
3.16	FIBRA DE PLUMA DE POLLO INJERTADA CON 38% DE HEMA, CON UN AUMENTO DE 2,500 (A), CON UN AUMENTO DE 7,500 (B).....	68
3.17	FIBRA DE PLUMA DE POLLO INJERTADA CON 76% DE HEMA, CON UN AUMENTO DE 2,500 (A), CON UN AUMENTO DE 7,500 (B).....	69
3.18	COMPOSITO QUITOSANO-ALMIDÓN.....	70
3.19	COMPOSITO QUITOSANO-ALMIDÓN-FIBRA SIN INJERTAR.....	70
3.20	COMPOSITO QUITOSANO-ALMIDÓN-FIBRA INJERTADA CON 38% DE	

	HEMA.....	71
3.21	COMPOSITO QUITOSANO-ALMIDÓN-FIBRA INJERTADA CON 76% DE HEMA.....	71
3.22	IMAGEN DE SEM DE COMPOSITO QUITOSANO-ALMIDÓN (A) 2,500 Y (B) 7,500 AUMENTOS.....	73
3.23	IMAGEN DE SEM DE COMPOSITO QUITOSANO-ALMIDÓN-FIBRA SIN INJERTAR (A) 2,500 Y (B) 5,000 AUMENTOS.....	73
3.24	IMAGEN DE SEM DE COMPOSITO QUITOSANO-ALMIDÓN-FIBRA INJERTADA CON 0.075M DE HEMA (A) 1,000 Y (B) 2,500 AUMENTOS...	74
3.25	CURVAS DEL MÓDULO DE ALMACENAMIENTO DEL ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO EN LOS COMPOSITOS DE QUITOSANO-ALMIDÓN-FIBRA DE PLUMA DE POLLO.....	75
3.26	CURVAS DE TANGENTE $\Delta$ DEL ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO EN LOS COMPOSITOS DE QUITOSANO-ALMIDÓN-FIBRA DE PLUMA DE POLLO.....	76
4.1	GRÁFICA DE ESFUERZO-DEFORMACIÓN DE LAS PELÍCULAS QUITOSANO-ALMIDÓN.....	85
4.2	GRÁFICA DE ESFUERZO-DEFORMACIÓN DE LAS PELÍCULAS QUITOSANO-ALMIDÓN FIBRA SIN INJERTAR.....	85
4.3	GRÁFICA DE ESFUERZO-DEFORMACIÓN DE LAS PELÍCULAS QUITOSANO-ALMIDÓN FIBRA INJERTADA CON 38% DE HEMA (QAF0.050).....	86
4.4	GRÁFICA DE ESFUERZO-DEFORMACIÓN DE LAS PELÍCULAS QUITOSANO-ALMIDÓN FIBRA INJERTADA CON 76% DE HEMA (QAF0.075).....	86

# INTRODUCCIÓN

## INTRODUCCIÓN

El uso de fibras naturales, es cada vez un área de mayor estudio y se debe principalmente a la importancia de crear mejores materiales que se puedan utilizar en la vida diaria. De esta manera se podrán utilizar materiales más resistentes, y con sobresalientes propiedades y sobre todo que sean materiales amigables con el medio ambiente.

En este sentido diferentes investigaciones se han enfocado a estudiar la modificación de las propiedades de los materiales, un ejemplo de ello es la inserción de polímeros sintéticos sobre fibras naturales a través de reacciones de injerto lo que traerá como consecuencia un incremento en sus características principales. El objetivo de este proceso es introducir un polímero sintético dentro de la cadena principal del polisacárido o cadena polipéptica.

La modificación de la proteína natural a través del injerto se ha convertido en una técnica ampliamente utilizada y es por eso que algunos investigadores han realizado estudios enfocados a monómeros acrílicos tales como polietilacrilato, poliácido acrílico, ácido metacrílico y metil metacrilato (Mostafa, 1995; Athawale y Rathi, 1996; Zhao y Yangong, 2006; Zampano, 2009), los cuales han realizado injertos a fibras naturales y proteínas. Hoy en día son muy pocos los trabajos de injertos utilizando Hidroxietilmetacrilato (Joshi y col., 2006; Tsukada y col., 1997; Freddi y col., 1996) e injertos utilizando fibras obtenidas de materiales de desecho como las plumas de pollo (Martínez y col., 2003, 2005-a, 2008).

Las fibras naturales también son una gran fuente de estudio en la elaboración de materiales compuestos debido a las ventajas que estas ofrecen comparadas con las fibras sintéticas utilizadas como material reforzante.

La investigación que se llevó a cabo en este proyecto radica principalmente en utilizar un material de desecho, como es la pluma de pollo, que no ha sido estudiado para obtener la fibra de la que está compuesto, y realizar una reacción de copolimerización injerto sobre la fibra de un monómero sintético, que sea compatible con la fibra y que modifique las propiedades fisicoquímicas de la misma. De esta manera, se busca aprovechar un material considerado de desecho en el planteamiento de nuevas alternativas de polímeros ambientalmente viables, biodegradables y con buenas propiedades mecánicas y térmicas.

El objetivo principal del presente trabajo, fue llevar a cabo la reacción de copolimerización injerto de hidroxietilmetacrilato en fibra natural obtenida de la pluma de pollo y observar el efecto de variar las concentraciones de monómero y tiempo de reacción, al mismo tiempo se estudio la compatibilidad entre el monómero sintético y la fibra natural. La copolimerización por injerto se realizó utilizando el sistema redox. Es importante destacar que este es un sistema que a la fecha no se ha estudiado, ya que no existe ningún reporte de modificación química de queratina por copolimerización injerto con Hidroxietilmetacrilato.

Debido a las propiedades que posee la fibra de pluma de pollo, esta fibra natural también ha sido utilizada en investigaciones para desarrollar nuevos materiales compuestos a partir de la biofibra de queratina (Martínez y col., 2005-b, 2007; Barone y col., 2005, 2005; Huda y Yang, 2008; Winandy y col. 2003).

Una vez que se obtuvieron los copolímeros injerto, se tomaron dos rendimientos de injerto y fibra sin modificar para preparar materiales compuestos combinándolos con almidón y quitosano, evaluando posteriormente sus propiedades térmicas y mecánicas, así como su morfología por medio de microscopía electrónica de barrido.

La investigación que se llevó a cabo en este proyecto radica principalmente en utilizar un material de desecho, como es la pluma de pollo para obtener la fibra

de la que está compuesto y realizar una reacción de copolimerización injerto sobre la fibra con un monómero sintético, que sea compatible con la misma y que modifique sus propiedades fisicoquímicas.

# CAPITULO I

## FUNDAMENTO TEÓRICO

## **CAPITULO 1. FUNDAMENTO TEÓRICO**

### **1.1 GENERALIDADES DE LA QUERATINA**

Las proteínas son clasificadas dentro de dos principales grupos, fibrilar y globular. Las proteínas fibrosas son largas y se mantienen juntas como fibrilas por las cadenas de hidrógeno. Son insolubles en agua, y esta insolubilidad, junto con las fuertes fuerzas intermoleculares, hace que estos materiales sean ideales para su constitución como materiales estructurales de tejido animal. Las proteínas fibrosas típicas son la queratina (cabello, uñas, plumas y cuernos), el colágeno (tejido conectivo), la seda y la miosina (músculos) (Domb, 1997).

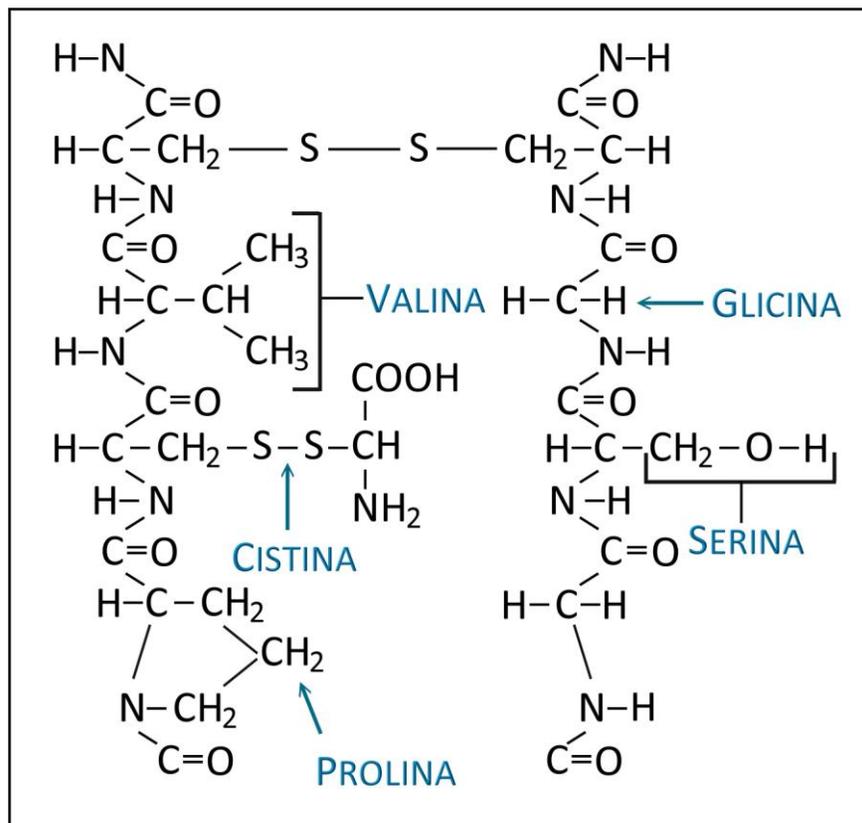
La queratina es una proteína con estructura helicoidal, muy rica en azufre, que constituye el componente principal de las capas más externas de la epidermis de los vertebrados y de otros órganos derivados del ectodermo, faneras como el pelo, uñas, plumas, cuernos y pezuñas (Kreplak y col., 2004).

La queratina es duradera, insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos y químicos, por lo tanto, se puede exponer a condiciones ambientales severas, como puede observarse en el pelo, lana y plumas. La queratina es considerada como el principal componente estructural de estos materiales, lo que contribuye a una amplia gama de funciones esenciales, como son el control de temperatura y la protección física y química. La queratina también proporciona resistencia mecánica y elasticidad. Estudios estructurales de las fibras de pelo, incluida la lana, revelan subcomponentes altamente organizados (Parbhu y col., 1999; Schmidt, 1998).

### 1.1.1 Estructura de la Queratina

La queratina es una proteína con una estructura secundaria, es decir, la estructura primaria de la proteína, se pliega sobre sí misma, adquiriendo tres dimensiones. Esta forma nueva es una espiral, llamándose así proteína  $\alpha$ -hélice.

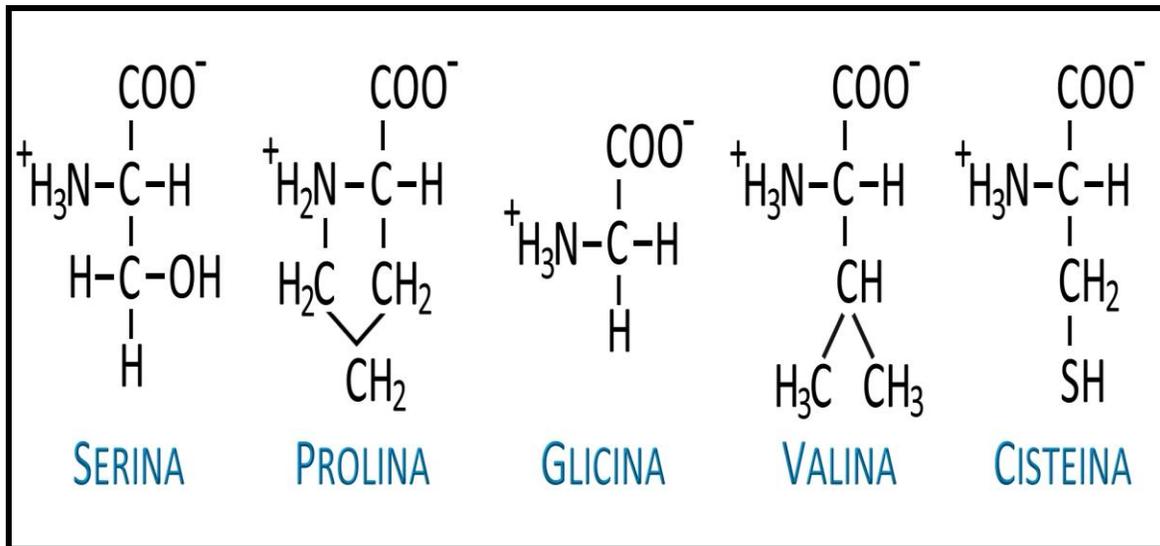
Esta estructura se mantiene con esa forma tan característica debido a los puentes de hidrógeno y a las fuerzas hidrofóbicas, que mantienen unidos a los aminoácidos de dicha proteína, lo que le da esa característica especial de dureza (ver Figura 1.1).



**Figura 1.1** Modelo de estructura química de la queratina

La queratina es una proteína fibrosa, compuesta por distintos aminoácidos que forman por condensación cadenas polipeptídicas con un peso molecular que va de 59000 a 65000. En la Figura 1.2, se muestran las estructuras de los

aminoácidos que se encuentran dentro de la queratina en mayor porcentaje. El alto contenido de cistina hace que la proteína sea estable, debido a su grupo  $\alpha$ -amino y  $\alpha$ -carbonilo, siendo así capaces de formar una red e incorporarse a la estructura adyacente de los polipéptidos (Schmidt, 1998; Martínez y col., 2005).



**Figura 1.2** Estructuras de los Aminoácidos que se encuentran dentro de la queratina en mayor porcentaje

La queratina es una proteína estructural que se encuentra en la mayoría de los animales vertebrados. Es una proteína fibrosa que se produce en la cubierta externa del organismo y se caracteriza por su contenido de azufre. La cubierta externa proporciona la capa protectora de los animales y se compone de dos estructuras: la dermis y la epidermis. La dermis está debajo de la epidermis y está compuesta principalmente de colágeno y elastina. La epidermis es la capa externa, producida por la dermis. La queratina es producida por el proceso de queratinización donde las células epidérmicas mueren y se acumulan en la capa más externa.

La queratina puede clasificarse en  $\alpha$  y  $\beta$  queratina y en función de su estructura molecular. La  $\alpha$ -queratina, comúnmente conocida como la queratina de los mamíferos, se encuentra en la piel, lana, pezuñas, barbas de ballena. La  $\beta$ -

queratina, también conocida como la queratina aviar y de reptil, se encuentra en las garras, las plumas y picos.

Una diferencia importante entre la  $\alpha$  y  $\beta$  queratina es el filamento intermedio (FI). El FI de la estructura de la  $\alpha$ -queratina se basa en el patrón de la estructura  $\alpha$ -hélice. La  $\alpha$ -hélice es una estructura en espiral similar al colágeno. El FI de la  $\beta$ -queratina tiene un diámetro más pequeño y el filamento tiene una estructura helicoidal (Meyers y col., 2008).

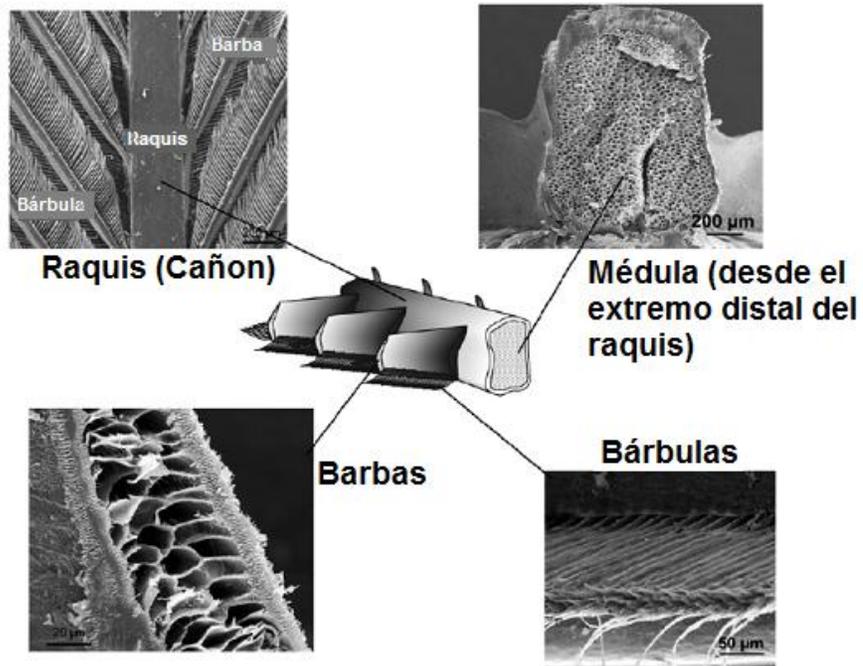
### **1.1.2 Plumas de Pollo**

Las plumas de ave se caracterizan por una estructura compleja ramificada en su estructura y formada por filamentos queratinosos que crecen en un mecanismo único en forma de folículos de pluma cilíndrica. Esta estructura de ramificación es una característica distintiva en la morfología de las plumas y tiene su origen en la evolución biológica (Xu y col., 2001, 2003).

Las plumas son muy ligeras y a veces las estructuras epidérmicas son rígidas lo que distingue a la clase de aves. La estructura básica de las plumas de aves está compuesta por el eje principal, o "raquis" y las ramas laterales llamadas barbas o "ramas". La figura 1.3 muestra un esquema de una serie de micrografía electrónica de plumas pertenecientes al azul-oro-guacamayo. La estructura terciaria que se extiende desde las barbas se llama bárbulas o "radicales", las cuales están unidas por "ganchos". Las barbas, bárbulas y ganchos que se extienden desde el raquis comprenden el esqueleto de la pluma. El raquis consiste en un cilindro hueco llamado "corteza" y una espuma de soporte llamada "médula" (Meyers y col., 2008).

Las plumas representan entre el 5% y el 7% del peso corporal de los pollos, de esta manera son considerados residuos de un importante subproducto de la industria de aves de corral, que corresponde a mas de 4 millones de toneladas en

todo el mundo. Las plumas de pollo, se dividen en tres partes, el raquis, las barbas y las bárbulas (ver Figura 1.4). Cerca del 50% del peso de la pluma, corresponde a las barbas y bárbulas y el otro 50% corresponde al raquis (Reddy y col., 2007).



**Figura 1.3** Micrografía electrónica de la estructura de la pluma de guacamaya (Esquema de Meyers y col., 2008)



**Figura 1.4** Pluma de Pollo

El contenido de aminoácidos en las plumas, depende de la raza, la alimentación y el medio ambiente de los animales en estudio. En la tabla 1.1 se muestra el contenido de aminoácidos que contiene la fibra de queratina de la pluma de pollo (Schmidt, 1998<sup>1</sup>).

**Tabla 1.1** Contenido de Aminoácidos contenidos en la queratina

Grupos Funcionales	Aminoácidos	Contenido (como % mol)
Carga negativa	Ácido aspártico	5
	Ácido glutámico	7
Carga positiva	Arginina	5
	Prolina	12
	Glicina	11
Hidrofóbica	Fenilalanina	4
	Alanina	4
	Cistina	7
	Valina	9
	Isoleucina	5
	Leucina	6
	Tirosina	1
	Treonina	4
Hidrofílica	Serina	16

Las plumas de pollo tienen una estructura única y propiedades que no se han encontrado en otras fibras naturales y en fibras sintéticas, esto hace que las barbas de las plumas de pollo sean consideradas como fibras especiales para diversas aplicaciones. La presencia de una estructura tipo panal que presentan las barbas de plumas de pollo, permite tener una baja densidad, alta flexibilidad, excelente compresibilidad y resiliencia, y buena capacidad para absorber el sonido.

La densidad de las barbas de plumas de pollo es de  $0.8 \text{ g/cm}^3$  comparada con el  $1.5 \text{ g/cm}^3$  de las fibras de celulosa y con el  $1.3 \text{ g/cm}^3$  de la lana, por lo que

<sup>1</sup> Artículo citado por Martínez-Hernández, 2005

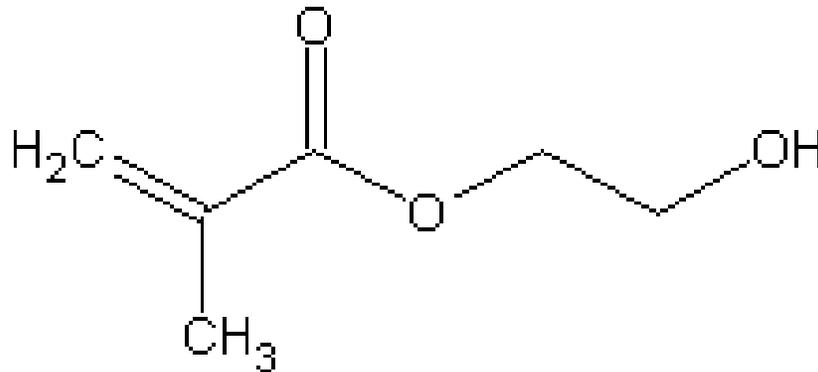
ésta fibra natural, tiene una densidad muy baja comparada con muchas fibras naturales y sintéticas que se encuentran comercialmente. Esta propiedad única, la hace especial para aplicaciones textiles y para la elaboración de composites utilizados en aplicaciones automotrices (Reddy y col., 2007).

## 1.2 GENERALIDADES DE HIDROXIETILMETACRILATO

El HEMA, es un monómero utilizado para formar el polímero denominado polihidroxietilmetacrilato (p-HEMA). Éste es un polímero sintético hidrofílico transparente utilizado en la fabricación de lentes de contacto blandos. Su estructura puede observarse en la Figura 1.5 y sus propiedades en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.2** Propiedades del Hidroxietilmetacrilato

<b>Sinónimos</b>	1,2-Etanodiol mono(2-metilpropanoato), Glicol Metacrilato
<b>Nº CAS</b>	868-77-9
<b>Peso Molecular</b>	130.14
<b>Fórmula Química</b>	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
<b>Densidad</b>	1.073 g/mol a 25°C (lit.)
<b>Punto de Fusión</b>	97 °C
<b>Punto de Ebullición</b>	67 °C 3.5 mm Hg (lit.)



**Figura 1.5** Estructura del Hidroxietilmetacrilato

Debido a su carácter hidrofílico, si el polímero se pone en contacto con agua se hincha. Dependiendo de la estructura física y química del polímero, es capaz de absorber entre el 10 y el 100% de agua en relación con el peso seco. Debido a esta propiedad, es uno de los primeros materiales para ser utilizado con éxito en la fabricación de lentes de contacto flexibles (Ratner, 2004).

Además de ser un componente básico de los sistemas adhesivos actuales, presente en la mayor parte de ellos. Su uso generalizado en odontología, es debido a su bajo peso molecular, que denota a los productos de los que forma parte de una alta capacidad de difusión intertubular, entendida esta como la capacidad de un material a propagarse por el túbulo dentario, siendo esta proporcional a la longitud del túbulo, a su diámetro y al peso molecular de las sustancias (<http://www.ofthalmocom.com/diccionario/letra-h.htm>).

Actualmente el pHEMA se usa en prótesis de senos presentando ventajas sobre los tejidos grasos que tienden a reabsorberse, y sobre otros materiales sintéticos como las siliconas, ya que los hidrogeles son permeables a los fluidos corporales.

El HEMA, es un monómero hidrosoluble, el cual puede polimerizar a bajas temperaturas (desde  $-20^{\circ}\text{C}$  hasta  $+10^{\circ}\text{C}$ ), debido a esto puede ser usado para

preparar hidrogeles, para inmovilizar proteínas o células. Es ampliamente utilizado en el área de medicina como un biomaterial. Las especies colgantes del hidroxietil del polímero confieren un compuesto altamente hidrofílico, una buena biocompatibilidad.

### **1.3 COPOLIMERIZACIÓN**

El comportamiento de los monómeros en reacciones de copolimerización es especialmente útil para estudiar el efecto de la estructura química en la reactividad. La copolimerización es también importante desde el punto de vista tecnológico, ya que se incrementa la capacidad de la ciencia de los polímeros, para hacer a la medida, un polímero con propiedades específicamente deseadas. La polimerización de un monómero sencillo está relativamente limitada al número de diferentes productos. El término homopolimerización es frecuentemente usado para distinguir la polimerización de un monómero sencillo, del proceso de copolimerización (O dian, 1991).

#### **1.3.1 Función de la copolimerización**

La copolimerización tiene varias funciones: primeramente, puede incluirse un monómero copolimerizador para plastificar el polímero, es decir para hacerlo más suave. En segundo lugar, el monómero copolimerizador puede aportar grupos funcionales y por último, la copolimerización se puede emplear para reducir la cristalinidad (Wittcoff y Reuben, 1985).

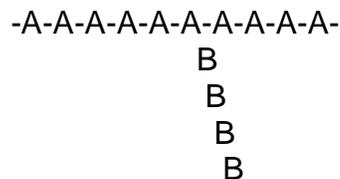
#### **1.3.2 Tipos de copolímeros**

Un copolímero es un polímero derivado de más de una especie monomérica. Sin embargo, de acuerdo con el uso de la palabra homopolímero, es de práctica común usar una definición basada en la estructura. Por lo tanto, la

palabra copolímero es más comúnmente usada para describir polímeros cuyas moléculas contienen dos o más tipos diferentes de unidad repetitiva (Young y Lovell, 1995).

Existen en total cuatro tipos de copolímeros. En los copolímeros regulares las unidades de monómeros se alternan ordenadamente en cadenas (-A-B-A-B-A-B-); en los copolímeros aleatorios se sigue indiscriminadamente (-A-B-A-B-B-A-B). Algunos copolímeros constan de un grupo de uno de los monómeros polimerizados seguido por un grupo del otro (-A-A-A-A-B-B-B-B-), a estos se les llama copolímeros en bloque.

El cuarto tipo de copolímero es el copolímero de inserción, que se obtiene cuando la cadena de polímero de un monómero se inserta en la cadena ya existente de otro polímero (Wittcoff y Reuben, 1985).



**Figura 1.6** Copolímero de inserción

### 1.3.3 Copolímero injerto

Los copolímeros injerto y bloque contienen secuencias largas de cada una de las especies monoméricas. Un copolímero en bloque contiene las secuencias de los dos monómeros, en un arreglo continuo a lo largo de la cadena principal, mientras que un copolímero injerto contiene secuencias de polímero base a lo largo de la cadena principal con una o más ramificaciones (injertos). Se han estudiado varias técnicas para sintetizar tales estructuras (O dian, 1991).

### 1.3.4 Iniciación Redox

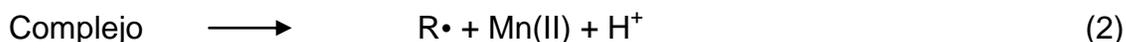
La iniciación redox es con frecuencia un método eficiente para la polimerización injerto. Los polímeros conteniendo hidroxilo tales como celulosa y poli(alcohol vinílico) experimentan reacción redox con ión cérico u otro agente oxidante para formar el radical de polímero capaz de iniciar la polimerización. En una iniciación redox, generalmente se tiene un mínimo de homopolimerización, ya que solo se forman los radicales de polímero. Sin embargo, este método es limitado para polímeros que contienen grupos funcionales (O'dian, 1991).

#### 1.3.4.1 Iones Metal oxidantes en la Iniciación Redox

Numerosos agentes reductores como los alcoholes, tioles, cetonas, aldehídos, ácidos, aminas y amidas han sido usados en combinación con iones metal oxidantes para participar en la transferencia de un electrón en las reacciones de polimerización por radical libre. Los iones metal usados principalmente son el Mn (III) (y Mn (VII)), Ce(IV), V(V), Co(III), Cr(VI) y Fe(III).

##### ❖ Manganeso (III)

El mecanismo general en la mayoría de los casos en la iniciación en la polimerización vinil de Mn(III)- sistema de agente reductor, es una formación de un complejo entre el Mn(III) y el agente reductor, el cual se descompone para dar inicio a los radicales libres.



y/o



#### ❖ Manganeso (VII)

En la polimerización de la acrilamida, acrilonitrilo, metacrilamida, metacrilato de metilo y acetato de vinilo, el dióxido de manganeso, producido por la reacción entre el monómero y el permanganato reaccionan con el agente reductor para obtener iones altamente reactivos Mn(III). Estos iones Mn(III) después generan radicales libres con agentes reductor.

Algunos ácidos hidroxilo carboxílicos se utilizaron para la polimerización de la acrilamida, junto con permanganato en medio acuoso. Estos ácidos son: málico, tartárico, cítrico y los ácidos lácticos.

#### **1.3.4.2 Propiedades físicas y funcionales de los polímeros iniciados por redox**

Debido a las diferentes condiciones de los sistemas redox y agentes adicionales, es decir, ion metal persulfato, peróxidos, peroxomonosulfato, peroxidifosfato o agente reductor de iones metal orgánicos, los polímeros resultantes pueden mostrar diferentes propiedades especialmente para los polímeros de bajo peso molecular.

La estructura del monómero y la solubilidad del monómero en polímeros insolubles en agua, son algunos de los factores que determinan la naturaleza de la polimerización, aparte del par redox, la fuerza iónica y la temperatura (Sarac, 1999).

### 1.3.5 Aplicaciones de polimerización por injerto

Recientemente la modificación de los polímeros ha recibido mucha atención de la sociedad. Aunque existen diversos métodos para modificar a los polímeros, el injerto es uno de los métodos más prometedores que existen. La copolimerización injerto es un método atractivo de implementar debido a la variedad de grupos funcionales que pueden existir en un polímero, puede llevarse a cabo por tratamientos químicos, foto-irradiación, radiación de alta energía, etc. Otra característica importante de la copolimerización injerto, es que abre camino en la investigación de la biodegradabilidad, ya que puede resolver algunos de los problemas de la contaminación ambiental, causada por los componentes que se resisten a la biodegradación (Bhattacharya y col., 2004).

Un copolímero injerto es un polímero que incluye moléculas con una o más especies conectadas a la cadena principal, que poseen características constitucionales o configuracionales que difieren de la cadena principal. Las cadenas laterales incluyen unidades derivadas de las especies de monómero diferentes del que está suministrando las unidades de la cadena principal (Rivera, 1999).

Yoshinobu y col., en 1992, lograron el injerto de un polímero sintético, como la acrilamida en celulosa, obteniendo un polímero de estructura porosa. Esta característica le permite ser ampliamente utilizado en la agricultura, principalmente en suelos permeables, ya que de esta manera las plantas absorben el agua directamente del polímero.

Das y col., 2000, realizaron el estudio de varios parámetros como, la concentración del monómero e iniciador, el tiempo de reacción y temperatura en la copolimerización injerto del metil metacrilato en la fibra de seda de la especie *Antheraea assama* usando como iniciadores el permanganato de potasio y ácido oxálico en un sistema redox, obteniendo mayores rendimientos de injerto al

augmentar las condiciones. Finalmente lograron obtener una fibra injertada con mayor estabilidad térmica y mayor naturaleza hidrofóbica que la fibra sin injertar.

Ojah y col., en el 2006, estudiaron la copolimerización injerto del MMA en fibra de seda natural utilizando la especie *Bombyx mori*. La copolimerización injerto se llevó a cabo por una fotopolimerización del MMA usando partículas semiconductoras como fotocatalizadores en presencia de luz visible. Encontraron que el fotocatalizador de semiconductores en combinación con los aditivos puede ser un iniciador prometedor en la copolimerización injerto que alcanza altos porcentajes de efectividad. Las fibras injertadas mostraron un incremento en la resistencia química y una disminución en los valores de retención de agua.

Joshi y col., 2006, realizaron el estudio de la copolimerización injerto del hidroxietilmetacrilato en carboximetilcelulosa utilizando el nitrato de cerio amoniacal (CAN) como iniciador en una solución acuosa. Estudiaron el efecto de varias condiciones de reacción sobre el porcentaje de injerto, obteniendo un rendimiento máximo usando 0.384 mol/l de HEMA y un tiempo de reacción de 4.5 horas.

#### **1.4 Materiales Compuestos**

Materiales compuestos son aquellos que cumplen con las siguientes propiedades:

- Están formados de 2 o más componentes distinguibles físicamente y separables mecánicamente.
- Presentan varias fases químicamente distintas, completamente insolubles entre sí y separadas por una interfase.

Sus propiedades mecánicas son superiores a la simple suma de las propiedades de sus componentes. Estos materiales nacen de la necesidad de combinar propiedades de los cerámicos, los plásticos y los metales. Por ejemplo en la industria del transporte son necesarios materiales ligeros, rígidos, resistentes al impacto y que resistan bien la corrosión y el desgaste, estas propiedades rara vez se dan juntas (Callister, 1998).

#### **1.4.1 Estructura de los materiales compuestos**

Aunque existe una gran variedad de materiales compuestos, en todos se pueden distinguir las siguientes partes:

- Agente reforzante, es una fase de carácter discreto y su geometría es fundamental a la hora de definir las propiedades mecánicas del material.
- Fase matriz, tiene carácter continuo y es la responsable de las propiedades físicas y químicas. Transmite los esfuerzos al agente reforzante, lo protege y da cohesión al material.

#### **1.4.2 Clasificación de los materiales compuestos**

Los materiales compuestos se pueden dividir en:

- ❖ Materiales compuestos reforzados con partículas.

Están compuestos por partículas de un material duro y frágil, dispersas discretamente y uniformemente y rodeadas por una matriz más blanda y dúctil.

- ❖ Materiales compuestos reforzados con fibras

Uno de los componentes suele ser un agente reforzante como una fibra fuerte, fibra de vidrio, cuarzo o fibra de carbono, que proporciona al material su fuerza a la tracción, mientras que otro componente, llamado matriz, suele ser una resina como epoxi o poliéster, que envuelve y liga las fibras, transfiriendo la carga de las fibras rotas a las intactas y entre las que no están alineadas con las líneas de tensión. En términos de fuerza, las fibras sirven para resistir las deformaciones y todos los materiales presentes sirven para resistir la compresión.

### **1.4.3 Materiales compuestos reforzados con fibras**

Tecnológicamente, los composites con fases dispersas en forma de fibras son los más importantes. A menudo se diseñan materiales compuestos con fibras con la finalidad de conseguir elevada resistencia y rigidez a baja densidad. Estas características se expresan mediante los parámetros de resistencia específica y módulo específico, que corresponden respectivamente, a las relaciones entre la resistencia a la tracción y el peso específico y entre el módulo de elasticidad y el peso específico.

Las características mecánicas de los compuestos reforzados con fibras dependen no sólo de las propiedades de la fibra, sino también del grado en que una carga aplicada se transmite a la fibra por medio de la fase matriz. En este proceso de transmisión de carga es muy importante la magnitud de la unión en la interfase matriz-fibra.

La disposición u orientación relativa de las fibras y su concentración y distribución influyen radicalmente en la resistencia y en otras propiedades. Con respecto a la orientación, existen 2 situaciones extremas: alineación paralela de los ejes longitudinales de las fibras y alineación al azar. Las fibras continuas normalmente se alinean mientras que las fibras discontinuas se pueden alinear o bien se pueden orientar al azar o alinearse parcialmente. Las mejores propiedades de los materiales compuestos se consiguen con la distribución uniforme de la fibra.

- ❖ **Compositos con fibras continuas y alineadas.** Las propiedades de éstos materiales dependen del tipo de carga que presenten.

**Carga Longitudinal.** Las propiedades de un compuesto con fibras alineadas tienen carácter altamente anisotrópico, es decir, depende de la dirección en que se miden. Cuando la deformación de este tipo de compuestos es originada por un esfuerzo aplicado a lo largo de la dirección de alineamiento y la unión matriz-fibra es muy fuerte, la deformación de la matriz y de la fibra es la misma (situación de isodeformación).

**Carga Transversal.** Un material compuesto con fibras continuas y orientadas se puede cargar en la dirección transversal; esto es, la carga se aplica en un ángulo de  $90^\circ$  a la dirección de la fibra alineada. En esta condición, el composito y ambas fases están expuestas al mismo esfuerzo (situación de isotensionado).

- ❖ **Compositos con fibras discontinuas y alineadas.** Aunque la eficacia del reforzamiento con fibras discontinuas es inferior a la originada por fibras continuas, los compositos reforzados con fibras discontinuas y alineadas, tienen una importancia cada vez mayor.
- ❖ **Compositos con fibras discontinuas y al azar.** Cuando la orientación de las fibras es al azar, se utilizan fibras cortas y discontinuas. En estos materiales, el módulo elástico aumenta al incrementarse la fracción de volumen de la fibra. Son útiles en las aplicaciones en las que las fibras están sometidas a esfuerzos totalmente multidireccionales. Las velocidades de producción de compositos con fibras cortas (alineadas y orientadas al azar) son rápidas y se pueden conformar piezas de formas intrincadas que no son posibles con refuerzos de fibras continuas. Además, los costos de fabricación son mucho más bajos.

### 1.4.3.1 Fibra

Una característica importante de la mayoría de los materiales, especialmente de los frágiles, es que un diámetro pequeño de la fibra es mucho mayor que el de un material de carga.

En función de sus diámetros y características, las fibras pueden clasificarse en 3 tipos, como son:

**Bigotes:** Son monocristales muy delgados que tienen una relación longitud-diámetro muy grande. Como consecuencia de su pequeño tamaño tienen alto grado de perfección cristalina y prácticamente libres de defectos, lo que explica sus resistencias excepcionalmente elevadas.

**Fibras:** Son materiales policristalinos o amorfos con diámetros pequeños, generalmente polímeros o cerámicos.

**Alambres:** Estos materiales cuentan con diámetros relativamente grandes; los más comunes son acero, molibdeno y tungsteno. Se utilizan como refuerzos radicales de acero, por ejemplo, en los neumáticos de automóvil, filamentos internos de los recubrimientos de cohetes espaciales, etc. (Callister, 2007).

### 1.4.4 Aplicaciones de fibras naturales en materiales compuestos

En la actualidad son cada vez más las investigaciones y existe un especial interés por el desarrollo de materiales compuestos reforzados con fibras naturales, con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas, morfológicas, por ventajas económicas y ambientales, etc.

Por ejemplo, Winandy y col. en el 2003, estudiaron el potencial de la fibra de pluma de pollo en compositos de madera, en esta investigación evaluaron las propiedades de la madera mezclada con la fibra, como resultado preliminar se obtuvo que en las propiedades mecánicas se tiene una cierta pérdida de resistencia y rigidez del material compuesto comparado con la madera natural. Sin embargo, se observó una notable mejora en la resistencia a la absorción al agua, en el nuevo material compuesto.

Barone y col., en el 2005, investigaron los compositos de polietileno reforzados con fibra de queratina obtenida de la pluma de pollo, en esta investigación mezclaron polietileno de alta densidad con fibra de queratina y estudiaron el tiempo de reacción, la temperatura, la velocidad y estado de la dispersión de la fibra. Finalmente, encontraron que la unión de estos dos materiales, proporciona un aumento en la rigidez del polietileno, pero disminuye la tensión de ruptura.

Martínez y col., en el 2005, estudiaron las propiedades mecánicas de los compositos de polimetilmetacrilato reforzado con una biofibra de proteína natural obtenida de la pluma de pollo. Como resultado de esta investigación, encontraron que existe una buena compatibilidad entre los materiales, que el módulo de Young del composito aumenta, y que la rigidez del PMMA puede ser modificada, por el uso de la fibra de queratina, así como que también existe una buena adherencia entre la fase matriz y la fibra.

Juárez y col., en el 2004, estudiaron las fibras naturales de lechuguilla como refuerzo en materiales de construcción. En esta investigación se encontró que debido a las propiedades físico mecánicas que presenta la lechuguilla puede ser una alternativa viable como refuerzo del concreto, permite un comportamiento dúctil del compuesto, las fibras largas adicionadas en porcentajes bajos, proporcionan al concreto la capacidad para soportar mayores cargas de flexión en comparación con el concreto simple.

Quesada y col., en 2005, utilizaron fibras del rastrojo de piña (del tipo *ananas comusus*, variedad *champaka*) como material de refuerzo en resinas de poliéster. Como resultado obtuvieron un aumento en la resistencia en la ruptura por tensión, sin embargo, no obtuvieron una buena adhesión entre la fibra y la matriz.

Estos son solo algunos ejemplos de los estudios en los que se han utilizado fibras naturales como refuerzo en materiales compuestos. Sin lugar a dudas la investigación en este sentido continuará proporcionando nuevos datos en el uso de estas alternativas ecológicas en el área de ingeniería en materiales.

## 1.5 GENERALIDADES DEL ALMIDÓN

El almidón es uno de los polisacáridos más importantes, pues es fuente de alimento, se encuentra principalmente en las papas, tapioca y en los granos tales como maíz y trigo (ver Figura 1.7). A través de proteínas especiales llamadas enzimas, se rompe el almidón en unidades de glucosa, así el cuerpo puede quemarla para producir energía (Galliard, 1987).

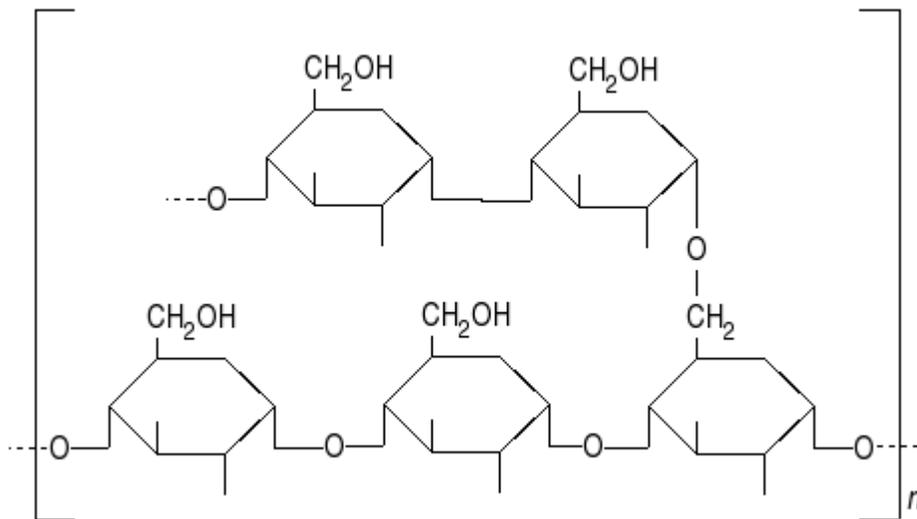


Figura 1.7 Estructura del almidón

El almidón es la principal fuente de carbohidratos en la dieta humana. El almidón está compuesto de dos principales polisacáridos, la amilopectina y la amilosa: que constituyen cerca del 80 % de los almidones más comunes. (Domb y col. 1997).

La amilosa es principalmente una estructura lineal, con rangos de pesos moleculares de 30,000 a 1 millón, aunque los pesos por encima de 200,000 a 300,000 son los más comunes.

La amilopectina es altamente ramificada a través del carbono 6 y tiene pesos moleculares sobre 1 millón. Se cree que consiste de cadenas de 20 a 25 unidades de glucosa unidas a través de los carbonos 1 y 4, como en la amilosa, pero con las cadenas conectadas entre sí a través de las uniones 1 y 6 (Stevens, 1990).

La capacidad de los polisacáridos para formar estructuras de red, incluso a bajas concentraciones, constituye una de las propiedades más importantes. El proceso de gelación, es decir la formación de estructuras de redes tridimensionales no solubles, es diferente del proceso de gelatinización, en el cual el almidón se disuelve. La gelatinización es conocida por destruir la estructura tipo cristalina por la apertura de las estructuras terciarias y cuaternarias del almidón debido al rompimiento y reordenamiento de las cadenas de hidrógeno. Durante este proceso la estructura granular del almidón es completamente destruida, pero todavía se encuentra en su estado macromolecular.

El almidón en su forma original o modificada, ha sido objeto principal de estudio desde hace más de 50 años. Principalmente el interés del almidón fue asociado con las industrias de alimentos, de papel, textil y farmacéutica (Domb y col., 1997).

## 1.6 GENERALIDADES DEL QUITOSANO

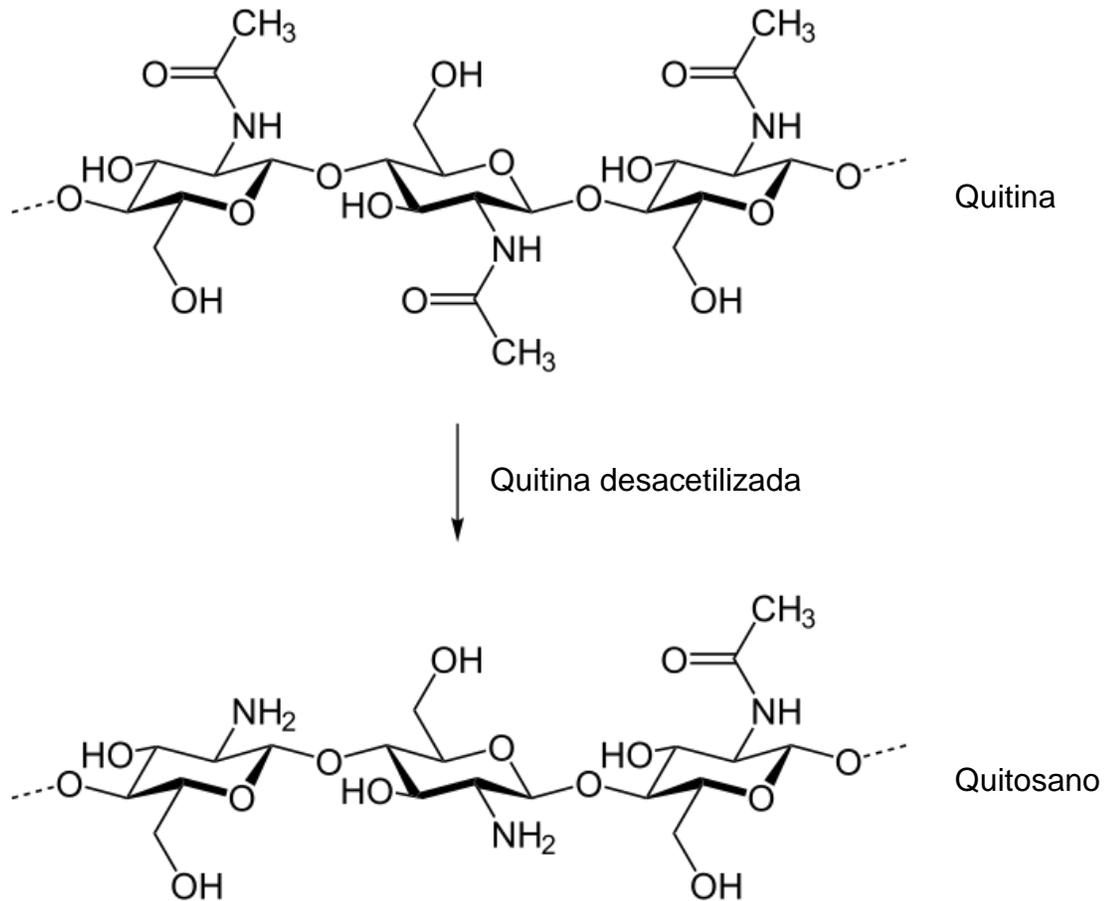
El quitosano es un polímero, rara vez se encuentra en la naturaleza en comparación con la quitina y es sintetizado junto con la quitina por un número limitado de hongos formando parte de sus paredes celulares (Kaplan, 1998).

El quitosano se produce comercialmente mediante la desacetilación de la quitina (ver Figura 1.8), que es un elemento estructural en el exoesqueleto de los crustáceos (cangrejos, gambas, langostas, etc.).

La quitina y quitosano son polímeros funcionales muy usados en películas y fibras por sus propiedades mecánicas y por su permeabilidad al oxígeno, y en el caso del quitosano su fácil solubilización en ácido acético (Kaplan, 1998).

Majeti y Ravi (2000), explican que el quitosano es un producto desacetilado de la quitina, es soluble en ácidos diluidos tales como ácido acético, ácido fórmico, etc. Recientemente se ha investigado la habilidad para formar geles del quitosano en N-metilmorfina N-óxido y sus aplicaciones en controladores de liberación de fármacos.

El quitosano tiene un grado típico de desacetilación por debajo de 0.35. Para definir esta proporción se han realizado pruebas con muchas herramientas analíticas, las cuales incluyen espectroscopía Infrarrojo (IR), cromatografía de permeación en gel, espectrofotometría de UV, espectroscopía de H-RMN, análisis térmico, RMN de C en estado sólido, entre otros (Baxter y col., 1992, Pangburn y col., 1984)



**Figura 1.8** Producción y Estructura del Quitosano

#### 1.6.4 Aplicaciones del Quitosano

El quitosano es soluble en ácidos orgánicos diluidos, lo que es aprovechado para preparar películas, recubrimientos, soportes de fármacos, así como para otros usos en que se aprovechan sus propiedades de biocompatibilidad, su actividad como fungicidas, su capacidad de hinchamiento (hidrogeles), su selectividad como capturador de iones metálicos, entre otros.

En el ámbito industrial es utilizado como agente floculante en el tratamiento de aguas residuales industriales, debido a su propiedad de formar aglomerados y retener impurezas en su estructura.

Recientemente se ha comenzado a investigar su potencialidad para la obtención de nuevos materiales al combinarlo con otras fases orgánicas o inorgánicas. Al combinarlo con fases inorgánicas, que pueden ser obtenidas a baja temperatura por el método sol-gel, se obtienen materiales híbridos con propiedades interesantes. Estos nuevos materiales son de interés por su aplicación en la fabricación de sensores, conductores iónicos para baterías secas y, sobre todo, para sintetizar materiales bio-miméticos (que imitan materiales biológicos como piel, tendones, cartílagos, etc.).

Es importante señalar que la quitina y el quitosano son estudiados y utilizados como medicamentos de la más alta calidad, debido a que presentan la cualidad de no ser tóxicos, de poder trabajar en el cuerpo humano y de normalizar funciones somatológicas (Fuentes S., 2001).

El quitosano presenta un conjunto de propiedades que resultan ventajosas para su aplicación en diversas esferas de actividad. Tiene capacidad de secuestrar iones metálicos de transición y post-transición, lo que resulta de utilidad en la descontaminación de residuales industriales; su carácter policatiónico le confiere acción floculante, por lo que se puede utilizar con este fin en diversas industrias; sirve como soporte para la inmovilización de enzimas, para su empleo en biotecnología y la industria alimenticia, entre otras; su carácter antifúngico ha sido utilizado para aplicaciones en la agricultura; es un excelente formador de fibras, películas y membranas, además de poderse preparar en forma de microesferas y microcápsulas, lo que unido a su biocompatibilidad y biodegradabilidad admiten su empleo en diversas aplicaciones en las industrias biomédica y farmacéutica, y la reactividad que le confieren sus grupos  $-NH_2$  y  $-OH$

permiten la preparación de derivados que amplía grandemente su campo de acción (Velázquez, 2009).

### **1.6.5 Formación de películas.**

El quitosano puede ser solubilizado en soluciones diluidas de ácidos minerales como el clorhídrico o ácidos orgánicos como el acético, láctico y cítrico. Una vez disuelto, las películas de quitosano se forman simplemente mediante la evaporación del solvente. Esta capacidad se debe a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares en las cadenas de quitosano. Sin embargo las características y la calidad de las películas resultantes varían de acuerdo a la fuente de quitosano empleada, el solvente utilizado, la metodología de preparación y el tipo y la calidad, si existiera, de los copolímeros y plastificantes utilizados (Carcamo, 2005).

Cuando un polímero está siendo aplicado a una superficie o matriz, existen dos fuerzas que operan, una es entre las moléculas del polímero formadoras de la película (cohesión) y la otra, la de la película y el sustrato (adhesión). Las fuerzas de cohesión afectan la densidad, la porosidad, compactación, permeabilidad, flexibilidad y fragilidad de la película. La mayoría de los polisacáridos poseen baja actividad superficial o en ocasiones carecen de ella pero se emplean ampliamente como agentes espesantes, retenedores de agua y estabilizantes. Cuando no existe evidencia de grupos hidrofóbicos, la función estabilizadora se debe a que modifican las propiedades reológicas de la fase continua. El quitosano actúa como estabilizante mediante el aumento de la viscosidad de la fase continua, además de que posee actividad antimicrobiana. Las películas de quitosano son resistentes duraderas y flexibles con propiedades mecánicas similares a polímeros comerciales de mediana resistencia mecánica (Velázquez, 2009).

## CAPÍTULO II

# METODOLOGÍA

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Materiales y Reactivos

A continuación se describen las características de todos los materiales utilizados para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

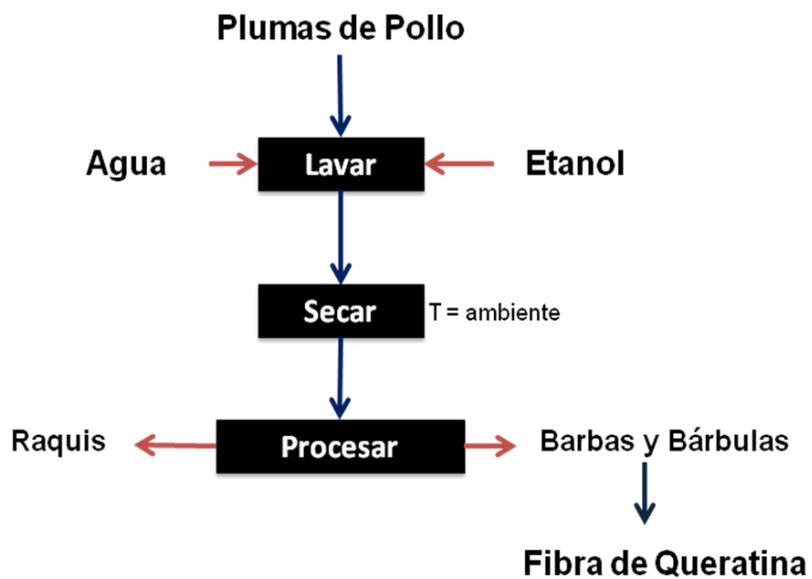
- Fibra de queratina, obtenida de las barbas y bárbulas de la pluma de pollo
- HEMA (hidroxietilmetacrilato), monómero sintético (con un 98% de grado de pureza), marca Sigma-Aldrich, PM. 130.14, densidad: 1.071
- Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), marca J. T. Baker, PM. 98.08
- Ácido málico, marca Sigma, PM. 134.09
- Permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ), marca Fermont, PM. 158.03
- Agua destilada
- Ácido clorhídrico concentrado (HCl), marca Fermont
- Metanol grado reactivo, marca Fermont
- Almidón de arroz, marca Sigma Aldrich
- Quitosano (cáscara de camarón),  $\geq 75\%$  desacetilizado, marca Sigma-Aldrich
- Sorbitol, (D-sorbitol,  $C_6H_{14}O_6$ ), solución acuosa al 70%.

### 2.2 Método de obtención de la fibra de pluma de pollo

La obtención de las fibras se realizó mediante el procedimiento utilizado por Martínez-Hernández (2003). Las plumas fueron proporcionadas por Pollos Villafranca. En este procedimiento se tiene como primer paso un lavado de las plumas con agua y etanol con el propósito de desinfectarlas, posteriormente se secaron con aire, a temperatura ambiente, después se separaron las barbas y bárbulas del cañón de las plumas (ver figura 2.1) por medio de un sistema de cortado manual, este proceso se muestra en la Figura 2.2.



**Figura 2.1.** Fibra de pluma de pollo



**Figura 2.2.** Obtención de la queratina a partir de las plumas de pollo

### 2.3 Método de Preparación de los injertos por el sistema redox (Síntesis)

Para llevar a cabo la reacción de injerto se utilizó el procedimiento de Martínez-Hernández (2005-a). En este proceso se utilizaron los siguientes reactivos: 0.5 g de fibras de pluma, agua destilada, ácido málico, ácido sulfúrico,  $\text{KMnO}_4$  y monómero de hidroxietilmetacrilato, en cantidades adecuadas que se muestran en la tabla 2.1

**Tabla 2.1** Relaciones de reactivos para injerto

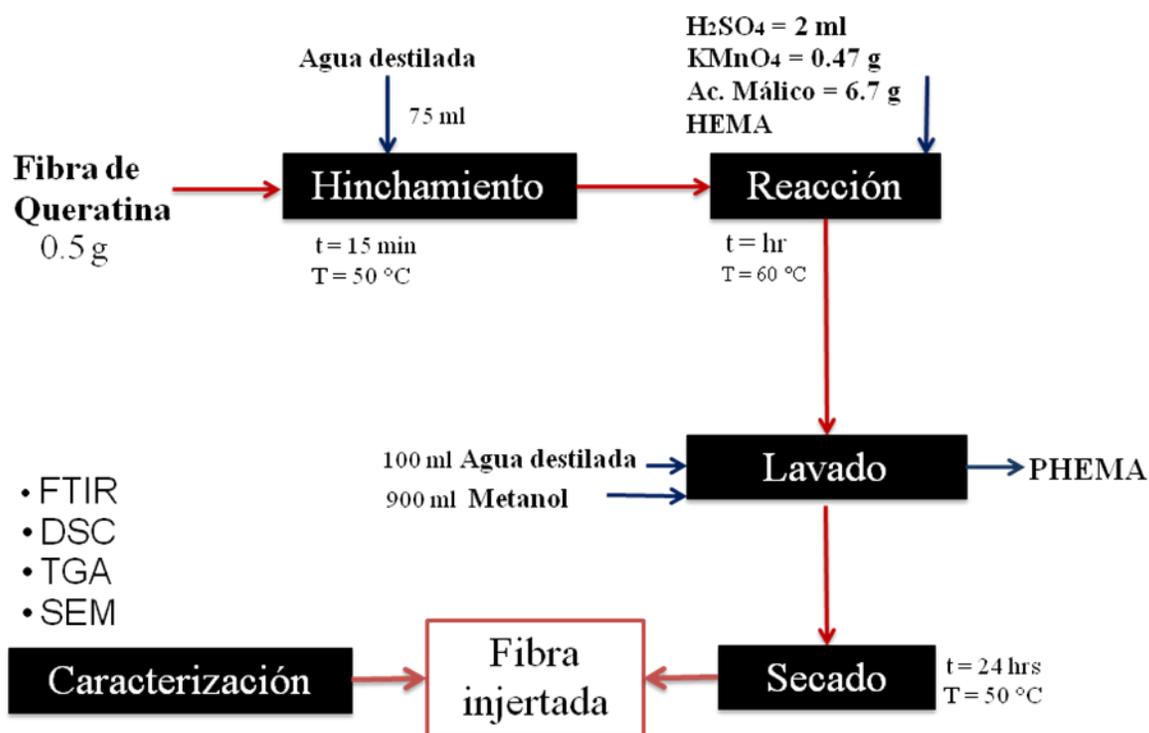
Reactivos	CANTIDADES				
	A	A1	A2	A3	A4
Barbas y bárbulas, g	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
HEMA, mol/L	0.1	0.75	0.05	0.025	0.01
Ácido sulfúrico, ml	2	2	2	2	2
Permanganato de potasio, g	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47
Ácido málico, g	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
Agua destilada, ml	15	15	15	15	15

Estos reactivos se mezclaron en un reactor de vidrio, en el siguiente orden, primero se agregaron 15 ml de agua destilada y 0.5 g de fibra de pluma de pollo y se sometió a un calentamiento de 50 °C por 15 minutos. Una vez finalizado el tiempo, se añadieron 2 ml de ácido sulfúrico, 0.47 g de permanganato de potasio y 6.7 g de ácido málico, estos reactivos se mantuvieron constantes durante todas las reacciones. Por último se agregó el HEMA, el sistema final de reacción se estableció en solo 3 concentraciones de monómero, como se indica en la Tabla 2.2. Dichas mezclas se sometieron a calentamiento a una temperatura de 60°C, manteniendo agitación magnética constante. Las reacciones se llevaron a cabo en tres diferentes tiempos que también se muestran en la Tabla 2.2. Una vez que se terminó la reacción se procedió a filtrar y lavar el producto de la reacción con el objetivo de retirar los residuos de monómero y homopolímero, para esto se utilizó,

agua caliente y metanol. Finalmente la muestra obtenida se colocó en una caja petri, la cual se llevó a una estufa horno por un tiempo de 24 horas a temperatura de 50 °C, para lograr que la muestra quedara completamente seca, este proceso se muestra en la Figura 2.3. Cada reacción se llevó a cabo por duplicado.

**Tabla 2.2** Relaciones de tiempos para la preparación de injertos

Reactivos	Relación de tiempos								
	t = 4 hr			t = 3 hr			t = 2 hr		
barbas y bárbulas, g	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
HEMA, mol/L	0.075	0.05	0.025	0.075	0.05	0.025	0.075	0.05	0.025



**Figura 2.3** Proceso de elaboración de injertos de fibra de pluma de pollo y monómero sintético

Para determinar el porcentaje de injerto obtenido, fue necesario realizar una hidrólisis del producto de reacción para calcular la cantidad de HEMA injertado en la fibra. El procedimiento fue el siguiente: 0.1 g de fibra injertada se sumergió en HCl 6M (18.2 ml) a una temperatura de 130 °C por 24 horas en un extractor soxhlet. Una vez pasado este tiempo, el residuo obtenido de la hidrólisis se secó a 50 °C y se pesó; calculándose la cantidad de materia que quedó de la hidrólisis, que corresponde al HEMA que se injertó, debido a que la fibra de pluma se descompone con el proceso de la hidrólisis.

### 2.3.1 Cálculos para obtener el porcentaje de polímero injertado

Para obtener el porcentaje de polímero injertado en la fibra de queratina se usó la siguiente fórmula (Martínez-Hernández y col, 2003; Álvarez-Ponce, 2003; Gupta, Sahoo, 2001):

$$\% \text{ de PHEMA injertado} = ( X4 / X1 ) * 100 \dots \text{ecuación (1)}$$

Donde:

X1 = Peso de queratina sin modificar

X2 = Peso constante de filtro de vidrio

X3 = Peso de filtro con muestra después de la hidrólisis

X4 = Peso del polímero residual después de la hidrólisis ( $X4 = X3 - X2$ )

### 2.4 Caracterización de injertos de fibra

Una vez secada la fibra de pluma de pollo injertada, es necesario realizar pruebas de caracterización para conocer su estructura, propiedades químicas y físicas y su morfología, por lo que las fibras injertadas obtenidas se caracterizaron utilizando las siguientes técnicas: espectroscopía de infrarrojo (FTIR), calorimetría

diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

#### **2.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)**

Es un método que permite determinar la composición, estructura química y ramificaciones en algunos polímeros. La región del espectro electromagnético se extiende desde el extremo del rojo del espectro visible hasta la región de las microondas. La región espectral más utilizada es la región del infrarrojo intermedio, que cubre frecuencias de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  (2.5 a 50  $\mu\text{m}$ ). El espectro infrarrojo de un compuesto es esencialmente la superposición de bandas de absorción de sus grupos funcionales específicos, aunque las interacciones débiles con los átomos circundantes de la molécula le confieren un sello de individualidad al espectro de cada compuesto.

Esta técnica se utilizó para identificar los principales grupos funcionales de la fibra y del HEMA, e identificar si estaban presentes en el producto de la reacción de injerto. Para el análisis de las muestras se utilizó un Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum One. El método utilizado fue con la ayuda de un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) con punta de seleniuro de zinc, modelo MIRACLE, con 12 barridos y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ , con un rango de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **2.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se ha convertido en la técnica de análisis térmico más usada. En esta técnica la muestra y los materiales de referencia están sujetos a un cambio de temperatura programado con precisión. Cuando ocurre una transición térmica en la muestra, se adiciona energía térmica

bien sea a la muestra o a la referencia con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía transferida es exactamente en magnitud a la energía adsorbida o producida en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa a la energía de transición (Willard y col., 1998).

Las posibles determinaciones que pueden medirse mediante un análisis DSC son las siguientes: calor de transición, calor de reacción, pureza de la muestra, diagrama de fase, calor específico, identificación de la muestra, porcentaje de incorporación de la muestra, velocidad de reacción, velocidad de fusión y cristalización, retención de solvente y energía de activación (Seymour y Carraher, 1992).

Para el análisis de calorimetría diferencial de barrido se utilizó un equipo Pyris 1 marca Perkin Elmer. La cantidad de muestra fue aproximadamente 10 mg y se realizaron dos barridos, el primero de una temperatura ambiente hasta 200 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C por minuto y el segundo de temperatura ambiente a 250 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C por minuto, en un ambiente de N<sub>2</sub> a un flujo de 25 ml/min.

### **2.4.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

El análisis de termogravimetría (TGA) provee un método para determinar los cambios de masa en un polímero como función del tiempo y de la temperatura. El TGA es ampliamente usado como método para investigar la descomposición térmica de un polímero y para determinar algunos parámetros cinéticos, tales como la energía de activación y el orden de reacción. Los valores de esos parámetros pueden ser de mayor importancia en la determinación del mecanismo que envuelve la degradación de un polímero y en la estimación de la estabilidad térmica del mismo.

El TGA proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas. Por ejemplo puede registrar directamente la pérdida en peso como función de la temperatura o del tiempo. Las curvas termogravimétricas son características de un compuesto o material dado, debido a la secuencia única de las transiciones físicas y las reacciones químicas que ocurren sobre intervalos definidos de temperatura (Willard y col. 1998)

Este análisis se realizó para observar el comportamiento térmico de la fibra de pluma de pollo y como se ve afectado una vez que se ha injertado el HEMA. Estos análisis se realizaron a cabo en un equipo SDT 2960 de TA Instruments, en atmósfera de N<sub>2</sub> con un flujo de 20 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 600 °C, la cantidad de muestra fue aproximadamente de  $10 \pm 2$  mg.

#### **2.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

La técnica de microscopía electrónica de barrido, se basa en electrones de alta velocidad que golpean la superficie de un sólido en vacío, los electrones son reflejados por la superficie, con estos electrones que barren la superficie se forma una imagen de la superficie barrida. Generalmente es utilizada para examinar las superficies de muestras en alta resolución (Hoffman y col., 1991).

Es una técnica instrumental que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como en presión variable. Por medio de esta técnica, se pueden observar gran variedad de muestras sólidas, secas o húmedas, alcanzando magnificaciones de hasta 60.000x obteniendo imágenes de alta resolución en formato digital.

El equipo utilizado para la caracterización de las muestras fue un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL JSM 5900 (ver Figura 2.4), operando con un voltaje de 50 kV, las muestras fueron recubiertas con una capa de oro con un espesor de 50 nm con la finalidad de hacerlas conductoras.



**Figura 2.4** Microscopio Electrónico de Barrido

## **2.5 Preparación de los materiales compuestos**

### **2.5.1 Preparación de películas quitosano – almidón**

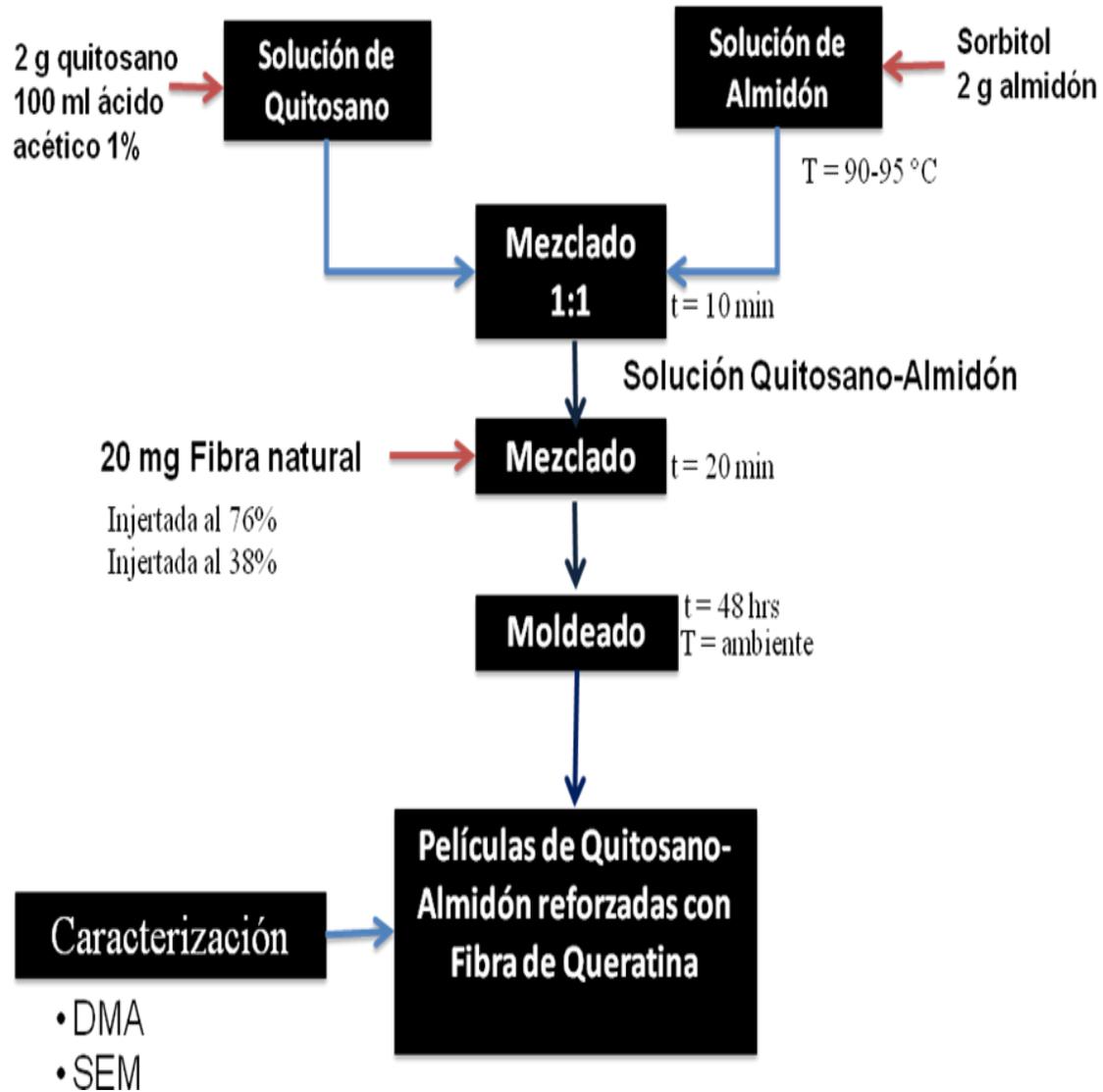
La preparación de las películas de quitosano-almidón se realizó de acuerdo a la técnica de Sindhu y col. (2006), en un vaso se preparó una solución de quitosano en ácido acético al 2 % (peso/volumen), esto se logró vertiendo 4 g de quitosano en 200 ml de solución de ácido acético al 1 % (vol./vol.), después se agitó vigorosamente.

En otro vaso se preparó una solución de almidón, en la cual se agregó 2 g de almidón y se aforó hasta 100 ml, por último se añade 1 ml de sorbitol y después se calentó hasta aproximadamente 90 - 95°C durante 10 minutos con agitación vigorosa. Pasado el tiempo de calentamiento, la solución se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

### **2.5.2 Preparación de películas de quitosano-almidón y fibra**

Una vez preparadas las soluciones por separado de almidón y quitosano, las soluciones se mezclaron en relación 1:1, y se añadió 20 mg de la fibra de pluma de pollo sin injertar, se agitó vigorosamente por un tiempo de 20 minutos, hasta que la solución se encontró perfectamente homogénea, finalmente la solución se depositó en moldes de poliestireno expandido, para que las películas se secan a temperatura ambiente por 48 horas (ver figura 2.5).

Se realizó el mismo procedimiento de la preparación de películas de quitosano y almidón, dos veces más, en el cual se agregaron 20 mg de fibra de pluma de pollo injertada con 76% de HEMA y 38% de HEMA, también se realizaron películas de solo quitosano-almidón.



**Figura 2.5** Proceso de elaboración de películas de quitosano-almidón y fibra

Por lo que se prepararon en total 4 películas, con fibra sin injertar, fibra injertada y solo quitosano-almidón, como se muestra en la tabla 2.3.

**Tabla 2.3** Composición de los materiales compuestos elaborados

# de composito	Material Compuesto
1	Quitosano-Almidón
2	Quitosano-Almidón-Fibra sin injertar
3	Quitosano-Almidón-Fibra injertada con 38% de HEMA
4	Quitosano-Almidón-Fibra injertada con 76% de HEMA

## 2.6 Caracterización de materiales compuestos

Una vez secos los compositos de almidón y quitosano reforzados con fibra de pluma de pollo injertada, es necesario realizar pruebas de caracterización para conocer sus propiedades físicas y su morfología, por lo que los compositos realizados se caracterizaron utilizando las siguientes técnicas: análisis dinámico-mecánico (DMA) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

### 2.6.1 Análisis Dinámico-Mecánico (DMA)

El análisis dinámico-mecánico, es la técnica térmica analítica más sensible para detectar transiciones asociadas al movimiento en las cadenas de los polímeros. La técnica comprende la medición de la frecuencia de resonancia y la amortiguación mecánica de un material obligado a flexionarse a una amplitud seleccionada. La amortiguación mecánica es la cantidad de energía disipada por la muestra mientras oscila, en tanto que la frecuencia de resonancia define el módulo elástico (o de Young) o rigidez. El módulo de pérdida y la razón entre el

módulo de pérdida y el módulo elástico se calculan a partir de la frecuencia o los datos de amortiguación (Willard y col. 1998).

Los análisis DMA de los compositos de quitosano-almidón-fibra se realizaron en un equipo DMA 2980 marca TA Instruments, en el modo de multifrecuencia utilizando una mordaza tipo Dual cantiléver. La rampa de calentamiento fue de 3 °C/min utilizando una frecuencia de 1 Hz. El rango de análisis va de temperatura ambiente a 250 °C.

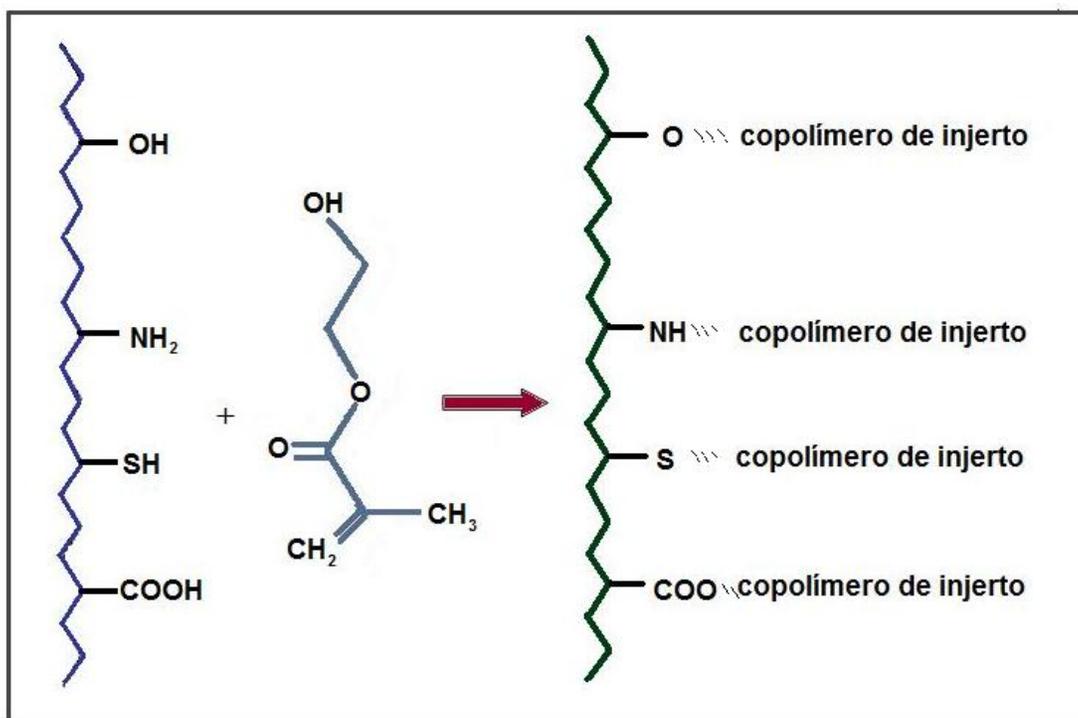
## CAPÍTULO III

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Posibles mecanismos de reacción.

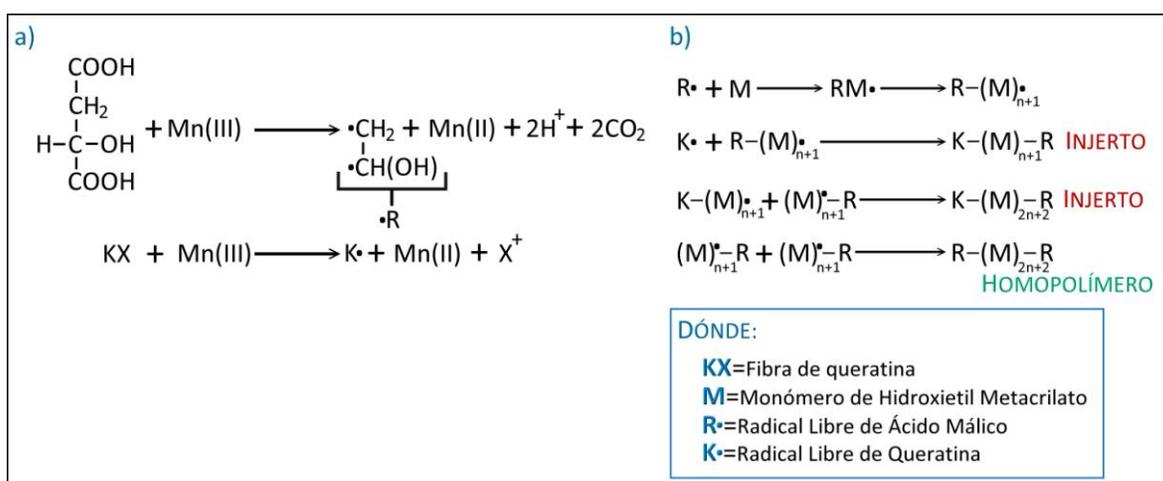
La fibra de pluma de pollo, contiene un gran número de grupos funcionales pendientes, como  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-SH$  y  $-OH$ , los cuales pueden formar sitios activos donde el HEMA puede ser injertado como se muestra en la figura 3.1.



**Figura 3.1** Representación de los probables sitios donde puede llevarse a cabo el injerto en la estructura de la queratina

De acuerdo con las investigaciones realizadas por Martínez y col. (2003), el mecanismo de reacción para llevar a cabo el injerto puede observarse en la figura 3.2. Aún cuando en su investigación estos autores utilizaron un monómero diferente puede inferirse que el HEMA reacciona igual que el PMMA por la

similitud de sus estructuras químicas. En este caso la reacción de copolimerización injerto del HEMA en la fibra de pluma de pollo es iniciada a través del sistema redox por el ácido málico y el permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ). Este sistema minimiza la formación de homopolímeros e involucra la generación de macrorradicales que se han formado debido al ataque de los radicales primarios en la cadena polipeptídica, una vez formados los radicales, se puede iniciar la polimerización del HEMA o el ataque en los sitios activos de la queratina para producir el injerto.



**Figura 3.2** Mecanismo de reacción de injerto en la fibra de pluma de pollo en un sistema redox (Esquema adaptado de Martínez y col., 2003)

### 3.2 Integración del sistema de injerto por reacción redox

El sistema de injerto por reacción redox se describió en el capítulo previo, desglosando sus condiciones en las tablas 2.1 y 2.2. Sin embargo el sistema final de reacción se estableció en solo 3 concentraciones de monómero como se indica en la tabla 3.1

**Tabla 3.1.** Condiciones del sistema final de reacción de injerto en las fibras de plumas de pollo

Material	Concentración, M
Hidroxietilmetacrilato (HEMA)	0.025 M
	0.05 M
	0.075 M
KMnO <sub>4</sub>	0.003 M
Ácido málico	0.005 M
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01 M

Estas condiciones se establecieron debido a los resultados obtenidos, pues aunque se manejaron diferentes concentraciones de HEMA, como puede observarse en la sección de anexos, finalmente solo se utilizaron 3 concentraciones de monómero, porque al trabajar con una mayor concentración del HEMA solo se formaba el homopolímero como un gel. También se trabajó con una concentración menor de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que la reportada por Martínez y col. (2003), porque al finalizar la reacción la fibra estaba siendo hidrolizada por el ácido y solo se obtenía HEMA.

### 3.3 Cálculos para obtener el porcentaje de polímero injertado

Se realizó una hidrólisis del producto de reacción, para calcular la cantidad de HEMA injertado en la fibra. El procedimiento se describe previamente en la sección 2.3 y las ecuaciones para el cálculo del porcentaje de injerto se incluyen en la sección 2.3.1.

En la tabla 3.2, se presentan los porcentajes de injerto determinados mediante el procedimiento de hidrólisis. Estos resultados muestran la tendencia del injerto obtenido de acuerdo al tiempo de reacción y concentración del monómero.

**Tabla 3.2** Porcentajes de injerto obtenido a diferente tiempo de reacción y concentración de monómero

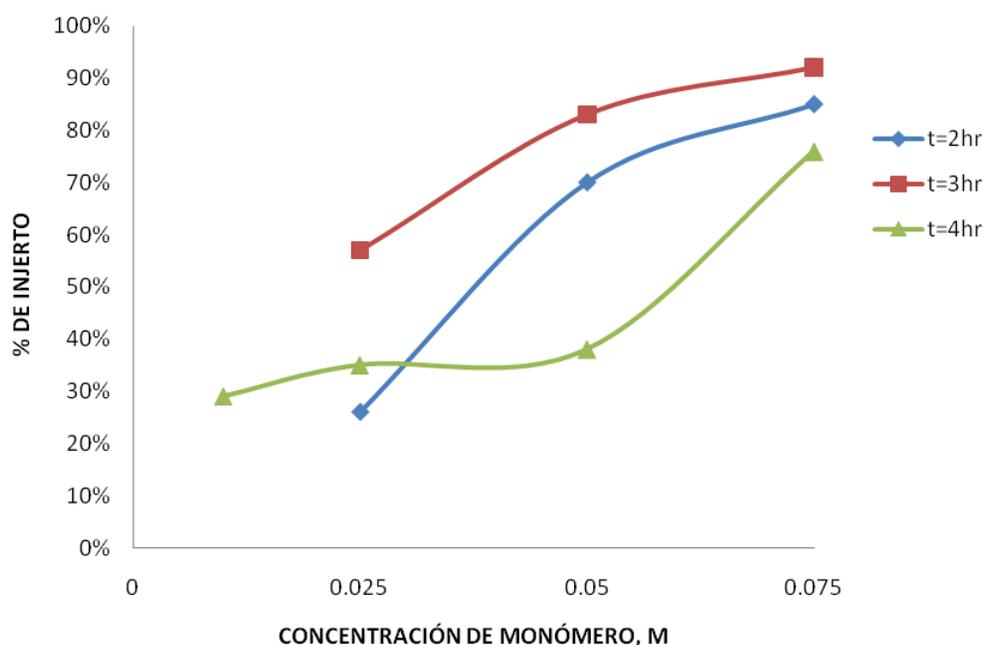
Tiempo-hr	Concentración-M	Porcentaje
2	0.075	85%
2	0.05	70%
2	0.025	26%
3	0.075	92%
3	0.05	83%
3	0.025	57%
4	0.075	76%
4	0.05	38%
4	0.025	35%
4	0.01	29%

### 3.4 Efecto de las variables de reacción sobre el porcentaje de injerto

En las figuras 3.3 a la 3.6 se puede observar el efecto de la concentración del monómero y tiempo de reacción sobre el porcentaje de injerto, los cuales se explican a continuación.

### 3.4.1 Efecto de la concentración del monómero sobre el porcentaje de injerto

Como se muestra en la Figura 3.3 al aumentar la concentración de monómero el porcentaje de injerto aumenta hasta un valor de 92%. El incremento que se presenta en el injerto de HEMA sobre la fibra de pluma de pollo es debido a la cantidad de monómero utilizado, aunque también existe un determinado momento en que al seguir aumentando la concentración de monómero este satura la fibra y se presenta la homopolimerización del primero formándose un gel.



**Figura 3.3** Efecto de la concentración de monómero y tiempo de reacción sobre el porcentaje de injerto en la fibra de pluma de pollo

Lo anterior se explica debido a que el monómero a injertar actúa solo sobre la superficie de la fibra, ya que es poco factible que se generen radicales hacia su interior por los efectos del sistema de reacción, así al aumentar la concentración de monómero se alcanza un máximo en el porcentaje de injerto para posteriormente iniciar la formación de una mayor cantidad de homopolímero.

Estos resultados coinciden con los obtenidos por Martínez y col. (2008), quienes observaron que con el incremento de la concentración del monómero obtenían un valor máximo de injerto. Esta similitud puede asociarse a que ambas investigaciones utilizan el mismo tipo de iniciador, ácido málico y permanganato de potasio en un sistema redox, el cual minimiza la formación de homopolimerización. Asimismo, al igual que para el monómero de metilmetacrilato (utilizado por Martínez y col., 2008), el HEMA puede ser injertado en diferentes grupos funcionales de la queratina como puede ser:  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-SH$  y  $-OH$ .

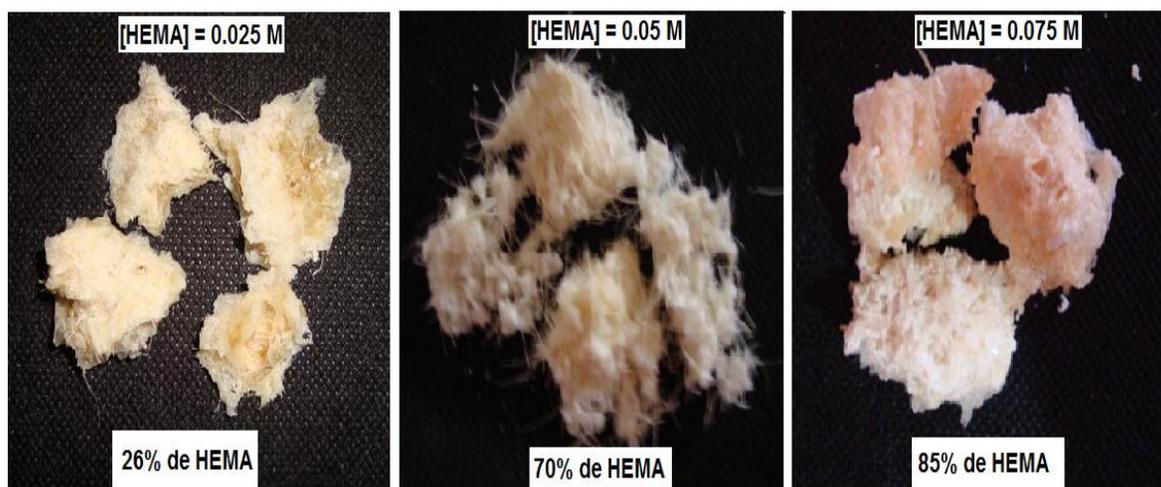
### **3.4.2 Efecto del tiempo de reacción sobre el porcentaje de injerto**

En la figura 3.3, puede observarse que los mayores porcentajes de injerto se obtienen a un tiempo de reacción de 3 horas, después continúan los de 2 horas de reacción y finalmente los menores porcentajes se obtienen a tiempos de reacción de 4 horas.

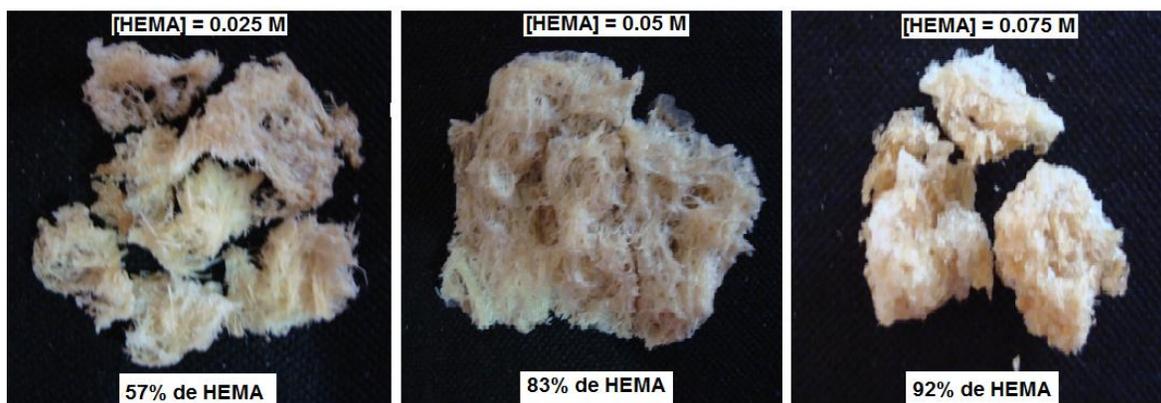
Estos resultados pueden obtenerse debido a que entre más tiempo reaccione la fibra de pluma de pollo con el HEMA, se logra que los grupos pendientes de la queratina se abran y se permita la difusión del iniciador y el monómero, generando la formación del injerto en la estructura de la queratina y no solo en la superficie, sin embargo al llegar a 4 horas de reacción el injerto disminuye considerablemente por una formación de homopolímero.

De acuerdo con las figuras 3.4, 3.5 y 3.6, se observa que el HEMA injertado permanece adherido a las fibras de pluma a pesar del proceso de lavado, formando aglomerados en los que la queratina y el HEMA están unidos químicamente. En la figura 3.6 se aprecian las fibras que aunque tienen un menor porcentaje de injerto no forman un aglomerado, lo cual es útil también para posibles aplicaciones y estudios.

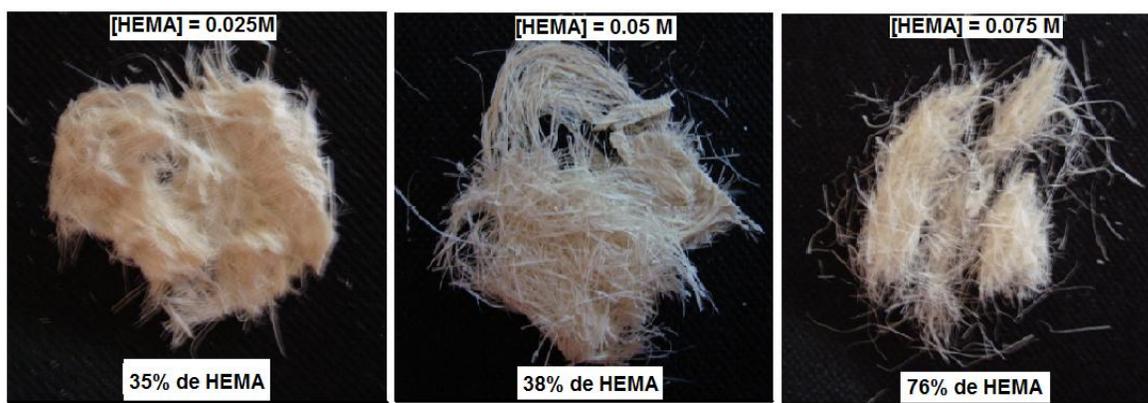
Los resultados obtenidos pueden compararse con los reportados por Joshi y col. (2006 y 2007), quienes estudiaron el efecto del tiempo de reacción en la copolimerización injerto del HEMA con carboximetil quitosano, y el tiempo de reacción en el injerto de poliacrilamida en carboximetil quitosano (2007). En dichas investigaciones reportaron que a medida que aumenta el tiempo de reacción aumenta el porcentaje de injerto obtenido, hasta lograr un máximo, y la disminución del porcentaje de injerto con el tiempo puede atribuirse a la disminución de la concentración de iniciador y monómero, así como a una reducción en el número de radicales libres accesibles para el injerto a medida que avanza la reacción.



**Figura 3.4** Fibras de Pluma injertadas con diferentes porcentajes de HEMA en un tiempo de reacción de 2 horas



**Figura 3.5** Fibras de Pluma injertadas con diferentes porcentajes de HEMA en un tiempo de reacción de 3 horas



**Figura 3.6** Fibras de Pluma injertadas con diferentes porcentajes de HEMA en un tiempo de reacción de 4 horas

### 3.5 CARACTERIZACIÓN DE INJERTOS DE BIOFIBRA

La caracterización de los injertos y la fibra sin injertar, se realizó para observar los cambios ocasionados por la adición del hidroxietilmetacrilato a la fibra de pluma de pollo. Así, se efectuaron pruebas de espectroscopía infrarroja,

análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica de barrido.

### 3.5.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.7, se presentan los espectros infrarrojos por Transformada de Fourier de la fibra de pluma de pollo sin inyectar y del HEMA. Los picos más significativos de ambos espectros se especifican en las tablas 3.3 y 3.4.

**Tabla 3.3** Señales de infrarrojo de la fibra de pluma de pollo sin inyectar

FTIR	Asignación aproximada	Ejemplos
<b>3380</b>	v(NH)Amida A. $\alpha$ -hélice	3411 <sup>b</sup>
<b>3290</b>	v(NH)Amida A. $\alpha$ -hélice	3300 <sup>a</sup>
<b>3080</b>	va(NH) Amida B	3069 <sup>a</sup>
<b>2930</b>	va(CH <sub>3</sub> )	2929 <sup>a</sup> , 2921 <sup>b</sup>
<b>2890</b>	v(CH <sub>2</sub> )	2872 <sup>a</sup>
<b>1650</b>	v(C=O)Amida I. $\alpha$ -hélice	1655 <sup>a</sup> , 1644 <sup>c</sup>
<b>1525</b>	$\delta$ (N-H)Amida II. $\beta$ - sheet	1519 <sup>a</sup> , 1517 <sup>b</sup>
<b>1450</b>	$\delta_a$ (CH <sub>3</sub> )	1455 <sup>a</sup> , 1446 <sup>b</sup>
<b>1230</b>	v(CN)Amida III	1230 <sup>a</sup> , 1228 <sup>b</sup>
<b>1060</b>	v(C-C)	1075 <sup>a</sup>
<b>700</b>	v(C-S)	685 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Fibra de queratina (Martínez y col.,2005-a).

<sup>b</sup>Fibra de seda (Prachayawarakorn y Boonsawat, 2007).

<sup>c</sup>Fibra de *Bombyx mori* (Ojah y Dolui, 2005).

**Tabla 3.4** Señales de infrarrojo del HEMA

FTIR	Asignación aproximada	Ejemplos
<b>3400</b>	v(OH)	3427 <sup>b</sup> , 3400 <sup>ac</sup>
<b>2900</b>	va(CH <sub>3</sub> )	2921 <sup>b</sup> , 2900 <sup>c</sup> , 2920 <sup>a</sup>
<b>2800</b>	v(CH <sub>2</sub> )	2800 <sup>a</sup>
<b>1720</b>	v(C=O)	1725 <sup>a</sup> , 1728 <sup>b</sup> , 1720 <sup>c</sup>
<b>1160</b>	v(C-O-C)	1160 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>HEMA(Joshi &Sinha,2006).

<sup>b</sup>HEMA(Prachayawarakorn y Boonsawat, 2007).

<sup>c</sup> HEMA(Dos Santos y col., 2006).

En la figura 3.8 se presentan los espectros para los injertos de pluma de pollo con las 3 concentraciones de HEMA a un tiempo de reacción de 2 horas. En la figura 3.9, se presentan los espectros para los injertos de pluma de pollo con un tiempo de reacción de 3 horas. Por último en la Figura 3.10, se presentan los espectros infrarrojos para los injertos de pluma de pollo con HEMA con un tiempo de reacción de 4 horas.

En dichas figuras, se pueden observar cambios interesantes en las características de vibración de las fibras tratadas con las 3 diferentes concentraciones de HEMA y en los 3 diferentes tiempos de reacción.

Por ejemplo, el espectro del infrarrojo de la fibra de pluma de pollo sin injertar en la figura 3.7 (a) muestra picos significativos aproximadamente en 3380, 3290, 3080, 2930, 1650 y 1525 debido al estiramiento de los grupos NH, CH y el grupo ester C=O y a la flexión del grupo amida NH (amida I y amida II) respectivamente.

Los espectros infrarrojos de las fibras injertadas con HEMA en la figura 3.8 muestran cambios en diferentes bandas. Por ejemplo, muestra un desplazamiento del pico de  $3400\text{ cm}^{-1}$  hacia la región de  $3600\text{ cm}^{-1}$ , esta modificación puede deberse al estiramiento del grupo NH que presentó un desplazamiento a una región mayor (Prachayawarakorn y col., 2007). Por otro lado, en los espectros se hace más intenso el pico en  $1700\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al incremento del grupo C=O y que se asocia con la presencia del HEMA (Dos santos y col., 2006; Joshi y col., 2006). También aparece un pico en la región de  $1160\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al grupo C-O-C, con el cual se confirma que el injerto si se llevo a cabo en la fibra de pluma de pollo, pues este grupo no se encuentra presente en los espectros de la fibra sin injertar y pertenece a los grupos que forman parte de la estructura del HEMA.

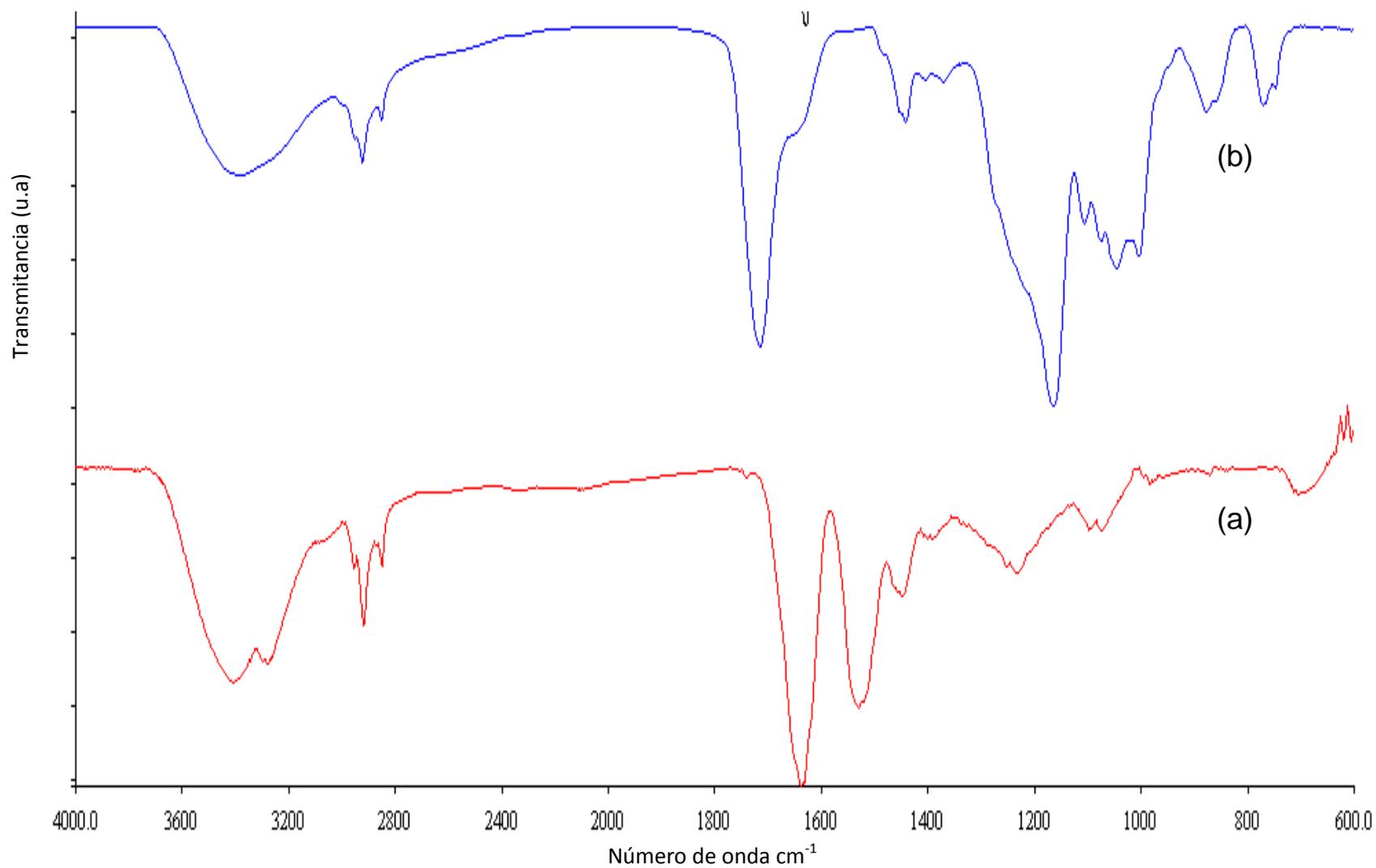
Por otro lado, los espectros infrarrojo de las fibra de pluma de pollo injertadas con HEMA en la figura 3.9, también presentan un desplazamiento en el espectro que corresponde a la pluma injertada con un 83% de HEMA, el pico de  $3400\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a  $3600\text{ cm}^{-1}$ , que puede asociarse al estiramiento del grupo NH (Prachayawarakorn y col., 2007). También se presenta la aparición del pico en  $1700\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento del C=O de los grupos éster presentes en el poli (hidroxietilmetacrilato) (pHEMA). Los espectros IR también presentan un pico en la región de  $1160\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al grupo C-O-C, del HEMA (Prachayawarakorn y col., 2007).

Martínez y col. (2005-a) reportan que la señal a  $2930\text{ cm}^{-1}$  en los espectros de la fibra injertadas puede ser interpretada como la vibración ( $\text{CH}_3$ ) que se encuentra presente en las diferentes muestras de queratina. El hombro aproximadamente en  $1650\text{ cm}^{-1}$  puede asociarse con la vibraciones de los grupos (C=O), que muestra la formación de la estructura  $\alpha$ -hélice.

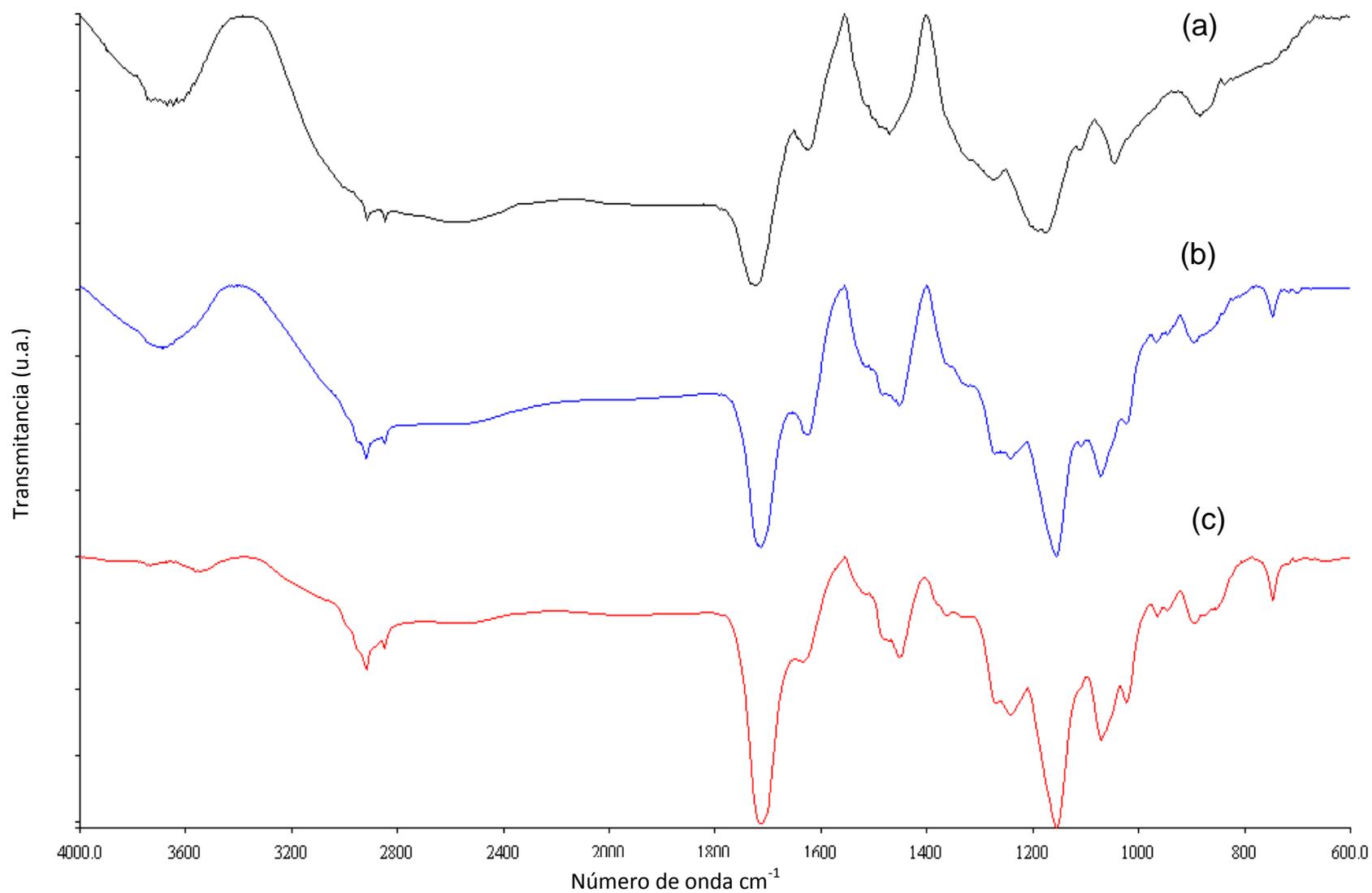
En la figura 3.10 puede observarse los espectros infrarrojo para las fibras de pluma de pollo injertadas con HEMA en un tiempo de reacción de 4 horas. El

pico de  $3400\text{ cm}^{-1}$  se mantiene, por lo que no se presenta el estiramiento del grupo NH. Otro ejemplo interesante, es el pico que se presenta  $2970\text{cm}^{-1}$ , se incrementa con respecto al pico de  $2930\text{ cm}^{-1}$ , esto puede deberse al incremento en la cadena alifática ocasionada por la presencia del polímero injertado, de acuerdo con Martínez y col., (2003). La presencia del pico pequeño aproximadamente a  $2970\text{cm}^{-1}$ , también indica la presencia de metilos o metilenos los cuales provienen de la cadena de HEMA injertada.

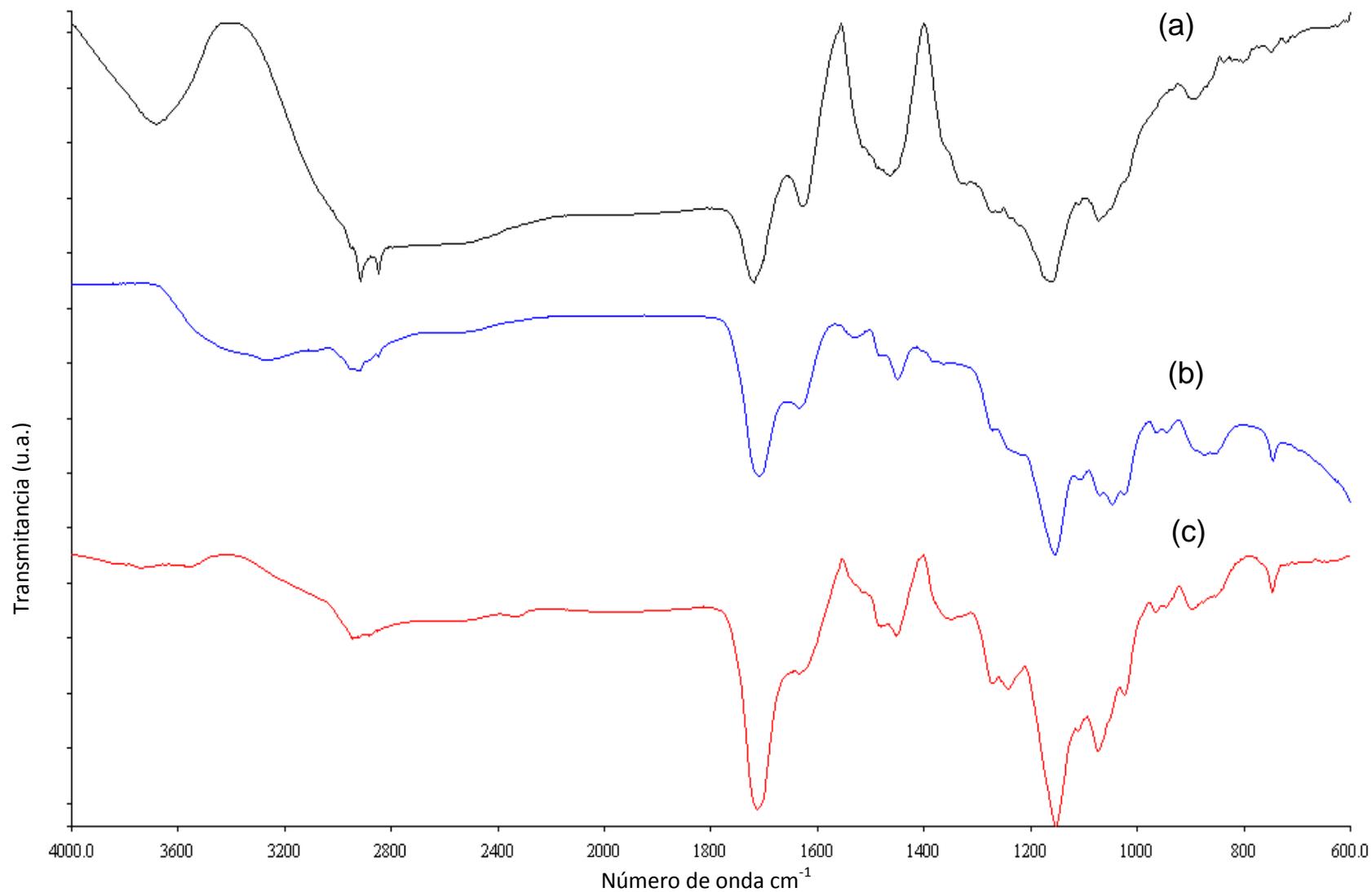
El pico presente aproximadamente a  $1160\text{ cm}^{-1}$ , aumenta su intensidad en los espectros IR, debido a que son los espectros de las muestras injertadas, donde la concentración de monómero fue mayor y que genero un mayor porcentaje de injerto, lo que se debe a la presencia del grupos C-C=O, con lo que se confirma la presencia del HEMA en la fibra.



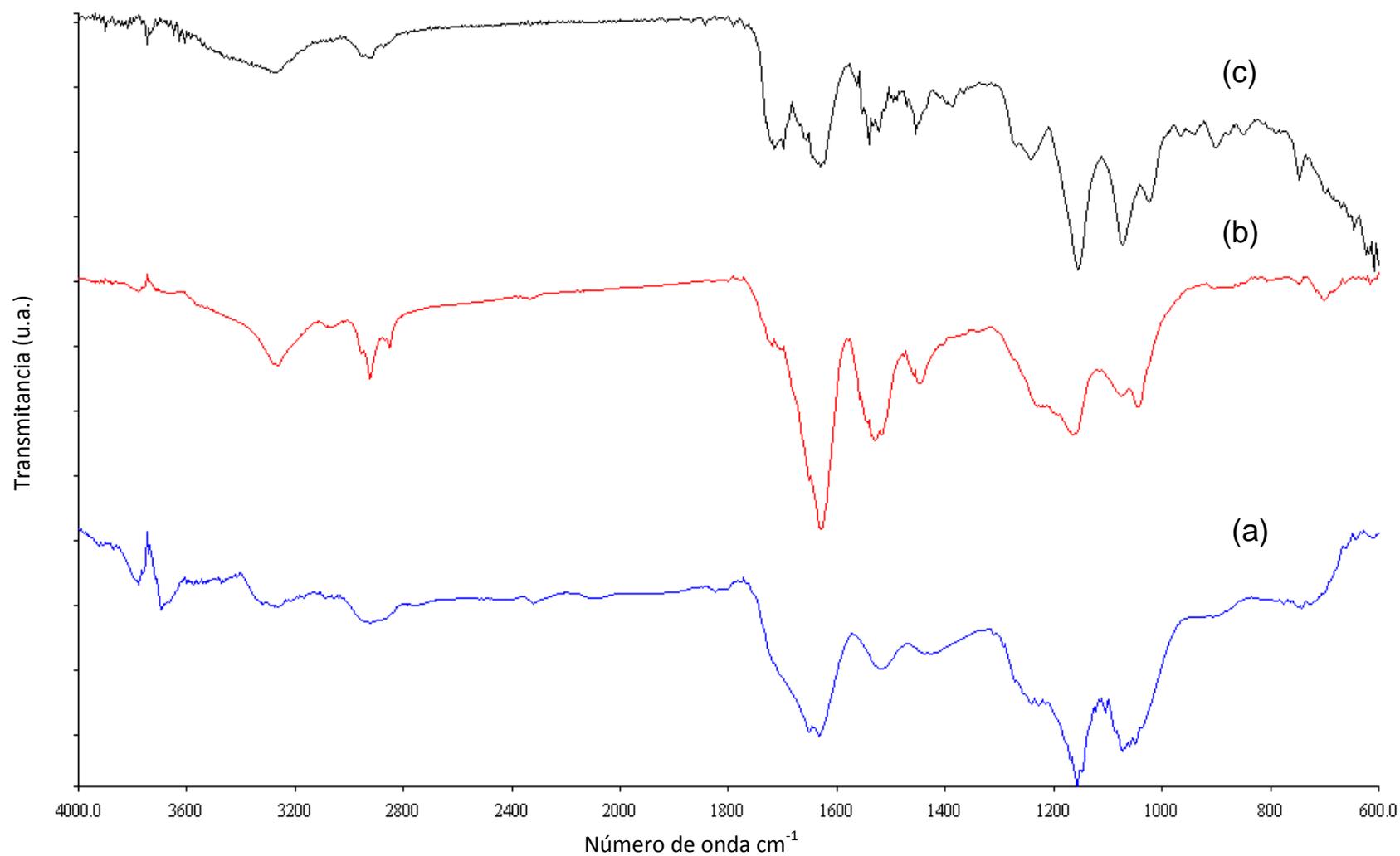
**Figura 3.7** Espectro FTIR de la fibra de pluma de pollo sin injertar (a) y del HEMA (b)



**Figura 3.8** Espectro FTIR de la fibra de pluma de pollo injertada con 26% de HEMA (a), con 70% de HEMA (b), con 85% de HEMA (c), en un tiempo de reacción de 2 horas



**Figura 3.9** Espectro FTIR de la Fibra de pluma de pollo injerta con 57% de HEMA (c), con 83% de HEMA (a), con 92% de HEMA (b), en un tiempo de reacción de 3 horas



**Figura 3.10** Espectro FTIR de la fibra de pluma de pollo injertada con 35% de HEMA (a), con 38% de HEMA (b), con 76% de HEMA (c), en un tiempo de reacción de 4 horas.

### 3.5.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

En la Figura 3.11 se presentan las curvas del análisis de calorimetría diferencial por barrido de la fibra sin injertar y de la fibra injertada con 29% y con 38% de HEMA, correspondientes a los injertos realizados con 0.01 M de HEMA y 0.05 M de HEMA y 4 horas de reacción.

En dicha figura, se pueden observar cambios interesantes en las curvas de calorimetría de las fibras injertadas con HEMA con respecto a la fibra de pollo natural.

La fibra injertada con 29% de HEMA, presenta un descenso entre 40 a 60°C, que puede también asociarse a la pérdida de agua en la fibra injertada. Las fibras injertadas no presentan la destrucción de las cadenas disulfuro como en el caso de la fibra sin injertar, lo que se debe a que la estructura de la fibra ha sido modificada por el monómero.

Estos resultados coinciden con los resultados de los análisis termogravimétricos, donde el comportamiento térmico de las fibras injertadas presenta cambios importantes debido a la presencia del HEMA, que hace que la fibra injertada sea un material más estable comparado con la fibra de pluma de pollo natural.

La fibra natural presenta un descenso entre 150 y 200 °C, que puede asociarse con pérdida de agua y a la interacción entre los grupos de cargas positivas y negativas de las cadenas polipeptídicas y su poder para formar puentes hidrógenos con otras moléculas de agua o puentes hidrogeno con grupos como el grupo carboxilo, amida e hidroxilo (Martínez y col., 2005).

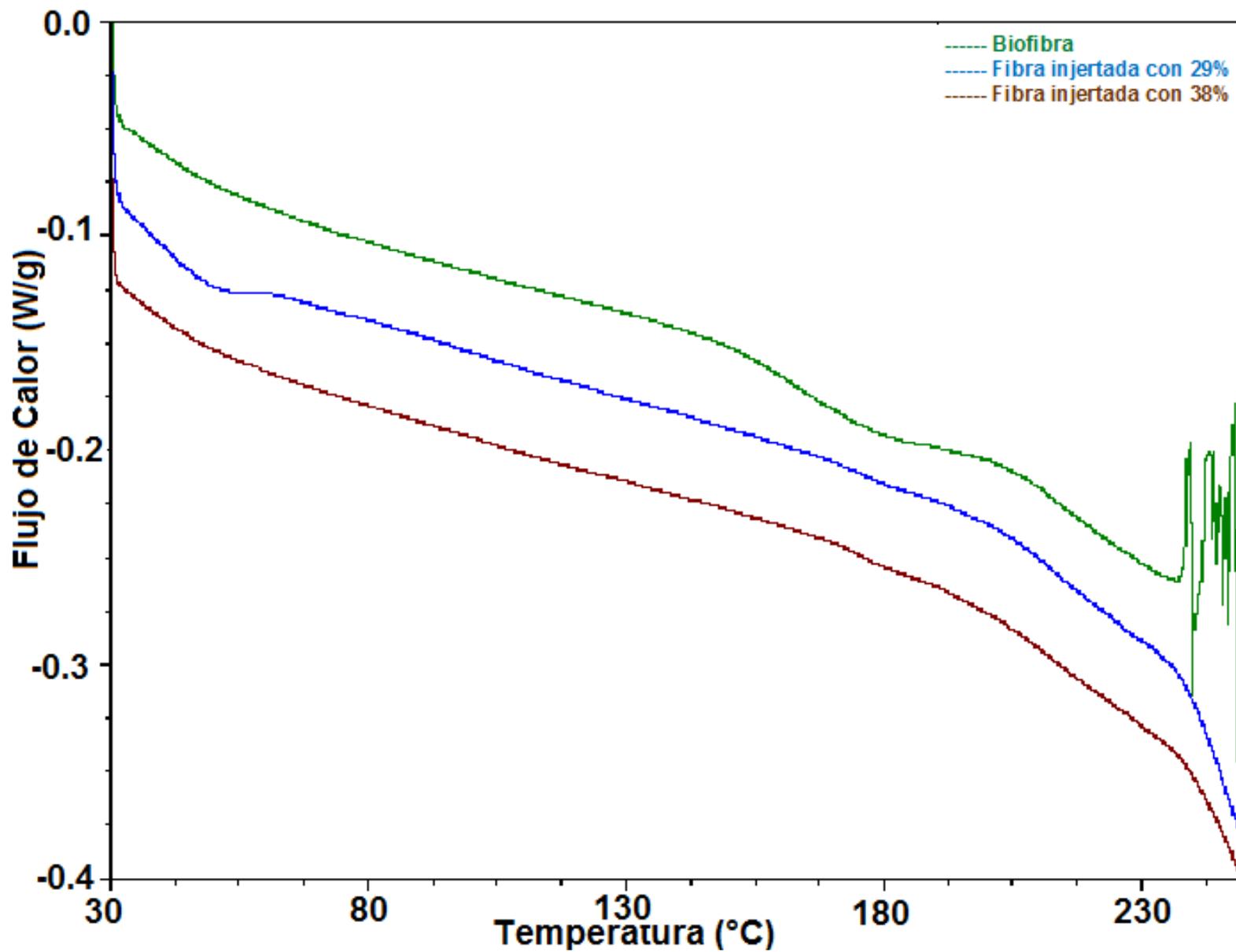


Figura 3.11 DSC Curvas de análisis de calorimetría diferencial de barrido de la fibra sin injertar y de la fibra injertada con 29% y 38% de HEMA

A partir de los 240°C presenta señales de un comportamiento térmico alterado posiblemente por la destrucción de las cadenas disulfuro y la desnaturalización de la estructura hélice. Esta característica coincide con los resultados reportados por Martínez y col., en el 2003.

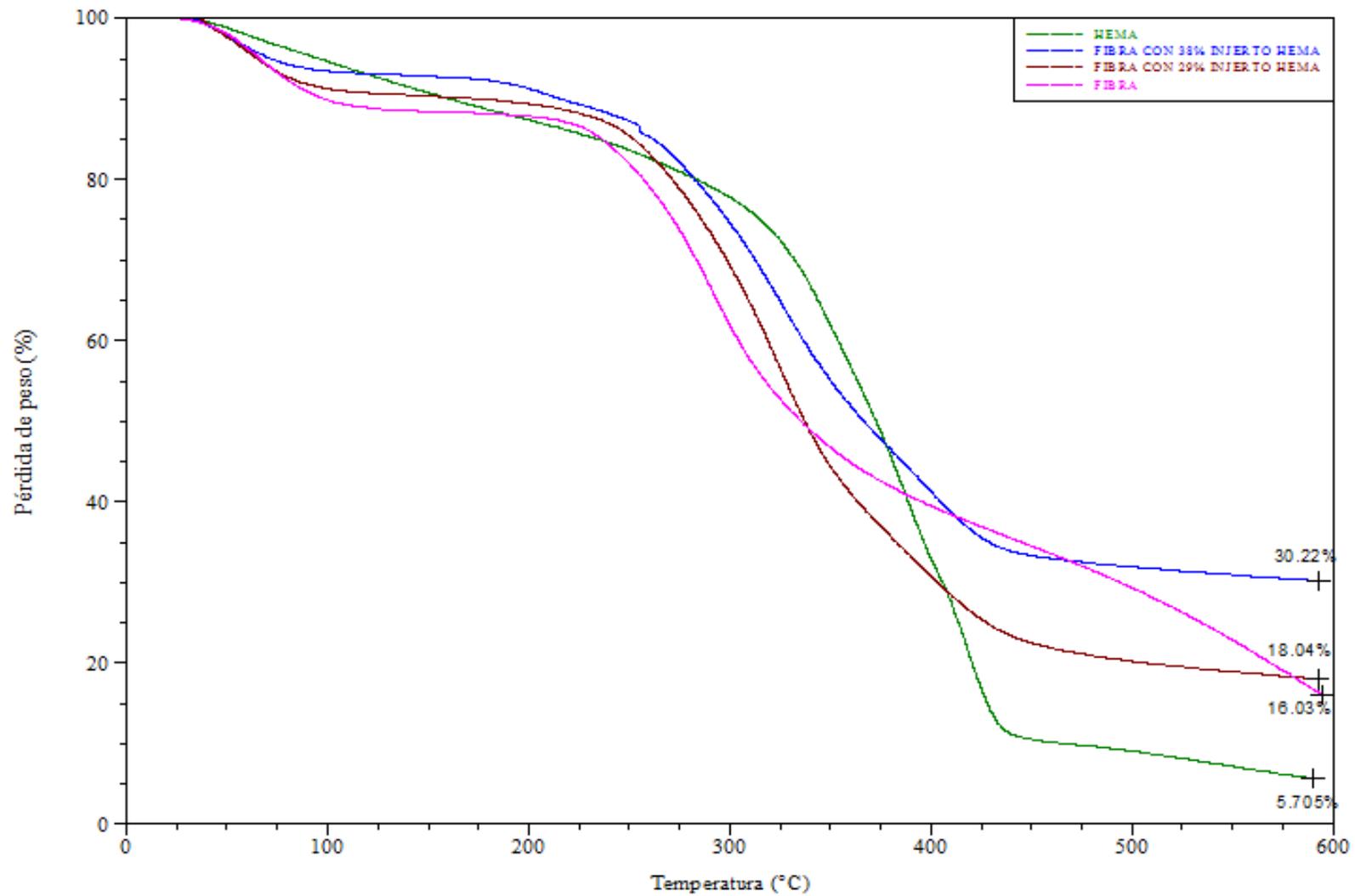
Existen diferentes investigaciones de injertos en donde estudian los cambios en el comportamiento térmico de un material injertado. Estos cambios dependen del monómero utilizado, pero en general se ha comprobado que los injertos si modifican el comportamiento térmico del material. Por lo tanto los resultados de esta tesis coinciden con lo reportado por Martínez y col. (2003), ya que aunque este estudio se injerto un monómero diferente, las modificaciones de las características térmicas son similares al generar cambios en la estructura química de la queratina en ambas investigaciones.

### **3.5.3 Análisis Termogravimétrico**

En la Figura 3.12 se presentan los termogramas de la fibra sin injertar del HEMA y de la fibra injertada con 38% de HEMA y con 29% de HEMA respectivamente.

En la fibra sin injertar la primera pérdida de masa (11.45%) entre los 25 y 100°C es debido a la pérdida de agua. El segundo proceso ocurre entre los 225 y 360 °C (45%), el cual se asocia con la ruptura general de las cadenas disulfuro y las cadenas polipeptídicas. Posteriormente la fibra sin injertar sigue perdiendo peso hasta alcanzar un 84% de pérdida a los 600 °C, esta última caída corresponde a la desnaturalización y pirólisis de la queratina.

En la curva del HEMA presenta una primera caída constante hasta 320 °C y la segunda caída ocurre hasta 440 °C, la cual representa la mayor pérdida de peso del HEMA, este resultado coincide con el reportado por Çaycara y col., en el



**Figura 3.12** Termograma TGA de la Fibra sin injertar, del HEMA, de la Fibra injertada con 38% de HEMA y de la Fibra injertada con 29% de HEMA

2003, quienes estudiaron el comportamiento térmico del HEMA y las redes del HEMA y del ácido málico.

Tanto la fibra natural como la fibra injertada presentan una pérdida de peso constante que inicia a partir de 225 °C, pero que en el caso de las fibras injertadas se prolonga hasta 430 °C, debido a la modificación del comportamiento térmico ocasionada por el injerto. Este resultado puede asociarse a la buena compatibilidad que existe entre la fibra y el polímero, e indica además que el enlace  $\alpha$ -hélice no es afectado durante el tratamiento ya que solo ocurre la destrucción de las cadenas disulfuro, tal y como lo demuestra la investigación realizada por Martínez y col. (2003), quienes trabajaron con fibra de pluma de pollo y PMMA. En ese estudio los autores indican que alrededor de 222°C se presenta la fusión de la estructura  $\alpha$ -helicoidal, característica que no se vio modificada con el injerto, pues sus dos curvas termogravimétricas presentan el mismo comportamiento entre la fibra sin injertar e injertada, debido a la buena compatibilidad de los materiales.

Los resultados obtenidos de los análisis termogravimétricos para las fibras injertadas con los diferentes porcentajes de injerto de HEMA, presentaron una meseta a partir de los 430°C aproximadamente, que no se observa en la fibra sin injertar (ver figura 3.12). Esta meseta puede deberse a que una vez logrado el injerto del HEMA dentro de la estructura de la queratina, se modifican las propiedades térmicas de la fibra, adoptando en esta parte un comportamiento muy similar al del HEMA. Las curvas termogravimétricas reflejan que a un mayor porcentaje de injerto, se tiene también una mayor estabilidad térmica. Así, la fibra injertada con 38% de HEMA logró la mejor estabilidad térmica. En pérdida de masa la fibra injertada con 38% de HEMA tuvo una menor pérdida de peso de 70%, comparada con la fibra injertada con 29% que tuvo una pérdida de peso de 82%, la fibra sin injertar alcanzó una pérdida de 84% y el HEMA perdió casi el 95 % de su peso original al alcanzar el final de la prueba alrededor de los 600 °C.

También existen otras investigaciones en las que se mejora la estabilidad del material al injertar HEMA, como la de Dos santos y col. (2006), en la cual reportaron que en el injerto del HEMA en quitosano existía una perfecta miscibilidad entre los materiales y que esta combinación aumentaba la termoestabilidad del quitosano.

### **3.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido**

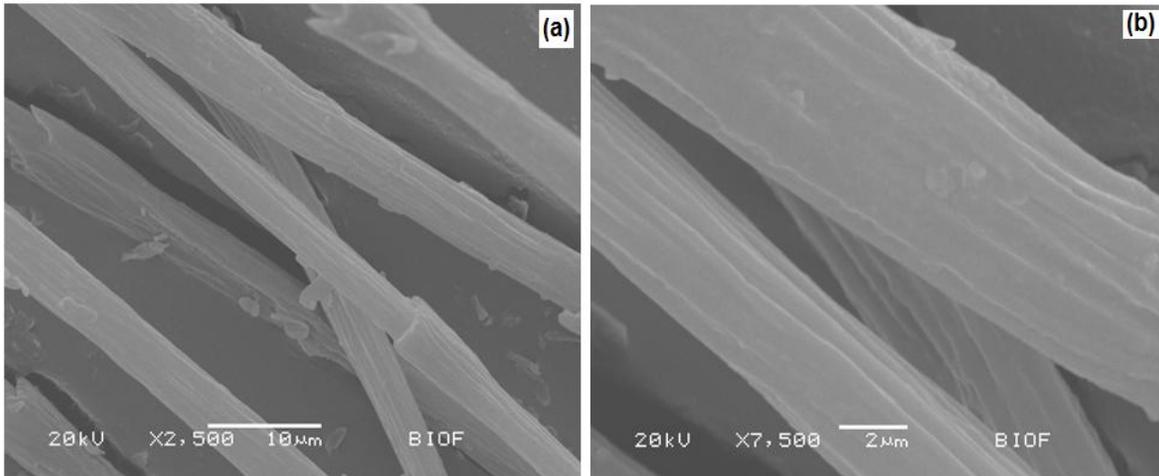
Las características de la superficie de las plumas de pollo sin injertar y de las fibras injertadas con HEMA pueden observarse en las Figuras 3.13 a la 3.17, las cuales se dividen de acuerdo a la cantidad de HEMA injertado con 19%, 35%, 38% y 76%.

En la figura 3.13-a y 3.13-b se observan las características de la superficie de la fibra de pluma de pollo sin injertar. Se aprecian líneas acanaladas o en forma de estrías a lo largo de toda la fibra, lo que da como resultado la rugosidad de la superficie que puede ayudar a la resistencia de la interfase en los materiales compuestos. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Martínez y col. (2005-a) quienes realizaron un estudio microestructural de la fibra de pluma de pollo, reportando que la fibra tenía cierta rugosidad o aspereza en la superficie. Por otra parte, también Reddy y Yang (2007), quienes realizaron un estudio en la estructura y propiedades de las barbas de plumas de pollo, obtuvieron los mismos resultados.

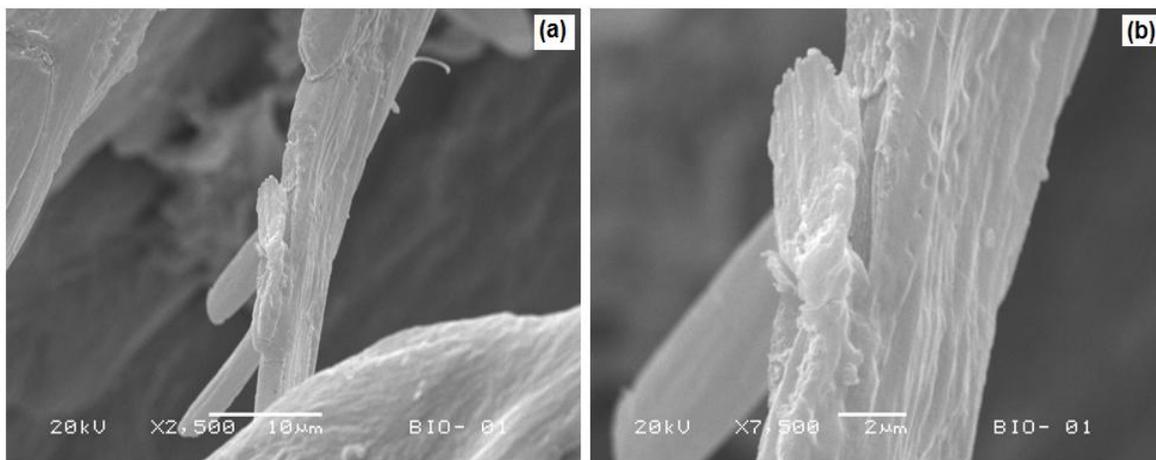
Una vez que se efectuó el injerto de HEMA sobre la fibra de pluma de pollo, se observan modificaciones en la rugosidad del material, como se muestra en las figuras 3.14-b, 3.15-b, 3.16-b y 3.17-b.

En las figuras 3.14 a la 3.17 pueden observarse pequeños depósitos de un material diferente a la superficie de la fibra de la pluma de pollo, estos depósitos pueden ser atribuidos a residuos del homopolímero.

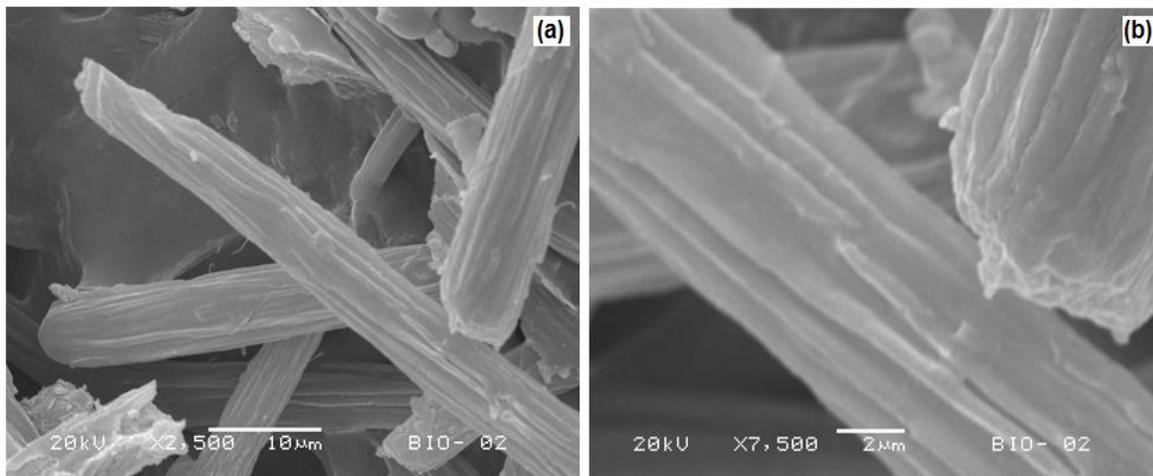
Estos resultados coinciden con los obtenidos por Martínez y col. (2003), quienes observaron la modificación de la rugosidad de la superficie en fibras injertadas con PMMA.



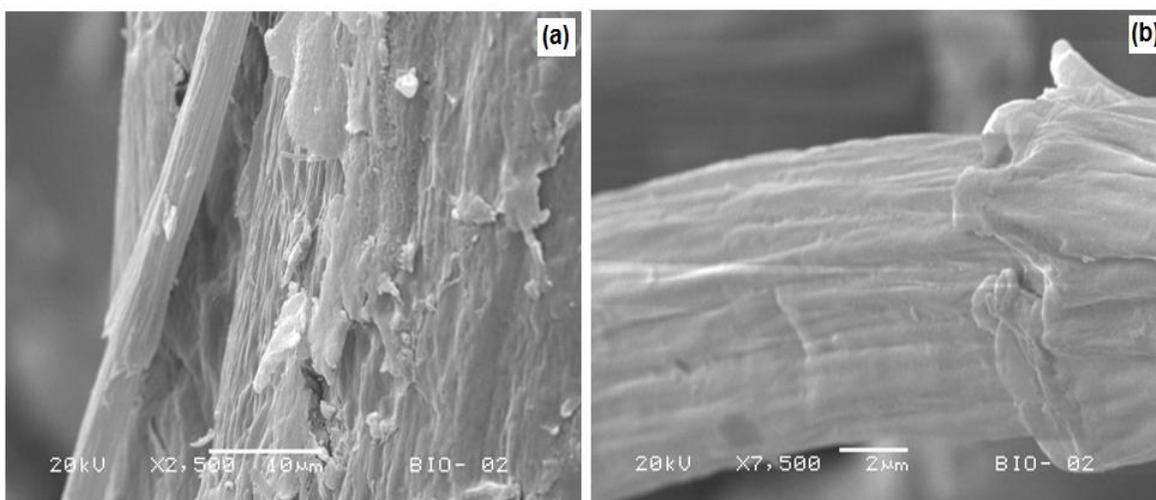
**Figura 3.13** Fibra de pluma de pollo sin injertar, con un aumento de 2500 (a), con un aumento de 7,500 (b).



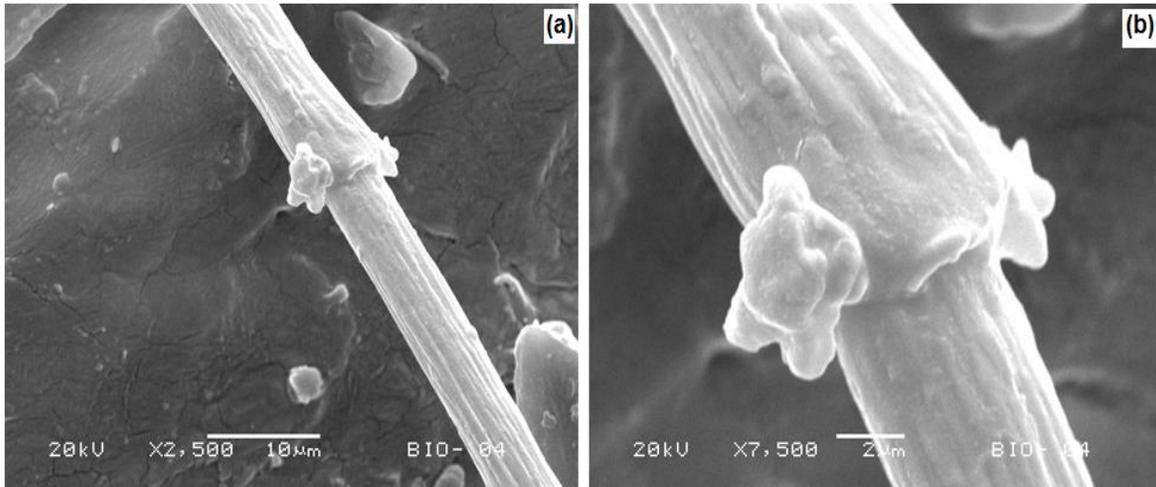
**Figura 3.14** Fibra de pluma de pollo injertada con 19% de HEMA, con un aumento de 2,500 (a), con un aumento de 7,500 (b).



**Figura 3.15** Fibra de pluma de pollo injertada con 35% de HEMA, con un aumento de 2,500 (a), con un aumento de 7,500 (b).



**Figura 3.16** Fibra de pluma de pollo injertada con 38% de HEMA, con un aumento de 2,500 (a), con un aumento de 7,500 (b).



**Figura 3.17** Fibra de pluma de pollo injertada con 76% de HEMA, con un aumento de 2,500 (a), con un aumento de 7,500 (b).

### 3.6 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS

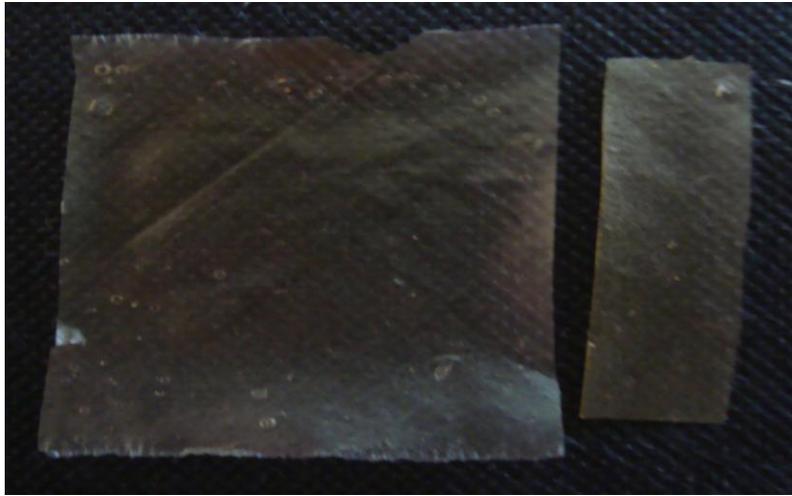
La preparación de los materiales compuestos de quitosano-almidón-fibra de queratina de pluma ya fue descrita en la metodología, en este capítulo se incluye su caracterización.

Esta caracterización de los materiales compuestos se realizó para observar la compatibilidad entre el quitosano, almidón y la fibra sin injertar e injertada con HEMA, se efectuaron pruebas de análisis mecánico dinámico y microscopía electrónica de barrido.

#### 3.6.1 Caracterización Morfológica

Las películas de quitosano-almidón presentan un alto grado de transparencia y flexibilidad, no se observan grumos aparentes ni disgregación de

fases, como se puede apreciar en la figura 3.18. Estas características se mantienen en apariencia en las películas con fibra sin injertar, en donde se observa que la mezcla quitosano-almidón cubre sin problema a la fibra (ver figura 3.19). De igual manera en las figuras 3.20 y 3.21 se observa que las fibras no alteran la apariencia física del material compuesto. También en dichas películas puede observarse como la fibra logró una excelente dispersión y muy buena adhesión interfacial con el quitosano y almidón.



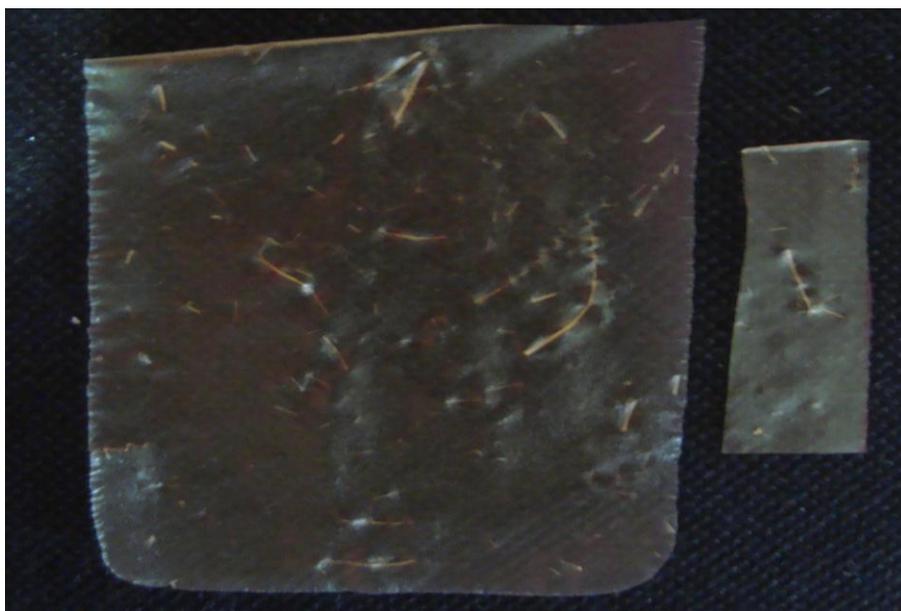
**Figura 3.18** Composito Quitosano-Almidón (QAF)



**Figura 3.19** Composito Quitosano-Almidón-Fibra sin injertar (QAF)



**Figura 3.20** Composito Quitosano-Almidón-Fibra injertada con 38% de HEMA (QAF0.05)



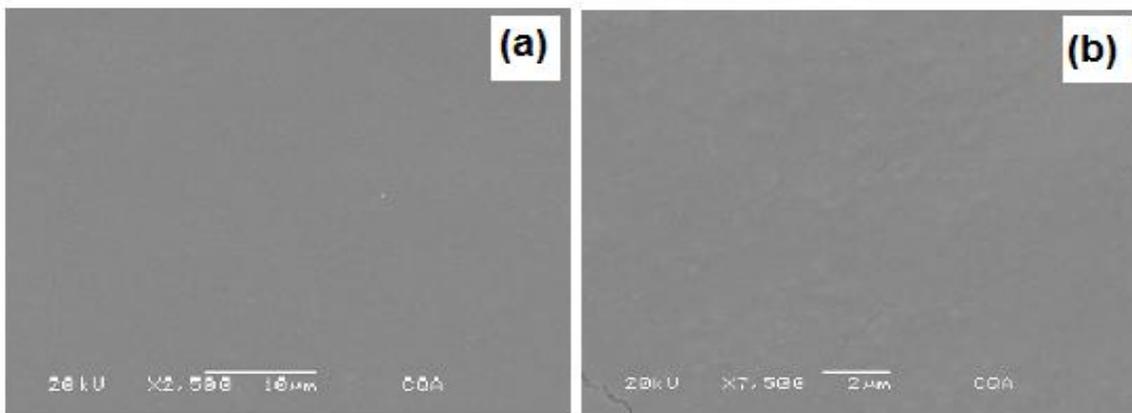
**Figura 3.21** Composito Quitosano-Almidón-Fibra injertada con 76% de HEMA (QAF0.075)

### 3.6.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido

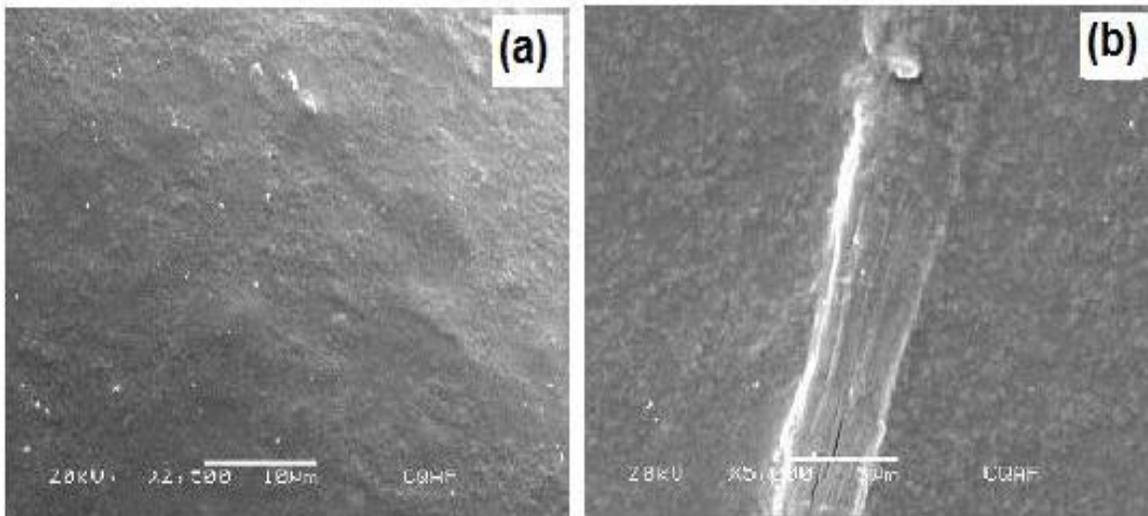
Las imágenes de SEM de la superficie de las películas de quitosano-almidón revelaron que la superficie de toda la película es lisa y homogénea, como se muestra en la figura 3.22.

Estos resultados pueden ser comparados con los obtenidos por Sindhu y col. en el 2006, quienes también elaboraron películas de quitosano-almidón y encontraron que los microdominios del quitosano se dispersan perfectamente en la matriz del almidón logrando una buena adhesión interfacial entre ambos materiales.

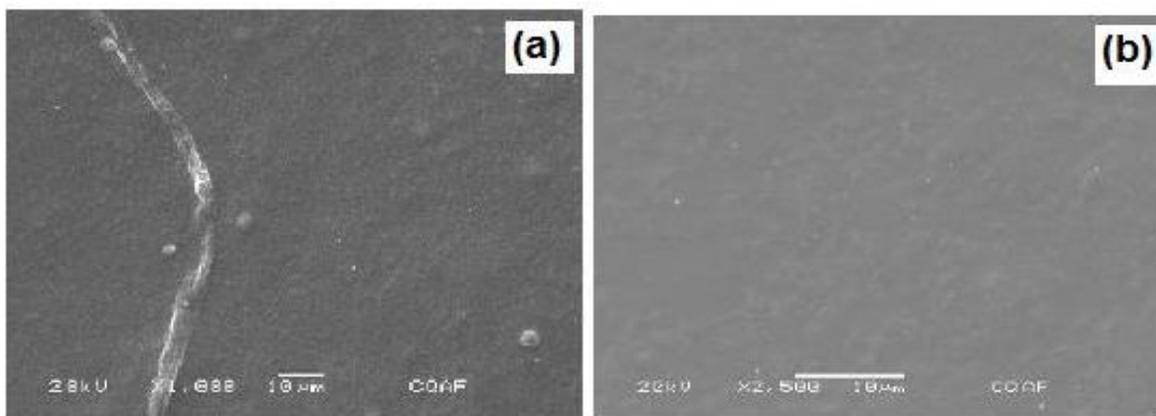
De la misma manera los compositos realizados con la fibra sin injertar y la fibra injertada con mayor porcentaje de HEMA, en un tiempo de reacción de 4 horas, mostraron los mismos patrones y características que las películas de quitosano-almidón, estos patrones presentan pequeños gránulos de almidón y una apariencia lisa en la mayor parte de la superficie como puede observarse en las figuras 3.23 y 3.24. También en dichas películas puede observarse como la fibra se ve inmersa en la matriz, apreciándose una buena humectación de la fibra en la matriz.



**Figura 3.22** Imagen de SEM de compuesto quitosano-almidón (QA), (a) 2,500 y (b) 7.500 aumentos



**Figura 3.23** Imagen de SEM de compuesto quitosano-almidón-fibra sin injertar (QAF). (a) 2.500 v (b) 5.000 aumentos



**Figura 3.24** Imagen de SEM de compuesto quitosano-almidón-fibra injertada con 75% de HEMA (QAF0.075). (a) 1.000 v (b) 2.500 aumentos

### 3.6.2 Análisis Mecánico Dinámico

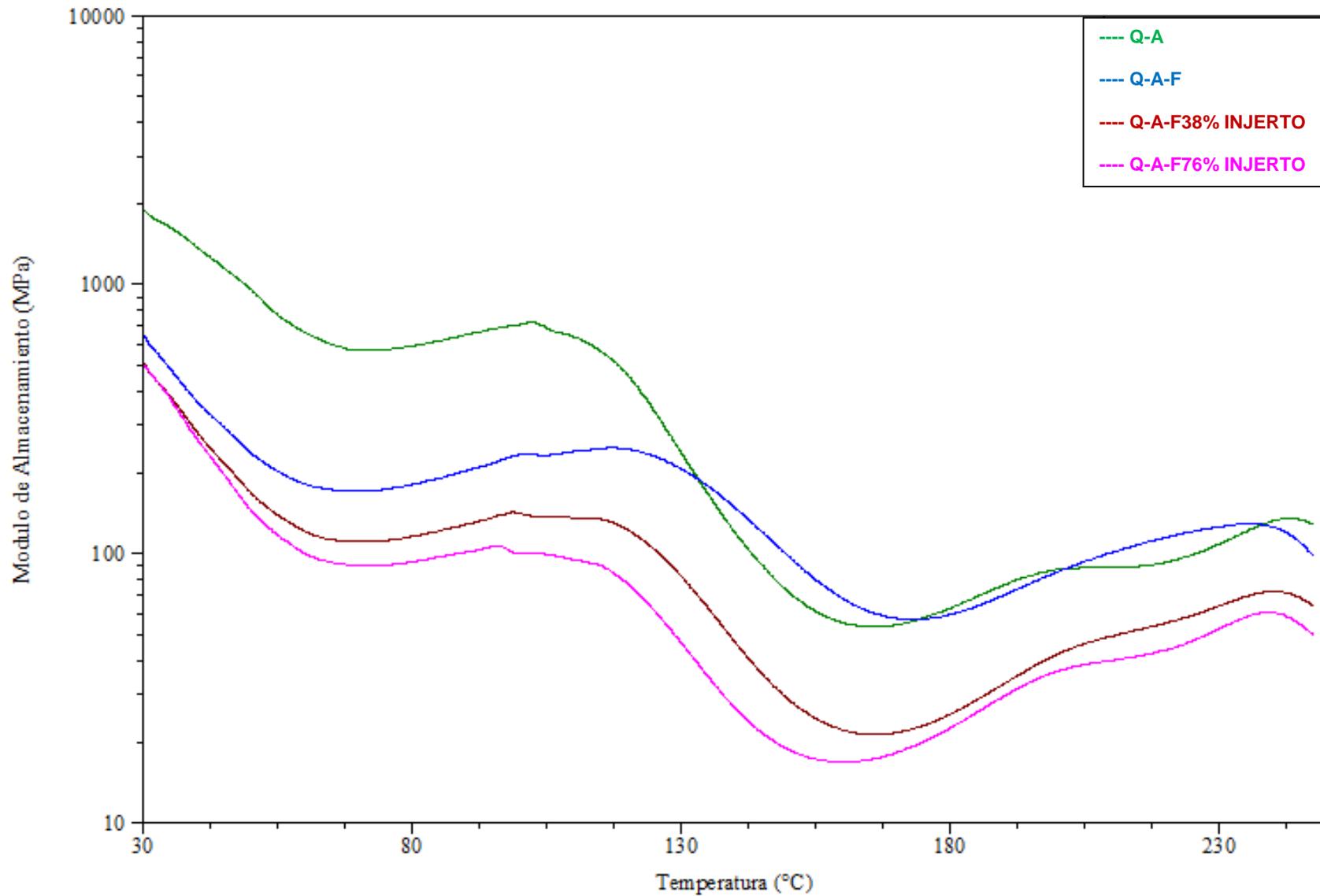
En las Figuras 3.25 y 3.26 se presentan las curvas del módulo de almacenamiento y las curvas de tangente delta para los composites elaborados con fibra de pluma de pollo sin injertar y fibra de pluma de pollo injertada con 76% de HEMA y con 38% de HEMA respectivamente.

Los resultados obtenidos del análisis mecánico-dinámico, con respecto al módulo de almacenamiento ( $E'$ ) se muestran en la figura 3.25. Las curvas de los materiales compuestos con fibra sin injertar y con fibra injertada presentan un menor módulo de almacenamiento que el material compuesto de solo almidón-quitosano. A 30 °C la película de quitosano-almidón tiene un valor de  $E'$  correspondiente a 2000 MPa, mientras que la película con fibra natural presenta solo un valor de 650 MPa. Por su parte para las películas con fibra injertada tienen, a esa misma temperatura, 550 MPa en su  $E'$ . Desde 30 °C hasta 130 °C los composites reforzados presentan menores valores de  $E'$ , reflejando un comportamiento menos rígido. También debe observarse que aunque inicialmente las dos películas con fibra injertada tienen el mismo valor de  $E'$ , conforme se incrementa la temperatura, la película con fibra injertada con 76% de HEMA presenta menores valores de  $E'$ , manifestando así un comportamiento menos rígido que el resto de las películas en todo el rango de prueba. Este comportamiento puede asociarse a que los materiales compuestos que contienen fibra injertada con HEMA estén presentando una gelificación o plastificación en su estructura debido a la presencia del HEMA. Por otra parte a partir de 130 °C las películas con quitosano-almidón y la reforzada con fibra natural presentan una diferencia mínima en los valores en  $E'$ . Por lo que puede decirse que en el rango de 130 °C hasta 230 °C ambas películas tienen un comportamiento viscoelástico muy similar.

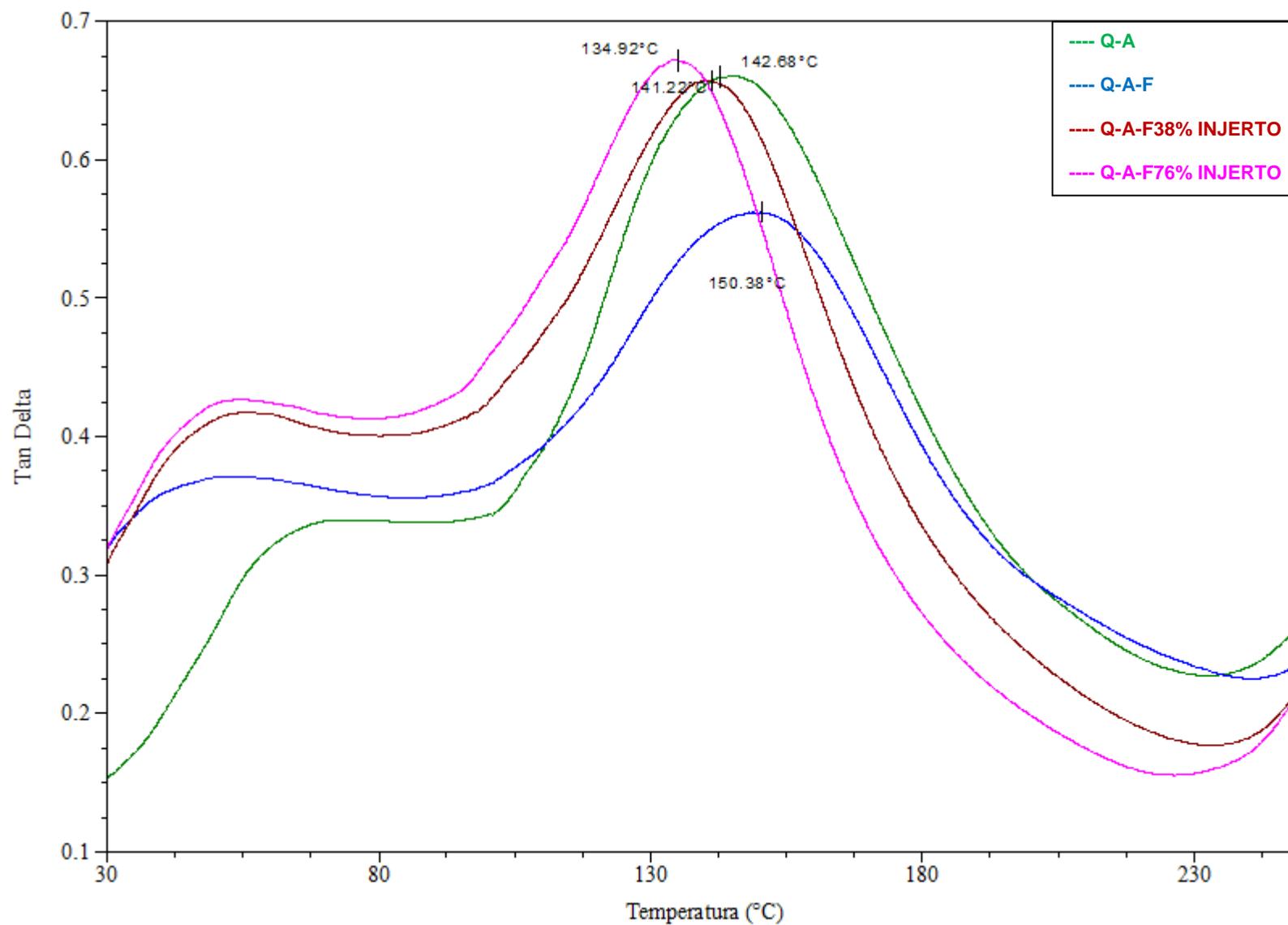
También se puede apreciar que conforme se incrementa la temperatura, la diferencia en rigidez de los materiales compuestos se hace mayor, por ejemplo a una temperatura de 175 °C, los materiales compuestos sin reforzar y reforzados con fibra sin injertar tienen un módulo de almacenamiento de 100 MPa, mientras que los materiales compuestos reforzados con fibra injertada tienen un módulo de almacenamiento de aproximadamente 30 MPa, esto puede asociarse a que los materiales compuestos con fibra injertada están actuando bajo la presencia del HEMA injertado y que esto origine que el material sea más flexible en los materiales compuestos reforzados con esta fibra.

Los resultados obtenidos de las curvas de tangente  $\delta$  del análisis mecánico dinámico, se muestran en la figura 3.26. Los compuestos reforzados con fibra injertada tienen menores temperaturas de transición que los materiales compuestos con fibra sin injertar y las películas solo de quitosano-almidón.

Los materiales compuestos reforzados con fibra sin injertar incrementaron su temperatura de transición 8 °C, con respecto al material sin reforzante. Por otro lado, los materiales compuestos reforzados con fibra injertada disminuyeron su temperatura de transición, lo que se puede atribuir a que debido a la presencia del HEMA, este material se hizo más flexible que cuando no tenía refuerzo o que cuando tuvo el refuerzo de la fibra sin injertar. La temperatura de transición del composito con la fibra injertada con 76% de HEMA (QAF0.075), es de 134.92°C, siendo esta la menor temperatura observada en estas películas. Esta disminución también se atribuye a que entre más HEMA se encuentre presente en los materiales compuestos, la temperatura de transición será más baja debido a que se modifica el comportamiento viscoelástico de los compositos.



**Figura 3.25** Curvas del módulo de almacenamiento del análisis mecánico dinámico en los composites de quitosano-almidón-fibra de pluma de pollo



**Figura 3.26** Curvas de Tangente  $\delta$  del análisis mecánico dinámico en los composites de quitosano-almidón-fibra de pluma de pollo

# CONCLUSIONES

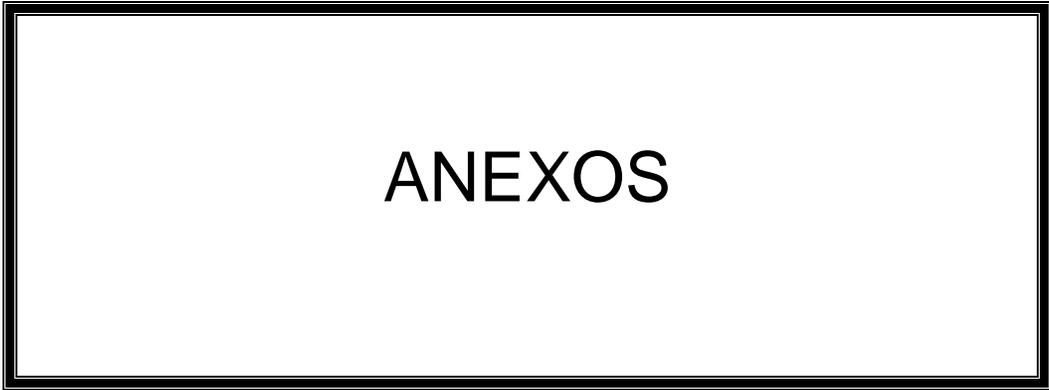
## CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos y que se presentaron en el capítulo anterior se llegó a las siguientes conclusiones.

- ✓ Las condiciones óptimas para la reacción de injerto son: concentración de HEMA 0.075 M; cantidad de fibra 0.5 g.; concentración de ácido málico 0.005 M; concentración de ácido sulfúrico 0.01 M; concentración de permanganato de potasio 0.003 M; temperatura de reacción 60°C y tiempo de reacción de 4 horas.
- ✓ A concentraciones altas de monómero predomina la homopolimerización sobre la reacción de injerto.
- ✓ A concentraciones altas de medio ácido, la fibra puede disolverse sin llevarse a cabo la reacción de injerto.
- ✓ En los espectros de las fibras injertadas la aparición del pico a  $1720\text{cm}^{-1}$ , que se atribuye al estiramiento C=O, indica que se llevó a cabo el injerto del HEMA sobre la fibra.
- ✓ En las fibras injertadas también aparece una banda aproximadamente a  $3350\text{cm}^{-1}$  que se asocia con la estructura de la proteína  $\alpha$ -hélice y que corresponde al estiramiento simétrico de (NH).
- ✓ En los espectros también existe un pico a  $1160\text{cm}^{-1}$ , el cual aumenta su intensidad en donde las muestras injertadas tienen una mayor concentración de monómero y por lo mismo un mayor porcentaje de injerto.

- ✓ De acuerdo con las curvas de análisis de calorimetría diferencial de barrido, las fibras injertadas no presentan la destrucción de las cadenas disulfuro a 240°C como en el caso de la fibra natural, sino a mayor temperatura gracias a la estabilidad proporcionada por el injerto de HEMA, como puede corroborarse en el análisis termogravimétrico.
- ✓ En los termogramas de TGA de la fibra injertada se presenta una meseta a partir de los 430 °C, la cual se atribuye a que se logró el injerto del HEMA y que se han modificado las propiedades térmicas de la fibra.
- ✓ Se puede concluir también que existe una buena compatibilidad entre la fibra y el polímero, debido a que el enlace  $\alpha$ -hélice no se ve afectado durante el tratamiento y solo ocurre la destrucción de la cadena disulfuro.
- ✓ Comparando las fibras injertadas con las fibras naturales en las imágenes de microscopía electrónica, puede concluirse que las fibras injertadas sufren modificaciones de rugosidad, producto del injerto producido entre el HEMA y la fibra de pluma de pollo.
- ✓ Los materiales compuestos a partir de fibra injertada, almidón y quitosano presentan un alto grado de transparencia y flexibilidad, las películas no presentan grumos ni disgregación de fases.
- ✓ Las imágenes de SEM de las películas de quitosano-almidón, muestran películas con una superficie lisa y homogénea.
- ✓ Por su parte en las imágenes de SEM de las películas con almidón-quitosano y fibra, puede concluirse que la fibra logró una excelente dispersión y muy buena adhesión interfacial con el quitosano y almidón.

- ✓ En las curvas del análisis mecánico dinámico los materiales compuestos con fibra sin injertar e injertada presentan un menor módulo de almacenamiento que las películas de almidón y quitosano.
  
- ✓ Comparando las películas de los materiales compuestos con fibra y sin reforzante se concluye que el menor módulo de almacenamiento puede deberse a que la presencia del HEMA esté ocasionando una gelificación o plastificación en la estructura de la fibra.
  
- ✓ También puede concluirse que conforme aumenta la temperatura, la diferencia en rigidez es mayor.
  
- ✓ Por otro lado, los resultados de las curvas de tangente  $\delta$  muestran que los compuestos con fibra injertada tienen menores temperaturas de transición, lo que se atribuye a que entre más HEMA se encuentre presente menor será la temperatura de transición.



ANEXOS

## ANEXO I

### Pruebas Mecánicas

Este análisis se realizó con el objetivo de observar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos y comparar sus propiedades con las películas sin reforzar.

Las pruebas mecánicas fueron llevadas a cabo en una Máquina de Pruebas Mecánicas Zwick/Roell Modelo Z005. Las películas fueron cortadas en tiras de 10 mm de ancho y 110 mm. Un mínimo de cuatro tiras fueron preparadas a partir de cada película. Las propiedades de las películas se midieron de acuerdo a la norma ASTM D 638 a una velocidad de prueba de 5 mm/min y separación entre mordazas de 25.4 mm.

Se utilizaron los materiales compuestos con quitosano-almidón (QA), quitosano-almidón-fibra sin injertar (QAF), quitosano-almidón-fibra injertada con 76% de HEMA (QAF0.075) y quitosano-almidón-fibra injertada con 38% de HEMA (QAF0.05). En la tabla 4.1, se muestra el promedio de las propiedades mecánicas que se obtuvieron de estas películas, así como de la película sin reforzar que corresponde al material de quitosano-almidón (QA).

**Tabla 4.1** Propiedades mecánicas de los materiales compuestos

Película	M elast (MPa)	$\sigma$ Cedencia (MPa)	$\sigma$ Tensión (MPa)
QA	536.64	8.21	13.15
QAF	1252.31	4.57	15.59
QAF0.75	945.78	10.46	15.56
QAF0.05	643.82	12.63	16.08

En la tabla anterior puede observarse que el promedio del módulo de Young (M. elást.) aumenta al utilizar la fibra como material de refuerzo, aunque este incremento no es constante, debido a que al utilizar las películas injertadas con HEMA, estos si aumentan el módulo, pero es menor comparado con la fibra sin injertar. Los materiales compuestos con fibra injertada con 76% de HEMA (QAF0.075), tienen un mayor módulo que los materiales sin refuerzo y que los materiales con fibra injertada con 38% de HEMA (QAF0.050), pero tienen un menor módulo que los materiales compuestos con fibra sin injertar (QAF). Por otro lado, los materiales compuestos con refuerzo presentan una mayor resistencia a la tensión que las películas sin reforzar. Así los compositos con fibra injertada con 38% de HEMA (QAF0.050) tienen el mayor valor en resistencia a la tensión (16.08 MPa), seguidos por los compositos con fibra natural (QAF) (15.59 MPa) y por los que incluyen fibra injertada con 76% de HEMA (QAF0.075) (15.56 MPa).

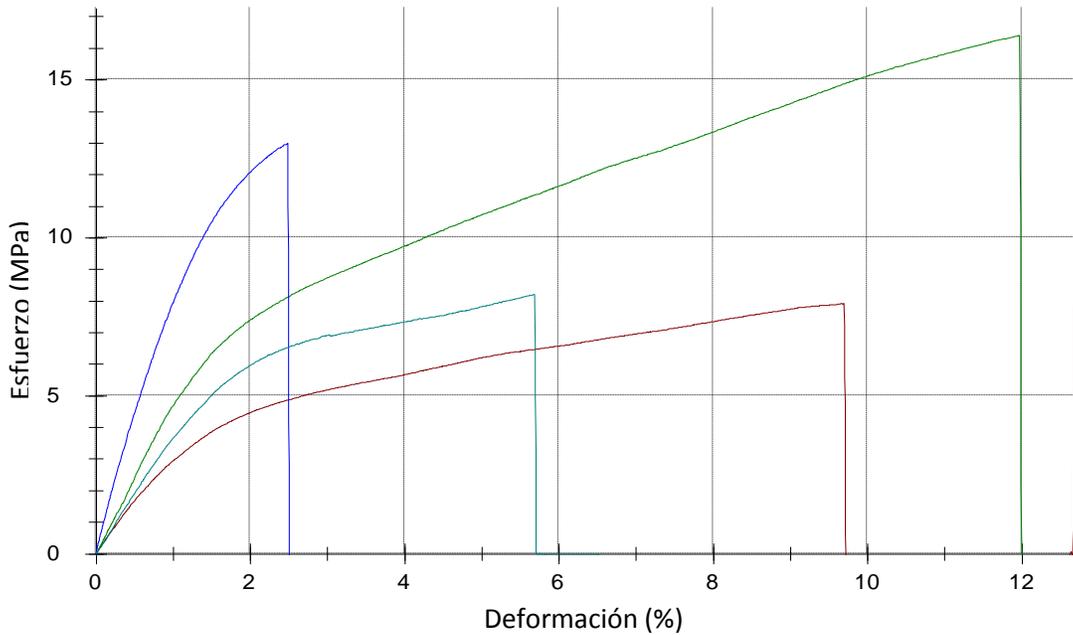
Las curvas esfuerzo-deformación de los materiales compuestos estudiados se presentan en las figuras 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4. En cada una de las gráficas puede observarse el comportamiento mecánico de 4 muestras de cada película de quitosano-almidón sin reforzar y reforzada.

En la figura 4.1 puede observarse el comportamiento que presentaron las películas de quitosano-almidón, dichas películas tienen un valor promedio de porcentaje de elongación de 12.75 y su módulo de Young promedio obtenido es de 536.64 MPa.

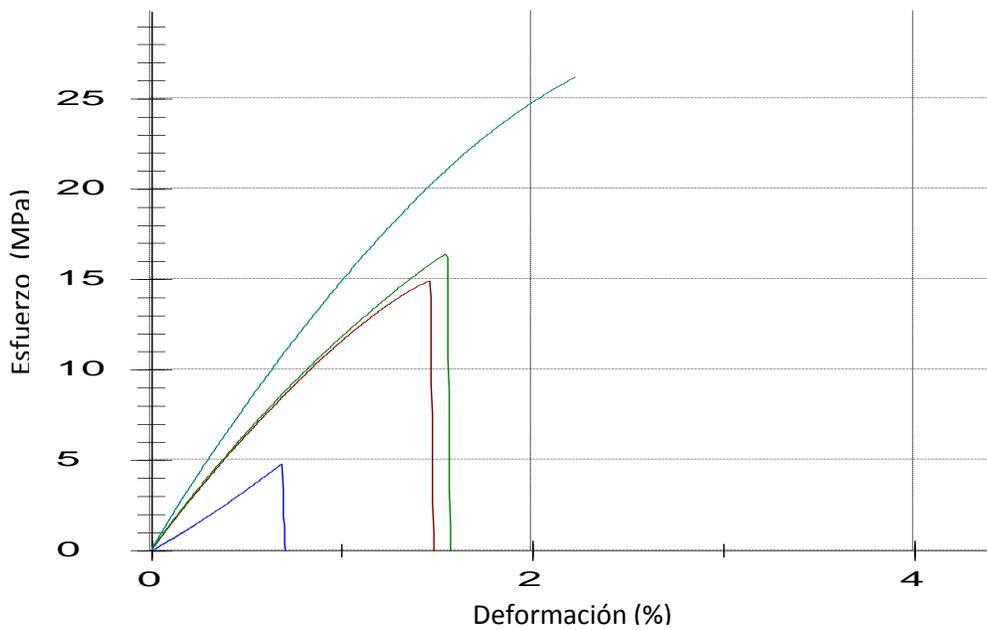
En la figura 4.2 se observa que el módulo de Young promedio fue mayor en la película de quitosano-almidón-fibra sin injertar (QAF), que es de 1252.31 MPa, obteniendo también una tensión de 15.59 MPa.

Para el caso de las películas reforzadas con fibra injertada con 76% de HEMA (QAF0.75) y películas con fibra injertada con 38% de HEMA (QAF0.50) (ver figuras 4.3 y 4.4), el módulo de Young promedio obtenido es de 945.78 y 643.82

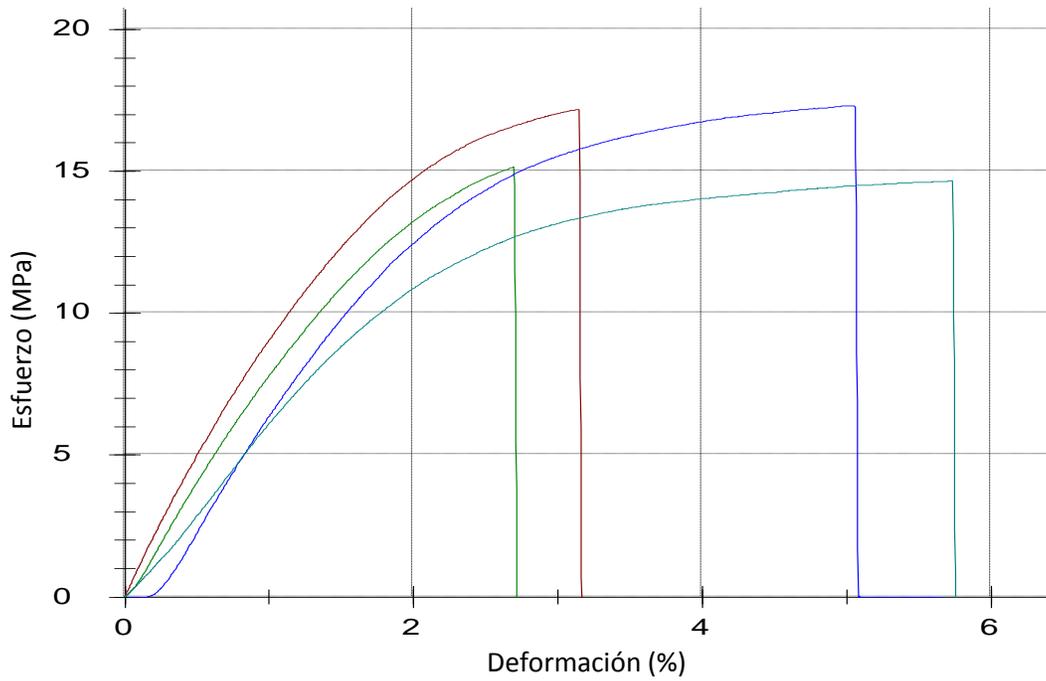
MPa respectivamente, que es un valor mayor al de las películas sin reforzar, pero menor a las películas reforzadas con fibra sin injertar.



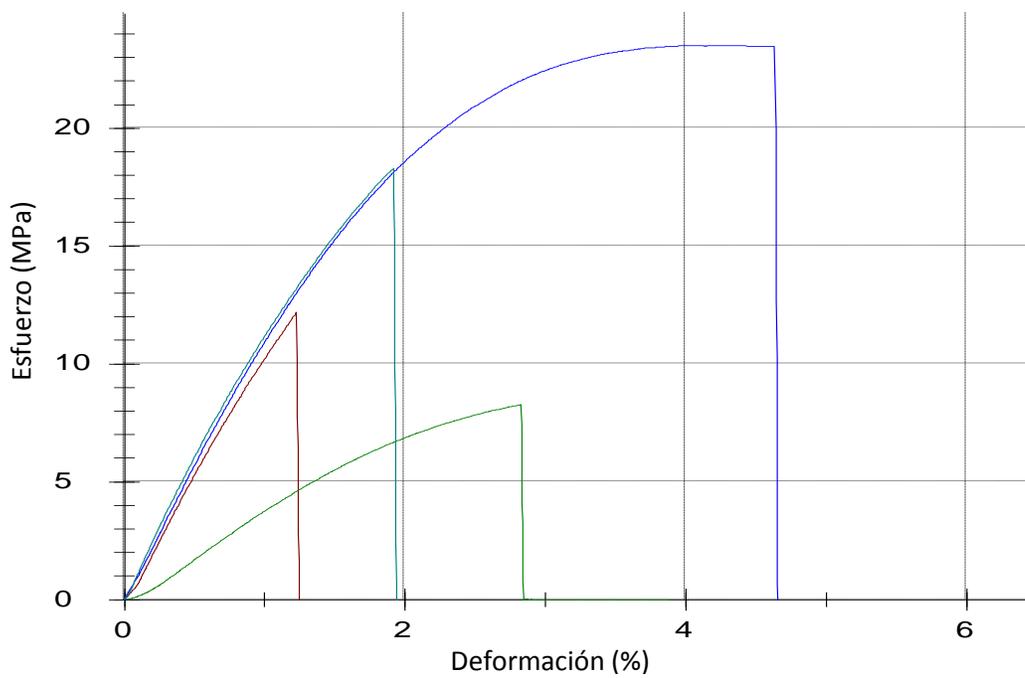
**Figura 4.1** Gráfica de Esfuerzo-Deformación de las películas quitosano-almidón



**Figura 4.2** Gráfica de Esfuerzo-Deformación de las películas quitosano-almidón- fibra sin injertar



**Figura 4.3** Gráfica de Esfuerzo-Deformación de las películas quitosano-almidón-fibra injertada con 38% de HEMA (QAF0.050)



**Figura 4.4** Gráfica de Esfuerzo-Deformación de las películas quitosano-almidón-fibra injertada con 76% de HEMA (QAF0.075)

Con respecto a la tensión las películas reforzadas con fibra injertada con 38% de HEMA obtuvieron un valor 16.08 MPa, un valor mayor con respecto a las otras películas. Este comportamiento en el incremento en el esfuerzo a la tensión puede ser asociado a la buena interacción que existe entre los materiales compuestos.

Por lo tanto de acuerdo a los valores promedio que se obtuvieron de las pruebas mecánicas el mayor valor del módulo de Young, se obtuvo en las películas de quitosano-almidón-fibra sin injertar que es de 1252.31 MPa, pero tuvo un valor menor en esfuerzo a la tensión comparado con las películas de quitosano-almidón-fibra injertada con 38% de HEMA, que fue de 16.08 MPa.

Estos valores obtenidos se deben a que el porcentaje de refuerzo utilizado de fibra es muy poco, por lo tanto es necesario realizar materiales compuestos con una mayor cantidad de fibra injertada, para así poder determinar que la fibra injertada con HEMA, proporciona mejores propiedades mecánicas como material reforzante a las películas de quitosano-almidón.

# BIBLIOGRAFÍA

**BIBLIOGRAFIA**

- Álvarez-Ponce, M.J., 2003, Modificación química de biofibras de queratina obtenidas a partir de un residuo de la industria avícola, Tesis de Técnico Superior Universitario en Tecnología Ambiental, UTEQ-Querétaro, México.
- Athawale, V.D., Rathi, S.C., 1997, Effect of chain length of the alkyl group of alkyl methacrylates on graft graft polymerization onto starch using ceric ammonium nitrate as initiator, *Europe Polymer Journal*, 33, 1067-1071.
- Bhattacharya, A., Misra, B.N., 2004, Grafting: a versatile means to modify polymers Technique, factors and applications, *Progress in Polymer Science*, 29, 767-814
- Barone, J.R., Schmidt, W.F., Liebner, C.F.E., 2005, Compounding and molding of polyethylene composites reinforced with keratin feather fiber, *Composites Science and Technology*, 65, 683-692.
- Barone, J.R., Schmidt, W.F., 2005, Polyethylene reinforced with keratin fibers obtained from chicken feathers, *Composite Science and Technology*, 65, 173-181.
- Baxter, A., Dillan, M., Taylor, K.D.A., Roberts, G.A.F., 1992, Improved method for IR determination of the degree of N-acetylation of Chitosan, *Int. J. Biol. Macromol*, 14, 166.
- Callister, W.D. Jr, 1998, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Ed. Reverté, 1ª Edición, 3-6, 532-558.
- Callister, W.D. Jr, 2007, *Material Science and Engineering: An Introduction*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., 7ª Edición, 575-595.
- Cárcamo, C.A., 2005, Preparación de Films de Complejo Polielectrolito Quitosano-Alginato y comparación de sus propiedades mecánicas y biológicas con films de quitosano, Memoria para obtener el título de Químico Farmaceutico, Santiago, Chile.
- Caycara, T., Ozyurek, c., Kantoglu, O., Erdogon, B., 2003, Thermal behavior of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-maleic acid) networks, *Polymer Degradation and Stability*, 80, 339-343.

- Das, A., Saikia, C.N., 2000, Graft copolymerization of MMA onto non-mulberry silk-Antheraea assama using potassium permanganate-oxalic acid redox system, *Bioresource Technology*, 74, 213-216.
- Domb, A.J., Kost, J., Wiseman, D.M., 1997, *Handbook of biodegradable Polymers*, 7, Ed. Harwood Academic Publishers, 286-287.
- Dos Santos, K.S.C.R., Coelho, J.F.J., Ferreira, P., Pinto, I., Lorenzetti, S.G., Ferreira, E.I., Higa, O.Z., Gil, M.H., 2006, Synthesis and characterization of membranes obtained by graft copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate and acrylic acid onto Chitosan, *International Journal of Pharmaceutics*, 310, 37-45.
- Freddi, G., Massafra, M.R., Beretta, S., Shibata, S., Gotoh, Y., Yasui, H., Tsukada, M., 1996, Structure and Properties of Bombyx mori silk fibers Grafted with Methacrylamide (MAA) and 2-Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA), *Journal of Applied Polymer Science*, 60,1867-1876.
- Fuentes, S.P., 2001, Síntesis y Determinación de Propiedades Electroquímicas Anisotrópicas en Compuestos de Intercalación de Sulfuro de molibdeno. Tesis entregada a la Universidad de Chile para obtener el grado de Doctor en Química, Chile.
- Galliard, T., 1987, *Starch: Properties and Potential*, John Wiley & sons.
- Gupta, K.C., Sahoo, S., 2001, *Cellulose*, 8, 233.
- Hoffman, A.S. In: DeRossi, D., Kajiwara, K. Osada, Y. Yamauchi, A., 1991, *Polymer Gels Gels-Fundamental and biomedical application*, New York: Plenum Press.
- Huda Shah, Yang Yiqi, 2007, Composites from ground chicken quill and polypropylene, *Composites Science and Technology*, 68, 790-798.
- Joshi, J.M., Sinha, V.K., 2006, Graft copolymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate onto carboxymethyl Chitosan using CAN as an initiator, *Polymer* 47, 2198-2204.

- Juárez, C., Valdez, P., Durán, A., 2004, Natural Fibers of lechugilla as reinforcement in construction materials, *Revista Ingeniería de Construcción*, 19, No. 2, 83-92.
- Kaplan, D.L., 1998, *Biopolymers from renewable resources*, Editorial Springer, 10-16.
- Kreplak L, Doucet J, Dumas P, Briki F. 2004, New aspects of the alpha-helix to beta-sheet transition in stretched hard alpha-keratin fibers. *Biophys Journal*, 87, 640-647.
- Majeti, N.V., Ravi, K., 2000, A review of chitin and chitosan applications, *Reactive & Functional Polymers*, 46, 1-27.
- Martínez-Hernández A. L., Santiago-Valtierra A. L., Alvarez-Ponce M. J., 2008, Chemical modification of keratin biofibres by graft polymerization of methyl methacrylate using redox initiation, *Materials Research Innovations*, 12, No. 4, 184-191.
- Martínez-Hernández, A.L., Velasco-Santos, C., de-Icaza, M., Castaño, V.M., 2007, Dynamical-mechanical and thermal analysis of polymeric composites reinforced with keratin biofibers from chicken feathers, *Composites Part B: Engineering*, 405-410.
- Martínez-Hernández, A.L., Velasco-Santos, C., de-Icaza, M., Castaño, V.M., 2005-b, Mechanical properties evaluation of new composites with protein biofibers reinforcing poly(methyl methacrylate), *Polymer* 46, 8233-8238.
- Martínez-Hernández, A.L., Velasco-Santos, C., de-Icaza, M., Castaño, V.M., 2005-a, Microstructural characterization of keratin fibres from chicken feather, *International Journal Environmental and Pollution*, 23, no. 2, 162-178.
- Martínez-Hernández, A.L., Velasco-Santos, C., de-Icaza, M., Castaño, V.M., 2003, Grafting of methylmethacrylate onto natural keratin, *e-polymers*, no. 016.

- Meyers, M.A., Chen, P., Yu-Min, L., Seki, Y., 2008, Biological materials: Structure and Mechanical Properties, *Progress in Materials Science*, 53, 33-35, 163-166.
- Mostafa, Kh.M., 1995, Graft polymerization of methacrylic acid on starch and hydrolyzed starches, *Polymer Degradation and Stability*, 50, 189-194.
- Odian, G., 1991, Principles of polymerization, John Wiley & sons, 3rd ed.
- Ojah, R., Dolui, S.K., 2006, Graft copolymerization of methylmethacrylate onto *Bombyx mori* initiated by semiconductor-based photo catalyst, *Bioresource Technology*, 97, 1529-1535.
- Parbhu, A.N., Bryson, W.G. and Lal, R., 1999, Disulfide bonds in the cuter layer of keratin fibers confer higher mechanical rigidity: correlative nano-indentation and elasticity measurements with an AFM, *Biochem*, 38, 11755-11761.
- Pangburn, S.H., Trescony, P.V., Heller, J. in: Zikakis J.P., 1984, Chitin, Chitosan and related enzymes, Harcourt Brace Janovich, 3
- Prachayawakorn, J., Boonsawat, K., 2007, Physical, Chemical and Dyeing Properties of *Bombyx mori* silks grafted by 2-hydroxyethyl methacrylate and methyl methacrylate, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 1526-1534.
- Quesada, K., Alvarado, P., Sibaa, R., Vega, J., 2005, Utilización de las Fibras del rastrojo de Piñas (*Ananas comusus*, variedad champaka) como material de refuerzo en resinas de poliéster, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 6, 157-179.
- Ratner, B.D., 2004, Biomaterial Science, An Introduction to materials in medicine, Elsevier Academic Press.
- Reddy, N., Yang, Y., 2007, Structure and Properties of chicken Feather barbs as natural protein fibers, *Journal Polymer Environmental*, 15, 81-87.
- Sarac, A. S., 1999, Redox Polymerization, *Progress in Polymer Science*, 24, 1149-1204.
- Schmidt, W.F., 1998, Proc. National Poultry Waste Management Conference, Springdale, AR, USA, Auburn University, 276.

- Seymour R. B., Carraher Jr., C. E., 1992, Polymer Chemistry, Third Edition Marcel Decker Inc., 296-298, 416.
- Sindhu, M., Brahmakumar, M., Abraham, T.E., 2006, Microstructural Imaging and Characterization of the Mechanical, Chemical, Thermal and Swelling Properties of Starch-Chitosan blend films, Biopolymers, 82, 176-187.
- Stevens, Malcolm P., 1990, Polymer Chemistry an Introduction, Oxford University Press, 2<sup>nd</sup> ed.
- Tsukada, M., Imai, T., Freddi, G., Lenka, S., Kasai, N., 1998, Grafting of Vinyl Monomers onto Silk Using Redox Systems Yellow of Silk, Journal Of Applied Polymer Science, 69, 239-246.
- Velázquez, E., 2009, Síntesis y caracterización de películas de quitosano reforzadas con nanopartículas de óxido de silicio, Tesis profesional, Instituto Tecnológico de Querétaro.
- Winandy, J.E., Muehl, J.H., Micaels, J.A., Raina, A., Schmidt, W.F., 2003, Potential of Chicken Feather Fibre in Wood MDF Composites, Proceedings Paper ECO-Comp 2003, Queen Mary, University of London, 1-6.
- Wittcoff, H.A., Reuben, B.G., 1985, Productos Químicos Industriales, Editorial Limusa.
- Yoshinobu, M., Morita, M., Sakata, M., 1992, Porous structure and theological properties of hidrogels of highly water absorptive cellulose graft copolymers, Journal of Applied Polymer Science, 45, 805-812.
- Young, R.J., Lovell, P.A., 1995, Introduction to Polymers, Chapman & Hall Inc., 2<sup>nd</sup> ed.
- Xu, X., Zhou, Z., Prum, R.G., 2001, Branched Integumental Structures in Sinornithosaurus and the origin of feathers, Nature Publishing Group, 421, 200-204.
- Xu, X., Zhou, Z., Wong, X., Kuang, X., Zhang, F., and Du, X., 2003, Four-winged dinosaurs from China, Nature, 421, 335-340.

- Zampano, G., Bertoldo, M., Bronco, S., 2009, Poly(ethylacrylate) Surface-initiated ATRP grafting from Wood pulp cellulose fibers, Carbohydrate Polymers, 22-31.
- Zhao, J., Yangong, Y., 2006, Surface Modification of Poly Acrylic Fibres (PAC) via grafting of Soybean Protein Isolates (SPI), Iranian Polymer Journal, 789-798.
- (<http://www.ofthalmocom.com/diccionario/letra-h.htm>).