



VALORIZACIÓN DE PELO DE BOVINO COMO AGENTE COMPATIBILIZANTE PARA OBTENCIÓN DE UN BIOCOMPUESTO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:

**DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA EN LA
ESPECIALIDAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL**

PRESENTA

Luz Elena Mora Maldonado

DIRECTORA: Dra. Anayansi Estrada Monje

CODIRECTOR: Dr. Roberto Zitzumbo Guzmán

León, Guanajuato, Agosto 2024.





GOBIERNO DE
MÉXICO



CONAHCYT
CONSEJO NACIONAL DE HUMANIDADES
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS



León, Guanajuato, a 23 de agosto de 2024.

Coordinación de Posgrado
PICYT – CIATEC
Guanajuato

Los abajo firmantes miembros del Comité Tutorial de la alumna **Luz Elena Mora Maldonado**, una vez leída y revisada la Tesis titulada **“Valorización de pelo de bovino como agente compatibilizante para obtención de un biocompuesto”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna para aspirar al grado de **Doctora en Ciencia y Tecnología con Especialidad en Ingeniería Ambiental** durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmamos la presente a los veintitrés días del mes de agosto de dos mil veinticuatro.

Dra. Anayansi Estrada Monje
Director

Dr. Roberto Zitzumbo Guzmán
Co-Director

EG-850-01-F13



**GOBIERNO DE
MÉXICO**



CONAHCYT
CONSEJO NACIONAL DE HUMANIDADES
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS



León, Guanajuato, a 23 de agosto de 2024.

Dra. Mariana Arce Osuna
Directora General
PICYT – CIATEC
León, Guanajuato.

Estimada Dra. Arce,

Los abajo firmantes miembros del Jurado de Examen de la alumna **Luz Elena Mora Maldonado**, una vez leída y revisada la Tesis titulada **“Valorización de pelo de bovino como agente compatibilizante para obtención de un biocompuesto”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna para aspirar al grado de **Doctora en Ciencia y Tecnología con Especialidad en Ingeniería Ambiental** durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmamos la presente a los veintitrés días del mes de agosto de dos mil veinticuatro.

Dr. Oscar Manuel Rodríguez Narváez
Presidente.

Dra. Flora Itzel Beltrán Ramírez
Secretario.

Dr. Juan José Quiroz Ramírez
Vocal.

Dr. Alain Salvador Conejo Dávila
Vocal.

Dra. Anayansi Estrada Monje
Vocal.

EG-850-01-F14

Resumen

Se obtuvo un agente de acoplamiento (AC) mediante modificación química de pelo bovino o pelambre. Para ello, se trataron los residuos de pelambre utilizando dos concentraciones de hidróxido de potasio (KOH), 0,15 y 0,25 N. Se caracterizaron los residuos de pelo tratados y no tratados. Los resultados mostraron que el tratamiento alcalino provocó la formación de tioles y grupos sulfonato como consecuencia de la rotura del enlace disulfuro. Además, la estructura de la queratina se desorganizó debido al rompimiento de la α -hélice, quedando expuestos grupos funcionales $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$. El tratamiento alcalino también afectó la integridad de la superficie del pelo, lo que favorece su interacción con la matriz polimérica. La absorción de agua fue mayor en el pelo tratado debido a una mayor presencia de grupos funcionales polares. Con el objetivo de evaluar la capacidad del AC para actuar como compatibilizante en un material compuesto, se mezcló con almidón de maíz termoplástico (TPS) como matriz polimérica y pelambre sin tratamiento (PST) como agente reforzante. Los materiales se procesaron mediante extrusión y moldeo por inyección. Se evaluaron propiedades mecánicas, mostrando valores mayores al incrementar el porcentaje de AC. Sin embargo, no superaron al blanco debido al procesamiento excesivo. Así, se utilizó un método diferente procesando las mezclas en Brabender y moldeando por compresión. Las propiedades mecánicas aumentaron en comparación con el blanco, especialmente cuando se usó AC 0,25 N. Se recomienda utilizar el nuevo material en macetas o germinadores de plantas y así introducirlo en una economía circular.

Palabras clave: Pelambre, queratina, tratamiento alcalino, agente compatibilizante

Abstract

A coupling agent (CA) was obtained through chemical modification of bovine hair. For that purpose, hair waste was treated using two concentrations of potassium hydroxide (KOH), 0.15 and 0.25 N. Treated and untreated hair waste was characterized. The alkali treatment caused the formation of thiols and sulfonate groups as a consequence of disulfide bond breakage. Furthermore, the keratin structure was disorganized due to decomposition of α -helix and functional groups $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ were exposed. Alkaline treatment also affected the integrity of the hair surface, which promotes its interaction with the polymer matrix. The water absorption was higher in treated hair due to a greater presence of polar functional groups. With the aim of assessing the CA's ability to act as a compatibilizer in a composite material, it was mixed with thermoplastic cornstarch (TPS) as a polymeric matrix and untreated hair fiber (UHF) as a reinforcing agent. Mechanical properties showed higher values when the percentage of CA was increased. However, values were not superior to blank due to excessive processing and a different method was used. CA treated with KOH in three concentrations, 0.15, 0.25, and 0.35 N was mixed with UHF and TPS, and the blends were processed in Brabender and compression molded. The results showed that mechanical properties increased comparing to blank, especially when using CA 0.25 N. The new material is recommended to be used to make pots or plant germinators as it degrades in ground and provides nutrients to plants. Besides is a good way to introduce hair waste in a circular economy.

Keywords: Hair Waste, keratin, alkaline treatment, compatibilizing agent

Dedicatoria

A Dios, fuente de fortaleza y guía en cada paso de este camino, por iluminar mi vida y concederme las herramientas para alcanzar este logro. A mi esposo, por ser mi roca, mi apoyo incondicional y mi compañero en esta travesía. A mis hijos, por su paciencia, amor y comprensión al compartir conmigo su tiempo y alegrías mientras dedicaba mis esfuerzos a este proyecto. A mi madre, cuyo amor y bendiciones trascienden el tiempo y la distancia, porque sé que sus oraciones siempre me acompañan y me llenan de paz y esperanza. A mi papá también por sus oraciones. A todos los que se cruzaron en mi camino y me apoyaron al cumplimiento de esta meta.

Agradecimientos

Al culminar esta etapa, deseo expresar mi más profundo agradecimiento a todas las personas que han contribuido a la realización de esta tesis doctoral. En primer lugar, a mis asesores, Dra. Anayansi Estrada Monje y el Dr. Roberto Zitzumbo Guzmán, por su invaluable guía, paciencia y apoyo durante todo este proceso. Sus conocimientos, dedicación y orientación fueron fundamentales para superar los desafíos y enriquecer este trabajo. A los coordinadores de posgrado, Emma Acevedo Moreno y Antonio Quijas Cervantes, por apoyo y compromiso para garantizar el desarrollo integral de los estudiantes. A los miembros del comité evaluador, la Dra. Flora Itzel Beltrán y los doctores Juan José Quiroz, Oscar Rodríguez y Alain Salvador Conejo, por su tiempo, atención y valiosas sugerencias para mejorar esta investigación. Al responsable del laboratorio, Juan Ernesto Ornelas Amaro. Al CONAHCYT por la beca otorgada. A cada una de las personas que, de una forma u otra, me brindaron su apoyo, palabras de aliento y confianza, les expreso mi más sincero agradecimiento.

Índice general

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO 1. GENERALIDADES | 3 |
| 1.1 Antecedentes | 3 |
| 1.2 Definición del problema..... | 5 |
| 1.3 Justificación | 8 |
| 1.4 Objetivos | 8 |
| 1.4.1 Objetivo general..... | 8 |
| 1.4.2 Objetivos específicos..... | 8 |
| 1.5 Hipótesis..... | 9 |
| 1.6 Alcance | 9 |
| CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO | 10 |
| 2.1 Clasificación de materiales..... | 10 |
| 2.2 Materiales poliméricos..... | 15 |
| 2.3 Reciclaje | 14 |
| 2.4 Biopolímeros | 15 |
| 2.5 Bioplásticos | 34 |
| 2.6 Materiales compuestos..... | 34 |
| 2.6.1 Utilización de proteínas en la elaboración de compuestos poliméricos | 35 |
| 2.6.2 Utilización de polisacáridos en la elaboración de compuestos poliméricos..... | 33 |
| 2.6.3 Utilización de fibras naturales en la elaboración de compuestos poliméricos..... | 33 |
| 2.6.4 Almidón termoplástico (TPS) | 33 |
| 2.6.5 Plastificantes | 34 |
| 2.6.6 Agentes reforzantes | 33 |

| | |
|---|-----------|
| 2.6.7 Agente de acoplamiento | 33 |
| 2.7 Queratina | 33 |
| 2.8 Curtiduría | 34 |
| 2.8.1 Pelo residual de curtiduría o pelambre..... | 34 |
| 2.8.2 Tratamiento químico del pelambre | 33 |
| 2.9 Técnicas de proceso | 33 |
| 2.9.1 Extrusión | 33 |
| 2.9.2 Moldeo por inyección | 33 |
| 2.9.3 Moldeo por compresión..... | 33 |
| 2.10 Técnicas de caracterización..... | 33 |
| 2.10.1 Calorimetría diferencial de barrido..... | 33 |
| 2.10.2 Análisis termogravimétrico (TGA) | 33 |
| 2.10.3 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)..... | 34 |
| 2.11 Propiedades mecánicas..... | 33 |
| 2.11.1 Módulo de Young..... | 33 |
| 2.11.2 Resistencia a la tensión | 34 |
| 2.11.3 Elongación a la rotura | 34 |
| 2.12 Absorción de agua..... | 34 |
| 2.13 Trabajos previos | 52 |
| 2.13.1 Tratamiento de queratina | 52 |
| 2.13.2 Elaboración de materiales compuestos | 52 |
| Capítulo 3. Parte experimental: Pelambre y almidón | 53 |
| 3.1 Introducción | 53 |
| 3.2 Reactivos y materiales | 52 |
| 3.3 Instrumentación..... | 53 |
| 3.4 Metodología..... | 53 |
| 3.4.1 Recolección de muestras de pelo | 53 |
| 3.4.2 Lavado del pelo | 64 |
| 3.4.3 Molienda y tamizado..... | 64 |
| 3.4.5 Análisis FTIR..... | 65 |

| | | |
|--------------------|--|-----------|
| 3.4.6 | Análisis TGA..... | 65 |
| 3.4.7 | Análisis DSC | 65 |
| 3.5 | Resultados y discusión | 64 |
| 3.5.1 | Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)..... | 64 |
| 3.5.2 | Análisis termogravimétrico (TGA) | 64 |
| 3.5.3 | Calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 64 |
| 3.6 | Conclusiones del capítulo..... | 65 |
| CAPÍTULO 4. | MEZCLAS DE ALMIDÓN CON DIFERENTES PLASTIFICANTES | 65 |
| 4.1 | Introducción | 65 |
| 4.2 | Reactivos y materiales | 65 |
| 4.3 | Instrumentación..... | 65 |
| 4.4 | Metodología..... | 65 |
| 4.5 | Resultados y discusión | 64 |
| 4.6 | Conclusiones del capítulo..... | 64 |
| CAPÍTULO 5. | MEZCLAS DE PELAMBRE-ALMIDÓN-GLICEROL | 70 |
| 5.1 | Introducción | 70 |
| 5.2 | Reactivos y materiales | 72 |
| 5.3 | Instrumentación..... | 72 |
| 5.4 | Metodología..... | 70 |
| 5.5 | Resultados y discusión | 70 |
| 5.6 | Conclusiones del capítulo..... | 79 |
| CAPÍTULO 6. | OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL AGENTE COMPATIBILIZANTE | 79 |
| 6.1 | Introducción | 79 |
| 6.2 | Reactivos y materiales | 78 |
| 6.3 | Instrumentación..... | 78 |
| 6.4 | Metodología..... | 79 |
| 6.5 | Resultados y discusión | 79 |
| 6.5.1 | Análisis de grupos funcionales por FTIR..... | 79 |
| 6.5.2 | Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)..... | 80 |
| 6.5.3 | Estabilidad térmica..... | 80 |

| | |
|--|------------|
| 6.5.4. Análisis morfológico | 80 |
| 6.5.5 Absorción de agua | 80 |
| 6.5.6 Mecanismo de interacción | 81 |
| 6.6 Conclusiones del capítulo | 80 |
| CAPÍTULO 7: PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES COMPUESTOS CON AGENTE COMPATIBILIZANTE. EXTRUSIÓN-INYECCIÓN | 94 |
| 7.1 Introducción | 94 |
| 7.2 Reactivos y materiales | 96 |
| 7.3 Instrumentación | 96 |
| 7.4 Procedimiento | 98 |
| 7.5 Resultados y discusión | 98 |
| 7.6 Conclusiones del capítulo | 90 |
| CAPÍTULO 8: PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES COMPUESTOS CON AGENTE COMPATIBILIZANTE. MOLDEO POR COMPRESIÓN | 90 |
| 8.1 Introducción | 90 |
| 8.2 Reactivos y materiales | 110 |
| 8.3 Instrumentación | 110 |
| 8.4 Metodología | 110 |
| 8.5 Resultados y discusión | 110 |
| 8.5.1 Análisis de grupos funcionales por FTIR | 110 |
| 8.5.2 Análisis termogravimétrico | 110 |
| 8.5.3 Propiedades mecánicas | 112 |
| 8.5.4 Análisis estadístico | 111 |
| 8.5.5 Absorción de agua | 111 |
| 8.5.6 Interacción interfacial entre la fibra y la matriz polimérica | 110 |
| 8.5.7 Teoría del funcional de la densidad (DFT) | 110 |
| 8.5.8 Comparación con materiales compuestos similares | 111 |
| 8.6 Conclusiones del capítulo | 110 |
| CAPÍTULO 9: Conclusiones generales | 128 |
| 9.1 Conclusiones Generales | 128 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 3.1. Pelambre recolectado de curtiduría..... | 64 |
| Figura 3.2. Secado de pelambre en charolas..... | 64 |
| Figura 3.3. Pelambre molido y tamizado..... | 65 |
| Figura 3.4. Espectro FTIR de pelambre sin tratamiento | 64 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3.5. Espectro FT-IR de almidón de maíz | 64 |
| Figura 3.6. Análisis termogravimétrico de pelambre | 65 |
| Figura 3.7. TGA Almidón de maíz | 64 |
| Figura 3.8. Termograma de pelambre bovino..... | 65 |
| Figura 4.1. Resistencia a la tensión de almidón termoplástico (TPS) con diferentes plastificantes ¡Error! Marcador no definido. | |
| Figura 4.2. Módulo de Young de almidón termoplástico (TPS) con diferentes plastificantes ¡Error! Marcador no definido. | |
| Figura 4.3. Elongación de almidón termoplástico (TPS) con diferentes plastificantes..... | 64 |
| Figura 5.1. Resistencia a la tensión de los materiales obtenidos | 71 |
| Figura 5.2. Módulo de Young de los materiales obtenidos | 78 |
| Figura 5.3. Porcentaje de elongación de los materiales obtenidos..... | 78 |
| Figura 6.1. Espectro FTIR de pelambre sin tratamiento (blanco, pelambre tratado con KOH 0.15 N por 1 h (0.15, 1 h), y pelambre tratado con KOH 0.25 N por 1 h (0.25, 1 h)..... | 79 |
| Figura 6.2. Inciso a) enlace disulfuro cistina de queratina e inciso b) enlace S-H después del tratamiento alcalino. | 81 |
| Figura 6.3. Espectro infrarrojo teórico de queratina dividido en dos zonas (a) y (b) entre 900 y 400 cm^{-1} , por ser consideradas las más importantes para los enlaces S-S y S-H. | 80 |
| Figura 6.4. Análisis termogravimétrico de pelambre sin tratamiento, pelambre con tratamiento KOH 0.15 N y pelambre con tratamiento KOH 0.25 N..... | 81 |
| Figura 6.5. Termogramas obtenidos por DSC para a) pelambre sin tratamiento (blanco), b) pelambre tratado con KOH 0.15 N y c) pelambre tratado con KOH 0.25 N. | 80 |
| Figura 6.6 Micrografías electrónicas de barrido del pelambre a) sin tratamiento, b) tratado con KOH 0.15 N y c) tratado con KOH 0.25 N..... | 80 |
| Figura 6.7. Mecanismo de interacción entre el AC y TPS | 81 |
| Figura 7.1. Efecto del porcentaje de AC y PST en el módulo de Young..... | 99 |
| Figura 7.2. Efecto del porcentaje de AC y PST en la resistencia a la tensión..... | 98 |
| Figura 7.3. Efecto del porcentaje de AC y PST en el porcentaje de elongación | 90 |
| Figura 8.1. Espectros FTIR del blanco y de los compuestos 3AC25 y 3AC35 | 111 |
| Figura 8.3. Análisis termogravimétrico de los materiales compuestos elaborados..... | 110 |
| Figura 8.4. Efecto del AC sobre el módulo de Young de los materiales compuestos..... | 110 |
| Figura 8.5. Efecto del AC sobre la resistencia a la tensión de los materiales compuestos | 110 |
| Figura 8.6. Efecto de AC sobre la elongación de los materiales compuestos | 111 |
| Figura 8.7 Región de aceptación/rechazo de la hipótesis nula (H_0) | 111 |
| Figura 8.8. Absorción de agua de los compuestos | 111 |

Figura 8.9. Análisis de microscopía óptica de los compuestos.....111

Índice de tablas

| | |
|---|-----|
| Tabla 5.1 Descripción de los tratamiento empleados | 70 |
| Tabla 6.1. Relación entre bandas de absorción infrarroja..... | 80 |
| Tabla 6.2. Absorción de agua en el pelambre con y sin tratamiento alcalino | 80 |
| Tabla 7.1. Composición de los materiales compuestos..... | 98 |
| Tabla 8.1. Composición de compuestos | 111 |
| Tabla 8.2. Asignación de bandas en el espectro FTIR | 110 |
| Tabla 8.3. Análisis comparativo de compósitos: UH-TPS, 3AC25 y 3AC35..... | 110 |
| Tabla 8.4 ANOVA de materiales procesados | 110 |
| Tabla 8.5. Interacciones entre grupos funcionales observadas en análisis teórico..... | 110 |
| Tabla 8.6. Comparación con otros materiales compuestos | 111 |

Glosario

| | |
|----------|--|
| AC | Agente compatibilizante |
| DFT | Teoría del funcional de la densidad |
| DSC | Calorimetría diferencial de barrido |
| FTIR | Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier |
| HDPE | Polietileno de alta densidad |
| Pelambre | Pelo de desecho de la industria curtidora |
| PHA | Polihidroxialcanoato |
| PCL | Policaprolactona |
| PLA | Ácido poliláctico |
| PST | Pelambre sin tratamiento |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |
| S-S | Enlace disulfuro |
| TGA | Análisis termogravimétrico |
| TPS | Almidón termoplástico |

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

En este capítulo se presentan los siguientes elementos: Antecedentes, Definición del problema, Justificación, Objetivos, Hipótesis.

1.1 Antecedentes

De los 1930's hasta los 1940's, el uso de proteínas aplicadas a materiales se incrementó significativamente pero su desarrollo se detuvo por el descubrimiento de polímeros de origen petroquímico más baratos y versátiles (Verbeek and Berg 2012). La producción de plásticos a gran escala se inició en los 1950's y dichos materiales se han vuelto vitales y son usados en una gran variedad de aplicaciones en la vida diaria. La industria de los plásticos elaborados a partir del petróleo, creció de manera exponencial debido a su gran variedad y bajo costo de producción (Lamberti et al., 2020). En este

sentido, los polímeros termoplásticos poseen propiedades ideales, tales como resistencia a la corrosión, baja densidad, alta resistencia y durabilidad, adecuadas propiedades reológicas, ligeros, bajo costo, poseen una barrera para gases y vapor de agua y permiten elaborar diseños amigables y estéticos; por ello, son mucho más utilizados que el aluminio u otros metales (Grigore, M., 2017; Lamberti et al., 2020; Sidek et al., 2019). Sin embargo, estas mismas ventajas los hacen inconvenientes, ya que los convierte en residuos difíciles de eliminar y en consecuencia, en un grave problema ambiental. Además, en 2018 su producción sobrepasó 9.2 billones de toneladas métricas y aumenta en promedio 5% cada año. (Valero et al., 2013; Tian et al., 2024).

La degradación de plásticos es un proceso gradual, que toma hasta 700 años, en el cual se rompen enlaces moleculares que contienen hidrógeno, carbono y nitrógeno, entre otros elementos. Así, su acumulación en el medio ambiente es rápida y tienden a diseminarse en océanos, causando daños irreversibles en los ecosistemas. El uso de altos volúmenes de polímeros tales como poliestireno (PS), polietileno (PE) y polipropileno (PP), traen retos ambientales para un reciclaje seguro, reutilización y desecho. Actualmente, solo el 20% de residuos plásticos son reciclados o incinerados, el resto permanece en vertederos y océanos (Gamage et al., 2022; Tian et al., 2024).

Los plásticos se acumulan en la superficie de océanos abiertos pero también residuos de plásticos se encuentran en altas concentraciones en los sedimentos de las profundidades; se degradan lentamente hasta tamaños de partícula cada vez menores y se convierten en micro-plásticos (<5 mm) y meso-plásticos (<5 cm) (Urbanek, Rymowicz, and Mirończuk 2018). En un estudio realizado en el Atlántico Norte, una muestra de agua de mar contenía un equivalente a 580,000 piezas de plástico por kilómetro cuadrado (Bezirhan & Bilgen, 2019; Gamage et al., 2022). La falta de un manejo apropiado de residuos, significa que los plásticos convencionales no son desechados de la manera correcta, lo que conlleva a pérdidas económicas y destrucción ambiental (Lamberti, Román, and Joseph 2020).

Por otro lado, la bio-acumulación de plásticos y micro-plásticos ya es visible en ecosistemas acuáticos, causando un impacto negativo a todos los organismos que viven ahí. Finalmente, dichos micro-plásticos se bio-acumularán en humanos y una vez dentro,

liberan monómeros, aditivos y toxinas, causando daños fisiológicos desde estrés oxidativo hasta cáncer. Se estima que el consumo anual de micro-plásticos por humanos es de 74,000 a 121,000 partículas (Lamberti, Román, and Joseph 2020). Aunado a lo anterior, se calcula que de 2010 a 2025, 100 MT de plástico habrán ingresado a los océanos. En los ecosistemas marinos, son ingeridos por zooplancton y fitoplancton (algas) y considerando que dichos organismos fotosintéticos producen aproximadamente el 70% del oxígeno mundial, esto podría tener graves consecuencias para el cambio climático y calentamiento global. (Lamberti, Román, and Joseph 2020)

Este problema se debe principalmente al mencionado inapropiado manejo de residuos y a que los plásticos convencionales no son biodegradables; además, su incineración causa emisión de gases CO_2 y CH_4 , lo que también contribuye al cambio climático (Bezirhan 2019). Otro problema importante es que cuando los plásticos son utilizados como empaques de alimentos, compuestos dañinos pueden liberarse en los alimentos y así pasar al organismo que los consume, donde se bio-acumulan (Dąbrowska et al. 2021).

Aunado a todo lo anterior, algunas industrias producen desechos en cantidades importantes, los cuales tienen una degradación lenta en el medio ambiente, causando su acumulación (Dąbrowska et al., 2021). A este respecto, una industria productora de importante cantidad de residuos, es la curtiduría. Sólo el 20% de la materia prima se convierte en producto terminado y el 80% restante se desecha como desechos sólidos. Además se producen importantes cantidades de agua residual, gases de efecto invernadero (CO_2 , H_2S , NH_3) y compuestos orgánicos volátiles como aminas, aldehídos e hidrocarburos durante el procesamiento del cuero. Una descarga intensa de residuos sólidos de curtiduría, que no son tratados de manera adecuada, pueden causar un grave impacto en el medio ambiente al contaminar el suelo, las aguas superficiales y los recursos subterráneos, lo que plantea graves riesgos para la salud humana y animal (Chojnacka et al. 2021).

Además, la continua reducción de espacio en vertederos de basura, los crecientes niveles de CO_2 y la contaminación ambiental, son problemas globales que seguirán creciendo con el tiempo si no son abordados de manera correcta (Urbanek et al., 2018; Bezirhan & Bilgen, 2019).

Debido a lo anterior, se ha incrementado la investigación para producir materiales a partir de fuentes naturales, que sean más amigables con el medio ambiente y los organismos

consumidores. La conciencia ambiental, ha renovado el interés por la producción de polímeros sostenibles y biodegradables a partir de fuentes renovables, tales como carbohidratos (residuos agrícolas, almidones, nopal, etc.), proteínas (residuos de la industria cárnica, plumas de ave, lana, etc.), lípidos (aceites vegetales), entre otros. Esto se ha estimulado aún más debido al agotamiento de combustibles fósiles y el incremento de su costo (Verbeek & Berg, 2010; Valero et al., 2013). Así, el uso de los residuos de biomasa para la producción de materiales biodegradables es beneficioso desde el punto de vista económico, además del ambiental (Dąbrowska et al. 2021).

Con el objeto de ayudar a resolver muchos problemas ambientales, se están utilizando mezclas de fibras naturales con polímeros provenientes de fuentes renovables, tales como, almidones termoplásticos, celulosa y soya, poli-hidroxiclcanoato (PHA) y ácido poli-láctico (PLA) (Sidek et al. 2019).

En este sentido, existe la oportunidad de reemplazar la mayoría de los plásticos derivados del petróleo. Esto, en conjunto con el reciclaje mecánico y químico, podría ser una solución renovable y sostenible para mitigar el cambio climático (Lamberti, Román, and Joseph 2020). Para reemplazar los materiales plásticos, es necesario desarrollar nuevos materiales bio-basados que tengan una forma de producción sencilla y de bajo costo, que utilicen recursos renovables como fuente de materia prima y que tenga buenas propiedades termo-mecánicas y fisicoquímicas (Ferri et al. 2020); además es importante, para algunas aplicaciones, que sean resistentes a la absorción de agua.

Actualmente los bioplásticos cubren un amplio rango de materiales, desde los polímeros termoplásticos hasta materiales de ingeniería y resinas termoestables (Rusu, Lacrampe, and Krawczak 2012), con infinidad de aplicaciones, entre ellas, producción de empaques (Bezirhan 2019), en construcción (Sidek et al. 2019) y la industria automotriz (Rusu, Lacrampe, and Krawczak 2012), entre otras. Aunque a la fecha, la producción de bioplásticos en el mundo es mucho menor en comparación con los plásticos convencionales (El-Hadi 2017).

1.2 Definición del problema

La acumulación de residuos plásticos en el medio ambiente, se ha convertido en uno de los principales desafíos globales, por ello las autoridades ambientales demandan la utilización de materiales amigables con el medio ambiente (Moshood et al. 2022). El uso indiscriminado de plásticos y la falta de cultura de separación y reciclado, han traído graves problemas de contaminación. Esto ha atraído la atención de investigadores, quienes se han dedicado a la investigación para la producción de polímeros de origen natural (Verbeek & Berg, 2010; Valero et al., 2013). En este sentido, los almidones de diversas fuentes se han utilizado ampliamente en la elaboración de materiales compuestos biodegradables. Sin embargo, los almidones nativos presentan algunas limitaciones relacionadas principalmente con la integridad mecánica, la estabilidad térmica y la absorción de humedad, por lo que es necesario utilizar fibras reforzantes y aditivos que ayuden a superar estas limitaciones (Encalada et al. 2018).

Por otra parte, en los procesos de la industria curtidora se genera una gran cantidad de desechos considerados tóxicos, entre ellos el pelambre, subproducto del proceso de transformación de pieles (Mohammed 2017). El pelambre es rico en la biofibra queratina (70-90%). Sin embargo, es poco aprovechado, y comúnmente su disposición final es el relleno sanitario, lo cual causa efectos adversos al medio ambiente. También es importante considerar que, a diferencia de las plumas de aves, existen pocas investigaciones reportadas en la literatura que provean información respecto a las propiedades físicas, químicas y ecológicas del pelambre. Lo anterior, hace necesario profundizar en su estudio, y que, mediante el procesado, el pelambre pueda ser modificado en sus propiedades físicas y químicas y esto conduzca a ampliar sus aplicaciones industriales.

Derivado de esta área de oportunidad, surgió la iniciativa de obtener un material compuesto de almidón termoplástico/pelambre y estudiar el efecto de la compatibilización de pelambre tratado en medio alcalino para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.

1.3 Justificación

En la ciudad de León, Guanajuato, se desechan diariamente toneladas de pelambre. Éste está constituido principalmente por la proteína estructural queratina, la cual es una de las proteínas más abundantes, es renovable y materia prima de bajo costo (Chojnacka et al. 2011). Teniendo esta información, es importante estudiar residuos que están causando contaminación ambiental y que además tienen potencial para ser utilizados como materiales para diversas aplicaciones. Algunos autores proponen aplicaciones para los materiales compuestos a base de queratina en materiales de construcción, automotriz, materiales aislantes para usos eléctricos y acústicos, artículos desechables como platos, contenedores, membranas, filtros y aplicaciones biomédicas (Rabe et al. 2019).

Por lo mencionado anteriormente, en este trabajo se propone utilizar el pelambre, dándole un tratamiento alcalino, con el fin de que sirva como agente compatibilizante entre pelambre sin tratar y almidón de maíz plastificado, como matriz polimérica, para elaborar un material compuesto con propiedades mecánicas adecuadas para diversas aplicaciones.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de compatibilización del pelambre tratado en medio alcalino para mejorar las propiedades mecánicas de materiales compuestos de almidón termoplástico/pelambre.

1.4.2 Objetivos específicos

1. Realizar ensayos preliminares en el material compuesto y evaluar su comportamiento mediante la caracterización de propiedades mecánicas.

2. Obtener un agente compatibilizante a partir de pelambre, mediante tratamiento alcalino para estudiar su potencial aplicación en materiales compuestos con almidón plastificado.
3. Caracterizar el agente compatibilizante, mediante las técnicas de FTIR, DSC, TGA y absorción de agua, con el fin de identificar el material que presente más sitios activos para interaccionar con los componentes de las mezclas.
4. Obtener materiales compuestos de matriz polimérica-compatibilizante-fibra con el fin de encontrar las condiciones que favorezcan los mayores valores de resistencia a la tensión y menor absorción de agua.
5. Caracterizar las propiedades térmicas y morfológicas, así como los grupos funcionales de los materiales compuestos.

1.5 Hipótesis

El pelambre, residuo de la industria curtidora, al recibir un tratamiento alcalino, puede actuar como agente compatibilizante entre la matriz polimérica y la fibra de refuerzo (pelambre sin tratar), debido a que dicho tratamiento expone grupos funcionales que permiten una mejor interacción y adherencia entre el reforzante y la matriz polimérica, mejorando así la resistencia a la tensión y disminuyendo la absorción de agua del material compuesto.

1.6 Alcance

Desarrollo de un material compuesto a nivel laboratorio para determinar el potencial aprovechamiento del residuo de pelambre como fibra reforzante y compatibilizante en mezcla con almidón de maíz termoplástico como matriz polimérica.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Clasificación de materiales

Existe confusión entre los términos utilizados para nombrar a los diferentes tipos de materiales y su forma de degradación. El término bioplástico se asigna a los plásticos producidos a partir de una fuente natural (Soroudi & Jakubowicz, 2013; Lamberti et al., 2020). Éstos se pueden obtener a partir de tres fuentes: extraídos de biomasa (almidón, celulosa, etc.), obtenidos a partir de monómeros bioderivados (aceites vegetales y ácido láctico) y sintetizados por microorganismos, como los polihidroxialcanoatos (PHA) (Valero, Ortegón, and Uscategui 2013).

En este sentido, los polímeros naturales que son sintetizados por seres vivos, son llamados biopolímeros, dentro de los cuales se encuentran los polisacáridos, los polipéptidos y los poliésteres (Cuevas-Carballo et al., 2017). Los biopolímeros son biocompatibles y biodegradables, lo que los hace útiles en diversas aplicaciones, tales como películas, emulsiones, materiales de empaque en la industria alimenticia, implantes médicos, para sanar heridas, andamiaje de tejidos, materiales de transporte de medicamentos, entre otras (Baranwal et al. 2022).

Los llamados plásticos convencionales, son los obtenidos a partir de petróleo y los más comunes son polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polietilentereftalato (PET), entre otros. Sus contrapartes, los bio-plásticos, tales como bio-PE, bio-PP, son elaborados a partir de fuentes naturales pero al igual que los originales, son resistentes al

ataque microbiano, lo cual significa que no son biodegradables (Sidek et al., 2019; Lamberti et al., 2020; Murillo-Vargas et al., 2021).

En cuanto a su forma de degradación, los materiales pueden clasificarse en biodegradables, degradables, oxo-biodegradables y compostables.

El término biodegradable se refiere a un material que puede ser degradado de manera relativamente rápida por la acción enzimática de microorganismos, tales como bacterias, hongos y algas, bajo ciertas condiciones en un ambiente bio-activo, que llevan a un cambio en la composición química, mecánica y estructural, y a la formación de productos metabólicos, los cuales son amigables con el medio ambiente, tales como metano, agua, biomasa y dióxido de carbono (Soroudi & Jakubowicz, 2013; Ruiz et al., 2013; Sidek et al., 2019; Samir et al., 2022). Los materiales biodegradables, pueden ser elaborados a partir de fuentes tanto naturales como petroquímicas, sintetizados por la fermentación de productos. Los ejemplos más relevantes son los polihidroxicanoatos, poli(ácido láctico) y policaprolactona (PCL) (Billingham et al., 2003; Sidek et al., 2019). En este sentido, se han utilizado residuos agrícolas para producir PHA y proteínas de bajo costo (Verbeek & Berg, 2010; Sidek et al., 2019).

Por otra parte, la degradación se refiere al cambio en la estructura química y pérdida de propiedades mecánicas causada por un ambiente específico, que resulta en el rompimiento del plástico en pequeños fragmentos (Cai et al. 2023). Para que sea considerado degradable, un plástico debe satisfacer al menos los siguientes dos requerimientos: debe volverse lo suficientemente frágil y quebradizo, al exponerse a la intemperie o enterrado en el suelo, tal que desaparezca visualmente, y dicho material debe ser susceptible al eventual ataque

biológico, convirtiéndose completamente a biomasa en un tiempo apropiado, sin liberar productos tóxicos. Aunque el polietileno y el polipropileno se degradan naturalmente, el tiempo que esto toma es demasiado largo para que sean considerados “amigables” con el medio ambiente. La degradación de un material depende de diversos factores, tales como humedad, pH, temperatura, composición del polímero, configuración estérica, porosidad, entre otros (Billingham et al., 2003; Kliem et al., 2020).

Por otro lado, la oxo-biodegradación es un proceso en el cual un aditivo acelera la degradación del plástico hasta moléculas cada vez más pequeñas. Dicho proceso ha sido muy estudiado y generalmente se acepta que los hidroperóxidos son los intermediarios clave, los cuales están siempre presentes debido a la oxidación durante la preparación o proceso, y se descomponen bajo la influencia de calor (alta temperatura en rellenos sanitarios), luz UV (luz solar) y estrés mecánico (viento o compactación) para producir radicales libres. Una vez producidos, éstos entran en la reacción en cadena con oxígeno y los enlaces C-H en el polímero, para obtener productos de oxidación. Dicha oxidación causa que las moléculas se vuelvan hidrofílicas y lo suficientemente pequeñas para ser ingeridas por microorganismos, con lo cual inicia la biodegradación (Billingham et al., 2003; Cai et al., 2023). Para ello se utilizan compuestos pro-oxidantes, los cuales son muy eficientes en la descomposición de hidroperóxidos en radicales altamente reactivos. Generalmente se emplean carboxilatos o acetilacetonas y algún compuesto orgánico como ligante (Quiroz et al. 2009).

Finalmente, el composteo es la biodegradación de un material en un ambiente controlado y éste debe cumplir con límites de presencia de metales pesados, carbono orgánico total, nitrógeno, etc., debe ser biodegradable al menos un 90% en seis meses; degradable hasta fragmentos de tamaño menor a 2 mm, y la calidad del compost debe cumplir con requerimientos de metales pesados, minerales, etc., que le permitan ser apto para la agricultura; además, se realizan pruebas de ecotoxicidad sobre plantas (ASTM, 2019). El composteo de plásticos biodegradables es reconocido a escala global. Se puede llevar a cabo en condiciones de hogar o industrial. Por vía aeróbica se produce H₂O, CO₂ y biomasa. En ausencia de oxígeno, la digestión anaeróbica transforma a los desechos orgánicos en biogás, el cual es una mezcla de CO₂ y CH₄, que puede ser valorizado para la generación de energía y calor (Samir et al. 2022).

2.2 Materiales poliméricos

Los materiales poliméricos pueden clasificarse en termoestables y termoplásticos, de acuerdo a su comportamiento frente a la temperatura. Los termoestables son los polímeros que, una vez sintetizados, no pueden fundirse, son insolubles y, por lo tanto, no puede ser reciclados. Por otra parte, los termoplásticos se reblandecen con el calor, pueden ser reprocesados y son solubles en solventes adecuados (Grigore, 2017).

Existen tres tipos de polímeros termoplásticos:

Cristalinos: son usualmente translucidos, contienen arreglos regulares de sus cadenas, poseen mayor resistencia al impacto mecánico si se les compara con otros tipos de termoplásticos. Los ejemplos más comunes de este tipo son: polipropileno (PP) y polietileno de baja y alta densidad (LDPE, HDPE).

Amorfos: son usualmente transparentes y sus moléculas tienen arreglos aleatorios. Estos polímeros son duros y rígidos por debajo de su temperatura de transición vítrea y se vuelven suaves y flexibles al sobrepasar dicha temperatura. Así, las propiedades mecánicas de los materiales muestran cambios importantes en el rango de temperatura donde ocurre esta transición. Los ejemplos más comunes de este tipo son: cloruro de polivinilo (PVC), polimetilmetacrilato (PMMA), policarbonato (PC), poliestireno (PS) y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).

Semi-cristalinos: presentan propiedades combinadas de polímeros cristalinos y amorfos. Presentan puntos de fusión por encima de la temperatura de transición vítrea. El grado de cristalinidad y la morfología de la fase cristalina, tienen un efecto importante en las propiedades mecánicas. Los plásticos semicristalinos se vuelven menos rígidos por encima de la temperatura de transición vítrea y fluyen hasta que la temperatura supera el punto de fusión cristalino. Los ejemplos más representativos son: polibutilen tereftalato (PBT) y poliamida imida (PAI) (Grigore, 2017; Palomba et al., 2014).

Los polímeros termoplásticos poseen muchas características útiles, tales como resistencia a la corrosión, bajo costo de producción, versatilidad, entre otras, por lo cual son muy utilizados. Dichos materiales se vuelven líquidos de alta viscosidad al ser calentados y vuelven a su estado sólido al enfriarse; este ciclo de fusión y enfriamiento puede repetirse varias veces y el plástico puede adquirir una nueva forma al ser calentado. Pueden ser procesados por diversos métodos para elaborar diferentes productos; son utilizados para aplicaciones específicas dependiendo de las condiciones de operación y aditivos, rellenos o reforzadores agregados. Existen muchos sistemas de manufactura en este momento para producir objetos de plástico a un bajo costo (Grigore, 2017; Palomba et al., 2014).

Los polímeros convencionales no son biodegradables, por lo cual tardarían muchos años en el ambiente para degradarse, a lo cual la solución más acertada es el reciclaje, este puede ser mecánico o químico. El reciclaje presenta ventajas, tales como la reducción de los problemas ambientales y ahorro de material y energía (Grigore, 2017). Sin embargo, es de conocimiento general que los patrones de consumo actual indican que los empaques plásticos de un solo uso son los más utilizados y solo el 40% de ellos es reciclado (Blanc et al. 2019).

2.3 Reciclaje

El reciclaje promueve la recuperación de materiales que pueden ser usados en nuevos ciclos productivos, evitando requerimientos de manejo de residuos y ahorrando recursos naturales (Espinoza-Valdemar, et al., 2014).

A través de los años se ha observado que el proceso de reciclaje es la mejor técnica para tratar los residuos poliméricos, y los antiguos métodos, tales como combustión o enterrar debajo de la tierra, llevaban a influencias negativas en el medio ambiente por la formación de polvos, humos y gases tóxicos o la contaminación de agua subterránea y otros recursos. En este momento, las innovaciones en tecnologías de reciclaje están representadas por detectores y software de reconocimiento, que incrementan la precisión y productividad del proceso selectivo automático, tales como detectores de Transformada de Fourier en infrarrojo cercano

(FT-NIR) (Grigore, 2017). De todos los métodos de valorización de materiales, el reciclaje mecánico es el más utilizado (Badia et al., 2012; Soroudi & Jakubowicz, 2013). A continuación, se presentan los diferentes tipos de reciclaje:

Reutilización (primario): Se refiere a volver a utilizar los productos en su estado original. Debido a que el manejo de residuos sólidos representa un problema a nivel mundial, la reutilización de residuos se ha convertido en una alternativa atractiva de desecho. Las desventajas de este método son: que el material debe acondicionarse por medio de lavado, secado, entre otros, para su posterior re-uso, la cantidad de veces que puede reutilizarse y el rechazo de algunas personas para reutilizar productos (Grigore, 2017; Lamberti et al., 2020).

Mecánico (secundario): En este proceso solo participan los polímeros termoplásticos, ya que pueden volverse a fundir y re-procesar. El polímero no se altera durante el proceso. Es un método físico, en el cual los residuos plásticos serán formados por corte, desgarre o granulado, se forman hojuelas o pellets de calidad apropiada para manufactura. Posteriormente, se funden para elaborar un nuevo producto. El producto reprocesado puede ser mezclado con material virgen para obtener mejores propiedades. Las desventajas de este métodos son que al escoger, limpiar, secar y re-procesar el material, la cantidad de éste se reduce de manera importante, la heterogeneidad de los residuos plásticos y el deterioro de las propiedades del producto en cada ciclo, debido al rompimiento de enlaces durante el re-proceso causado por la presencia de agua y trazas de ácidos. Para evitar reducir excesivamente el peso molecular, se recomienda un secado excesivo, el uso de extensores de cadena o reprocesar con vacío degasificante. Este proceso es económico; sin embargo, al principio se requiere una inversión inicial fuerte (Grigore, 2017; Lamberti et al., 2020)

Químico: Se define como el proceso en el cual los polímeros se convierten en monómeros u oligómeros, en el caso de que la despolimerización sea parcial, por medio de una reacción química, en la que ocurren cambios en la estructura química del polímero. Los elementos resultantes pueden ser re-polimerizados o utilizarse como materia prima. Este método puede utilizarse como complementario al mecánico (Grigore, 2017; Lamberti et al., 2020).

Enzimático: Jarerat et al., 2006, desarrollaron un método eficiente para la producción de enzimas que degradan PLA con la adición de 0.1% (p/v) de polvo de fibroína de seda en un medio de cultivo líquido de un actinomiceto, *Amycolatopsis orientalis*, sin ningún otro complejo de nitrógeno. Ellos lo hicieron con el propósito de obtener un método más económico para separar ácido poliláctico (PLA), mediante degradación enzimática (Jarerat, Tokiwa, and Tanaka 2006).

2.4 Biopolímeros

Los biopolímeros son sustancias poliméricas naturales. Son especies químicas de alto peso molecular, gran tamaño y forma predominantemente alargada que forman parte de las paredes celulares de células animales y vegetales, así como de exoesqueletos (esqueleto exterior) de invertebrados y endoesqueletos (esqueleto interior) de vertebrados. Se pueden clasificar según su fuente en tres subgrupos: extraídos de biomasa, obtenidos a partir de monómeros bioderivados (aceites vegetales y ácido láctico) y sintetizados por microorganismos (polihidroxicanoatos (PHA) (Valero, Ortegón, and Uscategui 2013).

Biopolímeros extraídos directamente de la biomasa

Biopolímeros basados en almidón: Entre los productos de base biológica, la mayor parte de la investigación se ha hecho sobre el almidón. El 75% de los polímeros de almidón se utilizan para la fabricación de envases y embalajes. El 50% de ellos están constituidos por mezclas de almidón con otros polímeros basados en petroquímica, aunque estos últimos no se consideran totalmente biodegradables. Las mezclas de almidón con poliésteres alifáticos mejoran la procesabilidad y biodegradabilidad de la mezcla, para ello, los poliésteres más adecuados son PCL y poliésteres alifático-aromáticos. Estas mezclas se utilizan para fabricar láminas y películas de alta calidad para embalaje. El almidón es un polímero con alto potencial de utilización en la síntesis de materiales biodegradables.

Sin embargo, su uso tiene limitaciones debido a su baja resistencia a la humedad, baja procesabilidad e incompatibilidad con algunos polímeros hidrofóbicos (Valero, Ortegón, and Uscategui 2013).

El almidón se utiliza ya sea como gránulo de almidón o almidón en forma gelatinizada para formulaciones de películas fabricadas en procesos de compresión, extrusión, soplado, extrusión de un sólo tornillo o doble tornillo y moldeo por inyección (Ruiz, Pastor, and Acevedo 2013).

Polisacáridos: Incluyen las películas elaboradas de bagazo de yuca, carboximetilcelulosa y residuos de papel kraft, con usos como empaque para huevo, frutas y verduras (Ruiz, Pastor, and Acevedo 2013).

Biopolímeros obtenidos a partir de monómeros bioderivados

Aceites vegetales: Son una de las fuentes más importantes en la síntesis de biopolímeros, pueden ser obtenidos de plantas y, en su mayoría, están compuestos por triglicéridos (Valero, Ortegón, and Uscategui 2013).

Poli (ácido láctico) (PLA): es un polímero sintético termoplástico de la familia de los alfa-hidroxiácidos o poliésteres alifáticos derivado al 100% de materias primas renovables, que se producen a partir del ácido láctico. El ácido láctico o 2 hidroxipropiónico es un ácido orgánico que se halla en la naturaleza en forma de L(+) o D(-) ácido láctico. Se produce por fermentación anaerobia de substratos que contengan carbono, ya sean puros (glucosa, lactosa) o impuros (almidón, mezclas), con bacterias y hongos. El PLA se caracteriza porque sus propiedades mecánicas son buenas en comparación con otros polímeros termoplásticos (como el PET y el poliéster termoplástico más conocido). El PLA también presenta buenas propiedades de barrera frente a olores y sabores. De igual forma, tiene alta resistencia a grasas y aceites por lo que es apropiado para el envasado de aceites, productos secos y perecederos. Para mejorar sus propiedades el PLA puede modificarse con agentes plastificantes o mezclándolo con otros polímeros. El PLA ha sido utilizado en aplicaciones biomédicas en sistemas de liberación controlada de fármacos, gracias a su biocompatibilidad y biodegradabilidad (Valero, Ortegón, and Uscategui 2013).

Biopolímeros sintetizados por los microorganismos

Polihidroxicanoatos (PHA): Los biopolímeros de tipo polihidroxicanoato son poliésteres sintetizados por ciertas bacterias que los acumulan como reservas de carbono y energía, en forma de gránulos intracitoplasmáticos, constituidos por unidades repetitivas de diversos hidroxiaácidos o mezclas de ellos, producidos mediante fermentación de materias primas renovables. Mientras la producción de poli (ácido láctico) es un proceso de dos etapas (fermentación para obtener el monómero seguida de un paso convencional de polimerización química), los PHA son producidos directamente mediante fermentación de una fuente de carbono por parte del microorganismo (Valero, Ortegón, and Uscategui 2013). Son biopolímeros intracelulares, producidos como cuerpos de inclusión en microorganismos del género *Pseudomonas* y *Azotobacter* entre otros. Son compuestos termoplásticos, compatibles y completamente biodegradables, enantioméricamente puros, no tóxicos, insolubles en agua, inertes, estables al aire y presentan buena procesabilidad en equipo (Ospina 2016).

Los PHAs son sustitutos atractivos de los poliésteres de origen petroquímico, dado que, en la naturaleza, los microorganismos son capaces de degradarlos hasta CO₂ y H₂O, en condiciones aerobias y hasta CH₄, en condiciones anaerobias, por acción de las enzimas PHA despolimerasas y PHA hidrolasas (Valero, Ortegón, and Uscategui 2013). Tienen potencial uso en ortopedia, en sistemas de entrega cardiovascular, así como en producción de microesferas para sistemas de entrega de fármacos. A pesar de las evidentes ventajas de los PHAs frente a los plásticos derivados del petróleo, su uso actual está muy limitado debido a su alto costo de producción (Ospina 2016).

Exopolisacáridos (EPS): Son sustancias poliméricas extracelulares, estos compuestos son excretados por algunos microorganismos como *Pseudomonas*, *Lactococcus* y *Bacillus*, que participan en adhesión de los microorganismos a superficie, formación de matriz, control de fisiología microbiana y estabilidad de lodos. Una aplicación interesante del uso de EPS en la biorremediación del medio ambiente consiste en su adición al suelo con el objeto de controlar la desertificación del mismo. Su aplicación tiene un efecto potencial en reducir la erosión del suelo, por incremento en la cohesión inter-particular, así como en el mejoramiento de la

germinación de la vegetación y características de retención de agua del suelo contra la evaporación. Así mismo, se han empleado EPS para incrementar la fijación de nitrógeno en el suelo (Ospina 2016).

2.5 Bioplásticos

Los plásticos de origen natural pueden integrar al medio ambiente con mayor facilidad. Potencialmente, tienen una huella de carbono mucho más baja que los plásticos convencionales pero depende del proceso de manufactura de dicho biomaterial. Un plástico que es elaborado a partir de recursos biológicos vegetales, secuestra el CO₂ que es capturado por la planta en el proceso de fotosíntesis. Si el bioplástico se degrada en CO₂ y agua, el secuestro mencionado es reversible pero si el material fue elaborado con características similares a un plástico convencional, ese CO₂ se almacena de manera permanente, aun con varios ciclos de reciclaje. La producción de bioplásticos requiere menor energía que la de plásticos convencionales y producen menos emisiones de gases de efecto invernadero. Al producir 1kg de resina, se emiten 0.49 kg de CO₂; comparado con la producción de contrapartes petroquímicas que producen 2-3 kg de dicho gas (Bezirhan 2019).

2.6 Materiales compuestos

Los materiales poliméricos compuestos han tenido mucha demanda debido a sus buenas propiedades mecánicas, resistencia química, resistencia a la corrosión, relación bajo peso-resistencia, que ha sido usado en muchas aplicaciones, tales como interiores de carros, aviones, naves espaciales, barcos, construcción, empaque y artículos deportivos (Nurazzi et al. 2021); aparatos microelectrónicos (Muratov et al. 2024), materiales para construcción (Valerio et al., 2024; Ajwad et al., 2024), materiales de empaque (Rodrigues et al. 2023), recubrimientos (Durmaz, Avci, and Mengeloglu 2023), ingeniería de tejidos (Eivazzadeh-Keihan et al. 2023), componentes de vehículos (D. Wang et al. 2023), producción de papel (Barta et al. 2023), protección de cultivos en agricultura (Sun et al., 2019).

Los materiales compuestos consisten en la unión de dos o más materiales que son diferentes entre sí. Las propiedades únicas de dichos materiales se transfieren al nuevo material que potencialmente posee propiedades superiores, haciéndole un material más robusto (Diler et al. 2023). Los tres factores que determinan los atributos de dichos materiales son: los materiales que los constituyen; las formas geométricas de sus componentes, especialmente del reforzante y por último, la interacción entre las fases. Pueden fabricarse usando materiales tanto naturales como sintéticos, tales como polímeros, hidrogeles y nanomateriales (Eivazzadeh-Keihan et al. 2023).

La matriz polimérica protege a la fibra de refuerzo contra daños, antes, durante y después del procesado del material compuesto (Azman et al. 2021).

Los materiales compuestos pueden ser reforzados con fibras naturales y sus propiedades dependen de diferentes variables, incluyendo tipo de fibra, porcentaje de fibra empleada, método de modificación, interacción fibra-matriz polimérica y condiciones de proceso (Rabe et al. 2019).

2.6.1 Utilización de proteínas en la elaboración de compuestos poliméricos

Las proteínas son hetero-polímeros complejos con diversos grupos funcionales capaces de formar fuertes enlaces intermoleculares. La desnaturalización, entrecruzamiento y plastificación son los aspectos más importantes del procesado de proteínas. Típicamente, las proteínas y los plastificantes son mezclados antes del proceso térmico, durante el cual se forma una mezcla altamente viscosa. El punto de fusión de las proteínas frecuentemente se encuentra por encima de sus temperaturas de descomposición, haciendo así su procesabilidad dependiente del tipo y cantidad de plastificante. Generalmente, el incremento de la cantidad de plastificante disminuirá la temperatura de fusión y viscosidad de la mezcla. El proceso de extrusión es adecuado para el proceso de proteínas. Para que

una proteína se comporte como un polímero sintético, se requiere que la cadena proteínica tenga una conformación extendida, permitiendo la formación de suficientes entrelazamientos en la cadena. Para esto, múltiples interacciones covalentes y no covalentes, necesitan reducirse, permitiendo que las cadenas se desdoblen y formen nuevas interacciones y entrelazamientos (Verbeek and Berg 2012).

2.6.2 Utilización de polisacáridos en la elaboración de compuestos poliméricos

Los polisacáridos más comúnmente utilizados en la elaboración de compuestos poliméricos incluyen almidón, alginato, celulosa, quitosano, carrageninas o pectinas. Éstos presentan buenas propiedades de barrera contra gases, son resistentes a grasas y aceites; sin embargo, debido a su naturaleza hidrofílica, no son una buena barrera para vapor de agua. Dentro de los polisacáridos, el más utilizado para la elaboración de materiales bio-basados es el almidón (Vieira et al., 2011; Abid et al., 2021).

2.6.3 Utilización de fibras naturales en la elaboración de compuestos poliméricos

Las fibras naturales han atraído la atención de muchos investigadores para la elaboración de compuestos poliméricos debido a que son más amigables con el medio ambiente que las fibras sintéticas y contribuyen a una práctica sustentable. Varias industrias han cambiado a la tecnología sustentable para mejorar el balance entre ambiente, sociedad y economía (Azman et al. 2021).

Las principales propiedades que hacen a las fibras naturales una alternativa atractiva a las fibras sintéticas, es su bajo costo, peso ligero, mínimos riesgos a la salud durante el procesado, renovabilidad, reciclabilidad, biodegradabilidad y buenas propiedades mecánicas como módulo y resistencia, propiedades térmicas, características de aislamiento

térmico y acústico y gran disponibilidad (Abu Shaid Sujon et al., 2020; Nurazzi et al., 2021). Además, se ahorra energía durante su procesamiento, al producir 1 tonelada de fibras naturales, se emiten entre 0.3 y 0.7 toneladas de equivalentes de CO₂, comparado con la producción de una tonelada de fibra de vidrio, donde se producen en promedio 1.8 toneladas de equivalentes de CO₂ (Samir et al. 2022).

Estudios han demostrado que los materiales compuestos elaborados con materias primas de fuentes naturales, son una buena alternativa debido a su biodegradabilidad, renovabilidad, bajo costo, densidad y resistencia mecánica. Las fibras naturales han sido usadas principalmente en la industria de los polímeros compuestos como reforzantes. La utilización de fibras naturales incrementa las propiedades de degradación de los materiales compuestos, reduciendo así la contaminación ambiental. Cerca de 30 millones de toneladas de fibras naturales son producidas cada año y usadas como componentes de muchos procesos de manufactura tales como ropa, empaques, papel, automóviles, materiales de construcción y equipos deportivos. Otras fibras de plantas y varias fibras animales tienen varios productos como lana, seda, plumas y pelo animal. Sin embargo, investigaciones sugieren que las fibras naturales también tienen desventajas, tales como, baja resistencia a la humedad, comparada con fibras sintéticas (Sharba et al. 2016), consistencia impredecible y dependiente de condiciones imprevisibles, baja durabilidad y procesado a baja temperatura. La absorción de humedad debido a las propiedades hidrofílicas de las fibras naturales, influye adversamente a la unión interfacial fibra-matriz polimérica, lo cual se refleja en afectación a las propiedades mecánicas tales como resistencia a la flexión, módulo de flexión y tenacidad de fracturas. Para superar esto, es necesario realizar una modificación de la superficie con el fin de mejorar su resistencia en compuestos poliméricos. La modificación se realiza ya sea con tratamiento químico, enzimático o plasmático y por la adición de agentes de acoplamiento. Las fibras naturales contienen grupos hidroxilo que les permiten ser sometidas a tratamiento químico. Las modificaciones químicas incrementan la rugosidad de la superficie de las fibras, lo cual facilita el entrelazamiento mecánico y además exponen grupos reactivos en la superficie de la fibra,

facilitando un eficiente acoplamiento con la matriz polimérica. Así, el tratamiento alcalino se considera una buena técnica para modificar la superficie de las fibras, disminuir la tensión superficial y promover una mejora adhesión entre la fibra y la matriz polimérica (Flores-Hernández et al., 2018; Sahu & Gupta, 2022; Sanjeevi et al., 2021). Autores observaron que con el tratamiento de la superficie de fibras, mejoraron la resistencia a la tensión, flexión e impacto, además de las propiedades dinámico-mecánicas de los materiales estudiados (Kusmono, Hestiawan, and Jamasri 2020).

2.6.4 Almidón termoplástico (TPS)

El almidón es uno de los biopolímeros más abundantes y de bajo costo (Abera, 2020). Está compuesto de los carbohidratos amilosa y amilopectina, generalmente, contiene entre 75 y 80% amilopectina y el resto de amilosa (Abdullah et al. 2018). Las cadenas de amilosa tienen estructura lineal y están formadas de residuos de glucosa y están conectadas por enlaces α -1,4-glicosídicos. En el caso de la amilopectina, su estructura es ramificada y contiene enlaces adicionales α -1,6-glucosídico.

El almidón es abundante en la naturaleza, renovable, tiene un precio competitivo. Sin embargo, el almidón nativo tiene algunos inconvenientes, incluyendo su baja procesabilidad, fragilidad y poca resistencia al agua. Por lo tanto, para mejorar las propiedades mecánicas del almidón, se puede mezclar con plastificantes y materiales de refuerzo. El almidón presenta termoplasticidad al ser mezclado con plastificantes y procesado a elevadas temperaturas (Zhang et al., 2014; Flores-Hernandez et al., 2018). La química de hidroxilo vacante en la estructura heteropolimérica del almidón proporciona sitios reactivos perfectos para modificaciones superficiales, ya sea por proceso físico, químico o enzimático. La modificación de la superficie del almidón altera la humectabilidad superficial, imparte hidrofobicidad o incorpora una funcionalización diferente (Gamage et al. 2022).

Con el fin de mejorar las propiedades del almidón, una práctica común es mezclarlo con plastificantes para obtener un almidón termoplástico (TPS), para esto, el almidón granulado se procesa termomecánicamente mediante mezclado, extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por soplado o calentamiento, con ayuda de plastificantes

como agua, glicerol o urea, entre otros; también pueden agregarse aditivos como lecitina o monoglicéridos (Zhang et al., 2014).

Cuando el almidón se plastifica, puede observarse en el espectro de FTIR del TPS, un cambio en las bandas características de almidón nativo. Esto demuestra la formación de enlaces más estables e interacciones más fuertes en los gránulos de TPS entre los grupos –OH del almidón y el plastificante, que los enlaces intra e intermoleculares entre los grupos hidroxilo de las cadenas de almidón (Paluch et al. 2022). Estudios proponen la formación de puentes de hidrógeno entre el plastificante y el polímero, impidiendo la formación de enlaces intramoleculares entre las cadenas del polímero (Sun et al., 2019). Además, debido a su naturaleza biodegradable puede reintegrarse al medio ambiente y aportarle nutrientes (Balla et al. 2021).

2.6.5 Plastificantes

Un plastificante es un compuesto de bajo peso molecular. Su función principal es la de mejorar la flexibilidad y procesabilidad de los polímeros, reduciendo la temperatura de transición de segundo orden o temperatura de transición vítrea (T_g) y el módulo de elasticidad y como resultado de ello, la flexibilidad en frío se mejora. Su bajo peso molecular les permite ocupar espacios intermoleculares entre las cadenas poliméricas, reduciendo las fuerzas intermoleculares entre ellas. En el caso del almidón termoplástico, el plastificante rompe las interacciones intramoleculares fuertes del polímero y forma puentes de hidrógeno con él, lo cual resulta en plastificación. Otras propiedades que también son afectadas son el grado de cristalinidad, conductividad eléctrica, resistencia a la degradación por microorganismos, entre otras. Entre los plastificantes más utilizados para elaborar compuestos biodegradables, se encuentran los polialcoholes, tales como glicerol, polietilenglicol, manitol y xilitol, ácidos grasos, monosacáridos tales como glucosa, manosa, fructosa y sacarosa, etanolamina, trietanolamina, urea, aceites vegetales,

aminoácidos, surfactantes, ceras, lecitina y agua (Vieira et al., 2011; Estrada-Monje et al., 2021).

y laminados) o longitud y dimensión (micro o nanomateriales). Además, el tipo de refuerzo define las características del compuesto según la concentración, la forma, el tamaño, la distribución y la orientación de los rellenos (Sabbatini et al. 2021). Los agentes reforzantes ayudan a evitar la retrogradación del almidón termoplástico durante su almacenamiento (Balla et al. 2021).

2.6.6 Agentes reforzantes

Los agentes reforzantes se mezclan con la matriz polimérica, obteniendo un rendimiento mecánico extraordinario y una excelente funcionalidad. Los diferentes agentes reforzantes suelen clasificarse según su morfología (por ejemplo, fibras, partículas, escamas

2.6.7 Agente de acoplamiento

Los agentes de acoplamiento o agentes compatibilizantes son usados para mejorar la adhesión interfacial entre los componentes de un material compuesto y por lo tanto, para mejorar su desempeño. Lo anterior es posible debido a que los agentes de acoplamiento actúan como compatibilizantes con sus grupos bi-funcionales mejoran la interacción entre polímeros y rellenos. Los agentes de acoplamiento se sitúan en la interface entre polímeros, donde uno de sus grupos funcionales tiene buena interacción con la matriz polimérica, mientras que otro de sus grupos interactúa o forma enlaces con el agente reforzante o fibra (Zárate-Pérez et al. 2023).

La polaridad y reactividad de los grupos funcionales, así como la unión de grupos reactivos, son los factores dominantes en la efectividad de la compatibilización. Las aminas terciarias son un grupo que beneficia el incremento en las interacciones entre polímeros, ya que puede formar enlaces salinos con los grupos carboxilo. Para llevar a cabo la

compatibilización, los polímeros pueden ser mezclados al mismo tiempo con el compatibilizante o se puede realizar mediante la mezcla previa de la matriz con un polímero compatibilizante y las cargas, con el fin de lograr interaccionar los componentes de la mezcla, promoviendo la adhesión entre estos y obteniendo una mejora en las propiedades mecánicas finales del compuesto (Pang et al., 2000).

2.7 Queratina

La queratina es una escleroproteína, caracterizada por poseer un alto contenido de azufre, el cual está relacionado con los aminoácidos cistina y cisteína (de Souza et al. 2022). Se encuentra en tejidos de reptiles, aves y mamíferos, proporcionando estabilidad mecánica y teniendo funciones protectoras. Estos materiales son considerados tejidos muertos. Sin embargo, se encuentran entre los materiales biológicos más duros y son utilizados en diversas funciones de protección, tales como escamas para blindar el cuerpo, cuernos para combatir a los agresores, baba de mixino como defensa contra los depredadores, uñas y garras para aumentar la presión, pelo y pelaje para proteger contra el medio ambiente. (Wang et al., 2016; Lazarus et al., 2021).

Existen cuatro niveles de estructuración de las proteínas, estabilizados por diferentes tipos de enlaces químicos: 1) *La estructura primaria* de una proteína es la cadena de aminoácidos unidos por enlaces peptídicos con enlaces covalentes; 2) *La estructura secundaria* se refiere al ordenamiento en el espacio de las cadenas polipeptídicas a lo largo de su eje y son estabilizadas por diversas fuerzas siendo las más importantes las electrostáticas, puentes de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas y dipolo-dipolo. Este ordenamiento de las cadenas da lugar a la formación de hélices en conformaciones alfa (α) y beta (β). La queratina en su conformación α se encuentra en mamíferos y es el principal constituyente de lana, cabello, garras, pezuñas, cuernos y estrato córneo. Por otra parte, la queratina β se encuentra en plumas y picos de aves y tejidos de reptiles 3) *La estructura terciaria* es la forma en que la cadena poli-peptídica se dobla sobre si misma unida por puentes de hidrógeno dando como resultado una estructura plegada y compacta; esta

estructura se observa en proteínas globulares; 4) *La estructura cuaternaria* es la asociación de dos o más cadenas polipeptídicas unidas por enlaces no covalentes como puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, interacciones hidrofóbicas y enlaces disulfuro (Wang et al., 2016).

Los aminoácidos (AA) son sustancias orgánicas que contienen tanto grupos amino como ácidos carboxílicos. Un péptido se define como una molécula orgánica que consta de dos o más residuos de AA unidos por enlaces peptídicos. La formación de un enlace peptídico da como resultado la eliminación de una molécula de agua. En la mayoría de los péptidos, los enlaces peptídicos típicos se forman a partir de los grupos α -amino y α -carboxilo de AA adyacentes. Los péptidos se pueden clasificar según el número de residuos de AA. Un oligopéptido está compuesto por 2 a 20 residuos de AA. Un péptido que contiene 21 o más residuos AA y no tiene una estructura tridimensional, se denomina polipéptido. Una proteína consta de uno o más polipéptidos de alto peso molecular (Hou et al. 2017).

La naturaleza polimérica de la queratina le proporciona diferentes propiedades mecánicas que varían de acuerdo a su composición de aminoácidos, estructura y nivel de hidratación. La secuencia de aminoácidos dicta la disponibilidad de puentes disulfuro. El aminoácido cisteína tiene un grupo tiol, el cual permite la formación de un enlace covalente disulfuro con otra cisteína dentro de la cadena, provocando el doblamiento de la cadena. La dureza de la queratina está directamente relacionada con la densidad de los enlaces disulfuro entrecruzados. Una baja cantidad de azufre, indica la presencia de queratina suave (capa externa de la piel como estrato córneo). En contraste con una alta cantidad de azufre que lleva a queratina dura (cabello, uñas, plumas o pezuñas) (Lazarus et al. 2021).

La proteína queratina se define por su estructura primaria basada en la cadena de aminoácidos. Dichas cadenas varían en número y secuencia de aminoácidos, polaridad, carga y tamaño. Sin embargo, existen similitudes en sus estructuras independientemente de la especie de animal o función (Donato and Mija 2020). En general, la queratina tiene carga neutra y sus enlaces son debilitados bajo condiciones extremadamente ácidas o básicas (Chilakamarry et al. 2021).

La queratina tiene propiedades intrínsecas deseables, tales como biocompatibilidad, rigidez, resistencia, renovable y altamente disponible. Por lo cual, ha sido utilizada como materia prima en la elaboración de materiales compuestos reforzados con fibras (Lazarus et al. 2021).

2.8 Curtiduría

Actualmente, la curtiduría es una actividad económica importante; en ese proceso se transforman las pieles de animales, tales como, cerdos, vacas y ovejas, en cuero, el cual es utilizado en la industria del calzado, ropa, mueble y automotriz. El proceso se divide en tres etapas principales: depilado, desencalado (ajuste de pH para facilitar la actividad enzimática y la solubilización de proteínas) y teñido (aplicación de taninos para estabilizar la piel) (Bhavya et al. 2019). Dicho proceso posee un bajo rendimiento, aproximadamente 20%, por lo cual se genera una cantidad considerable de desechos; por cada tonelada de cuero crudo se obtienen 200 kg de cuero acabado y el resto son residuos sólidos tales como pelambre, carne y raspa (Bautista et al. 2015). En particular, los residuos de pelambre son desechados en rellenos sanitarios o disueltos en el agua residual del proceso de curtido. Por ello, es necesario buscar alternativas para aprovechar los residuos y contribuir con la economía circular (Zhang et al., 2020). Una manera adecuada de enfrentar este problema es desarrollando sistemas que utilicen el pelambre como recurso, con el propósito de reducir su acumulación y darle valor industrial. El pelambre, como materia prima potencial tiene características excepcionales, tales como su renovabilidad, biodegradabilidad y alta disponibilidad (Gupta 2014).

2.8.1 Pelo residual de curtiduría o pelambre

El pelo en base seca está compuesto de 90 a 97% queratina, 2% lípidos y el remanente consiste de ácidos nucleicos, carbohidratos y sustancias inorgánicas. La composición

química es aproximadamente 50% carbono, 22% oxígeno, 16% nitrógeno, 7% hidrógeno y 5% azufre (de Souza et al. 2022).

2.8.2 Tratamiento químico del pelambre

El pelambre está constituido principalmente por la proteína queratina, cuya estructura está estabilizada por interacciones hidrofóbicas y una red macromolecular tridimensional, reforzada por enlaces hidrógeno, iónicos y disulfuro (Alashwal et al. 2020) que la hacen comportarse como un material termo-estable, el cual no es fácil de procesar y mezclar térmicamente con otros polímeros. Lo anterior, hace necesario su pre-tratamiento antes de ser mezclado en un material compuesto (Shavandi and Ali 2019).

La desnaturalización de proteínas indica un cambio en su conformación tridimensional, el cual trae como consecuencia pérdidas de su estructura secundaria, terciaria o cuaternaria; sin embargo, la estructura primaria permanece, esto quiere decir que la desnaturalización no involucra rompimiento del enlace peptídico, contrario a la hidrólisis, donde si hay ruptura de la estructura primaria (Badui Dergal 2006).

La desnaturalización tiene diferentes consecuencias, tales como un incremento en la viscosidad de las proteínas en solución, decremento de la solubilidad debido a la exposición de grupos hidrofóbicos, incremento en la reactividad de grupos laterales, alteración de la sensibilidad a enzimas proteolíticas y promueve las propiedades surfactantes. La desnaturalización expone grupos funcionales de las cadenas laterales de aminoácidos, introduciendo así características hidrofóbicas, enlaces de hidrógeno o iónicos; dichos efectos son importantes para el procesamiento de proteínas. Cuando las proteínas contienen residuos de cisteína, el intercambio de enlaces disulfuro puede llevar a un entrecruzamiento (Verbeek and Berg 2012).

En general, la queratina tiene carga neutra y los enlaces iónicos se debilitan en condiciones extremadamente ácidas o básicas. El enlace iónico existe entre cationes amonio y aniones carboxílicos. Estos enlaces son desprotonados por el grupo amino a pH alto y protonado por los grupos carboxílicos a pH bajo (Chilakamarry et al. 2021).

Por otra parte, está bien documentado en la literatura, que una hidrólisis química completa de proteínas se lleva a cabo en medio ácido, comúnmente utilizando HCl a una concentración de entre 4-6 mol/l utilizando temperaturas de entre 100-130°C durante 10-24 h o de 4 a 6 h para producir mezclas de péptidos. Por otro lado, una hidrólisis química en medio alcalino se realiza usualmente con álcalis ya sea de calcio, sodio o potasio a una concentración de 4-6 mol/l a 105 °C por 20 h para hidrolizar la proteína completamente; temperaturas entre 27 y 55 °C y tiempo entre 4 y 8 h se usan en la industria alimentaria para producir péptidos. El tratamiento químico disuelve los ácidos grasos y los productos de condensación de la capa cerosa. La hidrólisis química suele ir acompañada de calentamiento para garantizar un alto rendimiento; sin embargo, las altas temperaturas tienden a destruir aminoácidos (Hou et al., 2017; Chilakamarry et al., 2021; Flores-Hernández et al., 2018).

Los tratamientos de queratina con agentes reductores, oxidantes o álcalis, causan la fisión del enlace di-sulfuro, arrojando una variedad de derivados de aminoácidos azufrados y otros productos. Es generalmente aceptado que la introducción de enlaces covalentes entre residuos de aminoácidos de diferentes cadenas peptídicas puede mejorar la estabilidad física y química de las fibras (Salazar-Cedillo 2013).

Debido a una gran cantidad de aminoácidos hidrofóbicos y una estructura altamente reticulada, los materiales a base de queratina no solo pueden ser biodegradables sino que también pueden exhibir baja permeabilidad al vapor de agua, baja absorción de agua y alta resistencia al daño mecánico, lo que ha sido difícil lograr hasta ahora en la producción de materiales a partir de materias primas de origen natural (Dąbrowska et al. 2021).

De acuerdo con lo reportado por Srivastava & Sinha, la modificación de la superficie es usada para exponer los sitios reactivos superficiales, esto ayuda a mejorar la unión entre fibra y polímero y como consecuencia hay un incremento en las propiedades mecánicas y una disminución en la absorción de agua del material compuesto (Srivastava & Sinha, 2018; Flores-Hernández et al., 2018).

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales, dependen en gran medida de la unión interfacial entre la matriz polimérica y la

fibra. Para mejorar esta unión en polímeros incompatibles, puede realizarse una modificación química de la superficie de la fibra para mejorar su adhesión a la matriz polimérica. Los tratamientos químicos incluyen tratamiento alcalino, tratamiento con peróxido, acetilación, entre otros (Muhammad et al. 2018). Uno de los más eficientes es la modificación química con tratamiento alcalino de las fibras. Dicho tratamiento tiene dos efectos principales en las fibras: primero, incrementar la rugosidad de la superficie, la cual resulta en una mejor interacción mecánica con la matriz polimérica, y segundo, aumentar la exposición de grupos funcionales, que funcionan como sitios activos para una reacción (Flores-Hernández et al. 2018).

2.9 Técnicas de proceso

2.9.1 Extrusión

El proceso de extrusión se compone de una serie de cambios físicos, térmicos y químicos, que ocurren simultáneamente o consecutivamente dentro del barril del extrusor. Las características del producto están relacionadas al tiempo que la partícula pasa en el extrusor. La extrusión es un proceso típico de manufactura. El mezclado del polímero usando tecnologías de derretimiento de la mezcla o extrusor de doble husillo en manufactura, es un método atractivo de producción de compuestos de alto desempeño (Nurazzi et al. 2021). En el proceso de extrusión, ocurre la desnaturalización de proteínas y pasan a un estado fundido, que depende de la estructura de las proteínas. La procesabilidad implica la formación de una fusión viscosa, como es el caso de los termoplásticos. Sin embargo, con las proteínas no funciona igual, ya que las proteínas se descomponen antes de fundirse, por lo cual necesitan plastificarse (Verbeek and Berg 2012).

2.9.2 Moldeo por inyección

El moldeo por inyección es el proceso más utilizado para la manufactura de partes plásticas. es un proceso que consiste principalmente en tres etapas, las cuales son llenado, empaclado/mantenido y enfriado (Nurazzi et al. 2021). Cada compuesto necesita una serie de parámetros tales como temperatura de inyección, presión, tasa de flujo, temperatura del molde, temperatura de expulsión, tasa de enfriado y tiempo de ciclo. La configuración inapropiada de dichos parámetros puede llevar a obtener un producto con defectos o características indeseables (Kale, et al., 2021). Esta técnica es muy utilizada para la manufactura de materiales compuestos de almidón reforzados con fibras (Arpitha et al. 2022).

2.9.3 Moldeo por compresión

El moldeo por compresión o presión caliente, es una técnica muy utilizada para el procesamiento de materiales compuestos. Requiere menos herramientas y es más económico que otras técnicas. Además, posee las siguientes ventajas: tasa de producción alta, la fabricación de figuras complejas con excelente estabilidad dimensional, reproducibilidad, acabado de las superficies, propiedades mecánicas, resistencia a la flama, etc. Esta técnica es preferida para la fabricación de compuestos de alta resistencia, como es el caso de los sectores automotriz y aeroespacial. Se ha utilizado también para la elaboración de compuestos rellenos de fibras naturales y sintéticas. Una optimización de los parámetros tiempo, temperatura y presión, trae como resultado compuestos con mayor resistencia al impacto (Rangaswamy and Harsha 2021).

2.10 Técnicas de caracterización

2.10.1 Calorimetría diferencial de barrido

Es una técnica termo-analítica en la cual se mide la diferencia en la cantidad de calor requerida para incrementar la temperatura de una muestra comparada con un material de referencia, como función de la temperatura. El principio básico de esta técnica es que cuando una muestra es sometida a una transformación física, como una transición de fase, una cantidad de calor debe fluir a ella, ya sea mayor o menor respecto al material de referencia para mantener a ambos a la misma temperatura. La muestra de referencia debe tener una capacidad calorífica bien definida en el rango de temperatura que se realiza la prueba. Tanto la charola con la muestra como la de referencia, se mantienen a la misma temperatura durante el experimento y la temperatura incrementa linealmente como función del tiempo. En la muestra ocurren transformaciones y cambios y al observar la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y el material de referencia, el calorímetro diferencial de barrido es capaz de medir la cantidad de calor absorbido o liberado durante las transiciones (Nasrollahzadeh et al. 2019).

2.10.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Es un método de análisis térmico en el cual se miden los cambios en las propiedades físicas y químicas de los materiales, en función del incremento de temperatura, a una tasa de calentamiento constante. Otra manera de evaluarlo es como función del tiempo con temperatura o pérdida de peso constante. El TGA puede proveer información acerca de fenómenos físicos y químicos, tales como transiciones de fase de segundo orden, incluyendo vaporización, sublimación, absorción y desorción, desolvatación, quimisorción y descomposición. El TGA es comúnmente usado para determinar características de los materiales que exhiben ya sea pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición,

oxidación o pérdida de volátiles, como humedad. Las aplicaciones más comunes de esta técnica son: caracterización de un material por medio del análisis de patrones característicos de descomposición, estudios de mecanismos de degradación y cinéticas de reacción y determinación del contenido orgánico o inorgánico en una muestra (Nasrollahzadeh et al. 2019).

2.10.3 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) estudia las interacciones entre la materia y la radiación electromagnética que aparece en forma de un espectro. Cada molécula tiene una huella espectral que la hace única y permite distinguir una molécula de otra. La espectroscopía FTIR es un método efectivo y no destructivo para monitorear alteraciones celulares. FTIR se enfoca en la diferenciación y caracterización de células y tejidos observando las bandas individuales o grupos para identificar las conformaciones moleculares, tipos de enlaces, grupos funcionales e interacciones intermoleculares que componen el espécimen (Fadlelmoula et al. 2022).

La espectroscopía de infrarrojo es una técnica analítica universal para la evaluación de un amplio rango de materiales, especialmente para la identificación de materiales desconocidos. La técnica FTIR ha sido utilizada para la identificación de sustancias puras, mezclas, impurezas y composición de varios materiales. También ha servido de apoyo para elucidar diferentes procesos referentes a muchos compuestos y materiales. En la literatura se encuentran reportadas algunas aplicaciones de esta técnica, tales como el análisis de cambios estructurales, monitoreo del proceso de producción, estudio del contenido de ciertas sustancias en formulaciones; además, procesos cinéticos como la penetración o distribución de sustancias y otros análisis como la caracterización de materiales artísticos y detección de enfermedades (Kowalczyk and Pitucha 2019).

2.11 Propiedades mecánicas

Los materiales compuestos exhiben diferentes propiedades, incluyendo físicas, químicas, mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas, acústicas y ópticas; entre las cuales las más importantes son las mecánicas, ya que los materiales deben poseer características de acuerdo a su aplicación. Por ejemplo, los materiales utilizados en ingeniería de tejidos deben tener un comportamiento mecánico similar al tejido donde se aplicarán.

Las propiedades mecánicas de los materiales determinan su resistencia, dureza, tenacidad, fragilidad, durabilidad, rigidez y elasticidad. Ejemplos de propiedades mecánicas son: módulo de elasticidad, resistencia a la tensión, elongación, dureza, densidad, fluidez, rotura por fluidez, corrosión y desgaste, coeficiente de expansión térmica y límite de fatiga.

La resistencia de un material se refiere a la cantidad de carga que puede soportar antes de fracturarse o deformarse, que es dividido en varias subcategorías que incluyen tracción, compresión, resistencia al corte, fluencia y fatiga. Generalmente, la curva estrés-deformación se utiliza para determinar la resistencia y rigidez de los materiales. La pendiente de la curva se llama módulo de Young (Eivazzadeh-Keihan et al. 2023).

2.11.1 Módulo de Young

El módulo de Young, representado con la letra E, caracteriza la respuesta reversible de un material sometido a una tensión unidireccional. Está relacionado con el llamado régimen lineal, por el cual la deformación y la tensión son proporcionales (Schroder 2022)

La determinación del módulo de elasticidad de Young es un aspecto crucial en la caracterización de materiales, esta prueba permite a ingenieros e investigadores evaluar el comportamiento en cuanto a la rigidez y la deformación de un material bajo diversas condiciones. Respecto a materiales granulares, se ha demostrado que el módulo de Young estuvo fuertemente influenciada por el contenido de humedad, la tasa de carga y la presión (Nader et al. 2023).

2.11.2 Resistencia a la tensión

La resistencia a la tensión se refiere a la capacidad de un material para soportar las fuerzas de tensión aplicadas. Por lo tanto, es una propiedad clave en la caracterización de materiales (Wang et al., 2022).

La resistencia a la tensión se puede calcular como la fuerza por unidad de área aplicada al material. Es el límite del material para soportar la fuerza de tensión ejercida sin causar fallas. Generalmente, es la capacidad del material para tolerar la fuerza mientras se extiende antes de fracturarse (Shamsuri and Darus 2020).

2.11.3 Elongación a la rotura

La elongación a la rotura de un material es una medida de su ductilidad. El valor de dicha propiedad puede ser extremadamente pequeño para materiales frágiles, normalmente se supone que es cero; mientras que para plásticos rígidos, especialmente los reforzados con fibras, muestran valores menores al 5%. Los elastómeros y materiales termoplásticos blandos, tienden a tener valores mayores al 100% y poseen mayor capacidad para manejar una carga excesiva sin fallar. Los valores de elongación a la rotura, además del tipo de material, son influenciados por la velocidad a la que se realiza la prueba de tensión y la temperatura ambiente (Palomba, Vazquez, and Díaz 2014).

2.12 Absorción de agua

Uno de los problemas graves de los materiales compuestos reforzados con fibras es el decremento de su rendimiento cuando son expuestos a circunstancias ambientales como la humedad y la luz solar. La absorción de agua provoca el hinchamiento de las fibras y trae como resultado reducción de su rigidez, aumento en la tensión de corte y aparición de microfisuras en la región interfacial fibra-matriz, afectando dicha región, que trae como

consecuencia reducción de las propiedades mecánicas y cambio en las dimensiones de los materiales compuestos (Muñoz and García-Manrique 2015) (Sahu and Gupta 2022a). La cantidad relativa de aumento de peso determina el agua absorbida por cada muestra con respecto al peso seco de las muestras compuestas (Abu Shaid Sujon, Habib, and Abedin 2020).

2.13 Trabajos previos

2.13.1 Tratamiento de queratina

Kakkar et al., obtuvieron queratina de pezuñas en forma de solución acuosa, usando urea para romper enlaces no covalentes, dodecil sulfato de sodio para disrupción de interacciones intermoleculares fuertes y mercaptoetanol para romper enlaces disulfuro. Realizaron el proceso a 60°C. El peso molecular fue estimado usando la técnica SDS-PAGE con gel de poliacrilamida al 10%, el cual mostro dos fracciones de proteína con las mismas intensidades, entre 45–50 y 55–60 kDa (Kakkar, Madhan, and Shanmugam 2014).

Para disolver queratina de plumas, Sharma et al., mezclaron 25 g de plumas con 1 L de solución de sulfuro de sodio en diferentes concentraciones (100, 300, 500 mM), los cuales se llevaron a diferentes temperaturas (30–65 °C) y agitación mecánica por 1-6 h. El hidrolizado se filtró y centrifugo a 10,000 rpm. El pH de la solución se ajustó a 3.5. La queratina sedimentada se colectó, se lavó y se congeló. El rendimiento de la queratina extraída fue de 80.2% (Sharma et al., 2018).

Dąbrowska et al., trabajaron con plumas de ave para la extracción de queratina. Para ello, lavaron las plumas con agua tibia y detergente para remover impurezas y lípidos, las secaron a 50 °C por 24 h y después las cortaron en tamaños de 2–3 cm. Estudiaron el efecto estadístico en el rendimiento de obtención de queratina proveniente de plumas de ave, al darles un tratamiento alcalino con NaOH 1M. Las variables estudiadas fueron el volumen de solución de NaOH (75, 150 y 225 ml), el tiempo de procesamiento (24, 16, o 32 h) y la velocidad de agitación (150, 175, o 200 rpm). Los hidrolizados obtenidos, fueron

centrifugados a 5000 rpm por 15 min, filtrados y neutralizados con HCl 1M. Observaron que la hidrólisis alcalina provoca el rompimiento de puentes disulfuro y enlaces peptídicos, lo que puede resultar en una mezcla de todos los aminoácidos presentes en la proteína nativa. Al incrementar la temperatura de reacción y la concentración de álcali, aumenta el rendimiento de obtención de proteínas, pero causa una importante fragmentación de las mismas, lo que trae como resultado fracciones proteínicas de bajo peso molecular. Las diferencias en peso molecular pueden explicarse por las condiciones de extracción, tales como tiempo de hidrólisis, volumen y concentración de solución alcalina; además del mezclado y homogenización. Ellos obtuvieron cadenas de diferente peso molecular, los principales se encontraron entre 130 y 250 kDa, y en menor proporción péptidos de peso molecular cercano a 10 kDa y menor. Desafortunadamente, esas cadenas no muestran propiedades adecuadas para la formación de películas. Por lo tanto, es importante seleccionar las condiciones de hidrólisis adecuadas que arrojen fracciones de proteínas de alto peso molecular para que puedan formar películas (Dąbrowska et al. 2021).

Goyal et al., extrajeron queratina de lana con éter de petróleo utilizando un equipo Soxhlet. Posteriormente, cortaron la lana en fragmentos de 2 mm y los mezclaron con una solución acuosa de urea y L-cisteína (5 g lana/100 ml solución). La solución fue llevada a un pH de con hidróxido de sodio. Después, la solución fue agitada por 5 h a 75°C. La solución obtenida fue filtrada y limpiada por medio de diálisis con agua destilada por 3 días a temperatura ambiente. Finalmente, la solución se llevó a un pH de 4.0 – 4.5 con ácido acético, con lo cual la queratina precipita y es filtrada. Ellos utilizaron la queratina para preparar nanofibras con poliacrilonitrilo mezclaron con alginato y pectina para la elaboración de películas con aplicaciones biomédicas (Goyal et al. 2022).

Sun et al. produjeron fibras de queratina a partir de lana, con propiedades superiores, con las cuales se conservaron e incrementaron los enlaces secundarios de la proteína. Para ello, la lana se cortó en fragmentos pequeños, se remojó en etanol por 2 días, se enjuagó con agua y se dejó secar a temperatura ambiente. Las fibras secas fueron sumergidas en una solución acuosa de LiBr 8M y ditiotreitól (DTT) 0.1M (10 g / 150 ml) a 90 °C por 36 h en atmósfera de N₂. Después se aplicó filtración con calor a la solución para eliminar

impurezas La solución de queratina se mantuvo a 4°C. Posteriormente, la solución de queratina se acidificó con una solución de HCl 38% y LiBr 8M, obteniendo un pH alrededor de 1. Las muestras se centrifugaron y se procesaron por la técnica de hilatura en húmedo, obteniendo fibras con un diámetro de 80-95 μm . Los autores mencionaron que el tratamiento aplicado solubiliza la queratina por medio de dos procesos: la reducción de enlaces disulfuro con DTT y la adsorción de iones Li^+ en la superficie de las fibras de queratina, lo cual lleva a la repulsión y con ello disrupción de las estructuras de la proteína. Además, ellos aseguran que ese rompimiento de enlaces es reversible y al bajar el pH de la solución, se forma un coacervado. La queratina es una proteína con una fuerte tendencia a auto-interactuar y agregarse a través de diferentes fuerzas intermoleculares, como interacciones hidrofóbicas y enlaces de hidrógeno. Su planteamiento es que la protonación de los ácidos carboxílicos cargados negativamente como en glutamato y aspartato, permite | la queratina original y dicho contenido se incrementó a pH bajo (Sun et al., 2023).

A diferencia de los trabajos discutidos anteriormente, en el presente, la queratina se extrajo de pelo bovino, residuo de curtiduría (pelambre), el cual es poco utilizado. Para ello, se lavó previamente solo con agua de grifo para eliminar los contaminantes. Posteriormente, el pelambre se trató con hidróxido de potasio y el producto se obtuvo en forma de polvo. Se empleó un procedimiento sencillo y económico con el fin de que el producto final sea accesible y en algún momento pueda llevarse a nivel industrial.

2.13.2 Elaboración de materiales compuestos

Flores-Hernández, et al., elaboraron materiales compuestos con almidón, quitosano y plumas de pollo, sin tratar y tratadas con NaOH 0.1 M, a 50 °C por 5 h. Las plumas fueron enjuagadas con agua destilada, después del tratamiento, para remover el exceso de NaOH y finalmente secadas a 38 °C por 48 h. Los compuestos fueron elaborados utilizando 5, 10, 15 y 20% de fibra de queratina, vaciando en recipientes y permitiendo enfriado para su gelificación. En sus resultados obtuvieron una excelente dispersión de queratina en los materiales, lo que indica una buena compatibilidad entre polisacáridos y proteínas. Además, obtuvieron un incremento en las propiedades mecánicas evaluadas: módulos de

almacenamiento y de elasticidad, y resistencia máxima. En las pruebas de biodegradabilidad realizadas utilizando lisozima, también obtuvieron una pérdida de peso importante (Flores-Hernández et al. 2018). Srivastava y Shina, trabajaron con cabello humano como reforzante de materiales de polietileno de alta densidad (HDPE). El cabello fue lavado con agua caliente, después etanol y finalmente agua destilada para retirar residuos. Posteriormente, una parte fue tratada con NaOH 0.25 N y 0.5 N a temperatura ambiente por 1 h y otra parte con ácido acrílico 0.07 N, 0.14 N y 0.21 N por 1 h a temperatura ambiente y después fue enjuagado con agua destilada para remover impurezas. Finalmente, fue secado en horno a 70 °C por 48 h. Para la elaboración de los compósitos, se utilizó la técnica de moldeo por compresión. Las mezclas fueron previamente preparadas agitando por 10-15 min a 1800 rpm, utilizando diferentes porcentajes de fibra de cabello (5, 10, 15, 20 and 25 % peso). El moldeo por compresión se realizó a 180 °C con una carga de 25-30 kg. En la evaluación de propiedades mecánicas, como módulos de tensión y flexión, y resistencia a la flexión, se observó una mejora importante en los compósitos que contenían cabello tratado con NaOH 0.25 N y ácido acrílico 0.07 N. Además, observaron un incremento en la absorción de agua al aumentar el porcentaje de fibra agregado (Srivastava and Sinha 2018b).

Oluba et al. utilizaron plumas de pollo para elaborar bio-películas con almidón de jengibre. Para ello, lavaron las plumas con detergente, las desinfectaron con una solución al 0.05% de hipoclorito de sodio y las secaron en un horno a 60 °C. Posteriormente, pulverizaron las plumas y las remojaron en acetona toda la noche. Para la extracción de queratina, mezclaron 50 g de plumas con 150 ml de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1M y colocaron la mezcla en un agitador orbital a 27 °C por 8 h. La solución resultante fue filtrada y ajustada a pH 2.4 con ácido tri-cloroacético al 10%, lavada con agua destilada, filtrada y secada. La queratina seca se pulverizó a un tamaño de partícula de 50 µm y almacenada a 4 °C. Para elaborar su material, prepararon una solución al 5% de almidón y la gelatinizaron a 70 °C por 20 min con agitación constante. Realizaron mezclas de almidón y queratina como sigue: 30:0, 30:1, 30:3 and 30:5 (almidón:queratina v/v). Después agregaron 5% (v/w) de glicerol a las mezclas anteriores, calentaron a 70 °C por 10 min con

agitación constante, vertieron en cajas Petri y secaron a 50 °C por 24 h. La adición de queratina al biocompuesto mostró una mejora en la resistencia a la tracción y suavidad de la superficie; además, mostró una estabilidad adecuada en agua y podría optimizarse para aplicaciones industriales (Oluba, Osayame, and Shoyombo 2021).

Los autores antes mencionados, trabajaron con cabello humano y plumas de pollo, los cuales, es común encontrarlos en trabajos de investigación de materiales de origen natural. Como se mencionó anteriormente, en este trabajo se utilizó pelo de desecho de curtiduría con el fin de promover su uso y evitar su acumulación en el medio ambiente. A diferencia del cabello humano y las plumas de ave, el pelambre ya se encuentra ligeramente modificado debido al tratamiento químico que recibe en curtiduría, por lo cual el tratamiento que se aplicará y el procesamiento al que se someterá, deben elegirse cuidadosamente para que sea apto como materia prima en materiales compuestos. Además, se utilizó almidón de maíz, que es más económico y fácil de conseguir que el de papa y jengibre utilizado por los otros autores con el fin de continuar agregando pasos sencillos y económicos en la elaboración del nuevo material y que en algún momento sea viable llevarlo a nivel industrial. Finalmente, se busca que el material pueda degradarse en el medio ambiente sin causarle daño y que también aporte nutrientes a la tierra donde se degrade.

Capítulo 3. Parte experimental: Pelambre y almidón

3.1 Introducción

Hoy en día, la industria del curtido es importante para la economía de muchos países. El proceso de curtiduría transforma las pieles del ganado vacuno, cerdos y ovejas en un material estable llamado cuero, que se utiliza en calzado, confección, muebles o la industria del automóvil. El proceso es dividido en tres pasos principales: depilado (depilación de la piel), desencalado (ajustar pH para facilitar la actividad enzimática y la solubilización de proteínas), y teñido (aplicación de taninos para estabilizar la piel) (Bhavva et al. 2019).

El proceso de depilado de las pieles es crítico en la fabricación de cuero, éste implica una serie de operaciones para eliminar los componentes que no son colágeno y a su vez, abrir las fibras de colágeno para que puedan ser teñidas. Este proceso es altamente contaminante, contribuyendo con el 60-70% de la carga contaminante total en la fabricación de cuero. En dicho proceso se utilizan grandes cantidades de sulfuros e hidróxidos, generando contaminación grave para el medio ambiente (Liu et al., 2021).

Además, el rendimiento del proceso de curtido es bajo, sólo aproximadamente el 20% de la piel se vuelve cuero, generando cantidades considerables de residuos sólidos, tales como pelo, carne y raspa (Bautista et al. 2015). En particular, los restos de pelo son vertidos al suelo, eliminados en vertederos o disueltos y desechados con las aguas residuales (Zhang et al., 2020).

El pelo está constituido principalmente por la proteína queratina. Es una proteína fibrosa, insoluble en agua y disolventes orgánicos. Esta proteína contiene el aminoácido cisteína (7-20%), cuya oxidación conduce a la formación de enlaces disulfuro que forman una red altamente reticulada que es responsable de la dureza y alta estabilidad de las fibras de queratina (Venkatesan et al., 2022; Hsu et al., 2019). Otros enlaces que se encuentran en la queratina son puentes de hidrógeno, enlaces de Van der Waals e interacciones hidrofóbicas (Alashwal et al. 2020).

En este capítulo se reporta la recolección del pelambre, lavado y pulverización a un tamaño de partícula menor a 1 mm. Se sabe que a menor tamaño de partícula, los compuestos presentan mayor resistencia mecánica (Harun and Afzal 2016), por lo tanto se eligió el tamaño de partícula menor a 1 mm, ya que fue el que presentó mejor balance entre tamaño y rendimiento en el tamizado.

Posteriormente, se analizaron las muestras de pelambre pulverizado y almidón nativo por las técnicas FTIR, TGA y DSC. Con el análisis de FTIR se observaron los grupos funcionales característicos de queratina. En el análisis por TGA se encontraron las temperaturas de degradación y en DSC se observaron las transiciones térmicas de dichos polímeros.

3.2 Reactivos y materiales

- Charolas de aluminio
- Pelambre

3.3 Instrumentación

- Balanza granataria marca Sartorius AX6202 con capacidad máxima de 6200g y precisión de 0.01g
- Tamizador vibratorio modelo AS 200, marca Retsch, amplitud 0-100.
- Tamiz de 1 mm
- Termómetro de mercurio
- Potenciómetro marca Hach para la medición de pH
- Tambor rotatorio
- Pulverizador (proveedor local)
- Espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier modelo Nicolet iS10, marca Thermo Scientific
- Analizador termo-gravimétrico modelo Q500, marca TA Instruments
- Calorímetro diferencial de barrido modelo Q2000, marca TA Instruments
- Además, se utilizó material común de laboratorio

3.4 Metodología

3.4.1 Recolección de muestras de pelo

Se recolectaron muestras de pelo residual en la tenería Cuero Centro ubicada en la ciudad de León, Guanajuato, en la cual curten pieles mediante el proceso de curtido al cromo (*wet blue*). El muestreo se realizó utilizando el equipo de seguridad adecuado y tomando muestras compuestas de diferentes puntos del contenedor (orillas y centro) y de diferentes alturas para obtener muestras representativas (Figura 3.1). Las muestras fueron tomadas en bolsas de plástico y almacenadas en botes de plástico en cuarto frío a 2 ± 2 °C.



Figura 3.1. Pelambre recolectado de curtiduría

3.4.2 Lavado del pelo

Para el lavado del pelambre, se colocó en charolas de aluminio para su secado a temperatura ambiente (Figura 3.2). Una vez seco, se lavó con agua de grifo a 40 ± 5 °C durante 30 min utilizando un tambor de curtido. Posteriormente, el pelambre fue separado de la parte acuosa y se dejó secando nuevamente a temperatura ambiente en charolas limpias.



Figura 3.2. Secado de pelambre en charolas

3.4.3 Molienda y tamizado

El pelambre lavado y seco se pulverizó y se pasó por un tamizador vibratorio en el modo intermitente por 10 min. Se separó el pelambre con tamaño de partícula menor a 1 mm (Figura 3.3) y se almacenó en bolsas de plástico para su posterior uso.



Figura 3.3. Pelambre molido y tamizado

3.4.5 Análisis FTIR

Los espectros de infrarrojo se adquirieron utilizando un espectrofotómetro modelo Nicolet iS10, marca Thermo Scientific, en un intervalo de longitud de onda de 400 a 4000 cm^{-1} con la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) con punta de diamante. Cada espectro tiene un promedio de 30 exploraciones.

3.4.6 Análisis TGA

Las muestras fueron analizadas empleando un analizador termogravimétrico modelo Q500, marca TA Instruments, en una rampa de calentamiento de 25 a 1000 $^{\circ}\text{C}$, a una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}$ por min en atmósfera de nitrógeno.

3.4.7 Análisis DSC

Las transiciones térmicas fueron analizadas en un equipo modelo Q2000, marca TA Instruments, en un rango de temperatura de 25 a 280 $^{\circ}\text{C}$. La velocidad de calentamiento fue

de 10°C por min bajo una atmósfera de nitrógeno a 20 ml/min.

3.5 Resultados y discusión

3.5.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

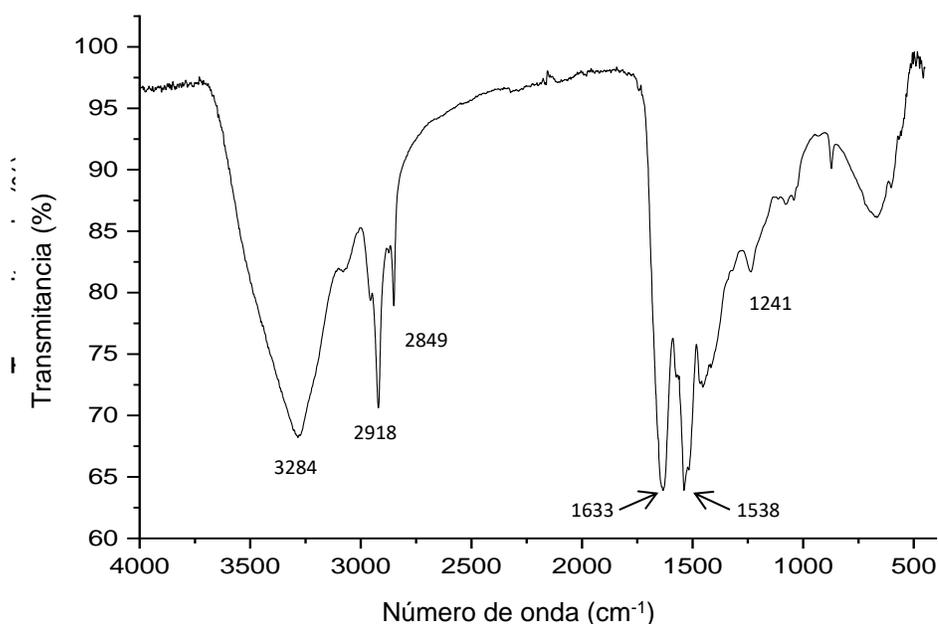


Figura 3.4. Espectro FTIR de pelambre sin tratamiento

El espectro de absorción infrarroja de la Figura 3.4, muestra bandas de absorción infrarroja características de la queratina, tales como banda de amida A en 3284 cm^{-1} , asignado al estiramiento del enlace N-H y a las vibraciones de estiramiento grupo O-H (Cuevas-Carballo, 2017; Mujeeb & Zafar, 2017); amida I en 1633 cm^{-1} , atribuida al estiramiento de C=O, con una menor contribución de la flexión de N-H y estiramiento de C-N; amida II a 1538 cm^{-1} debida al de estiramiento de C-N y flexión de N-H; de acuerdo con lo reportado por Srivastava & Sinha, 2018; y la banda en 1241-1239 cm^{-1} que corresponde a Amida III

por la extensión de N-H (Palomino-Amorin et al., 2018). Además de las bandas en 2918 y 2849 cm^{-1} , corresponden a los estiramientos asimétricos y simétricos de los grupos metilos-metilenos (CH_3 y $-\text{CH}_2$) (Cuevas-Carballo et al., 2017; Srivastava & Sinha, 2018).

El pelambre analizado, ya se encuentra parcialmente modificado, debido al medio alcalino en el que se encuentra en la etapa de pelambre y su posterior almacenamiento, pero aún muestra los grupos funcionales característicos de queratina. De acuerdo con lo reportado por Palomino-Amorín, et al., el proceso de pelambre produce la ruptura de enlaces disulfuro de la cistina, la cual es fácilmente oxidable, por lo que podemos encontrar sus productos de oxidación, tales como sulfonatos de tensión simétrica entre 1063-1041 cm^{-1} (Palomino-Amorín et al., 2018). En nuestros resultados se observaron bandas entre 1058-1043 cm^{-1} , que se asignan a dicho grupo y se encuentran escasos enlaces disulfuro, que de acuerdo con Sihota et al., vibran entre 550-500 cm^{-1} (Sihota et al., 2019). Berechet et al. atribuyeron las bandas de absorción a 670 cm^{-1} and 578–541 cm^{-1} a la extensión de los enlaces C-S y S-S, así como a la deformación del enlace C-C, correspondiente a compuestos de azufre específicos de queratina (Berechet et al. 2020).

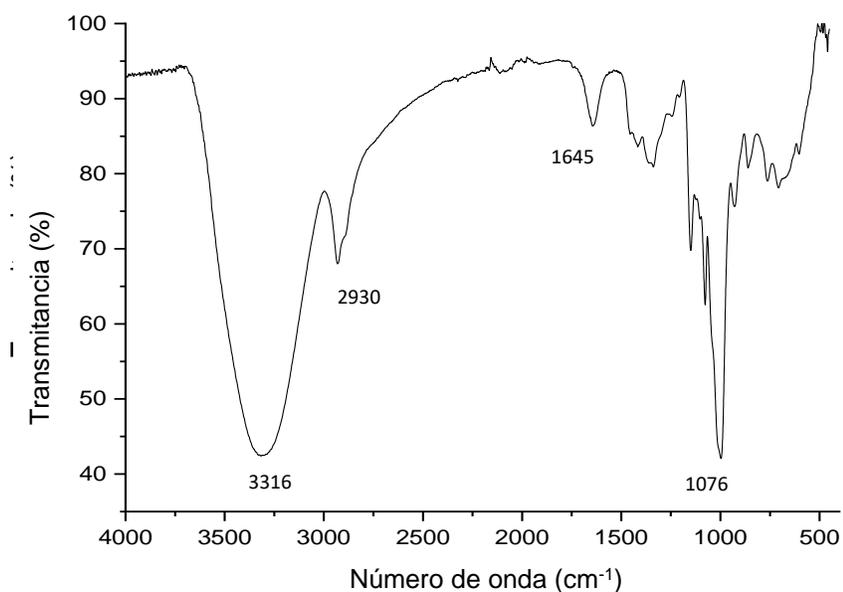


Figura 3.5. Espectro FT-IR de almidón de maíz

La Figura 3.5 muestra el espectro FT-IR de almidón de maíz, con una amplia banda en 3316 cm^{-1} , que de acuerdo con Cuevas-Carballo et al., corresponde a las vibraciones de estiramiento del grupo O-H, y un pico a 1645 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de flexión del mismo grupo, presentes en las unidades de glucosa que conforman las cadenas de amilosa y amilopectina (Cuevas-Carballo, Duarte-Aranda, and Canché-Escamilla 2017). También se observa una banda de absorción infrarroja en 2930 cm^{-1} y una leve señal a 2890 cm^{-1} que corresponden a los estiramientos asimétricos y simétricos de los grupos metilenos ($-\text{CH}_2$). Además, las bandas en 1149 y 1076 cm^{-1} corresponden a los estiramientos de los enlaces C-O-C de acuerdo a los mismos autores.

La banda en la región $920\text{--}938\text{ cm}^{-1}$, se atribuye a oscilaciones de los enlaces α -1,4-glucosídico and α -1,6-glucosídico. Si el contenido de amilopectina es mayor, la banda característica se mueve hacia longitudes de onda más altos por el enlace α -1,6-glucosídico (Paluch et al. 2022).

3.5.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

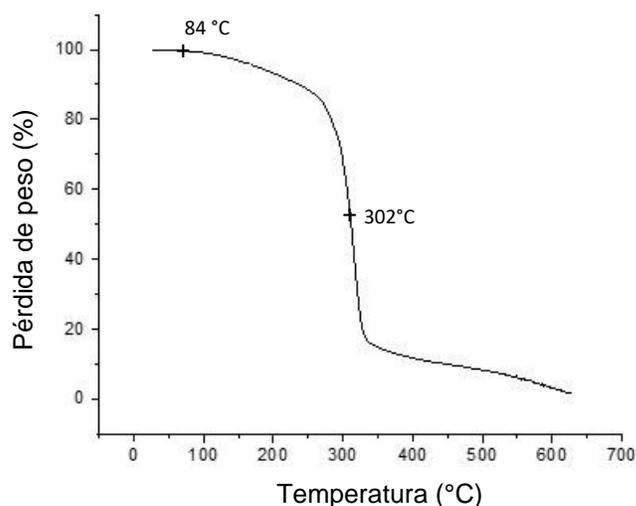


Figura 3.6. Análisis termogravimétrico de pelambre

En el termograma de TGA de pelo bovino mostrado la Figura 3.6, se pueden observar pérdidas de masa, la primera, dentro del intervalo 80 a 100 °C, atribuida a la evaporación de agua; además, de una pérdida de peso a temperaturas un poco mayores a 300 °C. Lo anterior coincide con lo reportado en el estudio realizado por Sharma et al., en el cual la temperatura de degradación inicial entre 25-131 °C, se asignó a la pérdida de agua y la pérdida de peso a temperaturas entre 240 y 400 °C, se relaciona con el rompimiento de enlaces disulfuro y la desnaturalización de la queratina (Sharma et al. 2018).

En otro estudio, Kakkar et al. extrajeron y caracterizaron la queratina de pezuñas. Ellos observaron pérdida de peso en intervalos similares, el primero entre 100 y 150 °C, atribuido a la pérdida de agua, y el segundo entre 200 °C y 400 °C, asignado al rompimiento de enlaces peptídicos y degradación de la proteína como consecuencia. También informaron un aumento en la temperatura de degradación de dicha proteína al someter las pezuñas a tratamiento químico (Kakkar, Madhan, and Shanmugam 2014).

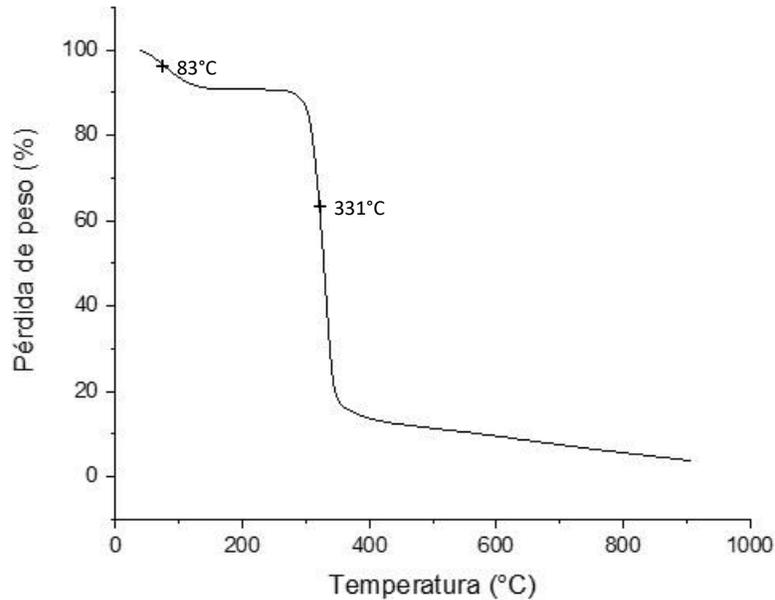


Figura 3.7. TGA Almidón de maíz

El análisis termogravimétrico del almidón de maíz mostrado en la Figura 3.7, muestra dos pérdidas de peso, la primera a 83°C de 9.23%, la segunda a 331°C de 86.99% y el remanente a >1000 °C de 3.78%. Lo anterior coincide con lo reportado por Cuevas-Carballo, quienes reportan una pérdida de peso inicial de 9% en el intervalo entre 30 y 152 °C, que corresponde a la desorción de agua. Posteriormente, la degradación térmica del almidón (cadenas de amilosa y amilopectina), ocurre en el intervalo entre 306 y 377 °C y se observa con una caída brusca de peso (Cuevas-Carballo, Duarte-Aranda, and Canché-Escamilla 2017).

3.5.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El termograma presentado en la Figura 3.8, correspondiente al pelambre sin tratamiento, muestra una endoterma ancha en el rango entre 50-90 °C, correspondiente al agua débilmente enlazada, lo cual coincide con lo reportado por Sharma et al., quienes asignan la pérdida de agua al pico endotérmico observado entre 60 y 80 °C para plumas y queratina extraída de plumas, respectivamente (Sharma et al., 2018).

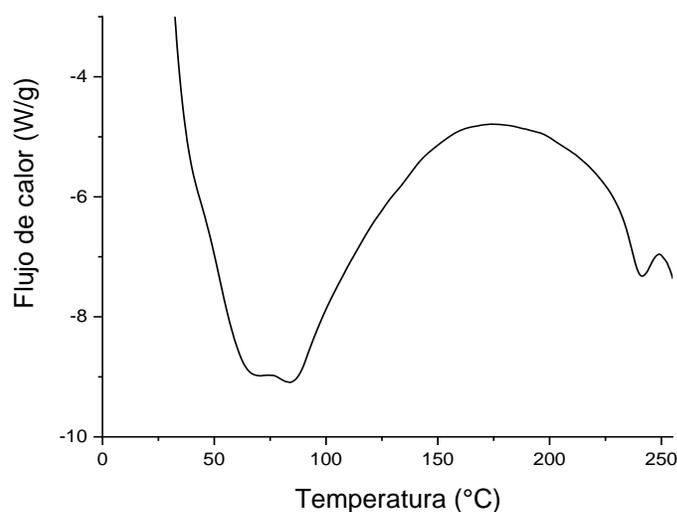


Figura 3.8. Termograma de pelambre bovino

En el intervalo entre 210-260 °C se observó una endoterma que corresponde a la desnaturalización de la fracción helicoidal de la queratina, proceso que es altamente afectado por los tratamientos químicos realizados en el pelambre. Otros autores caracterizaron cabello humano de diferentes etnias y obtuvieron resultados similares (Lima et al. 2016).

3.6 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se obtuvo el pelambre lavado y tamizado a un tamaño de partícula menor a 1 mm. Posteriormente, se analizaron las muestras de pelambre pulverizado y almidón nativo por las técnicas FTIR, TGA y DSC. En la primera, se observaron los grupos funcionales característicos de queratina, mayor componente del pelambre, tales como amida A, amidas I, II y III. En el caso del almidón, se encontraron enlaces -OH y C-O-C característicos de amilosa y amilopectina.

En el análisis por TGA se observó una temperatura de degradación de queratina entre 240 y 400 °C, por su parte el almidón la presentó a 331°C, lo cual indica que debemos procesar las mezclas a temperaturas menores a esas para evitar su degradación. El análisis por DSC confirmó las temperaturas de degradación de los polímeros. Enseguida, se procede a realizar mezclas de almidón nativo con diferentes plastificantes para evaluar sus comportamiento mecánico.

CAPÍTULO 4. MEZCLAS DE ALMIDÓN CON DIFERENTES PLASTIFICANTES

4.1 Introducción

Los plásticos convencionales o derivados de petróleo son los más utilizados actualmente. El uso indiscriminado de ellos, ha llevado a serios problemas ambientales. Por tal motivo, se han llevado a cabo numerosos estudios para reemplazarlos con materiales más amigables con el medio ambiente. Una de las propuestas es la mezcla de polímeros de origen natural para formar materiales compuestos con propiedades que los hacen útiles en aplicaciones dadas a los plásticos. Muchos investigadores se han interesado en el uso de almidón, principalmente de maíz, ya que su producción mundial anual procedente de diferentes cereales y tubérculos es alrededor de 60 millones de toneladas, de las cuales el 60% se utilizan en alimentos (helados, panadería, alimentos para bebés, etc.), mientras que el 40% restante se utiliza en productos farmacéuticos y aplicaciones no comestibles (fertilizantes, papel, cartón, pañales, adhesivos, etc.) (Sanyang, 2017).

Para ejemplificar lo anterior, Jumaidin et al., mezclaron almidón de palma de azúcar con glicerol al 30% con el fin de producir un material termoplástico, al cual le incorporaron agar y obtuvieron un material con propiedades adecuadas para su aplicación en empaques para alimentos. Observaron que el plastificante afecta las propiedades del almidón termoplástico y que, a mayor cantidad de plastificante, se reduce la resistencia y la rigidez del material, aumentando su elongación. Lo anterior se debe a que el plastificante disminuye la fuerza de atracción entre las cadenas de almidón (Jumaidin et al. 2016). Además, la cantidad y tipo de plastificante afecta significativamente las propiedades del almidón termoplástico, así como las de los materiales compuestos (Paluch et al. 2022).

Algunos autores también han trabajado con los plastificantes mencionados anteriormente, por ejemplo, Correa et al., procesaron mezclas de PCL con almidón plastificado con urea por las técnicas de extrusión/inyección. Ellos observaron un incremento importante en el módulo de Young de sus materiales al aumentar el porcentaje de almidón plastificado con urea; sin embargo la mayor resistencia a la tensión fue observada en compuestos conteniendo un máximo de 25% de almidón plastificado (Correa et al. 2017).

Sirviö et al., elaboraron películas útiles como materiales de empaque, a base de fibras de celulosa y hidroxietil celulosa plastificados con glicerol, propileno-carbonato y etileno-carbonato. Ellos observaron que los compuestos que contenían glicerol presentaron el mayor porcentaje de elongación. Por otra parte, los compuestos que contenían etileno-carbonato mostraron el mayor porcentaje de resistencia a la tensión y módulo de Young (Sirviö et al. 2018).

Ployetchara y Gohtani elaboraron compuestos poliméricos de almidón de maíz y arroz mezclados con azúcares maltosa, sucralosa y D-alulosa. Después de realizadas las mezclas, vaciaron en cajas Petri y analizaron propiedades mecánicas entre otras. Los autores mencionaron que al agregar azúcar observaron una disminución en la resistencia a la tensión y un aumento en la elongación (Ployetchara and Gohtani 2018).

En este capítulo se realizaron mezclas de almidón nativo con cuatro diferentes plastificantes: glicerol, etilenglicol, glucosa y urea, en dos porcentajes diferentes, con el fin

de evaluar su comportamiento y elegir uno para elaborar compuestos poliméricos reforzados con pelambre.

4.2 Reactivos y materiales

- Glicerol (99.5%) Karal
- Etilenglicol Meyer
- Glucosa monohidratada Meyer grado reactivo
- Urea grado analítico Karal
- Pelambre adquirido de una tenería local
- Almidón de maíz adquirido de IMSA México

4.3 Instrumentación

- Equipo Brabender CWB Intelli-Torque Plasti-Corder
- Prensa hidráulica Carver series NE
- Máquina de tracción universal Modelo 5565, marca Instron

4.4 Metodología

Se realizaron pruebas preliminares de mezclado del polímero natural (almidón de maíz) con cuatro plastificantes (glicerina, etilenglicol, glucosa y urea) en dos porcentajes, 30 y 40%. Dichas mezclas se llevaron a cabo en un mezclador Brabender utilizando dos zonas de calentamiento a 160 °C y velocidad de salida 80 rpm. Posteriormente se moldearon por compresión para la elaboración de las probetas a 130°C/5 min/20000 lb/in².

Se evaluaron las propiedades mecánicas de resistencia a la tensión, módulo de Young y elongación de las probetas obtenidas utilizando un equipo de tracción universal marca Instron 5565; la célula de carga fue de 509.86 kgf y la frecuencia de muestreo 10 puntos/seg.

4.5 Resultados y discusión

En las Figuras 4.1 y 4.2 se presentan los resultados preliminares obtenidos en las pruebas mecánicas de Módulo de Young y resistencia a la tensión respectivamente, para las mezclas de almidón de maíz con glicerina, etilenglicol, urea y glucosa como plastificantes. En general, los gráficos muestran que, al aumentar el porcentaje de plastificante, disminuyen tanto el módulo de Young como la resistencia a la tensión. Esto coincide con lo reportado en la literatura: los plastificantes modifican las propiedades de los polímeros, tales como la reducción del módulo de elasticidad y resistencia mecánica, incremento de la solubilidad en agua, entre otras (Vieira et al. 2011). Lo anterior se debe a que los plastificantes forman enlaces secundarios con el almidón, permitiendo espacios libres que favorecen la movilidad y como consecuencia la flexibilidad (Estrada-Monje et al. 2021). Esto se puede observar en la Figura 4.3, donde se muestra un aumento en la elongación del almidón termoplástico al aumentar el porcentaje de plastificante y también hay mayor elongación en los compuestos que presentan menores valores de módulo de elasticidad y resistencia a la tensión.

Se observó que las mezclas con glicerol y etilenglicol muestran valores menores que las mezclas con glucosa y urea tanto el módulo de Young como la resistencia a la tensión. Los resultados coinciden con lo reportado por Wang et al., quienes afirman que las mezclas almidón/glicerol (29-39%) muestran una resistencia a la tensión cercana a 0.5 MPa (Wang et al., 2003). Por otra parte, Paluch et al., elaboraron almidón termoplástico mezclando almidón nativo con una mezcla plastificante de urea-glicerol en diferentes proporciones. Como resultado del efecto del plastificante, las fuerzas de cizalla y temperatura aplicadas durante el proceso de extrusión, se rompieron los enlaces intra e intermoleculares entre los grupos hidroxilo del almidón y en su lugar se formaron puentes de hidrógeno más fuertes y estables entre los grupos $-OH$ del almidón y el plastificante. Urea contiene grupos $-NH$ y $-C=O$ en su estructura, con los cuales puede formar puentes de hidrógeno más fuertes con los grupos

hidroxilo del almidón, lo cual conduce a la formación de estructuras más estables en el almidón plastificado. Los autores comprobaron lo anterior al observar menores números de onda de las bandas de almidón plastificado comparado con las de almidón nativo (Paluch et al. 2022).

De acuerdo con los autores Villada et al., los plastificantes no acuosos como glucosa, compuestos nitrogenados, polialcoholes, ácidos grasos, ácido cítrico, entre otros, disminuyen la absorción de agua en el almidón lo cual evita que el material se vuelva flexible. Esto además alarga su tiempo de almacenamiento sin sufrir degradación (Villada, Acosta, and Velasco 2008).

Figura 4.1. Resistencia a la tensión de almidón termoplástico (TPS) con diferentes plastificantes

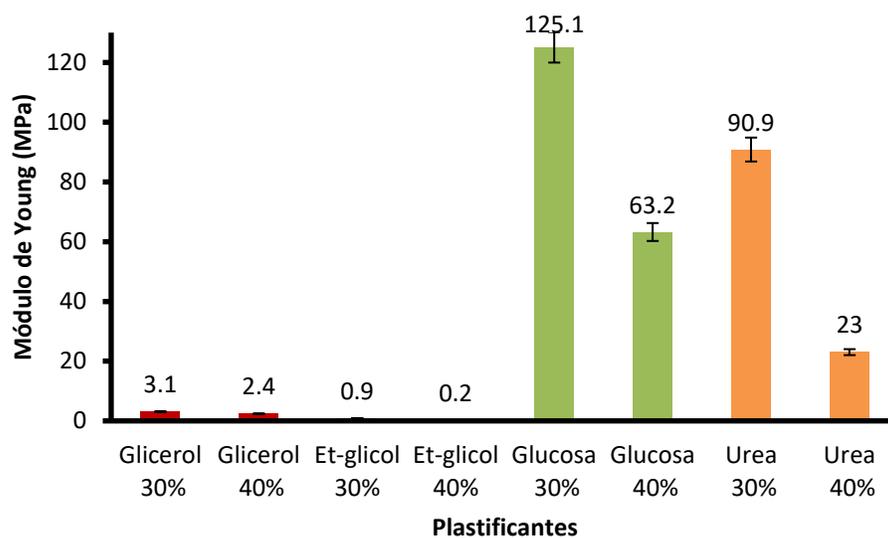


Figura 4.2. Módulo de Young de almidón termoplástico (TPS) con diferentes plastificantes

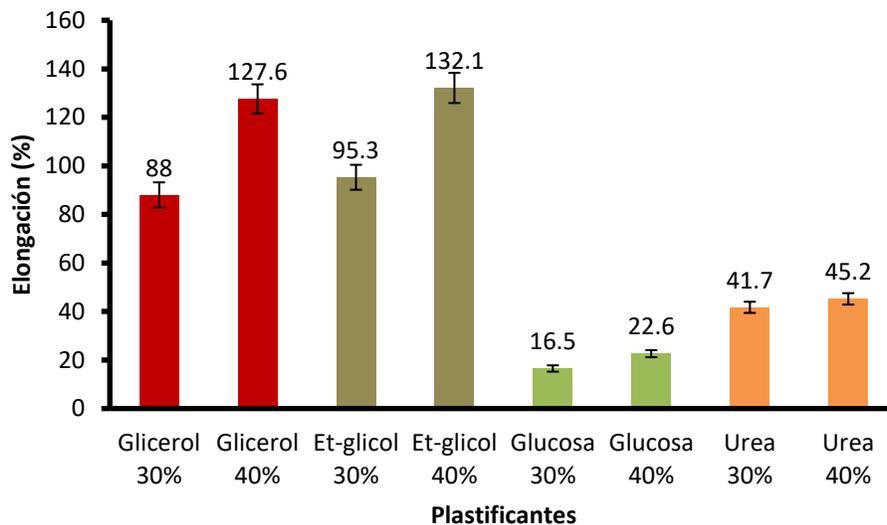


Figura 4.3. Elongación de almidón termoplástico (TPS) con diferentes plastificantes

4.6 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se logró ver el efecto de diferentes plastificantes en mezcla con almidón de maíz nativo en algunas propiedades mecánicas. Se observó que la urea y glucosa ofrecen mayor resistencia a la tensión y módulo de Young, en el TPS, que al utilizar glicerina y etilenglicol. Lo anterior coincide con lo reportado por otros autores, debido a que se rompe la estructura cristalina del almidón y los plastificantes forman enlaces secundarios con él, permitiendo espacios libres que favorecen la movilidad y como consecuencia la flexibilidad. Además, los plastificantes no acuosos como glucosa y urea disminuyen la absorción de agua por parte del almidón, evitando que se vuelva flexible.

En este caso, se eligió el glicerol para elaborar materiales compuestos con almidón nativo y reforzados con pelambre debido a que se requiere un material flexible pero resistente, y con urea y glucosa dan como resultado un material muy rígido y con poca elongación.

CAPÍTULO 5. MEZCLAS DE PELAMBRE-ALMIDÓN- GLICEROL

5.1 Introducción

Las cadenas de monosacáridos que forman el almidón, están interconectadas por enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares. Dichos enlaces impiden su movimiento, lo cual resulta en una baja plasticidad. Como solución a este problema, generalmente se agregan plastificantes, entre ellos, el glicerol es muy utilizado en mezcla con almidón ya que forma compuestos incoloros, inodoros y no tóxicos. El almidón termoplástico (TPS), tiene propiedades que le permiten ser procesado por extrusión y moldeado por inyección y compresión. Sin embargo, el TPS muestra baja resistencia a la absorción de agua, retrogradación o degradación hidrolítica durante su almacenamiento y bajas propiedades mecánicas comparado con polímeros sintéticos convencionales, lo cual le implica tener limitadas aplicaciones industriales. Para superar lo anterior, se ha propuesto la adición de fibras naturales que mejoren las propiedades del compuesto sin alterar su biodegradabilidad,

ya que las fibras muestran un desempeño mecánico adecuado, baja densidad y son fáciles de manejar (Yin et al., 2020; Azman et al., 2021; Rodarte De Moura et al., 2021).

En este sentido, el pelambre o pelo de desecho de la industria curtidora, es un residuo del que se generan toneladas diariamente. El pelo es un recurso material que posee muchas ventajas, tales como renovabilidad, biodegradabilidad y alta disponibilidad (Gupta 2014). Está compuesto principalmente por queratina, la cual es una proteína fibrosa, insoluble en agua y solventes orgánicos. Esta proteína contiene el aminoácido cisteína (7-20%), cuya oxidación lleva a la formación de enlaces disulfuro intermoleculares que forman una red altamente entrecruzada, responsable de la dureza y alta estabilidad de las fibras de queratina (Venkatesan et al., 2022; Hsu et al., 2019). La queratina tiene además puentes de hidrógeno, enlaces de Van der Waals e interacciones hidrofóbicas (Alashwal et al. 2020).

En algunos casos, debido a la naturaleza de los polímeros u otros factores, la adhesión fibra-matriz polimérica no es suficiente para lograr obtener un compuesto con las propiedades mecánicas deseadas, por lo cual es necesario realizar algunas acciones para incrementar dicha adhesión. La compatibilidad de queratina con otros polímeros para formar materiales compuestos puede mejorarse por medio de su desnaturalización o hidrólisis. Para este propósito, se pueden utilizar métodos físicos, químicos o enzimáticos (Bautista et al., 2015; Zhang et al., 2020), con el fin de reducir su peso molecular o exponer grupos funcionales (Nurazzi et al. 2021). Una modificación química eficiente es el tratamiento alcalino de las fibras. Este tratamiento tiene dos principales efectos: el primero es incrementar la rugosidad de la superficie para mejorar la interacción con la matriz polimérica y el segundo es la exposición de grupos funcionales que actúan como sitios activos para reaccionar con otros componentes de los materiales compuestos (Flores-Hernández et al. 2018).

Algunos autores han incorporado fibras en sus materiales compuestos, por ejemplo, Arpitha et al. elaboraron compósitos de almidón de maíz reforzados con fibras de celulosa. Sus resultados indicaron que la adición de α -celulosa mejora las propiedades mecánicas del compuesto (Arpitha et al. 2022). Rabe et al. procesaron un compuesto usando almidón de maíz termoplástico, pelambre de desecho de curtiduría, fibra de coco y polifosfato de amonio como retardante de flama. Ellos observaron un aumento en el módulo de Young, una disminución en la resistencia a la tensión y una adecuada resistencia a la flama al agregar la

fibra de pelambre (Rabe et al. 2019). Otros autores incorporaron fibras naturales, tales como queratina de plumas de pollo, lignina y celulosa en una matriz de almidón de maíz plastificado con glicerol, previamente entrecruzada por la reacción con ácido málico. Los materiales compuestos presentaron valores de resistencia a la tensión, rigidez, estabilidad térmica e hidrofobicidad más altos que los compuestos no adicionados de fibras (Bodirlau, Teaca, and Spiridon 2013).

En este capítulo se obtuvieron materiales compuestos de almidón termoplástico, como matriz polimérica, pelambre como material de refuerzo, pelambre tratado como agente de acoplamiento, con el objetivo de investigar el efecto del agente de acoplamiento sobre las propiedades mecánicas de resistencia a la tensión, módulo de Young y porcentaje de elongación de los materiales.

5.2 Reactivos y materiales

- Hidróxido de potasio (85%) Meyer
- Glicerol (99.5%) Karal
- Pelambre obtenido de la tenería local CueroCentro
- Almidón marca IMSA México

5.3 Instrumentación

- Equipo Brabender CWB Intelli-Torque Plasti-Corder
- Prensa hidráulica Carver series NE
- Máquina de tracción universal Modelo 5565, marca Instron

5.4 Metodología

Se procesaron mezclas de almidón de maíz con glicerol como plastificante y pelambre como reforzante. El pelambre se dividió en dos partes, una se trató con hidróxido de potasio (KOH) 0.05 N y a la otra parte no se le dio tratamiento. Las mezclas se llevaron a cabo en las proporciones que se indican en la Tabla 5.1. En principio se mezclaron de manera manual por 5 min, posteriormente se procesaron en un mezclador Brabender utilizando dos zonas de calentamiento a 160°C y velocidad de salida 80 rpm. Posteriormente se moldearon por compresión para la elaboración de las probetas a 130°C/5 min/20000 lb/pulg². Se evaluaron las propiedades mecánicas de resistencia a la tensión, módulo de Young y elongación de las probetas obtenidas utilizando un equipo Instron 5565; la célula de carga fue de 509.86 kgf y la frecuencia de muestreo 10 puntos/seg.

Tabla 5.1 Descripción de los tratamiento empleados

| TRATAMIENTO | COMPOSICIÓN PST=Pelambre sin tratamiento PT=Pelambre tratado con KOH 0.05 N TPS30=Almidón termoplástico con 30% glicerol TPS40= Almidón termoplástico con 40% glicerol |
|-------------|--|
| 10PST-TPS30 | 10% PST + 90% TPS30 |
| 20PST-TPS30 | 20% PST + 80% TPS30 |
| 10PST-TPS40 | 10% PST + 90% TPS40 |
| 20PST-TPS40 | 20% PST + 80% TPS40 |
| 10PT-TPS30 | 10% PT + 90% TPS30 |
| 20PT-TPS30 | 20% PT + 80% TPS30 |
| 10PT-TPS40 | 10% PT + 90% TPS40 |
| 20PT-TPS40 | 20% PT + 80% TPS40 |

5.5 Resultados y discusión

Se aplicó un tratamiento alcalino con KOH de 0.05 N para observar su efecto en las propiedades mecánicas de la mezcla de pelambre con almidón y glicerina como plastificante y se compararon los valores con lo obtenido para el almidón plastificado sin pelambre.

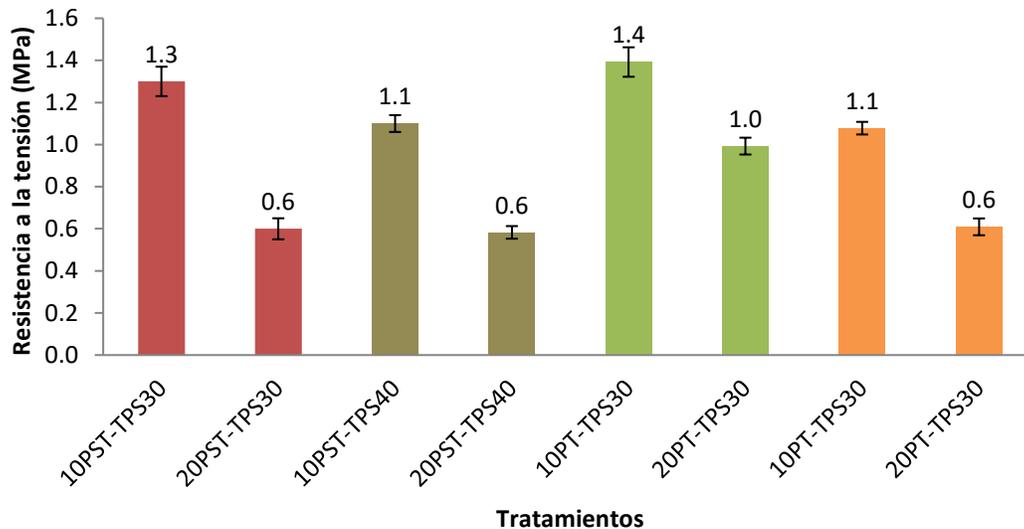


Figura 5.1. Resistencia a la tensión de los materiales obtenidos

En los resultados obtenidos para el análisis de la propiedad de resistencia a la tensión para las placas elaboradas con almidón termoplástico (TPS) y pelambre tratado (PT) o pelambre sin tratar (PST), mostrado en la Figura 5.1, se observan valores dentro de un rango entre 0.58 y 1.30 MPa para las mezclas con pelambre sin tratamiento, comparado con las mezclas con pelambre tratado, que presentan una resistencia entre 0.61 y 1.39 MPa. En general se observa una disminución en los valores de resistencia a la tensión al aumentar el porcentaje de plastificante, esto se debe a que el plastificante forma enlaces de hidrógeno con el almidón, reemplazando los fuertes enlaces intramoleculares de la cadena de almidón, haciéndolo así más flexible y a que al aumentar la cantidad de fibra, las interacciones entre los componentes son más débiles (Correa et al., 2017). Por otra parte, el efecto del tratamiento alcalino dado al pelambre aumenta la resistencia entre 0.08 y 0.37 MPa a las mezclas. Esto coincide con lo reportado en la literatura, la cual indica que el tratamiento químico con NaOH o KOH de fibras de queratina, promueve una mejor interacción entre la fibra y la matriz polimérica y así mejora la resistencia de los materiales (Reddy, Chen, and Yang 2013).

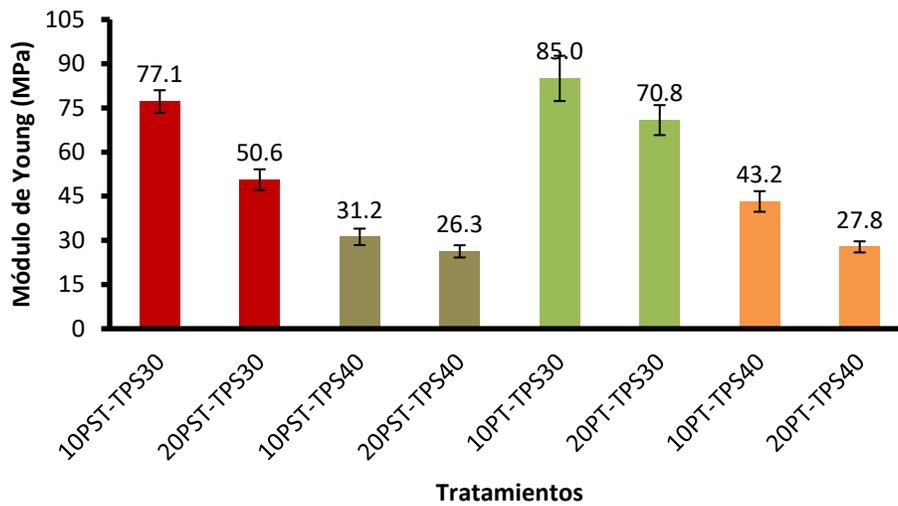


Figura 5.2. Módulo de Young de los materiales obtenidos

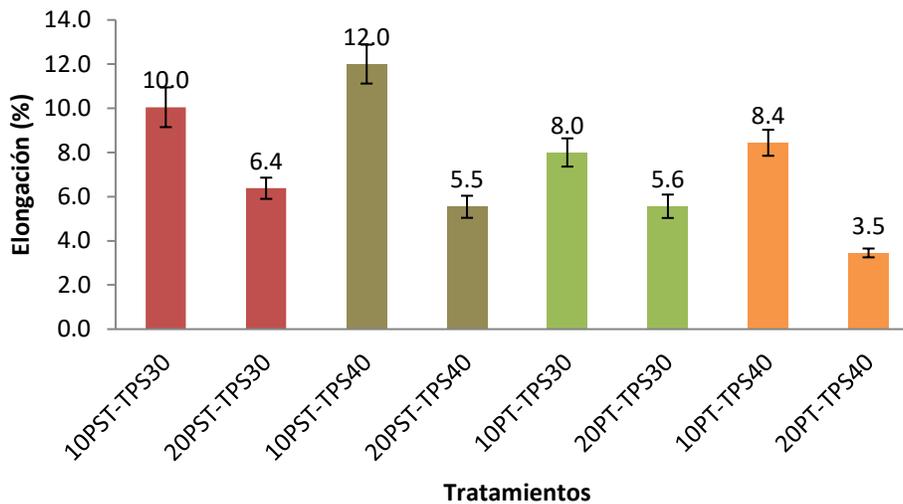


Figura 5.3. Porcentaje de elongación de los materiales obtenidos

En la Figura 5.2, se muestran los valores de módulo de Young para las mezclas, sus valores se encuentran entre 26 y 77 MPa en las mezclas con pelambre sin tratamiento, comparado con las mezclas con pelambre tratado, que presentan un módulo 27 y 85 MPa. Igualmente se observa una disminución en el módulo de Young al aumentar el porcentaje de plastificante como se discutió anteriormente. De la misma manera, el módulo disminuye al

agregar un mayor porcentaje de pelambre. Esto puede atribuirse a que a mayor contenido de fibra, las interacciones entre componentes son más débiles y una parte solo queda como relleno. Lo anterior coincide con lo reportado por (Srivastava & Sinha, 2018), quienes encontraron en sus experimentos con HDPE reforzado con cabello humano, que al aumentar el porcentaje de fibra de cabello, las propiedades de tensión aumentan, hasta llegar a un límite, donde empiezan a decaer debido a una unión débil entre la fibra y la matriz polimérica.

En la Figura 5.3 se observa que los materiales compuestos con pelambre sin tratar, presentan una mayor elongación en comparación con los materiales que tienen pelambre tratado, y, como es de esperarse, presentan menores valores en la resistencia a la tensión y en el módulo de Young. Además se observó un aumento en elongación al aumentar el porcentaje de plastificante. Lo anterior coincide con lo reportado por Vieira et al., quienes dicen que los plastificantes incrementan la flexibilidad, procesabilidad y distensión de los materiales con los que se mezclan (Vieira et al. 2011). Sin embargo, en los tratamientos que contienen 40% plastificante y 20% pelambre, el porcentaje de elongación disminuye. Lo anterior se atribuye a que la fibra actúa como reforzante, aumentando la resistencia y el módulo y disminuyendo la elongación.

5.6 Conclusiones del capítulo

Se realizaron mezclas de almidón de maíz como matriz polimérica, pelambre tratado con KOH 0.05 N y sin tratar como fibra de refuerzo, y glicerol como plastificante. Los materiales con mayor proporción de plastificante presentaron más flexibilidad y textura visiblemente más homogénea. En cuanto a las propiedades de resistencia a la tensión y módulo de Young, no se observa una diferencia importante entre los tratamientos que contienen pelambre tratado o sin tratar. Por lo que, en el siguiente capítulo se aplicará un tratamiento alcalino con KOH utilizando una mayor concentración para evaluar su efecto en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.

CAPÍTULO 6. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL AGENTE COMPATIBILIZANTE

6.1 Introducción

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales son altamente dependientes de la unión interfacial entre la fibra y la matriz polimérica. Las principales desventajas de las fibras naturales son su incompatibilidad con matrices poliméricas hidrofóbicas y su alta absorción de humedad. Sin embargo, las propiedades de la superficie de las fibras pueden ser modificadas aplicando un tratamiento químico en su superficie para mejorar la adhesión fibra-matriz polimérica. Dichos tratamientos pueden incluir tratamiento alcalino, tratamiento con peróxido, acetilación, benzoilación o tratamiento con agentes de acoplamiento o agente compatibilizante (Muhammad et al. 2018).

Usualmente, el agente compatibilizante se concentra en la interface entre la fibra y la matriz polimérica, ayudando a reducir la tensión interfacial, prevenir la coalescencia y reforzar la adhesión entre componentes. Como resultado, el tamaño de dominio disminuye y las propiedades mecánicas aumentan (Pang et al. 2000).

Los agentes compatibilizantes que poseen segmentos con estructuras químicas o parámetros de solubilidad similares a los de aquellos polímeros que se desean mezclar, son compatibilizantes efectivos. Éstos pueden ser preformados y agregados a la mezcla de polímeros o pueden generarse in situ por la reacción entre los grupos funcionales de los polímeros durante el mezclado. Los enlaces generados con el agente compatibilizante, ya sea preformado o generado in situ, son generalmente iónicos, covalentes o puentes de hidrógeno (Gaylord 1989).

En este capítulo se procesó el agente compatibilizante a partir de pelambre, mediante su tratamiento alcalino con hidróxido de potasio. Se utilizaron concentraciones más altas que en el capítulo anterior en el fin de estudiar el efecto de la concentración sobre las propiedades térmicas, mecánicas y morfológicas. Además, se realizó un análisis vibracional teórico para proponer un modelo de interacción de los grupos funcionales del compatibilizante.

6.2 Reactivos y materiales

- Pelambre de la tenería local CueroCentro
- Almidón marca IMSA México
- Hidróxido de potasio (KOH) Meyer
- Ácido fosfórico (H_3PO_4 85%) Meyer

6.3 Instrumentación

- Baño María (mini water bath) Select Bio Products
- Potenciómetro marca Hach

- Horno de secado
- Charolas de aluminio
- Papel filtro marca Whatman 1001-042
- Balanza analítica marca Radwag AS 220/L/2, capacidad máxima 220 g y precisión de 0.1 mg.
- Vasos de precipitado
- Pinzas metálicas
- Espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier modelo Nicolet iS10, marca Thermo Scientific
- Analizador termo-gravimétrico modelo Q500, marca TA Instruments
- Calorímetro diferencial de barrido modelo Q2000, marca TA Instruments
- Microscopio electrónico de barrido (JSM-6610LV, JEOL)
- Software Gaussian 09

6.4 Metodología

Se obtuvo el agente compatibilizante (AC) aplicando tratamiento alcalino al pelambre, en concentraciones 0.15 y 0.25 N KOH en baño María a 45 °C por 1 h. El pH se ajustó a 8 con H₃PO₄ para evitar la formación de sulfuro de hidrógeno. El AC se recuperó por filtración y se secó en horno a 70°C por 24 h. Posteriormente, se caracterizó mediante FTIR, DSC, TGA, SEM y absorción de agua. Además se realizó un análisis empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT) para evaluar la ruptura de los enlaces disulfuro de las estructuras de queratina presentes en el pelo bovino.

Análisis de grupos funcionales: Los análisis de infrarrojo se realizaron en un equipo marca Thermo Scientific®, modelo Nicolet iS10; se realizó un barrido en un intervalo de onda de 400 a 4000 cm⁻¹, utilizando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) con punta de diamante.

Transiciones térmicas: Los análisis térmicos se realizaron utilizando un equipo TA Instruments Universal V4.5A, con una tasa de calentamiento de 10 °C/min, de 25 a 280 °C bajo una atmosfera de nitrógeno a 20 ml/min.

Estabilidad térmica: Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un equipo marca TA Instruments, modelo Q500, calentando el pelambre desde 25 a 1000 °C y midiendo la pérdida de peso respecto a la temperatura, en una atmósfera inerte de nitrógeno.

Análisis morfológico: La morfología de las fibras se estudió utilizando un microscopio electrónico de barrido (JSM-6610LV, JEOL) en modo SEI, a una distancia de 10 mm y 15 kV.

Absorción de agua: Los análisis se realizaron utilizando el método gravimétrico reportado por Arpitha et al., 2022, con modificaciones. Para ello se secaron 2 g de cada muestra en estufa por 24 h y se dejaron enfriar a temperatura ambiente en desecador para tomar el peso inicial (Pi), posteriormente se sumergieron las muestras en agua desionizada por 24 h para tomar peso final (Pf). Finalmente se determinó el porcentaje de absorción de agua con la fórmula $\%AA = ((Pf - Pi)/Pi) * 100$.

Teoría del funcional de la densidad: Para evaluar la ruptura del enlace disulfuro de estructuras de queratina presentes en el pelo de bovino se desarrolló una estrategia teórica que involucró el uso de la Teoría del Funcional de la Densidad, DFT, metodología ab initio utilizando Gaussian 09. Esta permite describir propiedades electrónicas, geométricas y dinámicas de los materiales y moléculas con una precisión razonable, basado en datos prácticos. Sumado a esto, se utilizó el funcional híbrido B3LYP de gradiente generalizado (GGA) ampliamente utilizado para el entendimiento de muchas áreas de la química, su eficiencia se debe a que logra equilibrar la aproximación teórica con el ajuste experimental, reduciendo el tiempo de cálculo comparado con funcionales de mayor alcance teórico. Se ha reportado que a pesar de contener parámetros experimentales es un funcional de densidad eficiente especialmente cuando se desarrollan estudios teóricos relacionados con la geometría, reactividad y termoquímica de grandes moléculas orgánicas (Lu et al., 2013; Zandler, 2006), como es el caso de estructuras de gran complejidad como la queratina del pelo de bovino, referido a este

estudio. Combinado con este funcional se utilizó el nivel de teoría 6-31+G(d,p). Este nivel de teoría permite equilibrar el desajuste de los parámetros experimentales del funcional híbrido a un nivel fino de aproximación teórica. Una vez seleccionada la ruta de cálculo, se realizó la optimización de la estructura haciendo selección del enlace disulfuro de la queratina. El primer paso fue desarrollar la optimización del enlace disulfuro sin romper y consecuentemente se desarrolló la re-optimización de la estructura orgánica sin la presencia del enlace S-S, representando el proceso de ruptura presente en la estructura debido al tratamiento alcalino experimental. Se garantiza la obtención del mínimo global con la ausencia de frecuencias imaginarias. El análisis surge de los modos vibracionales que se presentan en el espectro de infrarrojo teórico en un rango de frecuencia de 4000 a 0 cm^{-1} de las estructuras químicas, buscando la presencia y/o ausencia de la señal del enlazamiento S-S del enlace disulfuro de estudio, así como la formación de los iones sulfonato.

6.5 Resultados y discusión

6.5.1 Análisis de grupos funcionales por FTIR

En la Figura 6.1 se presenta el espectro de infrarrojo del pelambre sin tratar, del pelambre tratado con KOH 0.15 N por 1 h y pelambre tratado con KOH 0.25 N por 1 h. Para visualizar mejor los resultados el espectro de infrarrojo se dividió en dos regiones: a) 2500 a 3750 cm^{-1} y b) 500 a 1750 cm^{-1} . La figura muestra bandas de absorción infrarroja características de la queratina, tales como amida A en 3284 cm^{-1} , asignado al estiramiento del enlace N-H y a las vibraciones de estiramiento grupo O-H (Cuevas-Carballo, 2017; Mujeeb & Zafar, 2017); amida I en 1633 cm^{-1} , atribuida al estiramiento de C=O, con una menor contribución de la flexión de N-H y estiramiento de C-N; amida II a 1538 cm^{-1} debida al de estiramiento de C-N y flexión de N-H; de acuerdo con lo reportado por Srivastava & Sinha; y la banda en 1241-1239 cm^{-1} que corresponde a Amida III por la extensión de N-H (Palomino-Amorin et al., 2018). Además de las bandas en 2918 y 2849

cm^{-1} , corresponden a los estiramientos asimétricos y simétricos de los grupos metilos-metilenos (CH_3 y $-\text{CH}_2$) (Cuevas-Carballo, 2017, Srivastava & Sinha, 2018).

El pelambre analizado, ya se encuentra parcialmente modificado, debido al medio alcalino en el que se encuentra en la etapa de pelambre y su posterior almacenamiento, pero aún muestra los grupos funcionales característicos de queratina. De acuerdo con lo reportado por algunos autores, el proceso de pelambre produce la ruptura de enlaces disulfuro de la cistina, la cual es fácilmente oxidable, por lo que podemos encontrar sus productos de oxidación, tales como sulfonatos de tensión simétrica entre $1063\text{-}1041\text{ cm}^{-1}$ (Palomino Amorín et al., 2018; Cardamone et al., 2009). En los resultados se observaron bandas entre $1058\text{-}1043\text{ cm}^{-1}$, que se asignan a dicho grupo. Otro signo que indica la ruptura de enlaces disulfuro es observado en el incremento de intensidad de las bandas en 871 y 713 cm^{-1} , correspondientes a las diferentes vibraciones de los enlaces C-S-H (Tsyganenko et al. 2004).

Con el tratamiento KOH 0.25 N, se observa el incremento de una banda alrededor de 1574 cm^{-1} , atribuida a la flexión de aminas alifáticas y aromáticas. Lo anterior indica que el grupo funcional amino está más expuesto al utilizar una alta concentración de tratamiento alcalino (Kamruzzaman, et al., 2018), esto puede deberse a que con la desnaturalización de la queratina, se exponen grupos funcionales, entre ellos el amino. También se puede observar que la banda en $1241\text{-}1239\text{ cm}^{-1}$, asignada a amida III por el grupo carbonilo C=O, flexión de N-H y estiramiento de C-N, incrementa en intensidad en pelo tratado con base a la misma concentración, esto se atribuye a que desaparece la estructura secundaria (α hélice y β sheet) y aumenta el *random coil* o bobina aleatoria, la cual es una conformación polimérica donde las subunidades monoméricas están orientadas aleatoriamente, de acuerdo con lo reportado por (Khosa, et al., 2013). Así mismo, en un estudio reportado por Wang et al., el aumento en la intensidad de la banda a $1697\text{-}1686\text{ cm}^{-1}$, es asignada a un incremento en la formación de la mencionada bobina aleatoria, lo que sugiere que la queratina del pelambre se vuelve más desorganizada después de dichos tratamientos (Wang et al., 2021). En este espectro, se observa la aparición de esta banda, en el pelo con tratamiento de KOH 0.25 N.

En el presente estudio, en general no se observa desfase de bandas, pero sí cambios en intensidad, este hallazgo coincide con lo reportado por Palomino-Amorín y Khosa et al.

Además, el comportamiento de las bandas a 1574 cm^{-1} y 1697 cm^{-1} en el pelambre tratado con KOH 0.25N, indica la exposición de grupos funcionales amino $-\text{NH}_2$ y desorganización de la molécula, respectivamente. Esto sugiere que la queratina ha sido modificada por el rompimiento de enlaces disulfuro, dando lugar a la exposición de grupos amino y carboxilo.

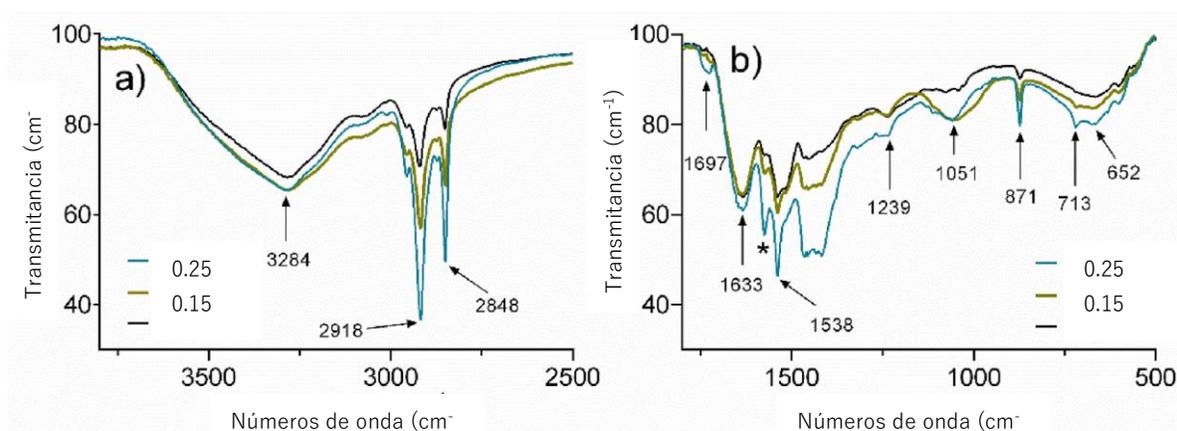


Figura 6.1. Espectro FTIR de pelambre sin tratamiento (blanco, pelambre tratado con KOH 0.15 N por 1 h (0.15, 1 h), y pelambre tratado con KOH 0.25 N por 1 h (0.25, 1 h).

En la Tabla 6.1 se muestra una relación entre bandas de absorción infrarroja, realizada midiendo el área bajo la curva de una banda de interés, así como el área bajo la curva de una banda de absorción de referencia. Se calcula la relación entre las áreas de las bandas mencionadas para tener una medida objetiva del aumento o disminución de la banda de interés, es decir, para determinar las diferencias entre las bandas de pelambre tratado (banda de interés), respecto a las bandas presentadas por el pelo sin tratamiento. Se tomó como referencia la banda de absorción infrarroja asignada a metilo, que fue la que presentó menor variación en intensidad. Se observó un incremento en la intensidad de las bandas, mayormente las de Amida A y I, amina y SO_3 , debido al rompimiento de enlaces y exposición de grupos funcionales, como se mencionó anteriormente.

Tabla 6.1. Relación entre bandas de absorción infrarroja

| | Relación | Pelo ST | 0.15N 1h | 0.25N 1h |
|-----------------------|-----------|---------|----------|----------|
| Amida A/OH | 3289/2850 | 10.07 | 65.92 | 88.69 |
| Amida I | 1633/2850 | 8.036 | 22.66 | 27.69 |
| Amina | 1574/2850 | 0.01 | 0.07 | 0.51 |
| Amida II | 1538/2850 | 0.94 | 1.49 | 1.67 |
| Amida III | 1240/2850 | 0.24 | 0.53 | 0.59 |
| SO₃ | 1058/2850 | 1.06 | 3.17 | 5.05 |

Los resultados obtenidos por FTIR coinciden con lo observado en los resultados obtenidos de TGA, donde el pelo tratado con la base más concentrada, muestra mayor porcentaje de masa desnaturalizada, exponiendo así más grupos funcionales.

6.5.2 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Como parte del estudio teórico que se realizó para profundizar en el mecanismo de interacción entre los materiales, se realizó un análisis sobre la teoría del funcional de densidad (DFT), alrededor del enlace disulfuro (S-S) de la molécula de queratina del pelambre. DFT es una técnica que estudia las estructuras químicas y sus posibles interacciones. Se inicia proponiendo estructuras para los compuestos y el programa se encarga de acomodar la más adecuada de acuerdo al menor nivel de energía. Posteriormente, se aproximan las estructuras que desean unirse y se estudian los posibles enlaces observando las aproximaciones de los átomos. Se obtienen las distancias entre átomos y se propone un mecanismo. DFT utiliza bases de datos experimentales.

A cada átomo se le asigna un número y se señala que tipo de átomo es, carbono (C), nitrógeno (N), azufre (S) o hidrógeno (H), para facilitar la comprensión de las interacciones entre ellos. Así, la Figura 6.2 ilustra las estructuras mostrando (a) el enlace S-S de cistina y (b) la estructura después del tratamiento alcalino, donde ocurre el rompimiento del enlace S-S para producir especies S-H. La Figura 6.3 ilustra el espectro infrarrojo teórico del enlace disulfuro de cistina en la queratina. Para explicar en mayor profundidad dicho análisis, el

espectro se dividió en dos zonas (Figura 6.3a y Figura 6.3b), las cuales muestran los cambios de los enlaces S-S a la forma S-H, debido al efecto del tratamiento alcalino. El enlace disulfuro de la molécula de queratina sin tratamiento, Figura 6.3b, se asoció con el enlace 12S-13S de la Figura 6.2a, como una absorción de estiramiento pequeña y débil a 454 y 519 cm^{-1} . Una vez que el enlace S-S es roto debido al tratamiento alcalino, se forman los grupos S-H. La Figura 6.3a presenta una serie de dobletes en el intervalo entre 700 y 900 cm^{-1} . Específicamente los dobletes a 678 y 688 cm^{-1} en la Figura 6.3a se relaciona con el estiramiento entre 9C y 12S y entre 14C y 13S, respectivamente (Figura 6.2a). Además, se observaron vibraciones entre 26H-12S-9C y 25H-13S-14C (Figura 6.2b) a 773 y 819 cm^{-1} y también a 780 y 801 cm^{-1} (Figura 6.3b), respectivamente.

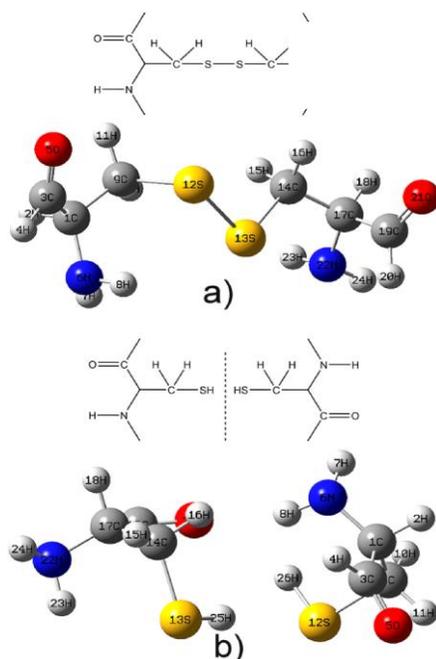


Figura 6.2. Inciso a) enlace disulfuro cistina de queratina e inciso b) enlace S-H después del tratamiento alcalino.

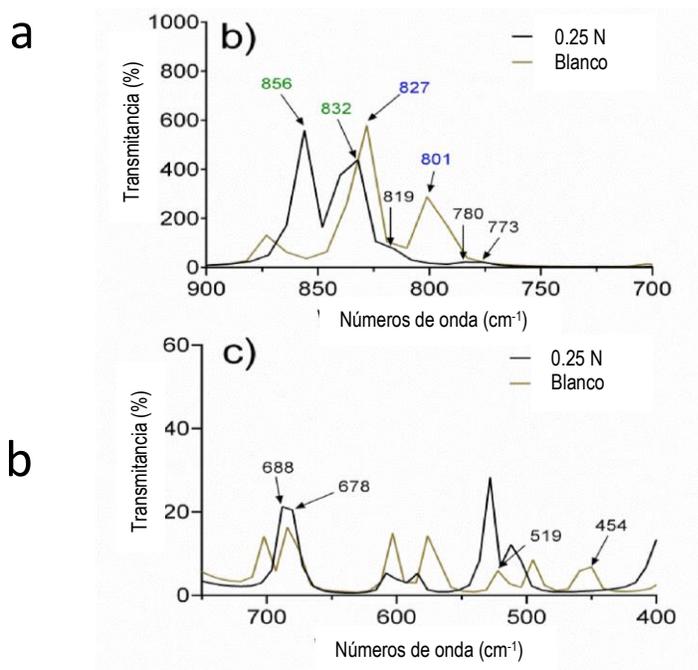


Figura 6.3. Espectro infrarrojo teórico de queratina dividido en dos zonas (a) y (b) entre 900 y 400 cm^{-1} , por ser consideradas las más importantes para los enlaces S-S y S-H.

6.5.3 Estabilidad térmica

6.5.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los resultados obtenidos por TGA presentados en la Figura 6.4, muestran la primera pérdida de peso, dentro del intervalo 80 a 100 °C, atribuido a la pérdida de agua. Además, otra pérdida de peso a temperaturas un poco mayores a 300 °C. Este comportamiento ha sido reportado en el estudio realizado por Sharma et al., en el cual la temperatura de degradación inicial entre 25-131 °C, se asignó a la pérdida de agua y la pérdida de peso a temperaturas entre 240 y 400 °C, se relaciona con el rompimiento de enlaces disulfuro, la desnaturalización de la queratina y a la degradación del esqueleto de la proteína. También reportaron un incremento en la temperatura de dicha degradación de proteína al someter al pelo a algún tratamiento (Sharma et al., 2018).

Por otra parte, Kakkar et al., extrajeron y caracterizaron queratina de pezuñas. Ellos observaron pérdidas de peso en intervalos similares, la primera entre 100 y 150 °C, atribuida a la pérdida de agua, y la segunda entre 200 y 400 °C, asignada al rompimiento de polipéptidos y la degradación asociada a ello. Ellos además reportaron un incremento en la temperatura de degradación de la proteína cuando sometieron las pezuñas a tratamiento (Kakkar et al., 2014). En este trabajo, la pérdida de peso cercana a 300 °C, no mostró cambios importantes entre el pelambre tratado y el no tratado, en cuanto a temperatura. Sin embargo, la pérdida de peso parece estar directamente relacionada con el tratamiento alcalino (sin tratamiento - 45.8%; KOH 0.15 N - 47.31%; KOH 0.25 N - 56.55%). Por lo tanto, entre más alta es la concentración de álcali, el daño causado a la molécula de queratina es mayor. Esto se puede reflejar en una mayor exposición de grupos funcionales. Así, se espera que el pelambre tratado con KOH 0.25 N presente una mayor interacción con una matriz polimérica polar en la formación de compuestos poliméricos.

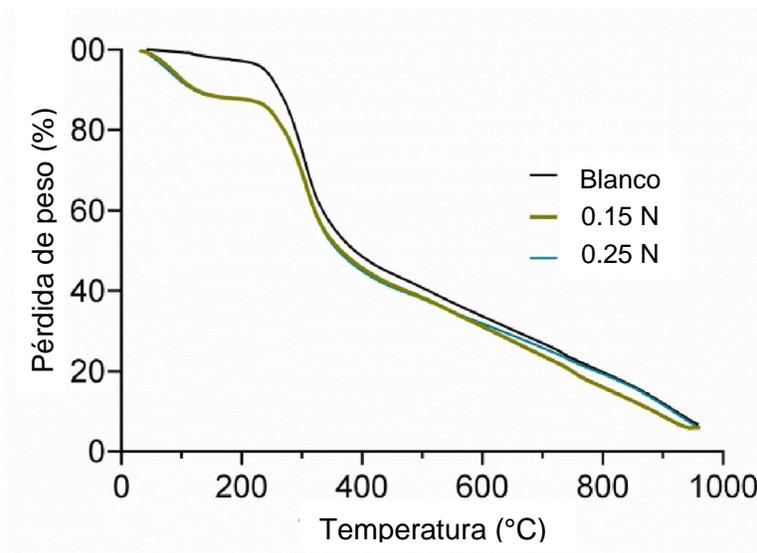


Figura 6.4. Análisis termogravimétrico de pelambre sin tratamiento, pelambre con tratamiento KOH 0.15 N y pelambre con tratamiento KOH 0.25 N.

6.5.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los resultados del análisis de DSC se muestran en los termogramas de DSC del pelambre con y sin tratamiento para las concentraciones de 0.15 y 0.25 N de KOH, de la

Figura 6.5. En el rango entre 50-90 °C, se observó una endoterma ancha correspondiente al agua débilmente enlazada, lo cual coincide con lo reportado por Sharma et al., quienes asignan la pérdida de agua al pico endotérmico observado entre 60 y 80 °C para plumas y queratina extraída de plumas, respectivamente (Sharma et al. 2018).

En el rango entre 210-260 °C se observó una endoterma, que, de acuerdo a estudios previamente realizados por los autores mencionados arriba, las transiciones en 230 y 240 °C, corresponde a la desnaturalización de la fracción helicoidal de la queratina, proceso que es altamente afectado por los tratamientos químicos aplicados a las muestras.

En un estudio realizado por Khosa et al., el termograma de plumas de ave sin tratamiento muestra una transición alrededor de 230 °C, asignada al desordenamiento y descomposición del α -hélice; dicho pico se ensancha y se mueve hacia temperaturas menores cuando las plumas de ave son tratadas con NaOH o Na₂SO₃. De acuerdo con estos autores, las observaciones mencionadas sugieren la pérdida de la estructura de α -hélice y la ganancia de un comportamiento amorfo en el material modificado (Khosa et al., 2013). Esta información coincide con Monteiro et al., quienes reportan un ensanchamiento y una disminución en la altura de los picos endotérmicos, correspondientes a la desnaturalización, debida a daños causados en la estructura de la queratina, principalmente en los enlaces disulfuro de la cisteína que mantienen la conformación de la α -hélice de la queratina (Monteiro et al., 2005). Por otro lado, el efecto del tratamiento en la estructura de la queratina, disminuye la entalpía de desnaturalización de la queratina de 4.375 a 3.869 J/g, debido al incremento en la desorganización de las cadenas después de la desnaturalización y se puede elucidar que hay más daño en la estructura de la queratina al utilizar 0.25 N en lugar de 0.15 N. los resultados de TGA y de FTIR presentan coincidencia.

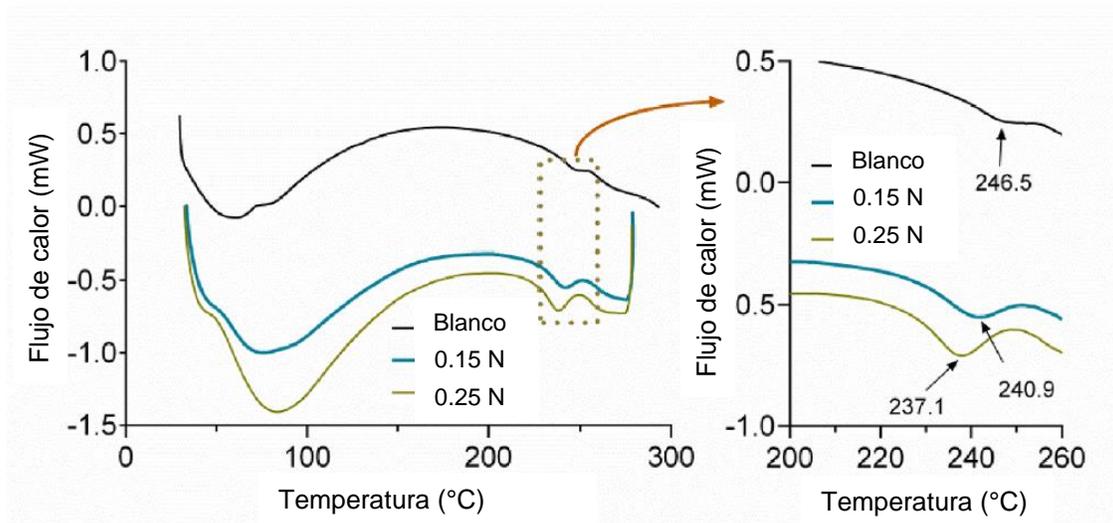


Figura 6.5. Termogramas obtenidos por DSC para a) pelambre sin tratamiento (blanco), b) pelambre tratado con KOH 0.15 N y c) pelambre tratado con KOH 0.25 N.

6.5.4. Análisis morfológico

La Figura 6.6 revela los cambios superficiales en el pelambre causados por el tratamiento alcalino. La Figura 6.6a (de la derecha y recuadro) muestra la micrografía electrónica de barrido del pelambre sin tratamiento. Se puede observar que el pelambre ya posee daño en su superficie. Como se mencionó anteriormente, ese daño viene del contacto directo con productos químicos, incluyendo sulfuro de sodio, durante la etapa de depilado en curtiduría. Daño adicional ocurre con el tratamiento alcalino aplicado. Con KOH 0.15 N, se observa que la cutícula del pelambre se rompe, Figura 6.6b (lado derecho y recuadro), y con KOH 0.25 N, la cutícula es a penas visible, presentando surcos y hoyos, figura 6.6c (lado derecho y recuadro).

El tratamiento de la superficie de las fibras es utilizado para incrementar la rugosidad de la superficie. Esto promueve una unión interfacial más fuerte entre polímeros, como lo reportaron Flores-Hernández et al. en su trabajo con compuestos de almidón de papa-qitosano, reforzados con queratina. Ellos trataron plumas de pollo con NaOH y observaron que la superficie era suave antes del tratamiento pero se volvió rugosa después de él. Sin

embargo, este daño a la superficie promovió la adhesión interfacial con la matriz polimérica y además, las propiedades mecánicas mejoraron (Flores-Hernández et al. 2018).

Otro trabajo similar es el presentado por Khosa et al., en el cual los autores aplicaron un tratamiento químico a plumas de pollo. En dicho trabajo observaron que la modificación química incrementó la rugosidad, la cual es una característica del incremento en la actividad en la superficie (Khosa, Wu, and Ullah 2013). La mayoría de estudios usando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) en pelo, se ha llevado a cabo en cabello humano para el estudio del daño en el cabello debido al estilizado del mismo. Por ejemplo, Coroaba et al. estudiaron el cabello de personas que sufrían alopecia utilizando diferentes técnicas, incluyendo SEM. Ellos observaron detalles de la superficie del cabello, tales como grosor, apariencia de las cutículas y defectos debidos a enfermedad o daño ambiental, Además, compararon las características entre cabello donado por personas sanas y enfermas, notando más daño en el cabello de las últimas (Coroaba et al. 2020). Los resultados de morfología obtenidos en este estudio, coinciden con lo observado utilizando otras técnicas previamente discutidas, en las cuales se muestra el daño en el pelambre causado por el tratamiento alcalino. Sin embargo, se espera que la modificación a la superficie favorezca la interacción fibra-matriz polimérica para la conformación de compuestos poliméricos, como ha sido reportada por otros autores (Srivastava & Sinha, 2018).

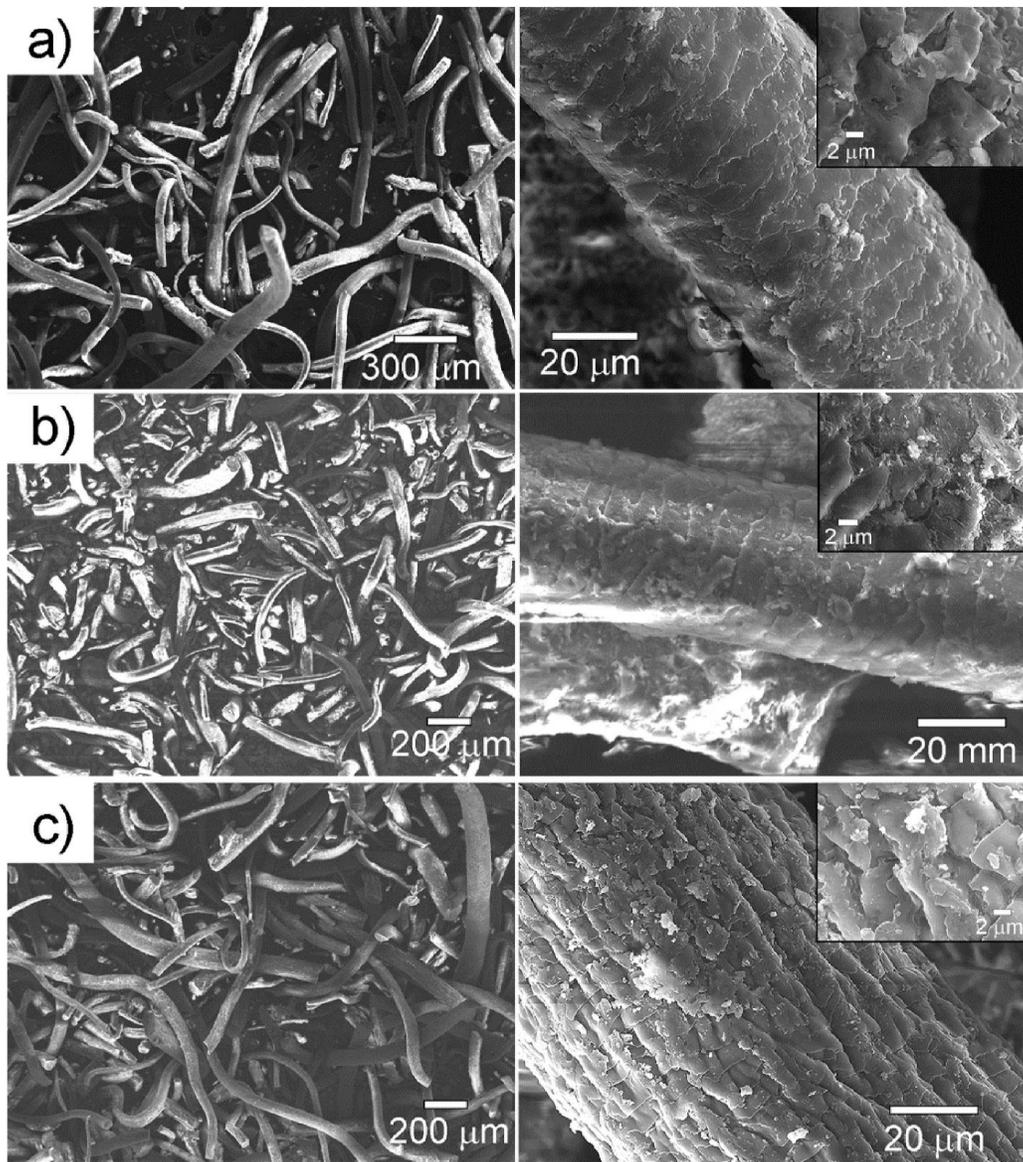


Figura 6.6 Micrografías electrónicas de barrido del pelambre a) sin tratamiento, b) tratado con KOH 0.15 N y c) tratado con KOH 0.25 N

6.5.5 Absorción de agua

En la prueba de absorción de agua, cuyos resultados se muestran en la Tabla 6.2, se observa que el porcentaje de absorción de agua en el pelambre sin tratamiento es de 77.2% y aumenta a 112.5%, cuando el pelambre es tratado con KOH 0.15 N, para el pelambre

tratado con KOH 0.25 N, el aumento fue de 147.1%, estos dos últimos con 1 h de tratamiento. De acuerdo con lo reportado por Orozco-Guare et al., cuando el polímero se encuentra organizado en una red entrecruzada más densa, la capacidad de absorción de agua disminuye. Sin embargo, al aumentar la proporción de aminoácidos en la estructura, la capacidad retención de agua incrementa, debido a la solubilidad de los aminoácidos y el espacio entre moléculas (Orozco-Guare et al., 2011).

En el presente trabajo, los resultados indican que el pelambre sin tratamiento está más reticulado que el pelambre tratado, por lo tanto, los enlaces se rompen al aumentar la concentración del tratamiento alcalino. Así, los grupos funcionales cuentan con más sitios activos para formar puentes de hidrógeno y retener más agua. Esta información coincide con el trabajo de Spoljaric et al., en el que mencionan que los grupos polares de ácidos carboxílicos (COOH), interactúan fácilmente con moléculas de agua, llevando a la formación de puentes de hidrógeno (Spoljaric et al. 2013). Por otra parte, Sahu y Gupta mencionaron que la absorción de agua en compuestos celulósicos se debe a la presencia de puentes de hidrógeno entre macromoléculas. Así, cuando las fibras están en contacto con el agua, los puentes de hidrógeno intermoleculares se rompen y forman nuevos puentes de hidrógeno con el agua (Sahu and Gupta 2022b).

Con esta caracterización se muestra que el pelambre tratado con la mayor concentración de álcali, se encuentra más desorganizado estructuralmente. Además, el incremento en la absorción de agua, sugiere un aumento en el número de puentes de hidrógeno que se forman entre el agua y los grupos funcionales expuestos.

Tabla 6.2. Absorción de agua en el pelambre con y sin tratamiento alcalino

| Muestra | Absorción de agua (%) |
|-----------------|------------------------------|
| Sin Tratamiento | 77.2 ± 1.8 |
| KOH 0.15N 1h | 112.5 ± 3.4 |
| KOH 0.25N 1h | 147.1 ± 1.1 |

6.5.6 Mecanismo de interacción

Considerando el análisis vibracional y los resultados mostrados anteriormente en este capítulo, se propuso un mecanismo de interacción (Figura 6.7) entre el agente compatibilizante de queratina y el compuesto pelambre-almidón termoplástico. El modelo de interacción muestra la escisión de los puentes disulfuro (S-S) con la consecuente formación de grupos tiol (S-H), debido al tratamiento alcalino. Dichos grupos tiol actúan como sitios activos para unirse con la matriz polimérica por medio de enlaces de hidrógeno. Es importante tener en mente que otras reacciones pueden estar pasando al mismo tiempo, por ejemplo, la formación de sulfonatos y otros productos de oxidación del azufre. Con relación a los grupos tiol y la formación de enlaces de hidrógeno, Aluigi et al., realizaron un estudio en el cual elaboraron tapetitos a partir de queratina de lana mezclada con polióxido de etileno. Para ello, extrajeron queratina mediante sulfitolisis y encontraron que los enlaces disulfuro de cistina fueron rotos durante el proceso, dando grupos tiol (-SH) de cisteína y sales de sodio ($\text{RSSO}_3\text{-Na}^+$) como productos de la reacción (Aluigi et al. 2008). También Balla et al. mencionaron en su trabajo que el almidón y el quitosano interactúan por medio de puentes de hidrógeno para formar compuestos (Balla et al. 2021). Además, Venkatesan et al. reportaron la formación de puentes de hidrógeno entre fibras de relleno que contenían grupos hidroxilo en su estructura y compuestos electronegativos (Venkatesan et al. 2022).

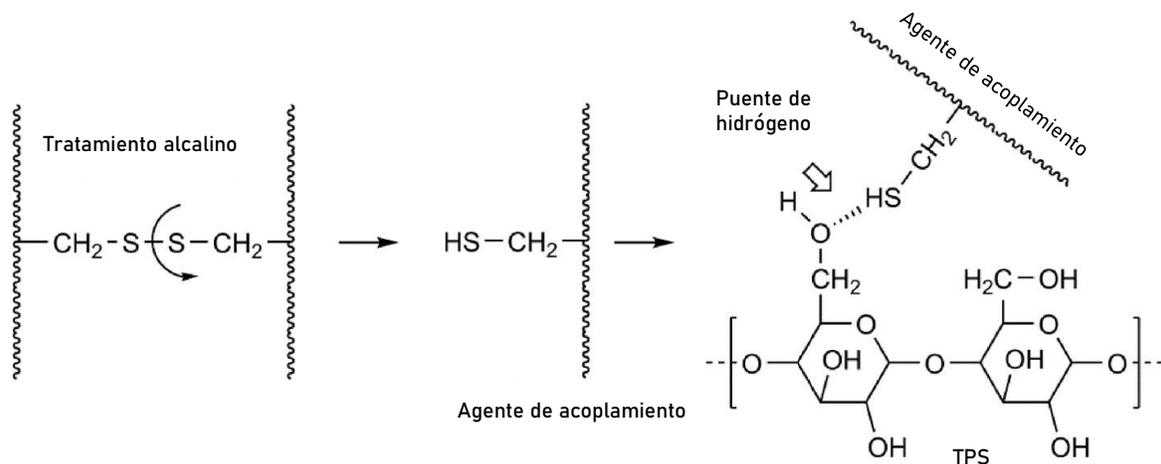


Figura 6.7. Mecanismo de interacción entre el AC y TPS

6.6 Conclusiones del capítulo

Se obtuvo el agente de acoplamiento a partir de residuo pelo bovino y se evaluó su habilidad para compatibilizar materiales compuestos de almidón termoplástico como matriz polimérica y pelambre sin tratamiento como fibra de refuerzo. Para este propósito, el pelambre se trató con hidróxido de potasio en dos concentraciones y se caracterizó por diferentes técnicas. Se observó que los enlaces disulfuro y peptídicos del pelambre se rompieron con el tratamiento alcalino, causando cambios importantes en la estructura de la molécula de queratina, incluyendo desorganización y exposición de grupos funcionales $-SH$, $-NH_2$ y $-COOH$. El tratamiento que más afectó a la estructura del pelambre fue KOH 0.25 N pero como se mencionó anteriormente, se espera que los grupos expuestos actúen como sitios de enlace con la matriz polimérica en la elaboración de los materiales compuestos que se presentarán en capítulos posteriores.

De acuerdo con los resultados obtenidos por las diferentes técnicas y el análisis vibracional, se propuso un modelo de interacción entre el TPS y el agente de acoplamiento, en el cual los enlaces disulfuro del pelambre se rompen con el tratamiento alcalino, dando lugar a la formación de grupos tiol que se unen con enlaces de hidrógeno al TPS.

CAPÍTULO 7: PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES COMPUESTOS CON AGENTE COMPATIBILIZANTE. EXTRUSIÓN-INYECCIÓN

7.1 Introducción

Los residuos plásticos se han convertido en un problema ambiental en todo el planeta. Grandes cantidades de plásticos se han acumulado en los ecosistemas, ellos provienen principalmente de empaques, construcción y la industria automotriz. Con el fin de reducir el impacto ambiental de dichos materiales, se han desarrollado diferentes tecnologías de reciclaje. Aunque la mejor manera de minimizar el uso de polímeros derivados de petróleo es su reemplazo con otras alternativas biodegradables o al menos más amigables con el medio ambiente, el costo de algunos de estos últimos es aún alto, la mayoría de ellos no son fáciles de procesar y sus propiedades mecánicas son bajas, lo cual limita su uso en comparación con

los plásticos convencionales. El principal método para mejorar las propiedades mecánicas de los residuos consiste en agregar nuevos componentes, tales como polímeros vírgenes, agentes compatibilizantes y estabilizantes (Ferri et al., 2020; Molari & Brunelli, 2021). Los agentes compatibilizantes son ampliamente utilizados, deben ser compatibles con todos los polímeros de la mezcla. Al seleccionar un agente acoplante, es necesario tomar en cuenta factores tales como peso molecular, estructura química e interacción con los componentes a ser mezclado (De Carvalho and Da Sirqueira 2016). Los agentes compatibilizantes son capaces de favorecer la mezcla de componentes inmiscibles, interactuando químicamente con ambas fases o teniendo una interacción específica con una fase y con la otra una interacción física. Uno de los efectos del compatibilizante es la disminución de la tensión interfacial entre la fase dispersa y la matriz, facilitando la dispersión de una fase en la otra. Otro efecto es aumentar la interacción y por lo tanto la adhesión entre las barreras de fase, haciendo la transferencia de estrés más eficiente. Un efecto más es estabilizar la fase dispersa evitando su coalescencia. Así, en general, un agente compatibilizante promueve un balance de propiedades físicas y mantiene la reología de la mezcla para su procesamiento subsecuente. Además, puede preservar la morfología resultante del proceso de mezclado, previniendo delaminación, aglomeración y otros efectos de fase indeseados en la mezcla (Santos da Silva and Moraes D'Almeida 2022).

Diversos autores han estudiado los efectos de agentes compatibilizantes en mezclas de polímeros. Por mencionar algunos, Santos da Silva & Moraes D'Almeida investigaron el efecto de adición de poli (etilen-alt-anhídrido maléico) (HDPE-alt-MAH) como compatibilizante en las propiedades mecánicas y morfología de una mezcla de polietileno de alta densidad (HDPE) y poliamida (PA) en proporciones 75/25, 50/50, and 25/75. Los porcentajes agregados de compatibilizante fueron 0, 2 y 3%. Ellos observaron que las mezclas con 2% compatibilizante presentaron el mejor desempeño mecánico. Además, la resistencia mecánica y la elongación a la rotura incrementaron al aumentar la proporción de poliamida (Santos da Silva and Moraes D'Almeida 2022).

En este sentido, otros autores estudiaron el efecto compatibilizante de lecitina de soya y aceite de soya epoxidado acrilado en compuestos a base de poli-ácido láctico y goma sintética (25:75). Procesaron por extrusión. Ellos observaron que la lecitina de soya fue mejor compatibilizante que el aceite, aumentando la estabilidad térmica en 10°C. Además, la lecitina contribuyó a la reducción de tamaño de la goma sintética, lo cual contribuyó a mejorar su dispersión e incrementar la adhesión interfacial (Eksiler et al., 2017).

En este capítulo se elaboraron materiales compuestos usando agente compatibilizante tratado con KOH 0.25 N (debido a que mostró la exposición de más sitios activos) en mezcla con pelambre sin tratamiento como agente reforzante y almidón de maíz termoplástico como agente compatibilizante, procesados por extrusión-inyección y se evaluaron las propiedades mecánicas: módulo de Young, resistencia a la tensión y elongación.

7.2 Reactivos y materiales

- Glicerol (99.5%) Karal
- Pelambre obtenido de la tenería local CueroCentro
- Pelambre previamente tratado en medio alcalino
- Almidón marca IMSA México

7.3 Instrumentación

- Extrusor de doble tornillo modelo Micro 27, marca Leistritz Advanced Technologies
- Inyector TM55 Milacron LLC
- Molino de cuchillas marca Pagani
- Máquina de tracción universal Modelo 5565, marca Instron

7.4 Procedimiento

Se realizaron mezclas matriz-compatibilizante-fibra ([compatibilizante: 0, 1, 2 y 3 % en peso], [fibra: 0, 10 y 20 % en peso]) con las composiciones mostradas en la Tabla 7.1. Las mezclas fueron pre-mezcladas manualmente por 5 min y procesadas por extrusión con el perfil de temperaturas (8 zonas de calentamiento): 90, 90, 110, 120, 130, 120, 110, 110 °C a una velocidad de 80 rpm. Los compuestos extruidos fueron molidos utilizando un molino de cuchillas para obtener una mezcla homogénea (Figura V). Se moldearon probetas en un inyector con 4 zonas de calentamiento a 135/135/135/125 °C, a una velocidad de inyección de 65 mm/s, presión de llenado de 90 bar y tiempo de enfriamiento de 6 s. Las pruebas mecánicas se realizaron en una máquina de tracción universal modelo 5565 marca Instron a una velocidad de cruceta de 50 mm/min, siguiendo el procedimiento encontrado en la norma ASTM D638. Las dimensiones de las probetas fueron de acuerdo al Tipo I estándar con un grosor de 3.2 ± 0.4 mm.

Tabla 7.1. Composición de los materiales compuestos

| TRATAMIENTO | COMPOSICIÓN (%) |
|--------------------|---|
| | PST=Pelambre AC=Agente compatibilizante, TPS=almidón termoplástico |
| 10PST | 10PST+TPS |
| 20PST | 13PST+TPS |
| 1AC10 | 2AC 0.15N+10PST+TPS |
| 2AC10 | 2AC 0.25N+10PST+TPS |
| 3AC10 | 3AC 0.25N+10PST+TPS |
| 1AC20 | 4AC 0.25N+10PST+TPS |
| 2AC20 | 2AC 0.35N+10PST+TPS |
| 3AC20 | 3AC 0.35N+10PST+TPS |

7.5 Resultados y discusión

En la Figura 7.1 se observa que el módulo de Young aumenta al agregar pelambre sin tratamiento (PST) de 10 a 20% PST. Otros autores han reportado el incremento en el módulo de Young al incorporar en la formulación fibras de queratina (cabello humano) como es el caso de Srivastava & Sinha (2018).

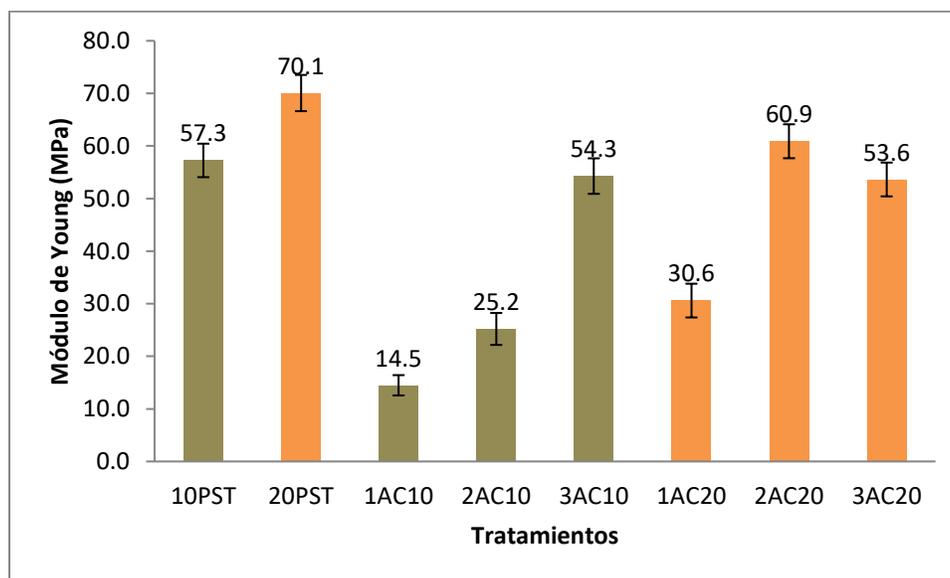


Figura 7.1. Efecto del porcentaje de AC y PST en el módulo de Young

Posteriormente, al agregar el agente compatibilizante (AC), disminuye el módulo, comparado con el material que al que no se le agregó AC. Sin embargo, al incrementar el porcentaje de AC de 1 a 3%, en las mezclas con 10% PST en 1AC10, 2AC10 y 3AC10, los valores de módulo también aumentaron. Lo mismo sucede entre 1AC20 y 2AC20 con 20% PST, al pasar de 1 a 2% en la concentración de AC. Lo cual sugiere que sí hay un efecto compatibilizante que ayuda a mejorar las propiedades mecánicas del material compuesto. Después, en 3AC20, que contiene la máxima cantidad de fibra (20% PST y 3% AC), el módulo disminuye, esto se atribuye a que el exceso de fibra causa saturación del sistema y como consecuencia porosidad en el compuesto (Muhammad et al. 2018). Respecto a esto, otros autores mencionan que las propiedades mecánicas de los materiales compuestos se incrementan al utilizar fibras reforzantes; sin embargo, hay un máximo contenido de fibra que puede agregarse, después del cual las propiedades del compuesto comienzan a

deteriorarse (Divakara Rao et al., 2017).

Al comparar 1AC10 con 1AC20, también puede observarse que el módulo aumenta al pasar de 10 a 20% PST; lo mismo pasa entre 2AC10 y 2AC20; sin embargo, entre 3AC10 y 3AC20 ocurre lo contrario debido a la saturación del sistema que se discutió anteriormente.

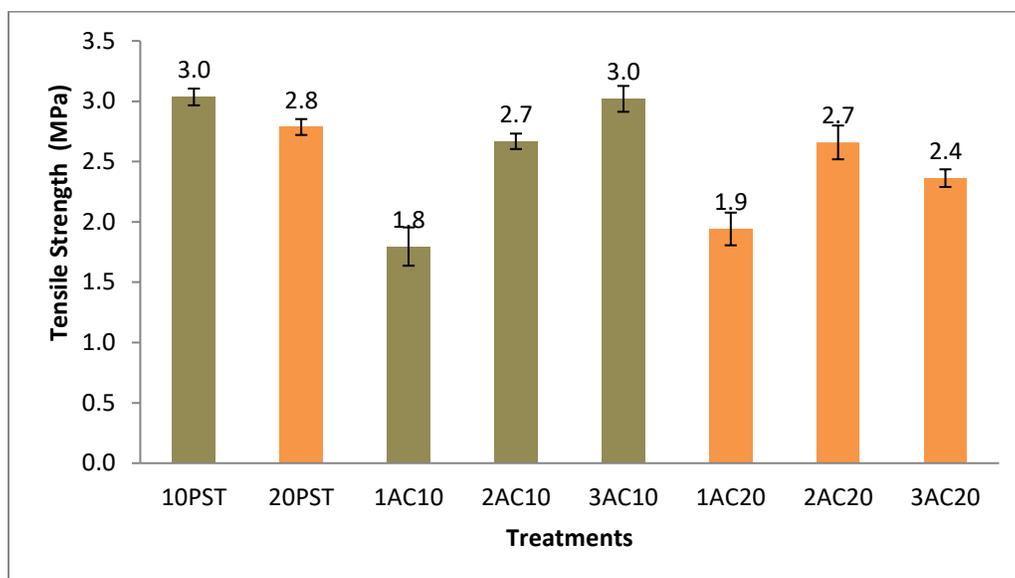


Figura 7.2. Efecto del porcentaje de AC y PST en la resistencia a la tensión

En la Figura 7.2 se presentan los resultados para la propiedad de resistencia a la tensión, en la figura se observa una disminución en la resistencia a la tensión, cuando se incrementa la concentración de PST de 10 a 20 % en la formulación. Este comportamiento puede atribuirse a que no hay una buena unión entre el PST y el TPS. En este sentido, Rabe, et al., reportó que al agregar 30% de fibra de queratina, el módulo de Young alcanzaba el máximo valor y disminuía al reducir el porcentaje de fibra. Sin embargo, la resistencia a la tensión disminuyó al agregar queratina (Rabe et al. 2019).

En el presente estudio, se encontró una disminución en la resistencia a la tensión en los materiales que contienen AC, comparados con las formulaciones a las que no se le agregó agente compatibilizante. Sin embargo, la resistencia aumenta al pasar de 1 a 3% AC (1AC10 y 3AC10) en las mezclas con 10%PST, y entre 1AC20 y 2AC20 también se da un incremento al pasar de 1 a 2% de AC. Podría decirse que el AC tiene efecto positivo en la mezcla. Esta

disminución en los valores puede atribuirse a que algunas cadenas poliméricas están actuando como plastificantes y otras como compatibilizante. Respecto a esto, Dąbrowska et al., mencionan que la hidrólisis alcalina da como resultado péptidos de varios tamaños, dependiendo de las condiciones del proceso, tales como temperatura, tiempo, concentración de álcali, entre otros. Un álcali a alta concentración y temperatura, causa fragmentación, dando como resultado fracciones de proteína de bajo peso molecular, las cuales no favorecen la formación de películas (Dąbrowska et al. 2021). Por su parte, Donato y Mija, reportan que al incrementar el porcentaje de queratina en una mezcla con metil-celulosa, el módulo de Young disminuye y la elongación aumenta, indicando un efecto plastificante debido a los oligopéptidos de bajo peso molecular (Donato and Mija 2020). Otro aspecto que puede causar una disminución en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, es el procesado. Algunos factores como la temperatura, tiempo y cizalla, entre otros, puede llevar a la degradación de los compuestos. En su trabajo con materiales compuestos de quitosano / almidón de maíz plastificado con glicerol, Balla et al. observaron que las fuerzas de cizalla producen calor de fricción, el cual desencadena la degradación térmica además de cambios en la estructura molecular de los componentes (Balla et al. 2021). En el presente trabajo, el agente compatibilizante se trató en medio alcalino antes de ser procesado por extrusión-inyección; por lo tanto, es posible que las condiciones de proceso sean excesivas para el agente compatibilizante y se degrade a fracciones de bajo peso molecular, causando una disminución en las propiedades mecánicas. Así, para este estudio, es necesario evaluar las condiciones de proceso que favorezcan el incremento en propiedades mecánicas.

Además, en 3AC20 con 20%PST y 3%AC, se observa un decremento en la resistencia a la tensión. Esto concuerda con lo reportado por autores como Muhammad et al., quienes reportaron que la resistencia a la tensión del bioplástico que contenía una alta concentración de fibra, disminuyó debido a la falta de capacidad para soportar el estrés transferido de la matriz polimérica; además, de que la aglomeración de partículas puede causar la saturación y alta porosidad del biocompuesto (Muhammad et al. 2018).

En general, se observaron mayores valores de módulo de Young en los compuestos

que no contienen AC, que en los que sí contienen. En cuanto a la resistencia a la tensión, se obtuvieron mayores valores en los compuestos que contenían 10% de pelambre sin tratamiento sin agente de acoplamiento, así como en los compuestos con 3% AC agregado. Estos hechos se atribuyeron a la degradación térmica de algunas cadenas poliméricas de queratina durante el procesamiento. La degradación de cadenas puede ocurrir en los materiales que contienen pelambre sin tratamiento y agente de acoplamiento. Sin embargo, como el AC ya fue sometido previamente a un tratamiento alcalino, las cadenas continúan rompiéndose durante los procesos de extrusión-inyección, y como consecuencia, se obtienen cadenas de bajo peso molecular. Estas cadenas pueden afectar las propiedades mecánicas. De acuerdo a los resultados, tal degradación beneficia más a los compuestos que no contienen AC. Por lo tanto, se recomienda procesar los compuestos usando menor temperatura y/o mayor velocidad para prevenir la degradación de las cadenas poliméricas debido a la temperatura y cizalla para así evitar afectar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.

En la Figura 7.3 se presentan los resultados del porcentaje de elongación de los compuestos elaborados. Se observa que la elongación es menor para los compuestos que contienen 10% y 20% PST sin AC. Estos resultados han sido reportados también por Vieira, et al., quienes dicen que los plastificantes incrementan la flexibilidad, procesabilidad y distensión de los materiales con los que se mezclan (Vieira et al. 2011). En este estudio, se podría decir que, al agregar la fibra de pelambre en el compuesto, disminuye la proporción de los demás componentes, entre ellos, el plastificante. Al agregar AC, los valores de deformación se incrementan, principalmente en los materiales que contienen 10% PST y AC, esto puede deberse a que algunas cadenas de bajo peso molecular (debido a la degradación térmica) contribuyen al efecto plastificante. Dou et al., mencionaron que este efecto puede deberse a la formación de puentes de hidrógeno entre el glicerol y las moléculas de queratina, los cuales debilitan las interacciones internas como puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals o interacciones iónicas que mantienen unidas las cadenas de las proteínas (Dou et al. 2016).

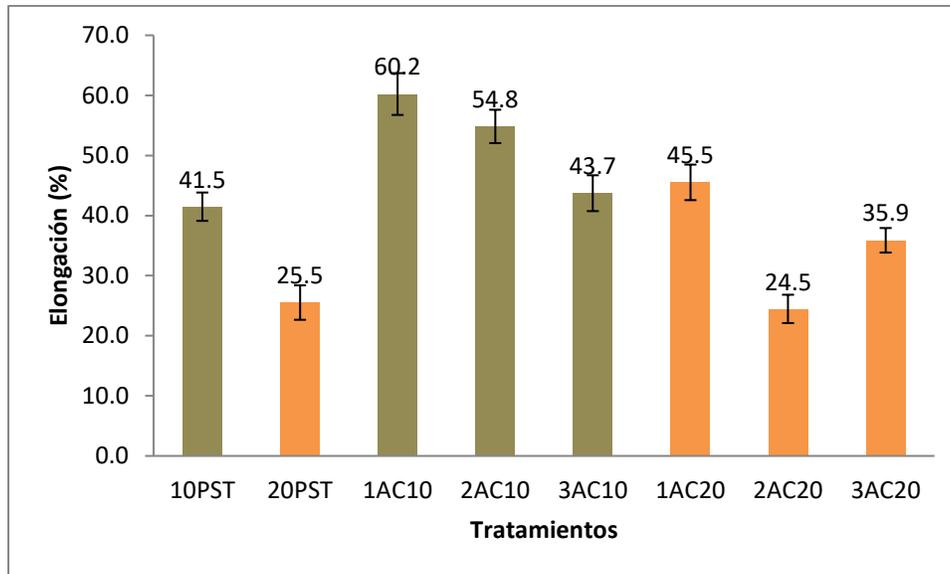


Figura 7.3. Efecto del porcentaje de AC y PST en el porcentaje de elongación

7.6 Conclusiones del capítulo

Se elaboraron materiales compuestos de almidón termoplástico/pelambre, utilizando pelambre tratado con KOH 0.25 N como agente compatibilizante (AC). Se observó que el módulo de Young y la resistencia a la tensión se incrementaron al aumentar el porcentaje de AC. Sin embargo, comparando con los compuestos que contienen 3% AC, los compuestos que no contienen, mostraron resultados similares o mayores en módulo de Young y resistencia a la tensión. Este hecho se atribuyó a la degradación térmica de las cadenas poliméricas de AC durante el procesamiento, lo cual también causa un aumento en el porcentaje de elongación de los materiales. Es posible que, como consecuencia de la mencionada degradación, algunas cadenas poliméricas en AC actúen como plastificantes, afectando al módulo de Young y resistencia a la tensión. Esto significa que con las condiciones de proceso utilizadas en este trabajo, los compuestos que no contienen AC exhiben mejor desempeño. Por lo tanto, se recomienda utilizar condiciones de proceso menos severas para evitar la degradación térmica del agente compatibilizante y obtener como consecuencia, un compuesto con mejores propiedades mecánicas.

CAPÍTULO 8: PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES COMPUESTOS CON AGENTE COMPATIBILIZANTE. MOLDEO POR COMPRESIÓN

8.1 Introducción

Actualmente, la curtiduría es una actividad económica importante; en ese proceso se transforman las pieles de animales, tales como, cerdos, vacas y ovejas, en cuero, el cual es utilizado en la industria del calzado, ropa, mueble y automotriz. El proceso se divide en tres etapas principales: depilado, desencalado (ajuste de pH para facilitar la actividad

enzimática y la solubilización de proteínas) y teñido (aplicación de taninos para estabilizar la piel) (Bhavaya et al. 2019).

El mayor componente del pelambre es la proteína queratina, que a pesar de su gran estabilidad, se ha logrado darle múltiples aplicaciones como materia prima en diferentes sectores industriales tales como biomateriales, alimenticio, farmacéutico, cosmético, la industria de fertilizantes, etc. (Chojnacka et al., 2011; Lazarus et al., 2021). Lo anterior se logra dando tratamiento a la matriz de queratina para reducir su peso molecular o para exponer grupos funcionales, que le permitan tener mejores interacciones con otros componentes. Estudios han mostrado que el tratamiento alcalino con hidróxido de sodio (NaOH), puede mejorar las propiedades mecánicas de las fibras naturales (Nurazzi et al. 2021).

La queratina ha sido utilizada como agente reforzante en materiales compuestos (Lazarus et al. 2021). Por ejemplo, en el estudio publicado por Flores-Hernandez et al., ácido poli-láctico (PLA) fue reforzado con queratina de pelo de conejo Angora, previamente modificado con NaOH. Ellos obtuvieron compuestos con valores de conductividad térmica más altos que el control y también un aumento en el crecimiento celular, lo cual es útil en aplicaciones biomédicas (Flores-Hernandez et al., 2021). Por otra parte, Liu et al. estudiaron la queratina proveniente de lana como reforzante de poli-dimetilsiloxano para el desarrollo de sensores de presión en aparatos eléctricos (Liu et al., 2021).

Dentro de este orden de ideas, la modificación de la superficie de las fibras es utilizada para mejorar su desempeño cuando se mezclan en un material compuesto. Las fibras pueden modificarse por métodos físicos y químicos, entre otros. La modificación química se lleva a cabo en los grupos hidroxilo presentes en las fibras, ésta expone grupos reactivos en la superficie facilitando un acoplamiento eficiente con la matriz polimérica (Flores-Hernandez et al., 2018).

Por otra parte, el almidón de maíz es muy utilizado en la industria textil, del papel, médica, empaques, entre otras. El almidón termoplástico (TPS) ha recibido mucha atención en las últimas décadas debido a su biodegradabilidad, renovabilidad y bajo costo. Sin embargo, su tendencia a la retrogradación o degradación hidrolítica y

relativamente bajas propiedades mecánicas, restringen significativamente su aplicación. Por lo anterior, es necesario agregar fibras de refuerzo o un agente de entrecruzamiento al TPS, ya que los materiales compuestos presentan mejor desempeño (Yin et al., 2020; Azman et al., 2021).

Algunos autores han realizado estudios con compuestos de almidón termoplástico reforzados con queratina, por ejemplo, Dou et al. preparó materiales compuestos de almidón di-aldehído / queratina de plumas / poli vinil alcohol y observaron una mejora en la resistencia a la tensión y temperatura de descomposición, además de reducción en la permeabilidad a vapor de agua, útil en empaques y la industria biomédica (Dou et al., 2014). Pérez-Chávez et al. desarrollaron un compuesto retardante a la flama hecho de almidón termoplástico, queratina proveniente de pelambre de curtiduría y trihidróxido de aluminio (Pérez-Chávez et al. 2022). Oluba et al. obtuvieron películas a base de almidón de cúrcuma plastificado con glicerol mezclado con plumas de pollo tratadas con NaOH, que presentaron mayor resistencia a la tensión y menor humedad (Oluba et al., 2021). Noyon et al. elaboraron un material compuestos a base de pelambre y óxido de grafeno con propiedades mecánicas mejoradas (Noyon et al. 2024).

En este capítulo se elaboraron materiales compuestos de almidón termoplástico / pelambre, utilizando el agente compatibilizante que anteriormente arrojó los mejores resultados (KOH 0.25 N) y se agregó una concentración más alta (KOH 0.35 N) para evaluar su efecto en las propiedades mecánicas. Las mezclas se procesaron en un mezclador Brabender y se moldearon por compresión. Se observó que el AC tratado con KOH 0.25 N, arrojó de nuevo los mejores resultados en propiedades mecánicas.

8.2 Reactivos y materiales

- Glicerol (99.5%) Karal
- Pelambre obtenido de la tenería local CueroCentro
- Pelambre previamente tratado en medio alcalino
- Almidón marca IMSA México
- Moldes metálicos de 3 mm de espesor

8.3 Instrumentación

- Procesador Brabender CWB Intelli-Torque Plasti-Corder
- Prensa hidráulica Carver Series NE
- Máquina de tracción universal Modelo 5565, marca Instron
- Troqueladora neumática marca Atom spa, modelo SE 20C
- Espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier modelo Nicolet iS10, marca Thermo Scientific
- Analizador termo-gravimétrico modelo Q500, marca TA Instruments
- Microscopio óptico marca Keyence, modelo VHX-5000
- Software Gaussian 09

8.4 Metodología

Se realizaron mezclas matriz-compatibilizante-fibra [(compatibilizante: 2, 3 y 4% en peso), (fibra: 10% en peso)] con las composiciones mostradas en la Tabla 8.1. Las mezclas fueron pre-mezcladas manualmente por 5 min y procesadas en Brabender con el perfil de temperaturas (3 zonas de calentamiento): 130, 130 y 130 °C, a una velocidad

de 80 rpm por 5 min. Después, se pesaron 120 g de cada muestra y se moldearon placas utilizando una prensa hidráulica por 5 min a 145 °C y 20,000 lb de presión en moldes de 3 mm de espesor. Se dejaron enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se cortaron probetas de acuerdo al Tipo I estándar (ASTM D638) utilizando una troqueladora y moldes.

Las pruebas mecánicas se realizaron en una máquina de tracción universal modelo 5565 marca Instron a una velocidad de cruceta de 50 mm/min.

Tabla 8.1. Composición de compuestos

| TRATAMIENTO | COMPOSICIÓN (%) TPS=Almidón termoplástico PST=Pelambre sin tratamiento AC=Agente compatibilizante, G=glicerol |
|--------------------|--|
| TPS | 65A + 35G |
| Blanco | 10PST + TPS |
| 2AC25 | 2AC 0.25N + 10PST + 88TPS |
| 3AC25 | 3AC 0.25N + 10PST + 87TPS |
| 4AC25 | 4AC 0.25N + 10PST + 86TPS |
| 2AC35 | 2AC 0.35N + 10PST + 88TPS |
| 3AC35 | 3AC 0.35N + 10PST + 87TPS |
| 4AC35 | 4AC 0.35N + 10PST + 86TPS |

FTIR: Los análisis de infrarrojo se realizaron en un equipo marca Thermo Scientific®, modelo Nicolet iS10; se realizó un barrido en un intervalo de onda de 400 a 4000 cm⁻¹, utilizando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) con punta de diamante.

TGA: Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un equipo en un equipo marca TA Instruments, modelo Q500, calentando el pelambre desde 25 a 1000 °C y midiendo la pérdida de peso respecto a la temperatura, en una atmósfera inerte de nitrógeno.

Microscopía óptica: La morfología de las fibras se estudió utilizando un microscopio

óptico marca Keyence, modelo VHX-5000, con magnificaciones desde 100 hasta 2000 X.

Absorción de agua: Los análisis se realizaron utilizando el método gravimétrico reportado por Arpitha et al., 2022, con modificaciones. Para ello se secaron 2 g de cada muestra en estufa por 24 h y se dejaron enfriar a temperatura ambiente en desecador para tomar el peso inicial (P_i), posteriormente se sumergieron las muestras en agua desionizada por 24 h para tomar peso final (P_f). Finalmente se determinó el porcentaje de absorción de agua con la fórmula $\%AA = ((P_f - P_i)/P_i) * 100$.

Teoría del funcional de la densidad (DFT): El análisis vibracional de las estructuras de queratina se realizó alrededor de los enlaces disulfuro y peptídicos y su rompimiento con el tratamiento alcalino utilizando el software Gaussian 09®, evaluando el mínimo global con la teoría del funcional de la densidad y el funcional B3LYP con un nivel de teoría de 6-31+G(d,p).

8.5 Resultados y discusión

8.5.1 Análisis de grupos funcionales por FTIR

En los espectros de FTIR, en general se observa mucha similitud entre los diferentes materiales elaborados. Para realizar un análisis más detallado, se realiza una comparación entre el blanco y los tratamientos de ambas concentraciones agregando un porcentaje medio de AC (3AC25 y 3AC35). Los valores se presentan en la Figura 8.1 (a y b), donde 8.1a presenta los espectros con longitud de onda entre 4000 y 500 cm^{-1} y en 8.1b se hace una ampliación en la longitud de onda de entre 1300 y 900 cm^{-1} . Los valores de las bandas se muestran con detalle en la Tabla 8.2.

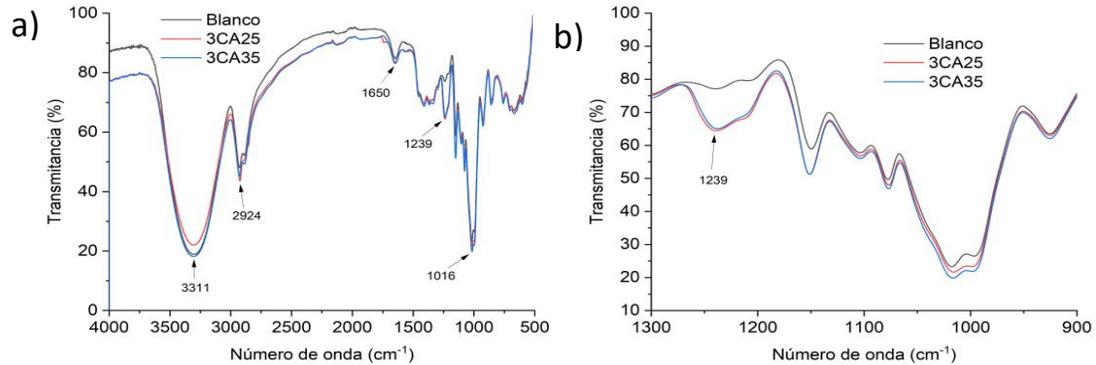


Figura 8.1. Espectros FTIR del blanco y de los compuestos 3AC25 y 3AC35

En la Figura 8.1 se observa una banda de absorción infrarroja ancha a 3311 cm^{-1} , que fue asignada al estiramiento del grupo -OH , como se reportó previamente por Alashwal et al., en su trabajo con películas de queratina-celulosa (Alashwal et al. 2020). Un desplazamiento de esta banda fue observado de 3301 cm^{-1} en el blanco a 3311 cm^{-1} y 3310 cm^{-1} en 3AC25 y 3AC35, respectivamente. Este desplazamiento se atribuyó a la formación de puentes de hidrógeno al agregar AC a los compuestos. Las interacciones pueden explicarse por la reactividad del medio en los compuestos con el rompimiento de enlaces disulfuro, que permiten a los grupos funcionales -NH_2 y -CO estar disponibles para unirse. Venkatesan et al., en su estudio con compuestos a base de nano-cristales de celulosa/fluoruro de poli-vinilideno/perovskita, reportaron la formación de puentes de hidrógeno entre componentes que contenían grupos hidroxilo en su estructura y compuestos electronegativos (Venkatesan et al., 2022). Posteriormente, las bandas de absorción en el rango de 2929 a 2872 cm^{-1} , atribuidas a los grupos metilo y metileno (-CH_3 y -CH_2) (Cuevas-Carballo et al., 2017; Srivastava & Sinha, 2018), presentan algunos cambios entre formulaciones, esto se atribuyó a los movimientos ocurridos al romperse los enlaces disulfuro y formarse nuevas interacciones. El compuesto 3AC25 presentó una pequeña banda de absorción a 1745 cm^{-1} de acuerdo con algunos autores, se asigna al grupo C=O de ésteres (Dinorín-Téllez, J.G., López-y-López, V.E., Delgado-Macuil, M., Rojas López 2008), el cual

está disponible para interactuar con otros grupos funcionales. La siguiente banda de absorción, presentada a 1647 cm^{-1} por el blanco, se desplaza a 1650 cm^{-1} en los compuestos que contienen AC, ésta puede asignarse a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos -CO y -OH . Abdullah et al., realizaron una caracterización de almidón de maíz, yuca y papa, ellos asignaron la banda a 1648 cm^{-1} al doblamiento del grupo -CO asociado con el grupo -OH (Abdullah et al. 2018). De acuerdo con otros autores, esta unión puede atribuirse a la formación de puentes de hidrógeno que ayudan a mejorar las propiedades de los compuestos (Dou et al. 2016). Después, el compuesto 3AC25 presentó una pequeña-banda de absorción a 1560 cm^{-1} y su intensidad se incrementa ligeramente en el compuesto 3AC35. Esto se atribuyó al doblamiento de aminas alifáticas y aromáticas, como se reportó previamente por otros autores (Drobot et al., 2013; Kamruzzaman et al., 2018). Dou et al., prepararon compuestos de queratina de plumas/glicerol y observaron que la banda de absorción a 1537 cm^{-1} , encontrada en queratina de plumas y asignada a amida II (doblamiento de N-H y estiramiento de C-H), presentó un cambio hacia mayores números de onda en el espectro FTIR de compuestos queratina/glicerol. Ellos atribuyeron este cambio a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos -NH de queratina y los grupos -OH de glicerol (Dou et al. 2016). En el presente estudio, la aparición de esta pequeña banda en los compuestos que contienen AC, puede indicar una mayor disponibilidad del grupo funcional amino para formar puentes de hidrógeno con los grupos -OH de almidón y glicerol.

Adicionalmente, las bandas de absorción presentadas por los tres compuestos a 1410 , 1018 y 859 cm^{-1} , se asignaron a la vibración de anillos aromáticos (Drobot et al. 2013) presentes en aminoácidos del pelambre, tales como fenilalanina y tirosina (Rajabinejad et al., 2018; Mora-Maldonado et al., 2020). Otra banda de absorción fue presentada por el blanco a 1241 cm^{-1} , por 3AC25 a 1239 cm^{-1} y por 3AC35 a 1238 cm^{-1} con mayor intensidad (figura 6b). Estrada-Monje et al., en su trabajo con almidón de maíz termoplástico, atribuyeron la presencia de esta banda al estiramiento asimétrico del enlace -CO (Estrada-Monje et al. 2021). En otro estudio, este enlace es además atribuido a flexión de N-H y estiramiento de C-N (Khosa et al., 2013).

Es probable que la presencia de estas bandas en los compuestos que contienen AC, indique una mayor disponibilidad de estos grupos que propicia una mejor unión entre componentes por medio de enlaces secundarios. Posteriormente, la banda de absorción a 1144 cm^{-1} fue asignada a alcoholes aromáticos de acuerdo a lo reportado por otros autores (Domínguez-Pérez, et al., 2019). En el presente estudio, una banda de absorción a 1150 cm^{-1} , estuvo presente en los tres compuestos, puede asignarse al aminoácido tirosina que contienen un grupo -OH unido a un anillo bencénico o ser producto de la interacción entre aminoácidos aromáticos y grupos -OH de glicerol y almidón (Vílchez-Maldonado 2005). La banda de absorción presente a 1078 cm^{-1} fue asignada a monóxido de cisteína, el cual es un intermediario de la oxidación de cistina a ácido cistéico como resultado de la oxidación de los enlaces disulfuro. La banda a 1018 cm^{-1} es muy intensa, es posible que se sobreponga con la banda a 1020 cm^{-1} . La absorción a 1020 cm^{-1} ha sido asignada a las interacciones de C-O-C con puentes de hidrógeno en películas de carbohidratos reforzadas con queratina (Flores-Hernandez et al., 2018). Las bandas de absorción a 670 cm^{-1} pueden asignarse a la extensión de los enlaces C-S y S-S, así como a la deformación de los enlaces C-C en compuestos sulfurados específicos de queratina (Berechet et al. 2020). En este trabajo se observa un cambio en esa banda, el blanco la presenta a 672 cm^{-1} y los tratamientos 3AC25 y 3AC35 a 667 cm^{-1} , esto puede atribuirse al rompimiento de enlaces disulfuro y formación de productos de oxidación.

Por otro lado, de acuerdo a los resultados de TGA que se muestran en la sección 8.5.2, en los que se encontró la formación de compuestos complejos con mayor estabilidad térmica en compuestos que contienen AC tratado con KOH en mayor concentración (3AC35), los espectros FTIR muestran la presencia de anillos aromáticos, presentes en aminoácidos que forman la queratina, que se unen con grupos -OH y otros grupos funcionales en la mezcla para formar estos compuestos complejos y térmicamente estables. Además, autores han reportado la formación de compuestos derivados de aminoácidos cuando la proteína es calentada en medio alcalino, algunos de esos compuestos son lisinoalanina, lantionina y ornitinoalanina. También han encontrado que a mayor severidad del tratamiento alcalino, se produce más lantionina

y una mayor proporción de ésta, causa disminución en las propiedades mecánicas y aumento en la estabilidad de los compuestos (Kopsic et al., 1964; Lupano, 2013 y Giteru et al., 2022). Los resultados reportados coinciden con lo observado en este trabajo, los compuestos que contienen AC tratado con la mayor concentración de álcali, presentaron mayor estabilidad térmica y menores valores de resistencia a la tensión y módulo de Young.

Tabla 8.2. Asignación de bandas en el espectro FTIR

| | Números de onda (cm ⁻¹) | | | Literatura | Referencias |
|---|-------------------------------------|-----------|-----------|------------|---|
| | Valores experimentales | | | | |
| Grupos funcionales | 10PST | 3AC25 | 3AC35 | | |
| Estiramiento O-H | 3301 | 3311 | 3310 | 3300-3400 | (Alashwal et al. 2020) |
| Estiramiento asimétrico/simétrico CH ₂ /CH ₃ | 2928/2888 | 2925/2882 | 2929/2886 | 2929/2872 | (Estrada-Monje et al. 2021) |
| Estiramiento C=O | - | 1745 | - | 1744 | (Dinorín-Téllez, J.G., López-y-López, V.E., Delgado-Macuil, M., Rojas López 2008) |
| Doblamiento de C-O asociado con OH | 1647 | 1650 | 1650 | 1650-1800 | (Abdullah et al. 2018) |
| Doblamiento NH aminas alifáticas y aromáticas | - | 1566 | 1566 | 1545/1574 | (Drobot et al. 2013)/(Kamruzzaman et al., 2018) |
| Vibración de anillos aromáticos | 1410 | 1412 | 1411 | 1410 | (Drobot et al. 2013) |
| Estiramiento asimétrico C-O-C | 1241 | 1239 | 1238 | 1242 | (Estrada-Monje et al. 2021) |
| Alcoholes aromáticos -OH | 1150 | 1150 | 1151 | 1144 | (Domínguez-Pérez, L., et al., 2019) |
| Monóxido de cistina -S-SO// | 1078 | 1077 | 1077 | 1078 | (Rajabinejad et al. 2018) |
| Estiramiento C-O | 1106 | 1106 | 1106 | 1102 | (Tew et al. 2022) |
| Vibración de anillos aromáticos // interacciones de C-O-C // Estiramiento de sacáridos con puentes de hidrógeno | 1018 | 1016 | 1016 | 1018 | (Drobot et al., 2013; Flores-Hernández et al., 2018) |
| Estiramiento C-O | 925 | 925 | 925 | 964 | (Drobot et al. 2013) |
| Vibración de anillos aromáticos | 857 | 859 | 859 | 865 | (Drobot et al. 2013) |
| Vibración CH=CH- de anillos bencénicos | 759 | 759 | 759 | 743, 759 | (Athanasidou et al. 2020) |
| Extensión C-S y S-S | 672 | 667 | 667 | 670 | (Berechet et al. 2020) |

8.5.2 Análisis termogravimétrico

En el análisis termogravimétrico se estudia la pérdida de peso que experimenta una muestra, al incrementarse la temperatura de prueba. De esta forma, las pérdidas de peso de las muestras al aumentar la temperatura, se muestran en la Figura 8.3. La primera pérdida de peso se observó entre 52 y 86 °C (0.65 – 1.81%), que fue asignada a la pérdida de agua. Resultados similares fueron reportados por Adewumi et al., en su trabajo con almidón de camote injertado con acetonitrilo (Adewumi et al. 2022) y también con los resultados reportados por Flores-Hernández, et al., en su estudio con compósitos de quitosano-almidón reforzados con queratina de plumas de pollo (Flores-Hernández et al. 2014). Una segunda pérdida de peso se observó en el intervalo de temperatura de 179 a 194 °C (8-11%). De acuerdo con Almazrouei et al., en su análisis termo-gravimétrico de glicerol, esa pérdida de peso fue atribuido a la pirólisis de ese compuesto (Almazrouei et al., 2017). Esta información también coincide con los resultados obtenidos por otros autores, como el de Alashwal et al en su trabajo con compósitos de queratina de plumas de pollo y celulosa (Alashwal et al. 2020). La tercer pérdida de peso entre 304 y 307 °C (52-55%), fue asignada a un proceso complejo de deshidratación de los anillos sacáridos, depolimerización y descomposición de queratina (Flores-Hernández et al., 2014; Dou et al., 2014), disociación de la cadena de amilosa (Estrada-Monje et al. 2021) y rompimiento del enlace glicosídico C-O-C (Adewumi et al. 2022). Una cuarta transición ocurrió entre 534 y 578 °C (28-35%) y resultados similares fueron reportados por otros autores, quienes lo atribuyeron a la formación de fuertes enlaces amino (-CH=N) (Alashwal et al. 2020). Pérdida de peso a temperaturas mayores a 700 °C se observaron en compuestos que contienen AC KOH 0.35 N, esto puede atribuirse a la degradación polimérica y oxidación de algunos componentes (Dou et al., 2014).

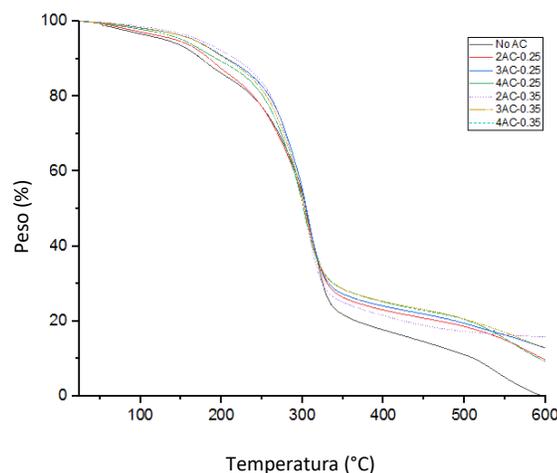


Figura 8.3. Análisis termogravimétrico de los materiales compuestos elaborados

Se realizó un análisis comparativo de los materiales que contienen un porcentaje medio de AC (3AC25 y 3AC35) para mostrar el comportamiento observado al incrementar el tratamiento alcalino. Los valores se muestran en la Tabla 8.3.

Tabla 8.3. Análisis comparativo de compósitos: UH-TPS, 3AC25 y 3AC35

| Blanco | | 3AC25 | | 3AC35 | |
|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|
| T (°C) | % pérdida de peso | T (°C) | % pérdida de peso | T (°C) | % pérdida de peso |
| 52.2 | 1.5 | 72.5 | 4.3 | 72.5 | 4.0 |
| 179.2 | 10.1 | 195.9 | 7.6 | 193.9 | 7.8 |
| 304.5 | 41.9 | 306.3 | 44.4 | 304.6 | 42.1 |
| 534.6 | 40.2 | 540.3 | 35.3 | 578.8 | 34.5 |
| 632.3 | 6.3 | 667.3 | 8.4 | 597.2 | 11.6 |

En la primera pérdida de peso, atribuida a la pérdida de agua, se observó que los compósitos que contienen AC, presentaron mayor porcentaje de humedad que el blanco (1.48%) con 4.3 para 3AC25 y 4.0 % para 3AC35. En el blanco, la segunda pérdida de peso ocurrió a una temperatura más baja (179.2°C) comparada con los otros compósitos 3AC25 (195.9°C) y 3AC35 (193.9°C). Además, el blanco perdió más glicerol (10.1%) que los compuestos que contienen AC (7.6 and 7.8%). Sin embargo, es importante

remarcarse que no toda la masa de glicerol se pierde por pirólisis en esta etapa, los compósitos contienen alrededor de 27% de este componente y por lo tanto es posible que algunos grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) de glicerol se unan a la mezcla agregando estabilidad térmica a los compuestos.

En la siguiente pérdida de peso, observada entre 304 y 306 °C, asignada a la depolimerización de queratina y almidón, los compósitos 3AC25 presentaron una pérdida de peso mayor (44.4%) que el blanco (41.9%) y 3AC35 (42.1%). Lo anterior puede atribuirse a que 3AC25 presenta una mejor interacción entre componentes, queratina-almidón-glicerol, como se observa en una mayor pérdida de peso y mayores valores de propiedades mecánicas (módulo de Young y resistencia a la tensión), explicado arriba.

La próxima pérdida de peso muestra que, al agregar AC, la temperatura de descomposición se incrementa de 534.6 °C en el blanco, a 540.3 y 578.8 °C en 3AC25 y 3AC35, respectivamente. Adicionalmente, el porcentaje de pérdida de peso se incrementó de 6.3% en el blanco a 8.4% en 3AC25 y a 11.6% en 3AC35. Se observó que al incrementar la concentración del tratamiento alcalino, los compósitos se volvían más estables térmicamente. Como se mencionó arriba, algunos autores propusieron que el aumento en la estabilidad térmica puede atribuirse a la formación de fuertes enlaces amino ($-\text{CH} = \text{N}$) (Alashwal et al. 2020). Otros autores, en su trabajo con compósitos de queratina de plumas-almidón-PVA, reportaron que los residuos de aminoácidos forman puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo, lo cual puede incrementar el tamaño molecular y mejorar la estabilidad térmica (Dou et al., 2014).

Es posible que compuestos complejos se formen y se unan por medio de puentes de hidrógeno, especialmente en compósitos que contienen AC tratado con KOH 0.35 N, lo cual incrementa la estabilidad térmica. Esto podría ser el resultado de la interacción entre diferentes grupos funcionales de los componentes, además del procesado con temperatura y medio alcalino. Tales compuestos serán explicados en la sección de análisis de grupos funcionales más adelante. Sin embargo, dichos compuestos pueden presentar aún mayor peso molecular en los compósitos que contienen AC KOH 0.35 N y no parecen unirse bien con los otros componentes de la

mezcla. Como consecuencia, el pelambre tratado con una concentración de álcali más alta, no contribuye a mejorar las propiedades mecánicas de los compuestos y por lo tanto, es mejor usar la concentración KOH 0.25 N.

8.5.3 Propiedades mecánicas

La Figura 8.4 muestra el gráfico del módulo de Young de los materiales elaborados en este estudio y que fueron procesados mediante moldeo por compresión. Se observa que esta propiedad aumenta al agregar agente compatibilizante (AC), el mayor incremento se observa con AC tratado con KOH 0.25 N, en los tres porcentajes 2, 3 y 4%, alcanzando el máximo de 178 MPa con 4% de AC. Posteriormente declina el valor del módulo al agregar AC tratado con KOH 0.35 N, arrojando el mayor valor para esta concentración de 177 MPa con 4%.

Estos resultados se han reportado anteriormente, como es el caso de Srivastava & Sinha, quienes encontraron, al trabajar con materiales compuestos de polietileno de alta densidad (HDPE) reforzados con cabello humano, que el módulo aumenta al agregar las fibras de cabello, hasta llegar a un límite de fibra, después del cual, dicha propiedad comienza a declinar (Srivastava & Sinha, 2018).

Es importante resaltar que cuando se agrega 10% de pelambre sin tratamiento, el módulo aumenta de 2.8 MPa en TPS a 35 MPa en el blanco; sin embargo, se deben analizar las propiedades mecánicas en conjunto para establecer si la incorporación de fibra tiene un efecto reforzante o solamente hace más rígido al material (aumento en el módulo). Las propiedades mecánicas de los polímeros reforzados con fibra natural, dependen de la unión interfacial con la matriz polimérica (Muhammad et al. 2018).

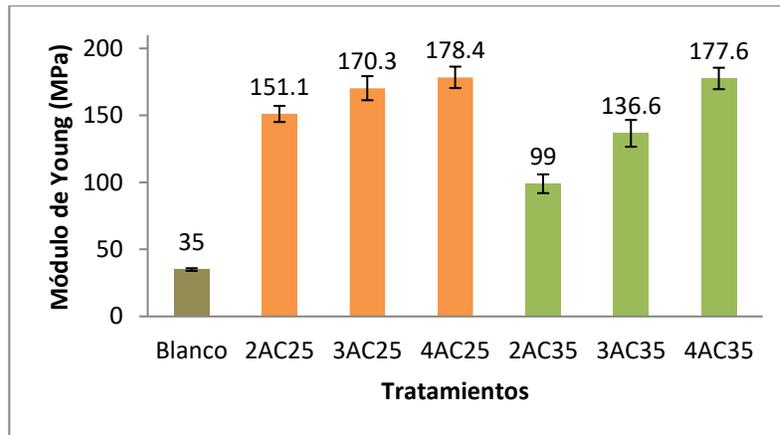


Figura 8.4. Efecto del AC sobre el módulo de Young de los materiales compuestos

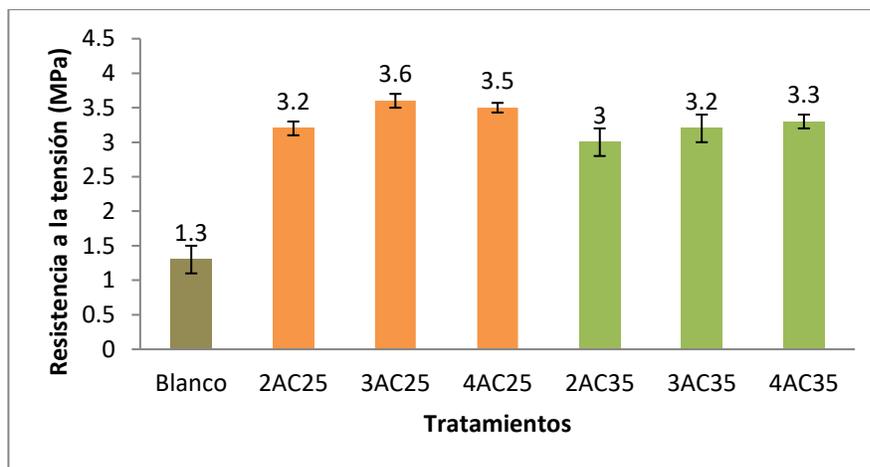


Figura 8.5. Efecto del AC sobre la resistencia a la tensión de los materiales compuestos

En la Figura 8.5 se presentan los resultados obtenidos para la propiedad de resistencia a la tensión. Se puede observar que esta propiedad también aumenta al agregar AC, teniendo un aumento mayor al agregar AC tratado con KOH 0.25 N, comparado con el tratado con KOH 0.35 N. Cuando se agrega el AC tratado con KOH 0.25 N en diferentes porcentajes, también se ve un ligero aumento al aumentar dicho porcentaje de 2 a 3% pero al pasar de 3 a 4% se observa que la resistencia a la tensión comienza a declinar. Lo anterior concuerda con lo reportado por los autores Muhammad et al., quienes reportaron que la resistencia a la tensión de su biocompuesto

elaborado con almidón de maíz reforzado con fibra de coco, se redujo en los que contenían una alta concentración de fibra, debido a su inhabilidad para soportar el estrés transferido de la matriz polimérica; además, hay aglomeración de partículas y saturación de fibra que puede causar porosidad del biocompuesto (Muhammad et al. 2018). Arpitha et al., elaboraron compuestos a base de almidón de maíz y celulosa de la planta vetiver. Ellos observaron un aumento en la resistencia a la tensión al agregar celulosa; sin embargo, dicha propiedad comenzó a declinar al llegar a un 15% de celulosa, entonces concluyeron que el aumento en la resistencia se debe a una mejor interacción entre las fibras de celulosa y el almidón como matriz polimérica pero al aumentar el porcentaje de fibra, la propiedad comienza a declinar debido a una distribución no homogénea de la fibra y/o alta concentración de la misma (Arpitha et al. 2022). Respecto a esto, otros autores mencionan que las propiedades mecánicas de los materiales compuestos incrementan al utilizar fibras reforzantes; sin embargo, hay un máximo contenido de fibra que debe agregarse, después del cual las propiedades del compuesto comienzan a deteriorarse (Divakara Rao et al., 2017).

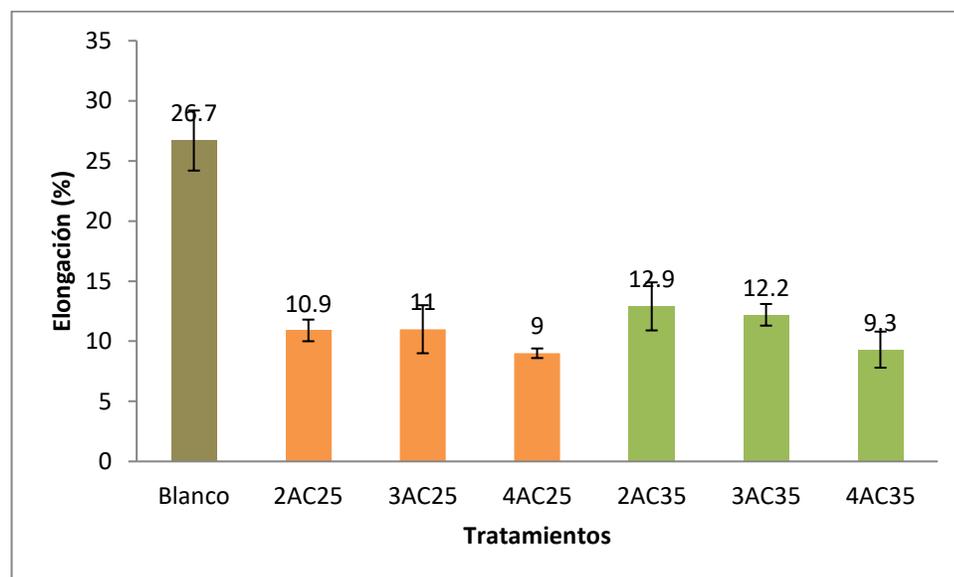


Figura 8.6. Efecto de AC sobre la elongación de los materiales compuestos

En la Figura 8.6 se presentan los resultados del porcentaje de deformación de los compósitos elaborados. Se observa la mayor deformación para el blanco, reduciéndose al agregar AC. En éstos últimos, los porcentajes de elongación se encuentran entre 9 y 13%, disminuyendo ligeramente al agregar un mayor porcentaje de AC. Además, se ve menor elongación en los tratamientos que contienen AC 0.25 N, comparado con el resto debido a que su módulo de Young y resistencia a la tensión son mayores.

Autores reportan que los plastificantes incrementan la flexibilidad, procesabilidad y distensión de los materiales con los que se mezclan, así, al agregar la fibra, en el compuesto disminuye la proporción de plastificante y por lo tanto también su elongación disminuye (Vieira et al., 2011; Fong et al., 2018). Bakry et al., elaboraron compósitos a base de gelatina/carboximetil-celulosa (CMC)/quitosano, usando glicerol y sorbitol como plastificantes en diferentes concentraciones; observaron que los plastificantes reducen la interacción proteína-proteína, dando como resultado un aumento en la movilidad de la cadena polipeptídica y con ello una reducción en los valores de resistencia a la tensión (Bakry et al., 2017).

En general, se obtuvieron mejores resultados agregando el agente compatibilizante tratado con KOH 0.25 N, especialmente cuando se agregó al 3%, ya que a mayores concentraciones, comienza a declinar la resistencia a la tensión, que es una medida de la resistencia del material para deformarse o romperse, además de la fuerza de unión entre componentes (Shamsuri and Darus 2020). Lo anterior puede atribuirse a que el KOH en mayor concentración (0.35 N) causa degradación del pelambre, reduciendo el tamaño de las cadenas, lo cual no favorece las propiedades mecánicas del compuesto. Dąbrowska et al., mencionaron en su trabajo con hidrolizados de queratina que la hidrólisis alcalina arroja péptidos de varios tamaños, dependiendo de las condiciones de proceso, tales como temperatura, tiempo o concentración de álcali. Una alta concentración y temperatura causan fragmentación que resulta en fracciones de proteína de bajo peso molecular, las cuales no favorecen la formación de compuestos (Dąbrowska et al. 2021).

Lau et al., en su investigación en compuestos de fibras naturales, indicaron que las propiedades mecánicas de compuestos de origen natural, están directamente relacionadas a la interacción interfacial entre la fibra y la matriz polimérica (Lau et al., 2018). Esto sugiere que el AC tiene un efecto positivo en la unión interfacial de los componentes. Oluba et al., produjeron compuestos de queratina de plumas y almidón de cúrcuma. Ellos observaron que al incrementar el porcentaje de queratina, mejoraban las propiedades de resistencia a la tensión y elongación. Ellos atribuyeron dicho incremento en resistencia, a la formación de enlaces intermoleculares entre grupos hidroxilo del almidón y grupos amino-carboxilo presentes en queratina (Oluba, Osayame, and Shoyombo 2021). En el presente estudio, se observó la formación de enlaces de hidrógeno entre grupos $-OH$ de almidón y glicerol y los grupos $-NH_2$ y $-CO$ de los aminoácidos presentes en queratina, como se discute en los resultados de FTIR (Sección 8.5.1).

Otros autores desarrollaron biocompuestos retardantes de flama, basados en almidón termoplástico, fibras de queratina provenientes de pelambre de curtiduría y trióxido de aluminio. Ellos observaron que la adición de un porcentaje de queratina de 30% o menor, favorece la resistencia a la tensión y el módulo de Young de los materiales estudiados (Pérez-Chávez et al. 2022). Dou et al., prepararon materiales compuestos a base de queratina de plumas y glicerol. Ellos reportaron que al agregar glicerol, la resistencia a la tensión disminuyó y la elongación aumentó. Ellos lo atribuyeron a la formación de puentes de hidrógeno entre glicerol y grupos hidrofílicos de queratina (Dou et al. 2016). Zárate-Pérez et al., estudiaron las propiedades mecánicas y térmicas de compuestos de polipropileno mezclado con aserrín. Sus resultados mostraron que la adición de agentes de acoplamiento ayuda a incrementar el módulo de elasticidad y lo atribuyeron a una mejor interacción intermolecular entre componentes. Además, encontraron que la resistencia a la tensión en los compuestos disminuía cuando había un exceso de fibra de relleno o bajo contenido de agente compatibilizante, debido a una baja adhesión entre la matriz polimérica y la fibra. Ellos

mencionaron también que una baja compatibilidad entre los constituyentes de la mezcla, promueve un incremento en las propiedades térmicas del material compuesto ya que el reforzante actúa como agente nucleante (Zárate-Pérez et al. 2023). Estos hallazgos coinciden con lo encontrado en este estudio, ya que los compuestos con menores valores de resistencia a la tensión y módulo de Young, presentaron una mayor estabilidad térmica.

De acuerdo a los resultados obtenidos y lo reportado por otros autores, es posible que el tratamiento del pelambre con KOH 0.35 N sea excesivo, lo cual causa fraccionamiento de la queratina en cadenas de bajo peso molecular y como consecuencia decremento del módulo de Young y resistencia a la tensión. Por lo anterior, se concluye que el mejor tratamiento para obtener el agente compatibilizante es KOH 0.25 N.

8.5.4 Análisis estadístico

Se llevó a cabo un análisis de varianza de los resultados obtenidos para la resistencia a la tensión de los materiales procesados por moldeo por compresión (ver Tabla 8.4), ya que es una propiedad crítica debido a que indica la adhesión entre los componentes y es en la propiedad que hay menos diferencia entre tratamientos. Las hipótesis fueron las siguientes:

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 = \mu_5 = \mu_6$$

$$H_A : \mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3 \neq \mu_4 \neq \mu_5 \neq \mu_6$$

De ahí se obtuvo que el valor F observado = 9.764 se encuentra después de $F_{0.05,5,54} = 2.37$ teórico, por lo tanto, cae en la región de rechazo de la H_0 , con lo cual se concluye que sí hay diferencia significativa entre los tratamientos, además, el valor $P < 0.01 < 0.05$, con lo cual también se define que sí hay diferencia significativa.

Se recomienda utilizar la concentración de KOH 0.25 N en porcentaje 2-4% según convenga ya que sus propiedades serán muy similares, es decir, si se quiere

utilizar la mayor cantidad de residuo (recomendable) se puede agregar el 4%. Si se desea utilizar en una aplicación específica, por ejemplo, una maceta, es importante considerar la absorción de agua que se discutirá más adelante.

Además, se realizó un ANOVA para comparar los diferentes métodos de procesamiento (Extrusión-Inyección vs. Brabender-Compresión), incluyendo los tratamientos que contienen 10%PST y 2-3%AC, con las siguientes hipótesis:

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4$$

$$H_A : \mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3 \neq \mu_4$$

En la Figura 8.7 muestra la ilustración de lo encontrado usando la prueba de Fisher, se observó que el valor de F teórico, es menor que el valor F obtenido en los tratamientos, por lo cual 25.6 cae en la región de rechazo de H_0 y se acepta que sí hay diferencia significativa entre los tratamientos, tanto en el tipo de procesamiento como en porcentaje de AC. Esto coincide con lo observado en los resultados, ya que si hubo diferencia en los valores de propiedades mecánicas de los materiales tratados por los dos diferentes tipos de procesamiento y las diferentes concentraciones, siendo 0.25 N la que arrojó mejores resultados, de acuerdo a lo discutido anteriormente en este capítulo.

Tabla 8.4 ANOVA de materiales procesados por diferentes métodos: extrusión-inyección, Brabender-compresión

| | Suma de Cuadrados | g.l. | Cuadrado Medio | F |
|--------------|-------------------|------|----------------|------|
| Tratamientos | 4.1 | 3 | 1.4 | 25.6 |
| Error | 6.1 | 36 | 0.16 | |
| Total | 1.9 | 39 | 0.05 | |

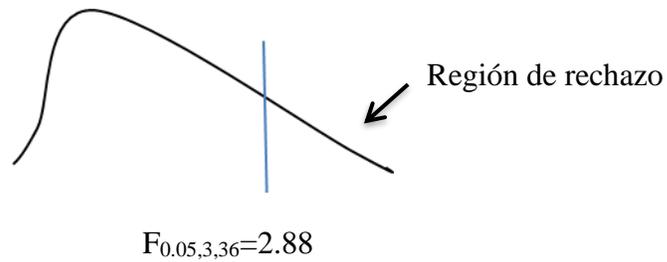


Figura 8.7 Región de aceptación/rechazo de la hipótesis nula (H_0)

8.5.5 Absorción de agua

La incorporación de AC en los compuestos ha mostrado un efecto importante en la absorción de agua de los compuestos como se muestra en la Figura 8.8. El compuesto sin AC mostró una absorción de agua de 62.7%, mientras que los compuestos que contienen AC 0.25 N presentaron 59.6%, 52.4% y 56.7% para 2AC25, 3AC25 y 4AC25, respectivamente. Por otra parte, los compuestos que contienen AC 0.35 N presentaron 51.3%, 48.3% y 53.9% para 2AC35, 3AC35 y 4AC35, respectivamente. Se puede observar que los compuestos que contienen 3% AC mostraron menor absorción de agua, siendo 3AC35 el menor.

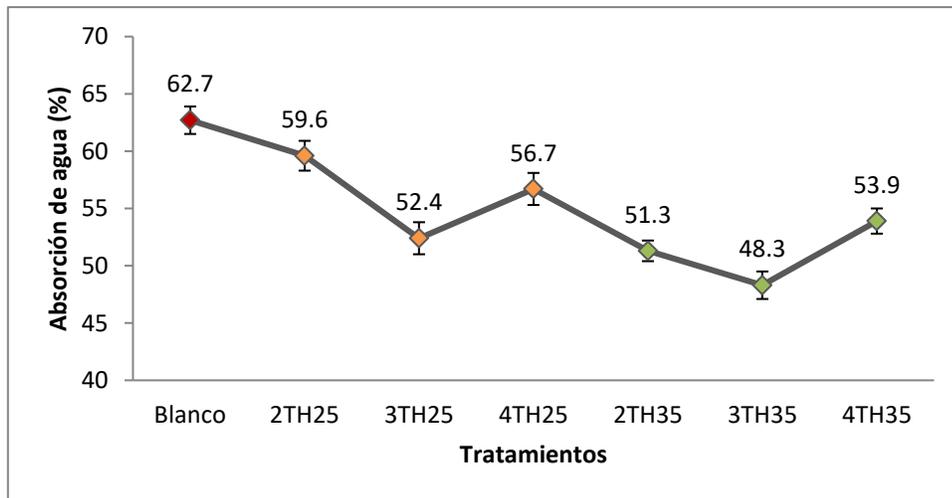


Figura 8.8. Absorción de agua de los compuestos

Oluba et al., en su trabajo con materiales compuestos de queratina-almidón de cúrcuma, observaron que la solubilidad de los compuestos disminuyó al agregar queratina debido a la fuerte interacción entre cadenas poliméricas dentro del sistema matriz polimérica-fibra que impedía la penetración de moléculas de agua (Oluba, Osayame, and Shoyombo 2021). Este resultado coincide con lo observado en este trabajo, al comparar la absorción de agua del TPS contra la de los compuestos que contienen TPS-PST.

Otros autores prepararon materiales compuestos de almidón de papa modificado con quitosano y reforzados con queratina de plumas. Ellos compararon la solubilidad en agua de los compuestos que contenían plumas sin tratar contra las que habían sido modificadas con NaOH. Sus resultados mostraron que los compuestos que contenían plumas sin modificar presentaron menor solubilidad en agua. Por el contrario, la solubilidad en agua aumentó ligeramente en los compuestos que contenían plumas tratadas. Los autores explicaron que el carácter hidrofóbico de la queratina se disminuyó con el tratamiento alcalino y como consecuencia incrementó el contenido de agua de los compuestos que contenían plumas tratadas (Flores-Hernández et al. 2018).

Además se observó que los compuestos que presentaron menor absorción de agua (los que contienen AC 0.35 N), tuvieron menor módulo de Young y resistencia a la tensión pero mayor estabilidad térmica. Como se mencionó anteriormente, esto puede deberse a la formación de lantionina y otros derivados de aminoácidos a consecuencia del tratamiento alcalino, que, entre más severo, hay una mayor formación de lantionina.

8.5.6 Interacción interfacial entre la fibra y la matriz polimérica

La Figura 8.9 muestra el análisis de microscopía óptica de los compuestos. La falta de compatibilidad se evidencia con la separación interfacial entre las fibras y la matriz en los compuestos que no contienen AC. Por otra parte, los compuestos que contienen

2% AC (2AC25 y 2AC35) muestran una superficie más homogénea y la matriz presenta deformaciones alrededor de la fibra debido a la resistencia transmitida entre ellas, de acuerdo a otros autores, esto indica buena interacción entre la fibra y la matriz polimérica (Flores-Hernández et al. 2014).

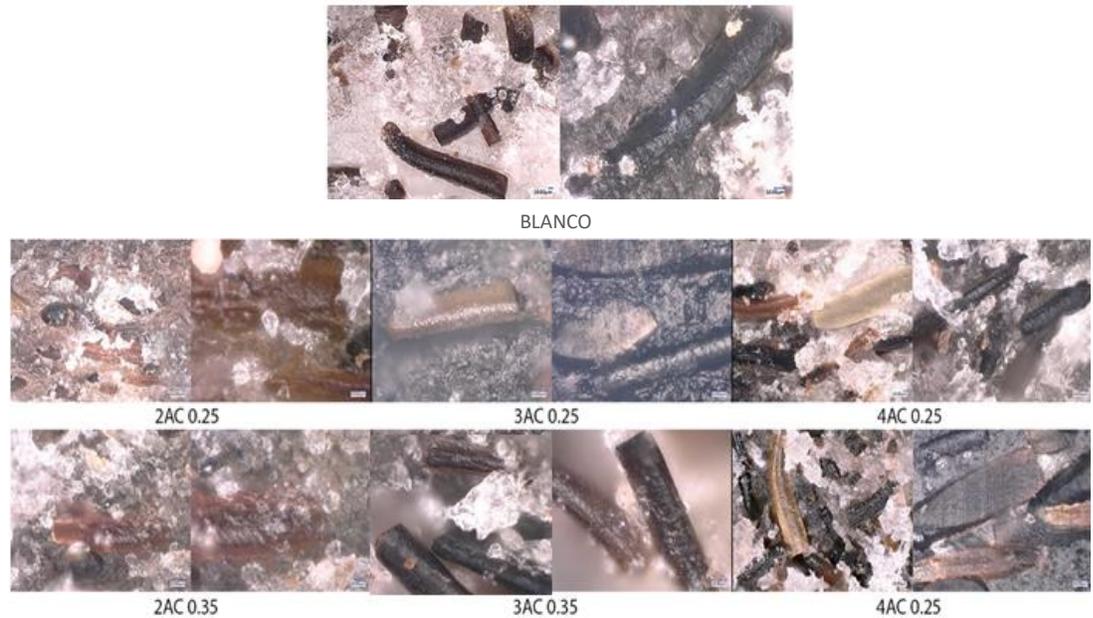


Figura 8.9. Análisis de microscopía óptica de los compuestos

Sin embargo, al aumentar el porcentaje de AC a 3 y 4 % (4AC25 y 4AC35), la interacción entre componentes parece verse afectada y la fibra se encuentra separada de la matriz, sin residuos de ésta última, lo cual indica una baja adhesión (Flores-Hernandez et al., 2018).

Un estudio relacionado realizado por Ibrahim et al., prepararon compósitos de almidón de maíz plastificado, reforzado con fibra de Rosa del Nilo. Ellos trataron la fibra con NaOH y la mezclaron con el TPS. Notaron que, al incrementar el contenido de fibra, la transferencia de calor disminuía, así, el calor era insuficiente para llevar a cabo la gelatinización, afectando la adhesión entre la fibra y la matriz polimérica. Como consecuencia de ello, las propiedades mecánicas se vieron afectadas y comenzaron a decaer (Ibrahim et al. 2020).

Es importante resaltar que los compuestos que contienen 2 y 3 % presentan una buena dispersión de la fibra y la matriz polimérica, independientemente de la concentración de álcali utilizada sin formación de aglomerados y la fibra se observa completamente embebida en la matriz.

8.5.7 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

Se realizó un análisis vibracional en las interacciones entre grupos amino-carboxil, hidroxil-amino e hidroxil-tiol, como se muestra en la Tabla 8.5. Se observó que el pelambre sin tratamiento (PST) interactúa con el almidón plastificado (TPS) formando un enlace entre el grupo amino (NH) e hidroxil (OH) del TPS. PST también interactúa con el AC por medio de puentes de hidrógeno entre grupos amino (NH) y carboxilo (C=O) de aminoácidos. Por otra parte, el AC interactúa con TPS formando puentes de hidrógeno entre grupos NH-OH, HS-OH y HS-HO. De acuerdo a lo anterior, el PST presenta un sitio de interacción con TPS. Dicha unión mejora al agregar AC, el cual muestra tres sitios de interacción (tabla 8.5). El rompimiento de enlaces disulfuro (S-S), debido al tratamiento alcalino, permitió mejorar la interacción entre los grupos mencionados al evitar impedimento estérico. Dicha mejora se vio reflejada en las propiedades de los compuestos.

Tabla 8.5. Interacciones entre grupos funcionales observadas en análisis teórico

| Componentes de la mezcla | Interacciones | Absorción (cm⁻¹) | Distancia (Angstroms) |
|---------------------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------|
| PST-TPS | N-H ----- O-H | 3401 | 1.89 |
| PST-AC | N-H ----- O=C | 3432 | 2.12 |
| AC-TPS | N-H ----- O-H | 3469 | 2.13 |
| AC-TPS | H-S ----- H-O | 3778 | 2.77 |

8.5.8 Comparación con materiales compuestos similares

La Tabla 8.6 reporta la comparación de los resultados de módulo de Young, resistencia a la tensión y absorción de agua obtenidos para uno de los materiales elaborados en este trabajo contra otros reportados en la literatura y el material de una maceta biodegradable a base de fibra de madera que también se analizó en este estudio a manera de comparación. La composición elegida para comparación fue 3AC25 (3%AC KOH 0.25 N), ya que es el porcentaje medio de la concentración que presentó las mejores propiedades. Los compuestos de comparación incluyen mezclas de almidón con glicerol, sorbitol, celulosa, bagazo de caña y fibras vegetales. El módulo de Young reportado en estos compuestos oscila entre 19 y 84 MPa, mientras que el del presente trabajo mostró 170.3 MPa. Además, la resistencia a la tensión reportada para otros compuestos oscila entre 2.5 y 5.7 MPa; nuestro compuesto tuvo 3.6 MPa. Finalmente, la absorción de agua mostrada por los otros compuestos se encuentra entre 45 y 180%, comparado con el de este trabajo con 52.4%. El material obtenido en este estudio puede ser utilizado como maceta o germinador ya que las propiedades de este material comparados con los de una maceta biodegradable, fueron superiores. Además, puede proveer nutrientes a la tierra una vez que se degrada sin causar perjuicio al medio ambiente.

Tabla 8.6. Comparación con otros materiales compuestos

| Composite material | Módulo Young (MPa) | Resistencia a la tensión (MPa) | Absorción de agua (%) | Referencia |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| TPS (30% glicerol) | 19.4 | 2.5 | 112 | (Hazrol et al. 2021) |
| TPS (30% glicerol-sorbitol) | 47.2 | 5.7 | 135 | (Hazrol et al. 2021) |
| Fibras vegetales, urea-formaldehído | - | 4.2 | 45 | (Gaitán 2016) |
| TPS (30% glicerol - 8% celulosa) | 32.3 | 3.4 | 180 | (Wattanakornsiri et al. 2011) |
| Maceta biodegradable | 83.2 | 1.4 | 2.8 | * |
| 3AC25 | 170.3 | 3.6 | 26 | * |

*Analizados en este trabajo

8.6 Conclusiones del capítulo

Los materiales compuestos de almidón termoplástico con fibras de queratina que contienen agente compatibilizante (AC) muestran mayor resistencia a la tensión y módulo de Young que los que no contienen AC. En el espectro FTIR se observa la formación de puentes de hidrógeno en los compuestos que contienen AC, además de la presencia de grupos amino y carboxilo disponibles y productos de oxidación de enlaces disulfuro. De acuerdo a lo sugerido por el estudio de DFT, enlaces disulfuro se rompen, lo cual reduce el impedimento estérico entre grupos funcionales y permite la formación de enlaces entre grupos $-SH$ del AC con grupos $-OH$ del almidón termoplástico. Esta disponibilidad de grupos funcionales también permite la formación de enlaces entre N-H de AC con O-H de TPS; además, hay unión de grupos N-H de PST con grupos carboxilo de AC, entre otros. Dichos enlaces causan un incremento en las propiedades mecánicas de los compuestos. Además, se observó que los compuestos que contienen AC tratado con la mayor concentración de KOH presentaron menores propiedades de tensión pero mayor estabilidad térmica. Esto coincide con lo reportado en la literatura para queratina tratada en medio alcalino, donde se forman derivados de aminoácidos que causan disminución de la resistencia y aumento de la estabilidad de los materiales. De la misma manera, esos materiales más estables, presentaron menor absorción de agua. Por otra parte, en los análisis de microscopía óptica se observó que los materiales que contienen 2% AC, independientemente de la concentración, presentaron una mejor unión entre componentes.

Se realizó una comparación con la resistencia a la tensión, módulo de Young y absorción de agua de algunos materiales similares, obteniéndose en general valores superiores en propiedades mecánicas y menor absorción de agua.

Tomando en cuenta todo lo anterior, se recomienda utilizar los compuestos que contienen AC tratado con la menor concentración, ya que presentaron mejores

resultados, además de requerir menor cantidad de reactivos. En cuanto al porcentaje, se sugiere utilizar 3 o 4% debido a que los resultados son similares y se estaría utilizando una mayor cantidad de residuo, para evitar la acumulación y como consecuencia, reducir la contaminación del medio ambiente. De acuerdo a los resultados obtenidos en pruebas de crecimiento de plantas (Apéndice A), se sugiere utilizar el nuevo material en macetas o germinadores de plantas y así introducirlo en una economía circular.

CAPÍTULO 9: Conclusiones generales

9.1 Conclusiones Generales

En este trabajo se estudió la viabilidad del pelambre tratado en medio alcalino, para ser utilizado como agente compatibilizante entre pelambre sin tratamiento como fibra de refuerzo y la matriz polimérica compuesta de almidón de maíz plastificado con glicerol.

Las mezclas se procesaron por dos métodos diferentes, en el primero se mezclaron los componentes por extrusión y se moldearon por inyección. Se observó que la resistencia a la tensión aumentaba al agregar AC; sin embargo, no hubo diferencia importante al comparar con el blanco. Lo anterior, se atribuyó a un procesamiento excesivo, en el cual el tratamiento alcalino, la temperatura y los esfuerzos mecánicos, entre otros factores, afectan las propiedades del material debido a reacciones de termo-oxidación que dan lugar a la degradación de las cadenas poliméricas hasta tamaños que ya no benefician a las

propiedades mecánicas de los materiales. Por lo cual, se optó por probar otro método de procesamiento, menos agresivo para la obtención del material compuesto, como lo es el mezclado en equipo Brabender y moldeo por compresión. Como resultado, los materiales obtenidos mostraron mejores propiedades. Se observó que los compuestos con AC tratado con la concentración 0.25 N de KOH fueron, los que arrojaron los mejores resultados en resistencia a la tensión y absorción de agua. De acuerdo con las observaciones, se puede concluir que el método de procesamiento juega un papel muy importante para el desempeño mecánico de los materiales compuestos, ya que se observó que la combinación de altas temperaturas con tratamiento alcalino y cizalla, provocaron la degradación de los materiales, afectando sus propiedades mecánicas. Lo anterior puede explicarse por la desintegración de los polipéptidos hasta tamaños moleculares lo suficientemente pequeños para mostrar un efecto plastificante al ocupar espacios entre cadenas poliméricas, permitiendo mayor elongación de los materiales. Además, se puede dar la formación de derivados de aminoácidos como la lantionina, que también afecta a las propiedades mecánicas.

En cuanto a las posibles aplicaciones del material, se propone utilizarlo como maceta o germinador, ya que en las pruebas realizadas (Anexo A) se observó que el material se biodegrada completamente en la tierra, en un tiempo máximo de 12 semanas; además, se observó que los productos de la biodegradación del material, favorecen el crecimiento de las plantas que fueron sembradas ya que aporta nutrientes, incluyendo nitrógeno, mineral importante en el crecimiento de plantas.

Referencias bibliográficas

- [1] Abdullah, A. H.D., S. Chalimah, I. Primadona, and M. H.G. Hanantyo. 2018. “Physical and Chemical Properties of Corn, Cassava, and Potato Starchs.” *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 160 (1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/160/1/012003>.
- [2] Abera, Woldeyes, Demasha, Miyake. 2020. “The Effect of Plasticizers on Thermoplastic Starch Films Developed from the Indigenous Ethiopian Tuber Crop Anchote (*Coccinia Abyssinica*) Starch.” *Int J Biol Macromol.* 176 (1): 139–48. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.218>.
- [3] Abid, Umer, Yasir Qayyum Gill, Muhammad Shafiq Irfan, Rehan Umer, and Farhan Saeed. 2021. “Potential Applications of Polycarbohydrates, Lignin, Proteins, Polyacids, and Other Renewable Materials for the Formulation of Green Elastomers.” *International Journal of Biological Macromolecules* 181: 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.057>.
- [4] Abu Shaid Sujon, Md, Mohammad Ahsan Habib, and Mohammad Zoynal Abedin. 2020. “Experimental Investigation of the Mechanical and Water Absorption Properties on Fiber Stacking Sequence and Orientation of Jute/Carbon Epoxy Hybrid Composites.” *Journal of Materials Research and Technology* 9 (5): 10970–81. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.079>.
- [5] Adewumi, Funmilayo Deborah, Labunmi Lajide, Ezekiel Adewole, and Jonathan Abidemi Johnson. 2022. “Synthesis and Characterization of Native and Modified Bitter Yam Starch Grafted with Acrylonitrile.” *Polimeros* 32 (4). <https://doi.org/10.1590/0104-1428.20220020>.
- [6] Ajwad, Ali, Usman Ilyas, Lutufullah Muzammal, Azhan Umer, and Syed Muneeb. 2024. “Evaluation of Strength Parameters of Plain and Reinforced Concrete with the Addition of Polypropylene Fibers” 43 (1): 111–18.
- [7] Alashwal, Basma Y, Mohamed Saad Bala, Arun Gupta, Swati Sharma, and Puranjan Mishra. 2020. Improved Properties of Keratin-Based Bioplastic Film Blended with Microcrystalline Cellulose : A Comparative Analysis.” *Journal of King Saud University - Science* 32 (1): 853–57. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2019.03.006>.
- [8] Almazrouei, Manar, Tala El Samad, and Isam Janajreh. 2017. “Thermogravimetric Kinetics and High Fidelity Analysis of Crude Glycerol.” *Energy Procedia* 142: 1699–1705. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.552>.
- [9] Aluigi, Annalisa, Claudia Vineis, Alessio Varesano, Giorgio Mazzuchetti, Franco Ferrero, and Claudio Tonin. 2008. “Structure and Properties of Keratin/PEO Blend Nanofibres.” *European Polymer Journal* 44 (8): 2465–75. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.06.004>.
- [10] Arpitha, G. R., Akarsh Verma, Sanjay M R, Sergey Gorbatyuk, Anish Khan, Tariq Rashad Sobahi, Abdullah M. Asiri, and Suchart Siengchin. 2022. “Bio-Composite Film from Corn Starch Based Vetiver Cellulose.” *Journal of Natural Fibers* 19 (16): 14634–44. <https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2068174>.

- [11] ASTM - American Society for Testing Materials. 2019. "ASTM D6400 - 19 Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to Be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities." *Annual Book of ASTM Standards*, 1–3. <https://doi.org/10.1520/D6400-12.2>.
- [12] Athanasiou, Varvara, Pandora Thimi, Melina Liakopoulou, Foteini Arfara, Dimitra Stavroulaki, Iro Kyroglou, Dimitrios Skourtis, et al. 2020. "Synthesis and Characterization of the Novel Nε-9-Fluorenylmethoxycarbonyl-L-Lysine N-Carboxy Anhydride. Synthesis of Well-Defined Linear and Branched Polypeptides." *Polymers* 12 (12): 1–28. <https://doi.org/10.3390/polym12122819>.
- [13] Azman, M A, M R M Asyraf, A Khalina, Michal Petrů, C M Ruzaidi, S M Sapuan, W B Wan Nik, M R Ishak, R A Ilyas, and M J Suriani. 2021. "Natural Fiber Reinforced Composite Material for Product Design: A Short Review." *Polymers* 13 (12). <https://doi.org/10.3390/polym13121917>.
- [14] Badia, J. D., L. Santonja-Blasco, A. Martínez-Felipe, and A. Ribes-Greus. 2012. *Hygrothermal Ageing of Reprocessed Polylactide. Polymer Degradation and Stability*. Vol. 97. <https://doi.org/10.1016/j.polymerdegradstab.2012.06.001>.
- [15] Badui Dergal, Salvador. 2006. *Química de Los Alimentos. Química de Los Alimentos*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [16] Bakry, N. F., M. I.N. Isa, and N. M. Sarbon. 2017. "Effect of Sorbitol at Different Concentrations on the Functional Properties of Gelatin/Carboxymethyl Cellulose (CMC)/Chitosan Composite Films." *International Food Research Journal* 24 (4): 1753–62.
- [17] Balla, Bence, András Bartos, Dávid Kun, Emília Csiszár, János Móczó, and Erika Fekete. 2021. "Improving Mechanical and Water Sorption Properties of Thermoplastic Starch by Incorporating Chitosan Filler." *Polymer Testing* 101. <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2021.107278>.
- [18] Baranwal, Jaya, Brajesh Barse, Antonella Fais, Giovanna Lucia Delogu, and Amit Kumar. 2022. "Biopolymer: A Sustainable Material for Food and Medical Applications." *Polymers* 14 (5). <https://doi.org/10.3390/polym14050983>.
- [19] Barta, Josef, Katerina Hajkova, Adam Sikora, Tereza Jurczykova, Daniela Popelkova, and Petr Kalous. 2023. "Effect of a Nanocellulose Addition on the Mechanical Properties of Paper" 16 (73). <https://doi.org/10.3390/polym16010073>.
- [20] Bautista, Ma Elena, Lourdes Pérez, M. Teresa García, Sara Cuadros, and Agustín Marsal. 2015. "Valorization of Tannery Wastes: Lipoamino Acid Surfactant Mixtures from the Protein Fraction of Process Wastewater." *Chemical Engineering Journal* 262: 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.004>.
- [21] Berechet, Mariana Daniela, Demetra Simion, Maria Stanca, Ciprian Chelaru, Cosmin Andrei Alexe, and Maria Râpă. 2020. "The Influence of Alkaline Extraction on Some Keratin Hydrolysates Properties." *ICAMS Proceedings of the International Conference on Advanced Materials and Systems*. 127–32. <https://doi.org/10.24264/icams-2020.II.3>.
- [22] Bezirhan, Ezgi, and H Duygu Bilgen. 2019. "A Review: Investigation of Bioplastics," *Journal of Civil Engineering and Architecture* 9 (2015) 188-192. <https://doi.org/10.17265/1934-7359/2015.02.007>.
- [23] Bhavya, Karanam Sai, P. Raji, A. Jenifer Selvarani, Antony V. Samrot, Pazhayakath Thevarkattil Mohamed Javad, and V. V.S.S. Appalaraju. 2019. "Leather Processing, Its Effects on Environment and Alternatives of Chrome Tanning." *International Journal of*

- Advanced Research in Engineering and Technology* 10 (6): 69–79.
<https://doi.org/10.34218/IJARET.10.6.2019.009>.
- [24] Billingham, Norman C. and Chiellini Emo. 2003. “Environmentally Degradable Plastics Based on Oxo-Biodegradation of Conventional Polyolefins.” *Biodegradable Polymers and Plastics*. 313–25. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9240-6_21.
- [25] Blanc, Simone, Stefano Massaglia, Filippo Brun, Cristiana Peano, and Angela Mosso. 2019. “Use of Bio-Based Plastics in the Fruit Supply Chain : An Integrated Approach to Assess Environmental , Economic , and Social Sustainability.”
- [26] Bodirlau, Ruxanda, Carmen Alice Teaca, and Iuliana Spiridon. 2013. “Influence of Natural Fillers on the Properties of Starch-Based Biocomposite Films.” *Composites Part B: Engineering* 44 (1): 575–83.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.039>.
- [27] Cai, Zeming, Minqian Li, Ziyang Zhu, Xiaocui Wang, Yuanyin Huang, Tianmu Li, Han Gong, and Muting Yan. 2023. “Biological Degradation of Plastics and Microplastics: A Recent Perspective on Associated Mechanisms and Influencing Factors.” *Microorganisms* 11 (7). <https://doi.org/10.3390/microorganisms11071661>.
- [28] Cardamone, Jeanette M., Alberto Nuñez, Rafael A. Garcia, and Mila Aldema-Ramos. 2009. “Characterizing Wool Keratin.” *Research Letters in Materials Science* 2009 (c): 1–6. <https://doi.org/10.1155/2009/147175>.
- [29] Carola Palomino Amorín, Carmen, Lena Tellez Monzon, and Lizardo Visitación Figueroa. 2018. “Industria Curtiembre Identification of Lead Union Sites on the Hair Adsorbent Surface of the Tannery Industry.” *Rev Soc Quím Perú* 84 (1).
- [30] Carvalho, Anna Paula Azevedo De, and Alex Silva Da Sirqueira. 2016. “Effect of Compatibilization in Situ on PA/SEBS Blends.” *Polimeros* 26 (2): 123–28.
<https://doi.org/10.1590/0104-1428.2195>.
- [31] Chilakamarry, Chaitanya Reddy, Syed Mahmood, Siti Nadiah Binti Mohd Saffe, Mohd Azmir Bin Arifin, Arun Gupta, Mohamed Yacin Sikkandar, S. Sabarunisha Begum, and Boya Narasaiah. 2021. “Extraction and Application of Keratin from Natural Resources: A Review.” *Biotech* 11 (5): 1–12. <https://doi.org/10.1007/s13205-021-02734-7>.
- [32] Chojnacka, Katarzyna, Helena Górecka, Izabela Michalak, and Henryk Górecki. 2011. “A Review: Valorization of Keratinous Materials.” *Waste and Biomass Valorization* 2 (3): 317–21. <https://doi.org/10.1007/s12649-011-9074-6>.
- [33] Chojnacka, Katarzyna, Dawid Skrzypczak, Katarzyna Mikula, Anna Witek-Krowiak, Grzegorz Izydorczyk, Ksawery Kuligowski, Paulina Bandrów, and Marek Kułczyński. 2021. “Progress in Sustainable Technologies of Leather Wastes Valorization as Solutions for the Circular Economy.” *Journal of Cleaner Production* 313 (May). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127902>.
- [34] Coroaba, Adina, Anca E. Chiriac, Liviu Sacarescu, Tudor Pinteala, Bogdan Minea, Sorin Alexandru Ibanescu, Mihaela Perteau, et al. 2020. “New Insights into Human Hair: SAXS, SEM, TEM and EDX for Alopecia Areata Investigations.” *PeerJ* 2020 (1): 1–22. <https://doi.org/10.7717/peerj.8376>.
- [35] Correa, Ana Carolina, Vitor Brait Carmona, José Alexandre Simão, Luiz Henrique Capparelli Mattoso, and José Manoel Marconcini. 2017. “Biodegradable Blends of Urea Plasticized Thermoplastic Starch (UTPS) and Poly(ϵ -Caprolactone) (PCL): Morphological, Rheological, Thermal and Mechanical Properties.” *Carbohydrate Polymers* 167: 177–84. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.051>.

- [36] Cuevas-Carballo, Z. B., S. Duarte-Aranda, and G. Canché-Escamilla. 2017. "Properties and Biodegradability of Thermoplastic Starch Obtained from Granular Starches Grafted with Polycaprolactone." *International Journal of Polymer Science* 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3975692>.
- [37] Dąbrowska, Małgorzata, Agata Sommer, Izabela Sinkiewicz, Antoni Taraszkiewicz, and Hanna Staroszczyk. 2021. "An Optimal Designed Experiment for the Alkaline Hydrolysis of Feather Keratin." *Environmental Science and Pollution Research*, no. 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17649-2>.
- [38] Diler, Harun, Sefa Durmaz, Mehmer Acar, Uğur Aras, and Yusuf Ziya Erdil. 2023. "The Effect of Vermiculite on Flame Retardancy, Physical and Mechanical Properties of Wood Plastic Composites." *BioResources* 19 (1): 183–94. <https://doi.org/10.15376/biores.19.1.183-194>.
- [39] Dinorín-Téllez, J.G., López-y-López, V.E., Delgado-Macuil, M., Rojas López, Marlon. 2008. "Caracterización de Aceite de Desecho Para La Producción de Biodiesel Mediante Espectroscopia Infrarroja," LI Congreso Nacional SMF / XXI Reunión anual AMO. <https://repositoriodigital.ipn.mx/handle/123456789/9044>.
- [40] Divakara Rao, P, C Udaya Kiran, and K Eshwara Prasad. 2017. "Effect of Fiber Loading and Void Content on Tensile Properties of Keratin Based Randomly Oriented Human Hair Fiber Composites." *International Journal of Composite Materials* (5): 136–43. <https://doi.org/10.5923/j.comaterials.20170705.02>.
- [41] Domínguez-Pérez, L., Lagunes-Gálvez, L., Barajas-Fernández, J., Olán-acosta, M., R. García-alamilla, and P. García-alamilla. 2019. "Vibrational Characterization." *Multidisciplinary Scientific Journal* 29 (2007–9621): 1–17. <https://doi.org/10.15174/au.2019.2172>.
- [42] Donato, R. K., and Mija A. 2020. "Keratin Associations with Synthetic, Biosynthetic and Natural Polymers: An Extensive Review." *Polymers* 12 (1): 1–64. <https://doi.org/10.3390/polym12010032>.
- [43] Dou, Yao, Buning Zhang, Ming He, Guoqiang Yin, and Yingde Cui. 2014. "Preparation and Physicochemical Properties of Dialdehyde Starch Crosslinked Feather Keratin/PVA Composite Films." *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 51 (12): 1009–15. <https://doi.org/10.1080/10601325.2014.967108>.
- [44] Dou, Yao, Buning Zhang, Ming He, Guoqiang Yin, and Yingde Cui. 2016. "The Structure, Tensile Properties and Water Resistance of Hydrolyzed Feather Keratin-Based Bioplastics." *Chinese Journal of Chemical Engineering* 24 (3): 415–20. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.11.007>.
- [45] Drobot, Mioara, Zdenka Persin, Lidija Fras Zemljic, Tamiselvan Mohan, Karin Stana-Kleinschek, Ales Doliska, Matej Bracic, Volker Ribitsch, Valeria Harabagiu, and Sergiu Coseri. 2013. "Chemical Modification and Characterization of Poly(Ethylene Terephthalate) Surfaces for Collagen Immobilization." *Central European Journal of Chemistry* 11 (11): 1786–98. <https://doi.org/10.2478/s11532-013-0319-z>.
- [46] Durmaz, Sefa, Erkan Avci, and Fatih Mengeloglu. 2023. "The Effect of Chopped Glass and Carbon Fiber Reinforcement on Physical, Mechanical, and Fire Performance of Wood Plastic Composites" *Drewno* 66 (212): 00016. <https://doi.org/10.53502/wood-177638>.
- [47] Eivazzadeh-Keihan, Reza, Zahra Sadat, Farnaz Lalebeigi, Nooshin Naderi, Leila Panahi, Fatemeh Ganjali, Sakineh Mahdian, et al. 2023. "Effects of Mechanical Properties of

Carbon-Based Nanocomposites on Scaffolds for Tissue Engineering Applications: A Comprehensive Review.” *Nanoscale Advances*. 6, 337-366 <https://doi.org/10.1039/d3na00554b>.

- [48] Eksiler K., Andou* Y. and Shirai Y. 2017. “Green Polymer Blends Compatibilized with Biomass Derived-Agents.” *Academia Journal of Environmental Science* 5 (November): 193–99. <https://doi.org/10.15413/ajes.2017.0128>.
- [49] El-Hadi, Ahmed M. 2017. “Increase the Elongation at Break of Poly (Lactic Acid) Composites for Use in Food Packaging Films.” *Scientific Reports* 7 (May): 1–14. <https://doi.org/10.1038/srep46767>.
- [50] Encalada, Katherine, María Belén Aldás, Erick Proaño, and Vladimir Valle. 2018. “An Overview of Starch-Based Biopolymers and Their Biodegradability.” *Revista Ciencia e Ingeniería* 39 (3): 245–58.
- [51] Espinoza-Valdemar, Rosa M, Sotelo-Navarro, Perla X, Quecholac-Piña, Mariel Z, García-Rivera, Mariel A, Margarita Beltrán-Villavicencio, and Sara Ojeda-Benítez. 2014. “Biological Recycling of Used Baby Diapers in a Small-Scale Composting System Resources , Conservation and Recycling Biological Recycling of Used Baby Diapers in a Small-Scale Composting System.” *Resources, Conservation and Recycling* 87: 153–57. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.03.015>.
- [52] Estrada-Monje, Anayansi, Sergio Alonso-Romero, Roberto Zitzumbo-Guzmán, Iván Alziri Estrada-Moreno, and Erasto Armando Zaragoza-Contreras. 2021. “Thermoplastic Starch-Based Blends with Improved Thermal and Thermomechanical Properties.” *Polymers* 13 (23). <https://doi.org/10.3390/polym13234263>.
- [53] Fadlelmoula, Ahmed, Diana Pinho, Vitor Hugo Carvalho, Susana O. Catarino, and Graça Minas. 2022. “Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy to Analyse Human Blood over the Last 20 Years: A Review towards Lab-on-a-Chip Devices.” *Micromachines* 13 (2). <https://doi.org/10.3390/mi13020187>.
- [54] Ferri, Jose M., Daniel Garcia-Garcia, Emilio Rayón, Maria D. Samper, and Rafael Balart. 2020. “Compatibilization and Characterization of Polylactide and Biopolyethylene Binary Blends by Non-Reactive and Reactive Compatibilization Approaches.” *Polymers* 12 (6). <https://doi.org/10.3390/POLYM12061344>.
- [55] Flores-Hernandez, C., Carlos Velasco-Santos, José Luis Rivera-Armenta, Oscar Gomez-Guzman, José Martin Yañez-Limon, Imelda Olivas-Armendariz, Juventino Lopez-Barroso, and Ana Laura Martinez-Hernandez. 2021. “Additive Manufacturing of Green Composites: Poly (Lactic Acid) Reinforced with Keratin Materials Obtained from Angora Rabbit Hair.” *Journal of Applied Polymer Science* 138 (18): 1–13. <https://doi.org/10.1002/app.50321>.
- [56] Flores-Hernández, Cynthia G., Arturo Colin-Cruz, Carlos Velasco-Santos, Víctor M. Castaño, Armando Almendarez-Camarillo, Imelda Olivas-Armendariz, and Ana L. Martínez-Hernández. 2018. “Chitosan–Starch–Keratin Composites: Improving Thermo-Mechanical and Degradation Properties Through Chemical Modification.” *Journal of Polymers and the Environment* 26 (5): 2182–91. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1115-1>.
- [57] Flores-Hernández, Cynthia G., Arturo Colín-Cruz, Carlos Velasco-Santos, Víctor M. Castaño, José L. Rivera-Armenta, Armando Almendarez-Camarillo, Perla E. García-Casillas, and Ana L. Martínez-Hernández. 2014. “All Green Composites from Fully

- Renewable Biopolymers: Chitosan-Starch Reinforced with Keratin from Feathers.” *Polymers* 6 (3): 686–705. <https://doi.org/10.3390/polym6030686>.
- [58] Flores-Hernandez, Cynthia G., Ana L. Martinez-Hernandez, Arturo Colin-Cruz, Fernando Martinez-Bustos, Víctor M. Castaño, Imelda Olivas-Armendariz, Armando Almendarez-Camarillo, and Carlos Velasco-Santos. 2018. “Starch Modified With Chitosan and Reinforced With Feather Keratin Materials Produced by Extrusion Process: An Alternative to Starch Polymers.” *Starch/Staerke* 70 (11–12): 1–11. <https://doi.org/10.1002/star.201700295>.
- [59] Fong, Rebecca J., Alexander Robertson, Peter E. Mallon, Richard L. Thompson, and Saabome Samuel Muobom. 2018. “The Impact of Plasticizer and Degree of Hydrolysis on Free Volume of Poly(vinyl alcohol) Films.” *Polymers* 10 (9): 1138–44. <https://doi.org/10.3390/POLYM10091036>.
- [60] Gaitán, Alexander. 2016. “Fabricación y Propiedades Físicas de Aglomerados de Pennisetum Purpureum Schum, Philodendron Longirrhizum y Musa Acuminata Production and Physical Properties of Agglomerates of Pennisetum Purpureum Schum, Philodendron Longirrhizum and Muse Acuminata.” *Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias* 25 (1): 5–11. <http://scielo.sld.cu/pdf/rcta/v25n1/rcta01116.pdf>.
- [61] Gamage, Ashoka, Anuradhi Liyanapathirana, Asanga Manamperi, Chamila Gunathilake, Sudhagar Mani, Othmane Merah, and Terrence Madhujith. 2022. “Applications of Starch Biopolymers for a Sustainable Modern Agriculture.” *Sustainability (Switzerland)* 14 (10). <https://doi.org/10.3390/su14106085>.
- [62] Gaylord, Norman G. 1989. “Compatibilizing Agents: Structure and Function in Polyblends.” *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* 26 (8): 1211–29. <https://doi.org/10.1080/00222338908052043>.
- [63] Giteru, Stephen G., Derek H. Ramsey, Yakun Hou, Lei Cong, Anand Mohan, and Alaa El Din Ahmed Bekhit. 2022. “Wool Keratin as a Novel Alternative Protein: A Comprehensive Review of Extraction, Purification, Nutrition, Safety, and Food Applications.” *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 22 (1): 643–87. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.13087>.
- [64] Goyal, Sahil, Marius Dotter, Elise Diestelhorst, Jan Lukas Storck, Andrea Ehrmann, and Boris Mahltig. 2022. “Extraction of Keratin from Wool and Its Use as Biopolymer in Film Formation and in Electrospinning for Composite Material Processing.” *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* 17: 1–11. <https://doi.org/10.1177/15589250221090499>.
- [65] Grigore, Madalina. 2017. “Methods of Recycling , Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers.” *Recycling* 2 (4): 24. <https://doi.org/10.3390/recycling2040024>.
- [66] Gupta, Ankush. 2014. “Human Hair ‘Waste’ and Its Utilization: Gaps and Possibilities.” *Journal of Waste Management* 2014: 1–17. <https://doi.org/10.1155/2014/498018>.
- [67] Harun, Noorfidza Y., and Muhammad T. Afzal. 2016. “Effect of Particle Size on Mechanical Properties of Pellets Made from Biomass Blends.” *Procedia Engineering* 148: 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.445>.
- [68] Hazrol, M. D., S. M. Sapuan, E. S. Zainudin, M. Y.M. Zuhri, and N. I. Abdul Wahab. 2021. “Corn Starch (Zea Mays) Biopolymer Plastic Reaction in Combination with Sorbitol and Glycerol.” *Polymers* 13 (2): 1–22. <https://doi.org/10.3390/polym13020242>.
- [69] Hou, Yongqing, Zhenlong Wu, Zhaolai Dai, Genhu Wang, and Guoyao Wu. 2017. “Protein Hydrolysates in Animal Nutrition: Industrial Production, Bioactive Peptides,

- and Functional Significance.” *Journal of Animal Science and Biotechnology* 8 (1): 1–13. <https://doi.org/10.1186/s40104-017-0153-9>.
- [70] Hsu, Kai Hung, Chin Wen Chen, Li Yuan Wang, Hao Wei Chan, Cyuan Lun He, Chia Jung Cho, Syang Peng Rwei, and Chi Ching Kuo. 2019. “Bio-Based Thermoplastic Poly(Butylene Succinate-: Co -Propylene Succinate) Copolyesters: Effect of Glycerol on Thermal and Mechanical Properties.” *Soft Matter* 15 (47): 9710–20. <https://doi.org/10.1039/c9sm01958h>.
- [71] Ibrahim, M. M., Hesham Moustafa, Eid N.Abd El Rahman, Sherif Mehanny, Mohamed H. Hemida, and Emad El-Kashif. 2020. “Reinforcement of Starch Based Biodegradable Composite Using Nile Rose Residues.” *Journal of Materials Research and Technology* 9 (3): 6160–71. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.04.018>.
- [72] Jarerat, Amnat, Yutaka Tokiwa, and Hideo Tanaka. 2006. “Production of Poly(L-Lactide)-Degrading Enzyme by *Amycolatopsis Orientalis* for Biological Recycling of Poly(L-Lactide).” *Applied Microbiology and Biotechnology* 72 (4): 726–31. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0343-4>.
- [73] Jumaidin, R., S. M. Sapuan, M. Jawaid, M. R. Ishak, and J. Sahari. 2016. “Characteristics of Thermoplastic Sugar Palm Starch/Agar Blend: Thermal, Tensile, and Physical Properties.” *International Journal of Biological Macromolecules* 89: 575–81. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.028>.
- [74] Kakkar, Prachi, Balaraman Madhan, and Ganesh Shanmugam. 2014. “Extraction and Characterization of Keratin from Bovine Hoof: A Potential Material for Biomedical Applications,” *SpringerPlus* 3: 1–9.
- [75] Kale, D., Darade, D. & Sahu, A. 2021. “A Literature Review on Injection Moulding Process Based on Runner System and Process Variables A Literature Review on Injection Moulding Process Based on Runner System and Process Variables.” *Materials Science and Engineering* 1017: 1–8. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1017/1/012031>.
- [76] Kamruzzaman, Mohammed, Satoshi Takahama, and Ann M. Dillner. 2018. “Quantification of Amine Functional Groups and Their Influence on OM/OC in the IMPROVE Network.” *Atmospheric Environment* 172: 124–32. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.10.053>.
- [77] Khosa, Muhammad Arshad, Jianping Wu, and Aman Ullah. 2013. “Chemical Modification, Characterization, and Application of Chicken Feathers as Novel Biosorbents.” *RSC Advances* 3 (43): 20800–810. <https://doi.org/10.1039/c3ra43787f>.
- [78] Kliem, Silvia, Marc Kreutzbruck, and Christian Bonten. 2020. “Review on the Biological Degradation of Polymers in Various Environments.” *Materials* 13 (20): 1–18. <https://doi.org/10.3390/ma13204586>.
- [79] Kopsic, T., G. Malek, and A. Hack. 1964. “Lantionina. Conceptos Modernos. Importancia. Contenidos En Lanãs Argentinas.” *Deutsches Wollforschungsinstitut de Aachen*.
- [80] Kowalczyk, Dorota, and Monika Pitucha. 2019. “Application of FTIR Method for the Assessment of Immobilization of Active Substances in the Matrix of Biomedical Materials.” *Materials* 12 (18). <https://doi.org/10.3390/ma12182972>.
- [81] Kusmono, H. Hestiawan, and Jamasri. 2020. “The Water Absorption, Mechanical and Thermal Properties of Chemically Treated Woven Fan Palm Reinforced Polyester

- Composites.” *Journal of Materials Research and Technology* 9 (3): 4410–20. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.065>.
- [82] Lamberti, Fabio M, Luis A Román, and Ramírez Joseph. 2020. “Recycling of Bioplastics : Routes and Benefits.” *Journal of Polymers and the Environment* 28 (10): 2551–71. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01795-8>.
- [83] Lau, Kin, Pui yan Hung, Min Hao Zhu, and David Hui. 2018. “Properties of Natural Fibre Composites for Structural Engineering Applications.” *Composites Part B: Engineering* 136 (November 2017): 222–33. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.10.038>.
- [84] Lazarus, Benjamin S., Charul Chadha, Audrey Velasco-Hogan, Josiane D.V. Barbosa, Iwona Jasiuk, and Marc A. Meyers. 2021. “Engineering with Keratin: A Functional Material and a Source of Bioinspiration.” *IScience* 24 (8): 102798. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102798>.
- [85] Lilin Lu, Hui Hu, Hua Hou and Baoshan Wang. 2013. “An Improved B3LYP Method in the Calculation of Organic Thermochemistry and Reactivity” *Computational and Theoretical Chemistry* 1015(2013) 64-71.
- [86] Lim, Berlinda Kwee Hong, and Eng San Thian. 2022. “Effects of Molecular Weight of Chitosan in a Blend with Polycaprolactone and Grapefruit Seed Extract for Active Packaging and Biodegradation.” *Food Packaging and Shelf Life* 34 (August): 100931. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100931>.
- [87] Lima, Cibele Rosana Ribeiro De Castro, Mariana Mandelli De Almeida, Maria Valéria Robles Velasco, and Jivaldo Do Rosário Matos. 2016. “Thermoanalytical Characterization Study of Hair from Different Ethnicities.” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 123 (3): 2321–28. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5070-6>.
- [88] Liu, Hui, Xiumin Li, Mengya Li, Yafei Zhang, Keyong Tang, Jie Liu, Xuejing Zheng, and Ying Pei. 2021. “A Simple and Sustainable Beamhouse by the Recycling of Wastewater from KCl-Dispase Synergistic Unhairing in Leather Making.” *Journal of Cleaner Production* 282: 124535. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124535>.
- [89] Liu, Xue, Liyun Yu, Zicai Zhu, Yi Nie, and Anne Ladegaard Skov. 2021. “Silicone-Ionic Liquid Elastomer Composite with Keratin as Reinforcing Agent Utilized as Pressure Sensor.” *Macromolecular Rapid Communications* 42 (5). <https://doi.org/10.1002/marc.202000602>.
- [90] Lupano, Cecilia. 2013. *Modificaciones de Componentes de Los Alimentos: Cambios Químicos y Bioquímicos Por Procesamiento y Almacenamiento. Universidad Nacional de La Plata*. Vol. Primera. 20-22.
- [91] Mohammed, Kasim. 2017. “Tannery Waste Management: Challenges and Opportunities.” *7th National Water Conference, Kano (2017)*, July: 1–7.
- [92] Molari, Juliana Augusto, and Deborah Dibbern Brunelli. 2021. “ABS/Recycled PCTG Blend Compatibilized with SBS: Effect on Mechanical Properties and Morphology.” *Polimeros* 31 (3). <https://doi.org/10.1590/0104-1428.20210074>.
- [93] Monteiro, Valéria F., A. P. Maciel, and E. Longo. 2005. “Thermal Analysis of Caucasian Human Hair.” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 79 (2): 289–93. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0051-9>.
- [94] Mora-Maldonado, Luz Elena, María Maldonado-Santoyo, Beatriz Padilla-Rizo, Anayansi Estrada-Monje, Guadalupe Sánchez-Olivares, and José J. N. Segoviano-Garfias. 2020. “Reciclado de Subproductos de Origen Animal: Composición y Valor Nutritivo Del Pelo Bovino Hidrolizado Hidrotérmicamente.” *Revista de Ciencias*

- Ambientales* 54 (2): 92–110. <https://doi.org/10.15359/rca.54-2.5>.
- [95] Moshood, Taofeeq D., Gusman Nawanir, Fatimah Mahmud, Fazeeda Mohamad, Mohd Hanafiah Ahmad, and Airin AbdulGhani. 2022. “Biodegradable Plastic Applications towards Sustainability: A Recent Innovations in the Green Product.” *Cleaner Engineering and Technology* 6: 100404. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100404>.
- [96] Muhammad, Arbanah, Ahmad Ramli Rashidi, Meor Muhammad, and Hafiz Shah. 2018. “Effect of Coconut Fiber Reinforcement on Mechanical Properties of Corn Starch Bioplastics.” *International Journal of Engineering and Technology* 7 (4.18): 267–70.
- [97] Muñoz, E., and J. A. García-Manrique. 2015. “Water Absorption Behaviour and Its Effect on the Mechanical Properties of Flax Fibre Reinforced Bioepoxy Composites.” *International Journal of Polymer Science* 2015: 16–18. <https://doi.org/10.1155/2015/390275>.
- [98] Muratov, Dmitry S., Vladislav Vanyushin, Viktoria A. Koshlakova, Evgeny A. Kolesnikov, Aleksey V. Maksimkin, Andrey A. Stepashkin, and Denis V. Kuznetsov. 2024. “Improved Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene Filled with Reduced Graphene Oxide (RGO) and Hexagonal Boron Nitride (HBN) Particles.” *Journal of Alloys and Compounds* 972 (January): 172882. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172882>.
- [99] Murillo-Vargas, Fabián, Guillermo Jiménez-Villalta, Marianelly Esquivel-Alfaro, and José Roberto Vega-Baudrit. 2021. “Química Orgánica y Bioquímica: Industrial Applications.” *Rev. Colomb. Quim* 50 (1): 20–39. <https://doi.org/https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v50n1.89838>.
- [100] Nader, Joelle, Jean Claude Assaf, Espérance Debs, and Nicolas Louka. 2023. “Innovative Method for Determining Young’s Modulus of Elasticity in Products with Irregular Shapes: Application on Peanuts.” *Processes* 11 (9): 2532. <https://doi.org/10.3390/pr11092532>.
- [101] Nasrollahzadeh, Mahmoud, Monireh Atarod, Mohaddeseh Sajjadi, S. Mohammad Sajadi, and Zahra Issaabadi. 2019. “Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications.” *Interface Science and Technology* 28: 199-322. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00006-7>.
- [102] Noyon, Md Ashikur Rahaman, Md Elias Uddin, Thuhin Kumar Dey, Mamun Jamal, Gokulkumar Sivanantham, and Rashedul Islam. 2024. “Biodegradable Composite from Discarded Hair Keratin and Graphene Oxide with Improved Mechanical, Thermal and Barrier Properties: An Eco-Friendly Solution to Waste Materials.” *Polymer International* 73 (3): 230–37. <https://doi.org/10.1002/pi.6586>.
- [103] Nurazzi, N. M., M. R.M. Asyraf, A. Khalina, N. Abdullah, H. A. Aisyah, S. Ayu Rafiqah, F. A. Sabaruddin, et al. 2021. “A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite for Bullet Proof and Ballistic Applications.” *Polymers* 13 (4): 1–42. <https://doi.org/10.3390/polym13040646>.
- [104] Oluba, Olarewaju M., Egosa Osayame, and Ayoola O. Shoyombo. 2021. “Production and Characterization of Keratin-Starch Bio-Composite Film from Chicken Feather Waste and Turmeric Starch.” *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 33 (December 2020): 101996. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2021.101996>.
- [105] Orozco-Guare O, E., S. Hernández, S. Gómez-Salazar, E. Mendizábal, and I. Katime.

2011. “Estudio Del Hinchamiento de Hidrogeles Acrílicos Terpoliméricos En Agua y En Soluciones Acuosas de Ión Plumboso.” *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 465–70.
- [106] Ospina, Sonia. 2016. “Biopolímeros y Su Aplicación En Medio Ambiente.” *Revista Colombiana de Biotecnología* 17 (2): 5–6. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.biote.v17n2.54295>.
- [107] Palomba, Damián, Gustavo E. Vazquez, and Mónica F. Díaz. 2014. “Prediction of Elongation at Break for Linear Polymers.” *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 139: 121–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2014.09.009>.
- [108] Palomino-Amorin, C., Tellez-Monzon, Lena and Visitación-Figueroa, Lizardo. 2018. “Identification of Lead Union Sites on the Hair.” *Rev Soc Quím Perú* 84 (1).
- [109] Paluch, Magdalena, Justyna Ostrowska, Piotr Tyński, Waldemar Sadurski, and Marcin Konkol. 2022. “Structural and Thermal Properties of Starch Plasticized with Glycerol/Urea Mixture.” *Journal of Polymers and the Environment* 30 (2): 728–40. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02235-x>.
- [110] Pang, Y. X., D. M. Jia, H. J. Hu, D. J. Hourston, and M. Song. 2000. “Effects of a Compatibilizing Agent on the Morphology, Interface and Mechanical Behaviour of Polypropylene/Poly(Ethylene Terephthalate) Blends.” *Polymer* 41 (1): 357–65. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00123-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00123-8).
- [111] Pérez-Chávez, Ricardo, Jöns Sánchez-Aguilar, Fausto Calderas, Lorenza Maddalena, Federico Carosio, and Guadalupe Sanchez-Olivares. 2022. “A Statistical Approach to the Development of Flame Retardant and Mechanically Strong Natural Fibers Biocomposites.” *Polymer Degradation and Stability* 201: 109991. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109991>.
- [112] Ployetchara, Thongkorn, and Shoichi Gohtani. 2018. “Effect of Sugar on Starch Edible Film Properties: Plasticized Effect.” *Journal of Food Science and Technology* 55 (9): 3757–66. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3307-7>.
- [113] Quiroz, Francisco, Francisco Cadena, Luis Sinche, and Iván Chango. 2012. “Estudio de La Degradación En Polímeros Oxo-Biodegradables,” *Revista Politécnica*, 30(1): 179–191.
- [114] Rabe, Sebastian, Guadalupe Sanchez-Olivares, Ricardo Pérez-Chávez, and Bernhard Scharrel. 2019. “Natural Keratin and Coconut Fibres from Industrial Wastes in Flame Retarded Thermoplastic Starch Biocomposites.” *Materials* 12 (3). <https://doi.org/10.3390/ma12030344>.
- [115] Rajabinejad, Hossein, Marina Zoccola, Alessia Patrucco, Alessio Montarsolo, Giorgio Rovero, and Claudio Tonin. 2018. “Physicochemical Properties of Keratin Extracted from Wool by Various Methods.” *Textile Research Journal* 88 (21): 2415–24. <https://doi.org/10.1177/0040517517723028>.
- [116] Rangaswamy, Hanumantharaya, and H M Harsha. 2021. “Experimental Investigation and Optimization of Compression Moulding Parameters for MWCNT / Glass / Kevlar / Epoxy Composites on Mechanical and Tribological Properties.” *Journal of Materials Research and Technology* 15: 327–41. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.037>.
- [117] Reddy, Narendra, Lihong Chen, and Yiqi Yang. 2013. “Biothermoplastics from Hydrolyzed and Citric Acid Crosslinked Chicken Feathers.” *Materials Science and Engineering C* 33 (3): 1203–8. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.12.011>.
- [118] Rodarte De Moura, Carla Veronica, Douglas Da Cruz Sousa, Edmilson Miranda De Moura, Eugênio Celso Emérito De Araújo, and Ilza Maria Sittolin. 2021. “New

- Biodegradable Composites from Starch and Fibers of the Babassu Coconut.” *Polimeros* 31 (1). <https://doi.org/10.1590/0104-1428.09519>.
- [119] Rodrigues, Samara C.S., Fabrício Almeida Silva De Mesquita, Laura H. De Carvalho, Tatianny S. Alves, Rudy Folkersma, Regilda S.Dos R.M. Araújo, Amanda D. Oliveira, and Renata Barbosa. 2023. “Thermal and Mechanical Properties of Polymeric Films Based on PLA / PBAT and Corn Starch and Babassu Mesocarp Starch by Flat Extrusion for Packaging.” *Journal of Food Engineering and Technology* 12 (2): 48–58. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abeaca>.
- [120] Ruiz, Mariana, Karla Pastor, and Adriana Acevedo. 2013. “Biodegradabilidad de Artículos Desechables En Un Sistema de Composta Con Lombriz.” *Informacion Tecnologica*. 24(2): 47-56. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642013000200007>.
- [121] Rusu, Daniela, Marie France Lacrampe, and Patricia Krawczak. 2012. “Bioplastics in Automotive Applications,” 1(1): 1-3.
- [122] Sabbatini, Beatrice, Alessandra Cambriani, Marco Cespi, Giovanni Filippo Palmieri, Diego Romano Perinelli, and Giulia Bonacucina. 2021. “An Overview of Natural Polymers as Reinforcing Agents for 3D Printing.” *ChemEngineering* 5 (4). <https://doi.org/10.3390/chemengineering5040078>.
- [123] Sahu, Parul, and Gupta, M. K. 2022. “Water Absorption Behavior of Cellulosic Fibres Polymer Composites: A Review on Its Effects and Remedies.” *Journal of Industrial Textiles* 51 (5S): 7480S-7512S. <https://doi.org/10.1177/1528083720974424>.
- [124] Salazar-Cedillo, Marcela. 2013. “Determinación Del Método Para La Obtención de Queratina Cosmética a Partir de Plumas Gallináceas.” *Universidad Central Del Ecuador*.
- [125] Samir, Aya, Fatma H. Ashour, A. A. Abdel Hakim, and Mohamed Bassyouni. 2022. “Recent Advances in Biodegradable Polymers for Sustainable Applications.” *Npj Materials Degradation* 6 (1). <https://doi.org/10.1038/s41529-022-00277-7>.
- [126] Sanjeevi, Sekar, Vigneshwaran Shanmugam, Suresh Kumar, Velmurugan Ganesan, Gabriel Sas, Deepak Joel Johnson, Manojkumar Shanmugam, et al. 2021. “Effects of Water Absorption on the Mechanical Properties of Hybrid Natural Fibre/Phenol Formaldehyde Composites.” *Scientific Reports* 11 (1): 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-92457-9>.
- [127] Santos da Silva, Geovane de Almeida, and José Roberto Moraes D’Almeida. 2022. “Mechanical Properties and Morphology of HDPE/PA12 Blends Compatibilized with HDPE-Alt-MAH.” *Polymers and Polymer Composites* 30: 1–13. <https://doi.org/10.1177/096739112111064049>.
- [128] Sanyang, M.L., Ilyas, R.A., Sapuan, S.M. and Jumaidin, R. 2017. “Bionanocomposites for Packaging Applications.” *Bionanocomposites for Packaging Applications*, January: 1–290. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-67319-6>.
- [129] Schroder, Andre Pierre. 2022. “The Young ’ s Modulus of Wet Paper The Young ’ s Modulus of Wet Paper,” *Journal of Pulp and Paper Science* 1: 1-34.
- [130] Shamsuri, Ahmad Adlie, and Siti Atiqa Al Zahra Mat Darus. 2020. “Statistical Analysis of Tensile Strength and Flexural Strength Data from Universal Testing Machine.” *Asian Journal of Probability and Statistics* 9 (3): 54–62. <https://doi.org/10.9734/ajpas/2020/v9i330230>.
- [131] Sharba, Mohaiman J., Zulkiflle Leman, Mohamed T.H. Sultan, Mohamad R. Ishak, and Mohammad A. Azmah Hanim. 2016. “Partial Replacement of Glass Fiber by

Woven Kenaf in Hybrid Composites and Its Effect on Monotonic and Fatigue

- Properties.” *BioResources* 11 (1): 2665–83. <https://doi.org/10.15376/biores.11.1.2665-2683>.
- [132] Sharma, Swati, Arun Gupta, Ashok Kumar, Chua Gek Kee, Hesam Kamyab, and Syed Mohd Saufi. 2018a. “An Efficient Conversion of Waste Feather Keratin into Ecofriendly Bioplastic Film.” *Clean Technologies and Environmental Policy* 20 (10): 2157–67. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1498-2>.
- [133] Shavandi, Amin, and M. Azam Ali. 2019. *Keratin Based Thermoplastic Biocomposites: A Review. Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. June: 1-28. <https://doi.org/10.1007/s11157-019-09497-x>.
- [134] Sidek, Izathul Shafina, S F Syed-Draman, S R Sheikh-Abdullah, and N Anuar. 2019. “Current Development on Bioplastics and Its Future Prospects: An Introductory Review.” *I TECH MAG* 1: 3–8. <https://doi.org/http://doi.org/10.26480/itechmag.01.2019.03.08 CURRENT>.
- [135] Sihota, Praveer, Ram Naresh Yadav, Vandana Dhiman, Sanjay Kumar Bhadada, Vishwajeet Mehandia, and Navin Kumar. 2019a. “Investigation of Diabetic Patient’s Fingernail Quality to Monitor Type 2 Diabetes Induced Tissue Damage.” *Scientific Reports* 9 (1): 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39951-3>.
- [136] Sirviö, Juho Antti, Miikka Visanko, Jonne Ukkola, and Henrikki Liimatainen. 2018. “Effect of Plasticizers on the Mechanical and Thermomechanical Properties of Cellulose-Based Biocomposite Films.” *Industrial Crops and Products* 122 (June): 513–21. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.06.039>.
- [137] Soroudi, Azadeh, and Ignacy Jakubowicz. 2013. “Recycling of Bioplastics , Their Blends and Biocomposites : A Review.” *European Polymer Journal* 49 (10): 2839–58. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.07.025>.
- [138] Souza, Franck da Rosa de, Jaqueline Benvenuti, Michael Meyer, Hauke Wulf, Enno Klüver, and Mariliz Gutterres. 2022. “Extraction of Keratin from Unhairing of Bovine Hide.” *Chemical Engineering Communications* 209 (1): 118–26. <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1842740>.
- [139] Spoljaric, Steven, Arto Salminen, Nguyen Dang Luong, and Jukka Seppälä. 2013. “Crosslinked Nanofibrillated Cellulose: Poly(Acrylic Acid) Nanocomposite Films; Enhanced Mechanical Performance in Aqueous Environments.” *Cellulose* 20 (6): 2991–3005. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0061-x>.
- [140] Srivastava, Prashant, and Shishir Sinha. 2018a. “Effect of Alkali Treatment on Hair Fiber as Reinforcement of HDPE Composites : Mechanical Properties and Water Absorption Behavior” 25 (3): 571–78. <https://doi.org/10.1515/secm-2016-0198>.
- [141] Sun, Jianwu, Guillermo Monreal Santiago, Feng Yan, Wen Zhou, Petra Rudolf, Giuseppe Portale, and Marleen Kamperman. 2023. “Bioinspired Processing of Keratin into Upcycled Fibers through PH-Induced Coacervation.” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 11 (5): 1985–94. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c06865>.
- [142] Sun, Kai Qiang, Fang Yi Li, Jian Yong Li, Jian Feng Li, Chuan Wei Zhang, Shuai Chen, Xu Sun, and Jin Feng Cui. 2019. “Optimisation of Compatibility for Improving Elongation at Break of Chitosan/Starch Films.” *RSC Advances* 9 (42): 24451–59. <https://doi.org/10.1039/c9ra04053f>.
- [143] Tew, Wan Yin, Chen Ying, Zhang Wujun, Liu Baocai, Tiem Leong Yoon, Mun Fei Yam, and Chen Jingying. 2022. “Application of FT-IR Spectroscopy and Chemometric Technique for the Identification of Three Different Parts of *Camellia Nitidissima* and Discrimination of Its Authenticated Product.” *Frontiers in Pharmacology* 13

- (September): 1–14. <https://doi.org/10.3389/fphar.2022.931203>.
- [144] Tian, Rui, Yue Liu, Chao Wang, Weikun Jiang, Srinivas Janaswamy, Guihua Yang, Xingxiang Ji, and Gaojin Lyu. 2024. “Strong, UV-Blocking, and Hydrophobic PVA Composite Films Containing Tunable Lignin Nanoparticles.” *Industrial Crops and Products* 208 (January): 117842. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117842>.
- [145] Tsyganenko, A. A., F. Can, A. Travert, and F. Maugé. 2004. “FTIR Study of Unsupported Molybdenum Sulfide - In Situ Synthesis and Surface Properties Characterization.” *Applied Catalysis A: General* 268 (1–2): 189–97. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.03.038>.
- [146] Urbanek, Aneta K., Waldemar Rymowicz, and Aleksandra M. Mirończuk. 2018. “Degradation of Plastics and Plastic-Degrading Bacteria in Cold Marine Habitats.” *Applied Microbiology and Biotechnology* 102 (18): 7669–78. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9195-y>.
- [147] Ushasree, U. Vijaya, and Adeel Ahmad. 2017. “FTIR Spectroscopic Analysis on Human Hair.” *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 6 (5): 9327–32. <https://doi.org/10.15680/IJIRSET.2017.0605195>.
- [148] Valerio, Daniel, Juliana Ferreira Fernandes, Marcos Massao Futai, Antonio Domingues de Figueiredo, and Idalina Vieira Aoki. 2024. “Non-Destructive Tests for Performance Evaluation of Self-Healing Concrete by Addition of Methyl Methacrylate-Containing Microcapsules.” *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais* 17 (2). <https://doi.org/10.1590/s1983-41952024000200006>.
- [149] Valero, Manuel F., Yamileth Ortégón, and Yomaira Uscategui. 2013. “Biopolímeros: Avances Y Perspectivas Biopolymers: Progress and Prospects.” *SciELO Colômbia*, 171–80. <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/viewFile/20642/42269>.
- [150] Venkatesan, Manikandan, Wei Cheng Chen, Chia Jung Cho, Loganathan Veeramuthu, Lung Ghih Chen, Kun You Li, Meng Lin Tsai, et al. 2022. “Enhanced Piezoelectric and Photocatalytic Performance of Flexible Energy Harvester Based on CsZn_{0.75}Pb_{0.25}I₃/CNC–PVDF Composite Nanofibers.” *Chemical Engineering Journal* 433 (P2): 133620. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133620>.
- [151] Verbeek, Casparus and Lisa Berg. 2012. “Recent Developments in Thermo-Mechanical Processing of Proteinous Bioplastics.” *Recent Patents on Materials Science* 2 (3): 171–89. <https://doi.org/10.2174/1874464810902030171>.
- [152] Vieira, Melissa Gurgel Adeodato, Mariana Altenhofen Da Silva, Lucielen Oliveira Dos Santos, and Marisa Masumi Beppu. 2011. “Natural-Based Plasticizers and Biopolymer Films: A Review.” *European Polymer Journal* 47 (3): 254–63. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011>.
- [153] Vílchez-Maldonado, Susana. 2005. “Nuevos Tratamientos de Lana Con Enzimas.” *Universidad de Barcelona* 9: 0–43. https://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/35401/2/01.SVM_INTRODUCCION.pdf.
- [154] Villada, Héctor S., Harold A. Acosta, and Reinaldo J. Velasco. 2008. “Investigación de Almidones Termoplásticos, Precursores de Productos Biodegradables.” *Informacion Tecnologica* 19 (2): 3–14. <https://doi.org/10.4067/s0718-07642008000200002>.
- [155] Wang, Bin, Wen Yang, Joanna McKittrick, and Marc André Meyers. 2016. “Keratin: Structure, Mechanical Properties, Occurrence in Biological Organisms, and Efforts at

- Bioinspiration.” *Progress in Materials Science* 76: 229–318. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.001>.
- [156] Wang, Dong, Zhihan Zhou, Zihan Liu, and Chenghao Xue. 2023. “A Review of Some New Materials for Lightweight and Better Performance Purposes in Vehicle Components” International Conference on Mathematical Physics and Computational Simulation. 85-96. <https://doi.org/10.54254/2753-8818/28/20230474>.
- [157] Wang, Rong, Yanrong Li, Dongdong Lv, Weichao Zhao, Chaobo Zhang, Hauke Zachert, Gerald Eichhoff, and Mary Antonette Beroya-Eitner. 2022. “Comparison of Test Methods for Determining the Tensile Strength of Soil and Weak Rocks.” *Frontiers in Earth Science* 10 (April): 1–12. <https://doi.org/10.3389/feart.2022.835851>.
- [158] Wang, Xiaoqing, Zhiming Shi, Qinglong Zhao, and Yu Yun. 2021. “Study on the Structure and Properties of Biofunctional Keratin from Rabbit Hair.” *Materials* 14 (2): 1–15. <https://doi.org/10.3390/ma14020379>.
- [159] Wang, Xiu Li, Ke Ke Yang, and Yu Zhong Wang. 2003. “Properties of Starch Blends with Biodegradable Polymers.” *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews* 43 (3): 385–409. <https://doi.org/10.1081/MC-120023911>.
- [160] Wattanakornsiri, Amnuay, Katavut Pachana, Supranee Kaewpirom, Pichan Sawangwong, and Claudio Migliaresi. 2011. “Green Composites of Thermoplastic Corn Starch and Recycled Paper Cellulose Fibers.” *Songklanakar Journal of Science and Technology* 33 (4): 461–67.
- [161] Yin, Peng, Xin Dong, Wen Zhou, Dongdong Zha, Jie Xu, Bin Guo, and Panxin Li. 2020. “A Novel Method to Produce Sustainable Biocomposites Based on Thermoplastic Corn-Starch Reinforced by Polyvinyl Alcohol Fibers.” *RSC Advances* 10 (40): 23632–43. <https://doi.org/10.1039/d0ra04523c>.
- [162] Zandler, M. and D’Souza, F.. 2006. “The Remarkable Ability of B3LYP/321G Calculations to Describe Geometry, Spectral and Electrochemical Properties of Molecular and Supramolecular Porphyrin-Fullerene Conjugates.” *Comptes Rendus Chimie* 9(2006) 960-981.
- [163] Zárata-Pérez, Cecilia, Rodrigo Ramírez-Aguilar, Edgar A. Franco-Urquiza, and Carlos Sánchez-Alvarado. 2023. “The Role of Coupling Agents in the Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene/Wood Flour Composites.” *Macromol* 3 (1): 65–78. <https://doi.org/10.3390/macromol3010006>.
- [164] Zhang, Helan, Fernando Carrillo-Navarrete, Montserrat López-Mesas, and Cristina Palet. 2020. “Use of Chemically Treated Human Hair Wastes for the Removal of Heavy Metal Ions from Water.” *Water (Switzerland)* 12 (5): 1–17. <https://doi.org/10.3390/W12051263>.
- [165] Zhang, Yachuan, Curtis Rempel, and Qiang Liu. 2014. “Thermoplastic Starch Processing and Characteristics-A Review.” *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 54 (10): 1353–70. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.636156>.

Anexo A

Pruebas preliminares de degradación y ecotoxicidad

Se realizaron pruebas exploratorias de biodegradación y ecotoxicidad en los materiales obtenidos. Para ello se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se colocaron bajo tierra probetas de los materiales elaborados con 2% AC tratado con KOH 0.25 N por diferentes periodos de tiempo, unas por un mes (1m), otras por tres meses (3m) y en la tercera no se colocaron probetas (Blanco).



Figura 1. Probetas del material compuesto

2. Posteriormente, en los recipientes que contienen la tierra y las probetas de material compuesto, con los tiempos de 1 mes y 3 meses de permanencia bajo tierra, se sembraron semillas de frijol (*Phaseolus vulgaris*) de dos variedades diferentes, pinto y negro y se observó el crecimiento de la planta.



Figura 2. Germinación de las plantas de frijol

Se observó que, después de una semana de que se sembraron las semillas, los frijoles sembrados en la tierra 3m presentaron mayor velocidad de germinación y crecimiento, comparados con las semillas sembradas en 1m, el blanco no presentó germinación.

Posteriormente, a las dos semanas de que se sembraron las semillas de frijol, se observó que la muestra 3m continuó creciendo, mientras que en la muestra 1m, las plantas se secaron, y el blanco presentó la germinación de las semillas.

De acuerdo a lo reportado por diversos autores, el peso molecular de los polímeros es reducido en presencia de microorganismos, bajo condiciones adecuadas. A menor peso molecular, las enzimas provenientes de los microorganismos, pueden actuar mejor sobre los polímeros y a su vez los nutrientes se encuentran más disponibles. Así, en el caso de las plantas estudiadas en este trabajo, a mayor tiempo de exposición de las plantas a la degradación por los microorganismos presentes en la tierra, menor peso molecular es alcanzado y como consecuencia, un mayor número de nutrientes se encuentran disponibles para el crecimiento de plantas (Lim and Thian 2022).

Como conclusión de estas pruebas preliminares de biodegradación y ecotoxicidad, se puede decir que, aumentando el tiempo de biodegradación del material compuesto, aumenta la disponibilidad de nutrientes disponibles para el crecimiento de las plantas.