

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIAL**

**DESARROLLO DE ADHESIVOS A PARTIR DE
ALCOHOL POLIVINÍLICO Y ALMIDÓN DE ACHIRA
(*Canna edulis*) MODIFICADO**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA
QUÍMICA**

SAMANTHA DANIELA BORJA HERRERA

DIRECTOR: ING. VLADIMIR VALLE, M.Sc.

Quito, agosto 2020

© Escuela Politécnica Nacional 2020
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Samantha Daniela Borja Herrera, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Samantha Borja

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Samantha Borja, bajo mi supervisión.

Ing. Vladimir Valle, M.Sc.

DIRECTOR DE PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto de investigación PIJ-16-11 “*Desarrollo de adhesivos y encolantes formulados a partir de almidón modificado y PVA*”, que se ejecutó en el Departamento de Ciencia de los Alimentos y Biotecnología.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	PÁGINA
RESUMEN	ix
INTRODUCCIÓN	x
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1. Adhesivos termoplásticos	1
1.1.1. Adhesivos	1
1.1.2. Características de los adhesivos termoplásticos	4
1.1.3. Clasificación de los adhesivos termoplásticos	5
1.1.3.1. Derivados de celulosa	5
1.1.3.2. Termofusibles	6
1.1.3.3. Acrílicos	6
1.1.3.4. Copolímeros de etileno	7
1.2. Adhesivos con base de almidón	7
1.2.1. Almidón	7
1.2.2. Bioadhesivos	11
1.3. Modificación de almidones nativos para elaboración de adhesivos	13
1.3.1. Modificación física	13
1.3.1.1. Pre-gelatinización	14
1.3.1.2. Modificación hidrotermal	14
1.3.2. Modificación química	14
1.3.2.1. Modificación por descomposición	15
1.3.2.2. Modificación por sustitución	16
2. PARTE EXPERIMENTAL	18
2.1. Modificación del almidón de achira para la obtención de almidón carbamato	18
2.1.1. Modificación química del almidón de achira	18
2.1.2. Caracterización del almidón de achira modificado	20
2.2. Formulación de adhesivos a partir de PVAc y almidón de achira modificado	20
2.2.1. Diseño experimental	20
2.2.2. Elaboración de adhesivos	22
2.2.3. Caracterización de las propiedades de los adhesivos obtenidos	22
2.2.3.1. Viscosidad aparente y análisis FTIR	22
2.2.3.2. Caracterización mecánica: Resistencia a la cizalla	23
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	25

3.1.	Caracterización del almidón modificado con diferentes concentraciones de urea	25
	3.1.1. Capacidad de enlace al agua	25
3.2.	Caracterización del almidón con mejor grado de modificación	26
	3.2.1. Contenido de nitrógeno	26
	3.2.2. Análisis FTIR de muestras de almidón	27
3.3.	Caracterización de adhesivos	29
	3.3.1. Viscosidad aparente	29
	3.3.2. Comportamiento mecánico: Resistencia a la cizalla	36
	3.3.3. Análisis FTIR de formulaciones adhesivas	42
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	50
4.1.	Conclusiones	50
4.2.	Recomendaciones	52
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
	ANEXOS	64

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1.	Clasificación de los adhesivos según su origen	3
Tabla 1.2.	Aditivos empleados en la formulación de adhesivos con base de almidón	12
Tabla 2.1.	Condiciones del diseño experimental factorial 3x2	20
Tabla 2.2.	Composición de las formulaciones obtenidas a partir del diseño experimental factorial 3x2	21
Tabla 3.1.	Contenido de nitrógeno total por método de Kjeldahl en muestras de almidón	27
Tabla 3.2.	Pendientes de los resultados de viscosidad aparente en función del aumento de la solución de almidón	32
Tabla 3.3.	Análisis de la varianza para la viscosidad aparente	32
Tabla 3.4.	Pendientes de los resultados de viscosidad aparente en función del aumento de la solución de PVA	34
Tabla 3.5.	Pendientes de los resultados de resistencia a la cizalla en función del aumento de la solución de almidón	38
Tabla 3.6.	Pendientes de los resultados de resistencia a la cizalla en función del aumento de la solución de PVA	38
Tabla 3.7.	Análisis de la varianza para la resistencia a la cizalla	39
Tabla 3.8.	Posibles interacciones por puentes de hidrógeno presentes en la estructura del adhesivo	42
Tabla AIV.1.	Resultados de capacidad de enlace al agua de las muestras de almidón nativo y modificado	70
Tabla AV.1.	Resultados de contenido de sólidos de las formulaciones adhesivas	71
Tabla AVI.1.	Resultados de viscosidad aparente de las formulaciones adhesivas	72
Tabla AVII.1.	Resultados de resistencia a la cizalla de las formulaciones adhesivas en la réplica 1	73

Tabla AVII.2.	Resultados de resistencia a la cizalla de las formulaciones adhesivas en la réplica 2	73
Tabla AVII.3.	Resultados de resistencia a la cizalla de las formulaciones adhesivas en la réplica 3	74
Tabla AVII.4.	Resumen de los resultados de resistencia a la cizalla de las formulaciones adhesivas	74

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1.	Componentes presentes en sistema adhesivo-adherente	2
Figura 1.2.	Estructura de polímeros termoplásticos (izquierda) y termoestables (derecha)	4
Figura 1.3.	Estructura de D-glucosa a) Cadena abierta y b) Anillo	8
Figura 1.4.	Estructura química de amilosa y amilopectina	9
Figura 1.5.	Mecanismo de reacción para la obtención de almidón carbamato	17
Figura 2.1.	Acoplamiento de probetas para el ensayo de resistencia a la cizalla	23
Figura 3.1.	Capacidad de enlace al agua del almidón nativo y modificado con 15, 20 y 25 % de urea	25
Figura 3.2.	Espectros infrarrojos de a) almidón modificado b) almidón hidrolizado, c) almidón nativo y d) urea	28
Figura 3.3.	Resultados de viscosidad aparente de adhesivos obtenidos y ADHCOM	30
Figura 3.4.	Resultados de la viscosidad aparente de las formulaciones de adhesivos en función del aumento de la cantidad de solución de almidón	31
Figura 3.5.	Diagrama de Pareto estandarizado para la viscosidad aparente	33
Figura 3.6.	Resultados de la viscosidad aparente de las formulaciones de adhesivos en función del aumento de la cantidad de solución de PVA	34
Figura 3.7.	Viscosidad aparente de adhesivos obtenidos y ADHCOM	35
Figura 3.8.	Resultados de resistencia a la cizalla de adhesivos obtenidos y ADHCOM	36
Figura 3.9.	Resultados de la resistencia a la cizalla de las formulaciones de adhesivos en función del aumento de la cantidad de solución de almidón	37

Figura 3.10.	Resultados de la resistencia a la cizalla de las formulaciones de adhesivos en función del aumento de la cantidad de solución de PVA	38
Figura 3.11.	Diagrama de Pareto estandarizado para la resistencia a la cizalla	39
Figura 3.12.	Resistencia a la cizalla de adhesivos obtenidos y ADHCOM	41
Figura 3.13.	Espectros infrarrojos de a) PVA y b) ADHCOM	43
Figura 3.14.	Espectros infrarrojos de a) almidón de achira modificado, b) PVA, c) ADHCOM y d) AM60P54	44
Figura 3.15.	Espectros infrarrojos de las formulaciones de adhesivos con 36 g de solución de PVA	46
Figura 3.16.	Espectros infrarrojos de las formulaciones de adhesivos con 54 g de solución de PVA	47
Figura 3.17.	Espectros infrarrojos de las formulaciones de adhesivos con 12 g de solución de almidón	48
Figura 3.18.	Espectros infrarrojos de las formulaciones de adhesivos con 36 g de solución de almidón	48
Figura 3.19.	Espectros infrarrojos de las formulaciones de adhesivos con 60 g de solución de almidón	49
Figura AI.1.	Selección del tipo de diseño experimental	65
Figura AI.2.	Definición de factores y niveles del diseño experimental	65
Figura AII.1.	Ficha técnica del adhesivo comercial “Ega Escolar”	66
Figura AIII.1.	Contenido de nitrógeno de la muestra de almidón nativo de achira	687
Figura AIII.2.	Contenido de nitrógeno de la muestra de almidón modificado de achira	698
Figura AVIII.1.	Espectros infrarrojos de las repeticiones de la formulación del adhesivo AM12P36	75
Figura AVIII.2.	Espectros infrarrojos de las repeticiones de la formulación del adhesivo AM12P54	75
Figura AVIII.3.	Espectros infrarrojos de las repeticiones de la formulación del adhesivo AM36P36	76

Figura AVIII.4. Espectros infrarrojos de las repeticiones de la formulación del adhesivo AM36P54	76
Figura AVIII.5. Espectros infrarrojos de las repeticiones de la formulación del adhesivo AM60P36	77
Figura AVIII.6. Espectros infrarrojos de las repeticiones de la formulación del adhesivo AM60P54	77

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I	
Condiciones de estudio para el diseño experimental 3x2 en el programa Statgraphics Senturion 18	65
ANEXO II	
Información técnica del adhesivo comercial “Ega escolar”	66
ANEXO III	
Análisis del contenido de nitrógeno por método de Kjeldahl del almidón de achira	68
ANEXO IV	
Caracterización del almidón de achira: Capacidad de enlace al agua	70
ANEXO V	
Caracterización de los adhesivos: Contenido de sólidos	71
ANEXO VI	
Caracterización de los adhesivos: Viscosidad aparente	72
ANEXO VII	
Caracterización de los adhesivos: Resistencia a la cizalla	73
ANEXO VIII	
Caracterización de los adhesivos: Análisis FTIR	75

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo el desarrollo de adhesivos a partir de alcohol polivinílico (PVA) y almidón de achira (*Canna edulis*) modificado. En primer lugar, se realizó el tratamiento químico del polisacárido, el mismo que consistió en una pre-modificación hidrolítica, seguida de la obtención del almidón carbamato a través de un proceso de reacción con diferentes concentraciones de urea 15, 20 y 25 %. El almidón con mejor grado de modificación se empleó en el desarrollo de adhesivos, para lo cual se siguió un diseño factorial 3x2, en el cual los factores a evaluar fueron las cantidades en solución de PVA y almidón. Los niveles utilizados para la solución de PVA fueron 36 y 54 g, mientras que, para el almidón fueron 12, 36 y 60 g. En la elaboración de los adhesivos, primero se solubilizó el PVA con una relación 1:5 entre polímero y solvente. Inicialmente, se agitó la fase líquida a 200 rpm por 3 minutos, luego se agregó el PVA y se agitó a 75 rpm por 30 minutos a 85°C. Una vez disgregado el material, se adicionó la solución 1:5 de almidón y agua, y, finalmente, se agitó a 75 rpm por 10 minutos y 85 °C. La caracterización de los adhesivos, en términos de viscosidad aparente (μ_{ap}) determinó que ésta incrementa conforme la cantidad de solución de PVA. Sin embargo, el aumento de la solución de almidón tuvo el efecto contrario, debido a que el debilitamiento de los puentes de hidrógeno en su estructura, condujo a la dilución del adhesivo en el momento de su adición. Así mismo, los ensayos de resistencia a la cizalla (τ), demostraron que la presencia de ambos polímeros incrementa su valor, aunque se observó que la solución de almidón tuvo una mayor influencia, atribuida al grupo carbamato. Respecto a la evaluación espectroscópica, la única variación observada fue la de la banda del grupo carbonilo, debido al aumento de las cantidades de las soluciones de PVA y almidón. Finalmente, a partir de la comparación de los resultados de viscosidad aparente y resistencia a la cizalla de los adhesivos con el adhesivo comercial, se determinó que la muestra AM60P54 con valores iguales a $\mu_{ap} = 10,325$ Pa.s y $\tau = 4,23$ MPa, fue la que presentó mayor similitud con las características de la referencia ($\mu_{ap} = 13,090$ Pa.s y $\tau = 4,24$ MPa). De esta forma, se concluyó que este adhesivo tiene una alta potencialidad de uso en el mercado.

INTRODUCCIÓN

El origen no renovable del petróleo advierte que, en un futuro, su disponibilidad como materia prima para la industria sea limitada. Como consecuencia de ello disminuirá la capacidad de manufactura de diversos tipos de productos, como por ejemplo, los polímeros sintéticos (Gadhavé, Mahanwar y Gadekar, 2017, p.20). Desde la perspectiva de los adhesivos para sustratos orgánicos, los polímeros termoplásticos representan una fracción importante en el mercado, pues son ampliamente usados en materiales porosos (Ebnesajjad y Landrock, 2015b, p.141). Específicamente, en la categoría de adhesivos para superficies lignocelulósicas se encuentra el PVA, el cual es un material sintético cuya producción mundial en el 2017 alcanzó aproximadamente la cifra de 1200 kt (Rostagno, Shen, Ghiviriga y Miller, 2017, p.5049). Es así como esta condición sugiere una importante restricción de recursos en la industria de adhesivos para madera, papel y similares (Gadhavé et al., 2017, p.19).

Para contrarrestar esta problemática, la comunidad científica ha puesto especial interés en desarrollar productos poliméricos a partir de recursos renovables (Heinrich, 2019, p.1). Particularmente, en el campo de los adhesivos, la sustitución parcial del PVA por materiales de origen natural, es uno de los desafíos que actualmente está en investigación (Gadhavé et al., 2017, p.19). En este ámbito, el almidón es potencialmente una materia prima alternativa en la fabricación de adhesivos. Se debe considerar que para su aplicación en esta área, el polisacárido debe someterse a un cambio estructural que contrarreste sus limitaciones en cuanto a viscosidad y tasa de retrogradación, factores que pueden reducir la fuerza de unión (Ferdosian, Pan, Gao y Zhao, 2017, p.10).

La modificación del almidón se lleva a cabo generalmente a través de procesos físicos y químicos; sin embargo, la segunda opción ha sido preferentemente utilizada en el desarrollo de adhesivos (Yang, Liu, Du y Qiang, 2013, p.1068). La modificación química puede realizarse por métodos de descomposición, los cuales tienen por

objetivo la reducción del tamaño de la macromolécula (Chen, Kaur y Singh, 2017, pp.288-293) o también a través de reacciones de sustitución que buscan reemplazar los grupos hidroxilo (-OH) del polisacárido con grupos funcionales que brinden características específicas a su estructura (Yang et al., 2013, p.1068). Una modificación en particular, es la que sucede por la reacción del almidón con urea, en la cual se produce un derivado conocido como almidón carbamato (Menzel et al., 2017, p.365). Algunas investigaciones han demostrado que este producto tiene una alta potencialidad en la elaboración de adhesivos para substratos porosos (Tomasik, 2003, p.322).

Tradicionalmente, la obtención de almidón para aplicaciones adhesivas se realiza a partir de especies como maíz, yuca, papa, trigo y arroz; sin embargo, a la fecha no se han reportado estudios formales con fuentes alternativas de polisacáridos de cultivos Andinos, como la achira (*Canna Edulis*) (Gadhavé et al., 2017, pp.20-21). A partir del producto desarrollado en esta investigación, se busca fomentar el aprovechamiento de recursos renovables en el procesamiento de adhesivos y disminuir la dependencia del uso de materiales derivados del petróleo.

Con los antecedentes mencionados, este trabajo busca modificar almidón de achira (*Canna edulis*) para aplicarlo en el desarrollo de adhesivos en combinación con PVA. Además, se plantea la caracterización de estos adhesivos a través de ensayos de viscosidad aparente, resistencia a la cizalla y espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La idea de una sustancia adhesiva apareció a mediados de la era paleolítica, según lo reportan varios estudios arqueológicos (Mathias, Grédiac y Michaud, 2016, p.369). Se presume que su descubrimiento fue a partir de la observación de la naturaleza cuando se identificó la capacidad de algunos insectos y aves para producir fluidos pegajosos, que a su vez eran empleados en la construcción de nidos. Con el transcurso del tiempo, los seres humanos encontraron otros tipos de materiales de similares características como: la savia de algunas plantas, ciertas arcillas del suelo e incluso descubrieron el material asfáltico (brea). Todos estos hallazgos sirvieron para dar inicio al desarrollo y utilización de este tipo de sustancias en varias aplicaciones, pero principalmente en el mejoramiento de los acabados de viviendas y armamento (Pizzi y Mittal, 2003, p.10).

El análisis de los fenómenos ambientales fue fundamental para el progreso de la ciencia de los adhesivos. Por ejemplo, los primeros habitantes se percataron que cierto tipo de sustancia encontrada sobre las rocas era líquida en el día y por el efecto de la temperatura se tornaba dura en la noche. Es así como se empezó a utilizar este material para el endurecimiento de las uniones del armamento; y se descubrió, lo que hoy en día se conoce como adhesivos termofusibles. De manera similar, los demás adhesivos fueron descubiertos paulatinamente a lo largo del tiempo (Pizzi y Mittal, 2003, p.11).

1.1. ADHESIVOS TERMOPLÁSTICOS

1.1.1. ADHESIVOS

La norma ASTM D907-15 define como adhesivo a toda sustancia capaz de mantener dos materiales juntos a través de la unión de sus superficies (ASTM, 2009, p.2). Estas

sustancias deben presentar una alta resistencia a la cizalla y tracción cuando se encuentran sujetas a sollicitaciones mecánicas paralelas o perpendiculares; y también deben cumplir las siguientes características, para poder ser consideradas como adhesivas (Petrie, 2007, pp.3-4):

- Comportamiento líquido para humedecer y expandirse sobre el adherente.
- Desarrollar fuerzas intra e intermoleculares para alcanzar la adhesión.
- Endurecimiento para soportar cargas.
- Ser compatible con varias sustancias para obtener un producto duradero.

Dentro de los sistemas de unión adhesivo-adherente existen partes fundamentales implicadas en el proceso, las cuales se presentan en la Figura 1.1.

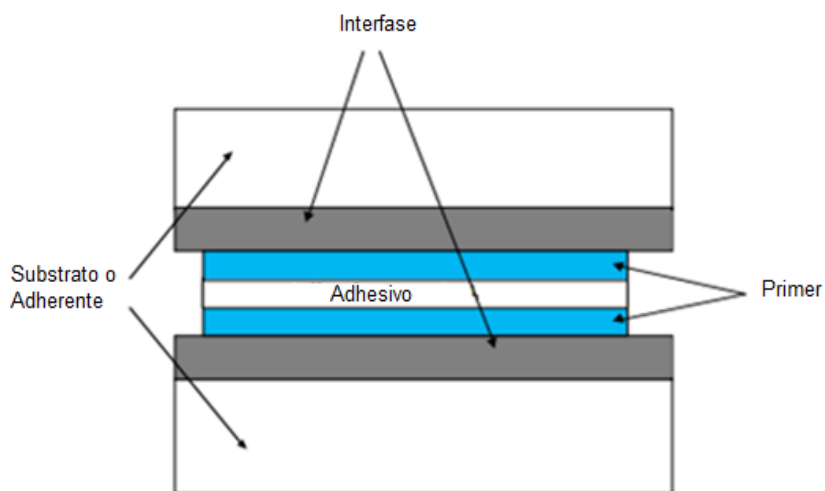


Figura 1.1. Componentes presentes en sistema adhesivo-adherente
(Petrie, 2007, p.6)

La definición de cada uno de los términos se detalla a continuación (Petrie, 2007, p.6):

- *Adhesivo*: Sustancia que posibilita la unión de dos superficies.
- *Substrato o Adherente*: Material que se desea unir.
- *Interfase*: Región comprendida entre el adhesivo y el adherente.

- *Primer*: Sustancia usualmente colocada en la superficie del adherente para mejorar el proceso de enlace.

El fenómeno de formación de este sistema de juntas adhesivas se debe principalmente a la combinación de fuerzas mecánicas y químicas que se generan en la región de interfase. Por un lado, el enclavamiento mecánico permite fortalecer el sistema de unión cuando el adhesivo penetra en los poros del substrato y se generan fuerzas de fricción, que a su vez evitan el desprendimiento. Una vez que el adhesivo está en contacto íntimo con el adherente, el mecanismo de adhesión que prevalece es el que se genera debido a la formación de interacciones químicas de diferente naturaleza entre las superficies (Frihart, 2012, pp.221-222).

La intensidad de las fuerzas químicas generadas depende de la carga de los materiales y de la cercanía molecular, es así como las interacciones se clasifican como de corto y largo alcance. En el primer grupo se encuentran las fuerzas covalentes y electrostáticas, en tanto que en el segundo las interacciones de Van de Waals y puentes de hidrógeno (Petrie, 2007, pp.51-52).

Las fuerzas de enlace en los sistemas de unión adhesivo-adherente varían en función de la composición química del adhesivo, que a su vez se ve afectada por el origen del mismo (Petrie, 2007, p.43). De este modo, existen diferentes tipos de adhesivos y su clasificación general se presenta en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Clasificación de los adhesivos según su origen

Origen	Tipo
Natural	Animal
	Vegetal
	Mineral
Sintético	Termoestables
	Termoplásticos

(Petrie, 2007, p.44)

1.1.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS ADHESIVOS TERMOPLÁSTICOS

Los adhesivos poliméricos sintéticos se clasifican en dos categorías: termoestables y termoplásticos. Los primeros están compuestos por cadenas poliméricas que conforman una especie de red tridimensional, a través de fuertes enlaces reticulados (Emblem y Emblem, 2012, p.303). Esta particularidad conduce a que sean materiales rígidos con alta resistencia química y térmica. Una vez que los termoestables se forman no pueden ser fundidos de nuevo cuando se exponen a altas temperaturas debido a los fenómenos de reticulación dentro de su estructura (Petrie, 2007, p.282).

Por otro lado, se encuentra el grupo de adhesivos termoplásticos que es el que está formado por la unión de cadenas lineales o ramificadas (Petrie, 2007, p.284). Este polímero, al poseer enlaces más débiles que los termoestables se ablanda por calentamiento a causa del rompimiento de sus enlaces (Emblem y Emblem, 2012, p.282). En la Figura 1.2 se aprecia una representación de las estructuras de ambos polímeros.

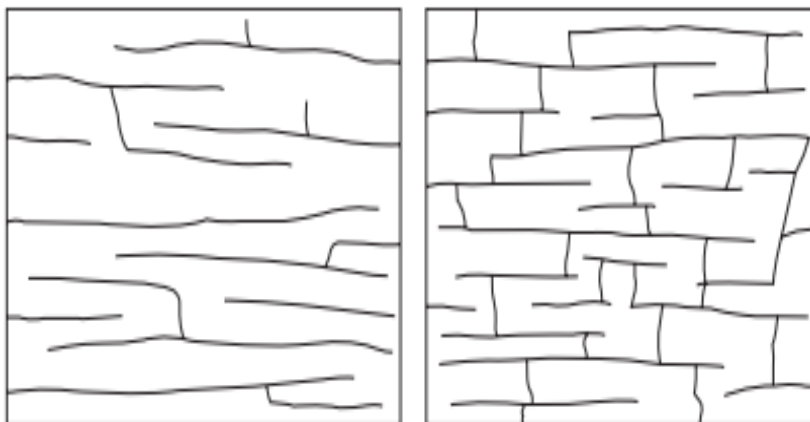


Figura 1.2. Estructura de polímeros termoplásticos (izquierda) y termoestables (derecha)
(Emblem y Emblem, 2012, p. 282)

El proceso de adhesión de los termoplásticos se produce cuando el adhesivo, previamente fundido, empieza a enfriarse sobre la superficie y los enlaces estructurales se forman nuevamente (Emblem y Emblem, 2012, pp.282-283). También

existen adhesivos termoplásticos disueltos en solventes que se endurecen y logran la adhesión de las superficies debido a la evaporación del disolvente (Petrie, 2007, p.284). Aunque los termoplásticos tienen una alta resistencia a la tensión, se sugiere no usarlos a temperaturas superiores a 60 °C, debido a que los enlaces del material pueden empezar a debilitarse. Según Ebnesajjad y Landrock, (2015a) los adhesivos termoplásticos no son recomendados para aplicaciones estructurales debido a que la ausencia de reticulación provoca que tengan elevadas deformaciones a largo plazo. Las aplicaciones usuales de estos adhesivos son para substratos compuestos por: madera, papel, plástico y cuero (p.72).

1.1.3. CLASIFICACIÓN DE LOS ADHESIVOS TERMOPLÁSTICOS

Las categorías más comunes de adhesivos termoplásticos se describen a continuación:

1.1.3.1. Derivados de celulosa

Esta clasificación está formada por los ésteres y éteres de celulosa. En el primer grupo se encuentran: el acetato de celulosa, el nitrato de celulosa y el acetato butirato de celulosa. Este tipo de adhesivos por lo general se usan para la unión de materiales fabricados con: cuero, madera o papel; no obstante, presentan diferentes características entre sí. Por ejemplo, el acetato y el acetato butirato de celulosa tienen una mejor resistencia al calor que el nitrato de celulosa, pero este último exhibe mayor resistencia al agua (Ebnesajjad y Landrock, 2015a, p.72; Pizzi y Mittal, 2003, p.494).

Por otro parte, también se tiene el grupo de los éteres de celulosa, particularmente se encuentran adhesivos como: etilcelulosa, bencilcelulosa y carboximetilcelulosa. Estos adhesivos son solubles en agua y han tenido éxito industrial en las áreas de: construcción, cerámica, medicina y alimentos. Debido a la naturaleza de su estructura

desempeñan funciones como: espesante, aglutinantes, tensoactivos, emulsionantes y formadores de películas (Pizzi y Mittal, 2003, p.495).

1.1.3.2. Termofusibles

Los adhesivos termofusibles son materiales termoplásticos que se aplican fundidos sobre el substrato y cuyo proceso de curado se da a través del enfriamiento. El adhesivo inicialmente se encuentra en estado sólido; para que se funda y fluya sobre la superficie, debe calentarse en un rango de temperatura entre 65 °C y 180 °C, y luego aplicarse. Esta clase de adhesivos tienen un rango de temperatura de operación baja y no son estables a solicitaciones mecánicas elevadas por lo que se recomienda su uso en aplicaciones sometidas a cargas mínimas. Son empleados para la unión de substratos de papel, plástico y en general de superficies porosas y sensibles al calor. El etilvinilacetato junto con el polietileno y las poliamidas son los adhesivos termofusibles más conocidos en la industria (Emblem y Emblem, 2012, p.389).

Existe un tipo especial de adhesivos llamados fenólicos, similares a los adhesivos epóxicos, que tienen un método de curado por evaporación de solvente, por enfriamiento o a su vez una combinación de ambos. Se emplean como adhesivos estructurales debido a su rápido ensamblaje y a su limitada deformación a temperaturas altas, en general mayor a 82°C. Las características de este material permiten aplicarlo principalmente en metales, pero también se usan sobre madera y papel (Petrie, 2007, p.408).

1.1.3.3. Acrílicos

Los adhesivos acrílicos se encuentran en soluciones o como mezclas de polímeros y tienen varios métodos de curado como: exposición a luz ultravioleta, calor y catálisis química. Los termoplásticos acrílicos se caracterizan por tener buena resistencia a los

aceites, mediana resistencia al agua y baja resistencia a los solventes orgánicos. Los substratos más comunes en donde se aplican estos adhesivos son: vidrio, papel y plástico. En la industria, el material adhesivo más empleado es el metacrilato de metilo, este se encuentra en componentes separados (monómero y activador), que se mezclan previo a su aplicación. Aunque este es el producto de mayor uso, también existen otros empleados con el mismo fin como: acrilato de metilo, ácido metacrílico, acrilamida y acrilonitrilo (Ebnesajjad y Landrock, 2015a, p.72; Petrie, 2007, p.409).

1.1.3.4. Copolímeros de etileno

El acetato de polivinilo (PVAc) y el PVA son los polímeros más conocidos dentro de la categoría de copolímeros de etileno. El PVA, que se obtiene a partir de la hidrólisis del PVAc, presenta un alto porcentaje de grupos -OH en su estructura lo que lo hace soluble en agua. Estos adhesivos se usan en solución y soportan grandes cargas, pero no de forma continua, por lo cual se emplean para la unión de materiales porosos y flexibles como madera, papel y tela. La formación de la junta adhesiva entre los substratos se da a través de la evaporación del solvente, de esta manera el adhesivo se solidifica como una película transparente y flexible, que es resistente a la exposición de grasas y aceites (Emblem y Emblem, 2012, p.296).

1.2. ADHESIVOS CON BASE DE ALMIDÓN

1.2.1. ALMIDÓN

El almidón es el segundo biopolímero más común en la naturaleza, obtenido generalmente de plantas como: maíz, trigo, yuca y papa, debido a la alta concentración de carbohidratos presentes en dichas variedades (Korma, 2016, p.265). En el Ecuador, la achira (*Canna edulis*) es considerada como una alternativa para la obtención del

polisacárido. Estudios realizados por Liu et al., (2017) consideran que los rizomas de esta planta contienen entre el 70-80 % de almidón (p.2).

En términos generales y con respecto a la estructura del almidón, se sabe que está formado por unidades de azúcares de carbonos llamadas D-glucosa, estas pueden representarse en forma de cadena abierta o como anillo según lo muestra la Figura 1.3 (Gadhavé et al., 2017, p.21).

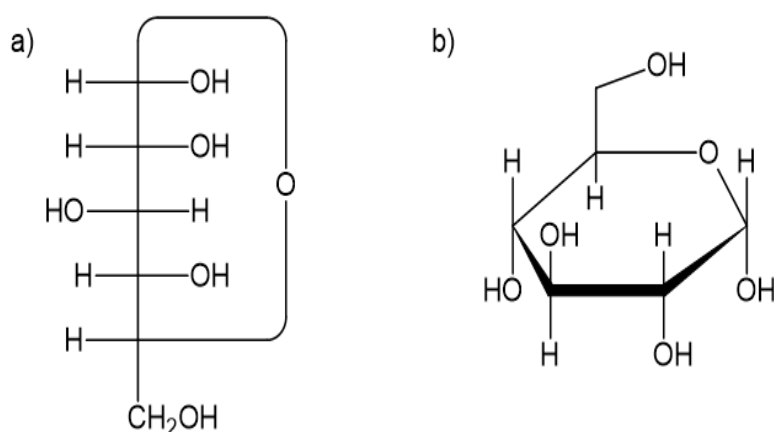


Figura 1.3. Estructura de D-glucosa a) Cadena abierta y b) Anillo (Gadhavé et al., 2017, p.21)

Las unidades de D-glucosa, también conocidas como glucopiranosas, se agrupan en la estructura del almidón para formar dos macromoléculas: amilosa y amilopectina. La primera, es un polímero lineal compuesto por enlaces α -1,4 de glucopiranososa y es la responsable de otorgar la capacidad de gelificación al almidón. Mientras que la segunda es un polímero ramificado que además de unirse a través de enlaces α -1,4 también lo hace a través de enlaces α -1,6. El contenido de amilosa y amilopectina varía según el origen botánico de la planta, pero por lo general se encuentra entre el 15-25 % y el 85-75 %, respectivamente. En el caso específico del almidón de achira, el contenido de amilosa es de aproximadamente 35 % (Aprianita, Vasiljevic, Bannikova y Kasapis, 2014, p.3671; Gadhavé et al., 2017, pp.21-22). La estructura de las biomoléculas se observa en la Figura 1.4.

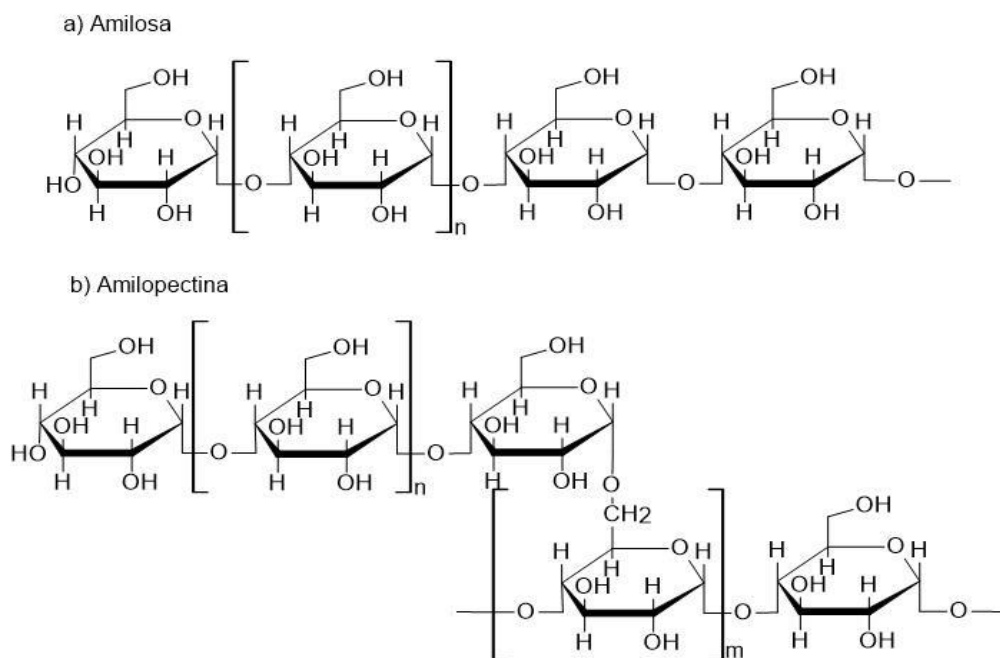


Figura 1.4. Estructura química de amilosa y amilopectina
(Gadhavé et al., 2017, p.21)

Los grupos -OH presentes en la estructura del almidón, mostrados en la Figura 1.4, le confieren afinidad a sustancias polares. Es por esta razón que cuando se encuentra en solución y próximo a la temperatura de gelatinización, sus gránulos absorben el agua circundante e incrementan su tamaño. La hinchazón de estos gránulos inicia alrededor de 50 °C y la gelatinización se completa sobre los 70 °C (Carlstedt, Wojtasz, Fyhr y Kocherbitov, 2015, p.63). Conforme se incrementa la temperatura, los puentes de hidrógeno que mantienen juntos los gránulos de almidón se debilitan y permiten que el agua penetre en su estructura hasta llegar a su rompimiento (Schirmer, Jekle y Becker, 2015, p.33).

A medida que los gránulos se rompen liberan amilosa aumentando la viscosidad de la solución, y se da origen así, al proceso conocido como gelatinización. Esta transformación del almidón no es estable pues los puentes de hidrógeno intramoleculares son más fuertes que los puentes de hidrógeno con el agua, y las moléculas de almidón tienden a reagruparse o recristalizarse, y aparece el fenómeno conocido como retrogradación (Wang, Li, Copeland, Niu y Wang, 2015, pp.570-571).

Las características específicas del almidón, tales como: grado de cristalinidad, capacidad de hinchamiento, viscosidad y tasa de retrogradación, son influenciadas directamente por la relación amilosa/amilopectina (Aliyu y Aliyu, 2014, pp.17-18). Estudios realizados por Alcázar y Meireles, (2015) señalan que una mayor proporción de amilopectina de ramas cortas, incide en altos grados de cristalinidad y estabilidad en la estructura de los gránulos, lo que puede conducir a elevaciones de la temperatura y entalpia de gelatinización (pp.219-220).

Así mismo, se ha evidenciado que una alta concentración de amilopectina promueve el hinchamiento de los gránulos de almidón; estos al ocupar un mayor volumen permiten el incremento de la viscosidad de la pasta (Srichuwong, Sunarti, Mishima, Isono y Hisamatsu, 2005, p.32). La resistencia al flujo de las soluciones de polisacáridos, no solo depende de su composición, sino también del tamaño y de la distribución de sus gránulos (D'Amico, Hrabalova, Müller y Berghofer, 2010, pp.258-259).

Por otro lado, el fenómeno de la retrogradación se ha relacionado directamente con el contenido de amilosa, la cual tiende a recristalizarse luego de la gelatinización debido a la linealidad que presenta su estructura química (Alcázar y Meireles, 2015, pp.219-220). Sin embargo, el almidón presenta una mayor tasa de retrogradación cuando la amilosa tiene cadenas cortas, es decir, un bajo grado de polimerización (400 -15000) (Swinckels, 2007, p.26).

La composición y estructura del almidón no solo determinan sus características específicas, sino también las de sus productos derivados (Aliyu y Aliyu, 2014, pp.17-18). Este material se usa principalmente para fines alimenticios, ya sea para el consumo directo o de forma secundaria, como gelatinizante, aglutinante o emulsionante. Sin embargo, esta no es su única aplicación, también se lo emplea en la fabricación de papel, fibras textiles, medicamentos, formulaciones cosméticas, empaques biodegradables y adhesivos (Ai y Jane, 2015, pp.4-5; Wang, Cheng y Zhu, 2014, pp.1109-1110).

Específicamente en la elaboración de adhesivos a partir de almidón, se busca que la fuente botánica de su origen, tenga una alta concentración de amilosa (Emengo, Chukwu y Mozie, 2002, p.96). Aliyu y Aliyu, (2014) relacionan el incremento en la fuerza de unión de los adhesivos, con el mayor grado de polimerización de la amilosa (p.18). Además, al tener una biomolécula con mayor longitud de cadena, se reducirá la tasa de retrogradación, lo cual mejoraría la claridad y el poder de adherencia del producto (Abba, Shallangwa, Dallatu y Sani, 2013, p.65).

1.2.2. BIOADHESIVOS

Los adhesivos elaborados a partir de fuentes renovables se han posicionado en el mercado mundial como una nueva alternativa con elevada posibilidad de ser comercializada. Para el año 2024, se estima que la producción global de bioadhesivos genere alrededor de 9,1 billones de dólares , siendo los principales productores países como Estados Unidos, Alemania, Francia, Reino Unido y Holanda (Markets and markets, 2019). Se considera que el origen natural de la materia prima de este tipo de adhesivos, es la razón principal de su uso, pues permite reducir los costos de fabricación y convierte al proceso en una alternativa sustentable en la industria. Entre los materiales más comunes que se emplean en la manufactura de bioadhesivos se encuentra: la caseína, la albumina, la soya, las dextrinas y el almidón (Petrie, 2007, p.410).

El almidón se usa en la elaboración de adhesivos debido a la facilidad para formar soluciones y la gran afinidad con substratos polares. Sin embargo, este biopolímero tiene un alto peso molecular que limita el valor del contenido de sólidos en los adhesivos a aproximadamente 25 %, pues con valores superiores se presentan problemas de viscosidad (Glavas, 2011, p.10; Petrie, 2007, p.510). Las formulaciones con bajo contenido de sólidos exhiben elevados tiempos de curado y restringida fuerza de adhesión. Por esta razón, la industria prefiere trabajar con almidones modificados, los cuales presentan mejores características que los almidones nativos (Ashogbon,

2018, p.1). La composición de los adhesivos debe permitir que éste penetre en el sustrato, se expanda en la superficie de forma homogénea y acelere el proceso de secado (Petrie, 2007, p.62).

La formulación de adhesivos está determinada por el método de aplicación y el producto final en que se empleará. En el desarrollo de adhesivos con base en almidón se debe tener en cuenta factores como: contenido de sólidos, viscosidad, fuerza de adhesión, humectabilidad, resistencia al agua, ataque microbiano y costos de fabricación. A pesar de que algunos factores son controlados por el tipo de polisacárido empleado, otros necesitan de aditivos para lograr las propiedades buscadas (Pizzi y Mittal, 2003, p.500). A continuación, la Tabla 1.2 enlista los principales aditivos utilizados en la elaboración de adhesivos.

Tabla 1.2. Aditivos empleados en la formulación de adhesivos con base de almidón

Aditivo	Función
Bórax	También conocido como tetraborato de sodio, aplicado en combinación con pequeñas cantidades de hidróxido de sodio ayuda a estabilizar la viscosidad de los adhesivos.
Plastificantes	Son usados para regular la fragilidad de la línea de pegamento y controlar la velocidad de secado. Existen tres tipos de plastificantes: solidificantes, humectantes y lubricantes.
Aditivos para aumentar la resistencia al agua	Los compuestos derivados del formaldehído son los mejores para impartir resistencia al agua en general, pero también el PVA y PVAc otorgan resistencia a los adhesivos que se disuelven en agua fría.
Rellenos	Las arcillas o bentonitas en concentraciones del 5-50 % mejoran la penetración del adhesivo en el sustrato.
Otros	Benzoato de sodio como retardante del crecimiento bacteriano, el aceite mineral que impide la formación de espuma y el bisulfito de sodio que previene la decoloración del adhesivo.

(Pizzi y Mittal, 2003, pp.501-502)

1.3. MODIFICACIÓN DE ALMIDONES NATIVOS PARA ELABORACIÓN DE ADHESIVOS

El almidón nativo tiene un número reducido de aplicaciones debido a que presenta ciertas limitaciones, como baja resistencia a la cizalla, alta viscosidad, inestabilidad térmica y tendencia a la retrogradación (Alcázar y Meireles, 2015, p.221). Dentro de este contexto nace la necesidad de buscar procesos para modificar la microestructura del polisacárido y obtener propiedades funcionales específicas (Ashogbon, 2018, p.1). Los productos obtenidos a partir del almidón modificado tienen varias aplicaciones, las principales están relacionadas con la fabricación de medicinas, la industria del papel, floculantes en tratamiento de aguas, formulaciones cosméticas, elaboración de plástico biodegradable e inclusive con materiales ligantes. Este último uso hace referencia a los adhesivos de diferentes productos como: cartón corrugado, fundas, pastas de papel tapiz y sobres (Alcázar y Meireles, 2015, p.229).

La modificación del almidón se realiza con el objetivo de disminuir la viscosidad aparente y mejorar la fuerza de unión de las formulaciones adhesivas (Qiao et al., 2017, p.148). Los métodos de modificación que se pueden aplicar con el polisacárido van desde procesos físicos y químicos, hasta enzimáticos. Este último tipo de proceso es empleado mayoritariamente para aplicaciones alimenticias (Alcázar y Meireles, 2015, p.221).

1.3.1. MODIFICACIÓN FÍSICA

Los métodos de modificación física se basan en la exposición del almidón a diferentes condiciones de temperatura y humedad (Ashogbon y Akintayo, 2014, p.42). Estos tratamientos mejoran la solubilidad del producto, reducen el tamaño del gránulo, además de otorgar mayor resistencia al calor y mejorar su fuerza de adhesión (Ashogbon, 2018, pp.1-2). En general, los tratamientos físicos son preferidos sobre los

químicos ya que son simples, de bajo costo y, además, seguros cuando el producto va a tener una aplicación alimenticia (Alcázar y Meireles, 2015, p.221). A continuación, se presentan los principales procesos de modificación física.

1.3.1.1. Pre-gelatinización

Los almidones pre-gelatinizados se obtienen exponiéndolos a un proceso de calentamiento hasta llegar a su gelatinización, y posterior secado. Durante el procedimiento se destruye la estructura granular hasta su fragmentación, lo cual conduce al incremento de la capacidad de hinchamiento y dispersión en agua fría del polisacárido (Alcázar y Meireles, 2015, p.221). Sin embargo, las propiedades específicas del producto dependen de las condiciones de procesamiento y origen botánico del almidón (Ashogbon y Akintayo, 2014, p.43).

1.3.1.2. Modificación hidrotermal

Este proceso se identifica por mejorar las características físicas y químicas del almidón, sin la destrucción de su estructura granular (Alcázar y Meireles, 2015, p.221). Este fenómeno es posible cuando se maneja un rango de temperaturas que va desde la temperatura de transición vítrea hasta la temperatura de gelatinización. De esta forma se induce la transición de la amilosa y amilopectina de la región cristalina hacia la zona amorfa (Ashogbon y Akintayo, 2014, p.44).

1.3.2. MODIFICACIÓN QUÍMICA

El principio de los tratamientos químicos es la introducción de grupos funcionales en las moléculas de almidón a través de procesos de descomposición o reacciones de derivatización (Chen et al., 2017, p.288). Los grupos -OH del polisacárido son los

lugares en donde se dan las reacciones químicas, principalmente para la obtención de éteres y esteres de almidón. La modificación química provoca cambios en la gelatinización, viscosidad y retrogradación del biopolímero a través de la facilidad de generación de enlaces intra e intermoleculares. Los cambios producidos en la estructura del almidón dependerán de su fuente biológica y condiciones de reacción como: concentración de reactivos, tiempo, pH, catalizador, entre otros (Ashogbon y Akintayo, 2014, p.46). La modificación química, específicamente aplicada para almidones destinados al desarrollo de adhesivos, permite mejorar la fuerza de unión, estabilidad y reducir la viscosidad (Sun, Gu, Tan, Zhang, y Huo, 2018, pp.1257-1258).

1.3.2.1. Modificación por descomposición

Los tratamientos por descomposición tienen como objetivo no solo la introducción de grupos funcionales a las cadenas de almidón, sino también la escisión de los enlaces glicosídicos. Los procedimientos más relevantes en esta categoría son:

- *Hidrolisis*

La hidrolisis ácida consiste en preparar soluciones entre 20 y 40 % (p/v) de almidón con ácidos minerales como ácido clorhídrico (HCl) o ácido sulfúrico (H₂SO₄), y luego calentarlas a temperaturas inferiores a la de gelatinización (Alcázar y Meireles, 2015, p.227). La modificación se realiza en dos etapas, en la primera se rompen los enlaces α 1-4 y α 1-6 de la estructura amorfa del polisacárido y en la segunda se afectan los enlaces de la región cristalina (Ashogbon y Akintayo, 2014, p.50). El proceso permite disminuir el peso molecular del biopolímero y la viscosidad debido a la despolimerización (Alcázar y Meireles, 2015, p.227). Shah, Naqash, Gani y Masoodi, (2016) reportan otros cambios que la hidrolisis produce, tales como: aumento de solubilidad, disminución del tamaño de gránulo y menor tendencia a la retrogradación (p.571).

- *Oxidación*

El tratamiento oxidativo del almidón se produce cuando este reacciona con agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno o permanganato de potasio, que introducen en la molécula grupos carbonilo (-C=O) o carboxilo (-COOH) y la despolimerizan (Alcázar y Meireles, 2015, p.227). La reacción se da específicamente en los grupos -OH ubicados en C2, C3 y/o C6 de la región amorfa del polisacárido (Ashogbon y Akintayo, 2014, p.51; Zhang, Ding, Gu, Tan y Zhu, 2015, p.32). Los almidones oxidados tienen características similares al producto hidrolizado, tales como: menor viscosidad por la escisión de cadenas, disminución de la retrogradación por el impedimento estérico de los grupos introducidos y mayor fuerza de adhesión (Korma, 2016, p.268; Lewicka, Siemion y Kurcok, 2015, p.4).

1.3.2.2. Modificación por sustitución

Las reacciones de sustitución toman lugar aleatoriamente en los -OH del almidón, aunque Tharanathan, (2005) reporta que la sustitución se da en un 67-78 % en C2 debido a la proximidad que tiene con el carbono anomérico (C1). Por otro lado, el autor también afirma que la sustitución en C6 se da en un 15-29 % y exclusivamente a altas temperaturas; mientras que el C3 tiene una probabilidad de reacción de 2-17 % (p.375). Los grupos sustituyentes introducidos en la estructura del polisacárido van desde grupos catiónicos, aniónicos, hasta grupos hidrofóbicos e hidrofílicos (Masina et al., 2017, p.1).

En la modificación química la fosforilación es un mecanismo relevante de sustitución. Aquí, el reemplazo de los grupos fosfatos en la amilosa y amilopectina previene la linealidad molecular debido al impedimento estérico y como consecuencia disminuye la tasa de retrogradación (Tharanathan, 2005, p.377). La cationización, por otro lado, es un proceso que se da por la reacción del almidón con aminas terciarias o cuaternarias. Este tipo de derivado tiene una menor viscosidad y mayor solubilidad

(Korma, 2016, p.270). Adicionalmente, la reticulación consiste en el establecimiento de enlaces intermoleculares entre el almidón y otros compuestos, con el objetivo de formar una fuerte red tridimensional (Alcázar y Meireles, 2015, p.224). Shah et al., (2016) considera que la reticulación del almidón produce mejor resistencia a la cizalla, mayor viscosidad y disminución del hinchamiento de los gránulos (p.569).

Sin embargo, la esterificación, específicamente la acetilación, es la modificación por sustitución más empleada en almidones utilizados para elaborar adhesivos (Sun et al., 2018, p.1258). El tratamiento consiste en la introducción de grupos acetatos en la estructura del polisacárido para reducir la fuerza de los enlaces intramoleculares y con esto incrementar el hinchamiento y la solubilidad de los gránulos, así como también disminuir la viscosidad (Ashogbon y Akintayo, 2014, p.48; Shah et al., 2016, p.571). Otros procesos que se dan por esterificación son las hidroxipropilación, carboximetilación, succinilatación y carbamatación (Ai y Jane, 2015, p.8).

Los almidones carbamato, de principal interés en esta investigación, se obtienen por la reacción del carbohidrato con urea en presencia de un catalizador ácido como H_2SO_4 (Khalil, Farag, Aly y Hebeish, 2002, p.255; Menzel et al., 2017, p.367). El producto obtenido presenta mayor solubilidad y capacidad de hinchamiento, y menor temperatura de transición vítrea, lo que a su vez conduce a una rápida gelatinización (Menzel et al., 2017, p.367; Sun, Yang, Li y Li, 2019, p.460). La Figura 1.5 muestra la reacción química que describe la formación de almidón carbamato.

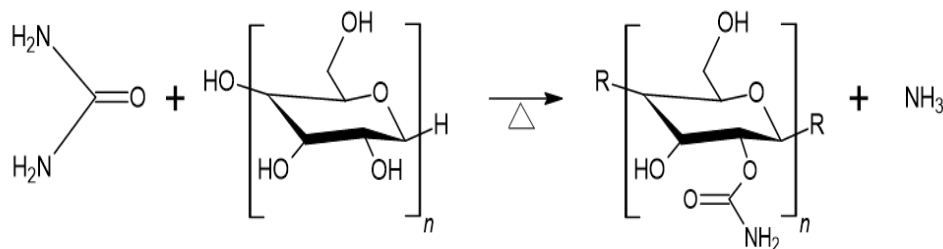


Figura 1.5. Mecanismo de reacción para la obtención de almidón carbamato
(Menzel et al., 2017, p.366)

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MODIFICACIÓN DEL ALMIDÓN DE ACHIRA PARA LA OBTENCIÓN DE ALMIDÓN CARBAMATO

La modificación del almidón de achira (grado alimenticio), proveniente de la Fundación Colinas Verdes, inició con un proceso de acondicionamiento, que tuvo por objetivo homogenizar el tamaño y el contenido de humedad del material. Para esto, primero se tamizó el polisacárido en una malla marca Humboldt N° 200, modelo H-3920, y luego se secó a 40 °C por 24 horas en una estufa de convección forzada Venticell modelo LSIS-B2V/VC 55. Una vez finalizado este proceso, se realizó el tratamiento químico.

2.1.1. MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN DE ACHIRA

La modificación química del almidón se llevó a cabo en dos etapas. La primera (hidrólisis ácida) tuvo como propósito incrementar la susceptibilidad del polisacárido a la modificación posterior con urea (Yu, Fang, Cao y Liu, 2016, p.1723), y se realizó según la metodología propuesta por Mostafa, (2003). De acuerdo con esta referencia, se preparó una solución con una relación 1:5 de almidón y HCl 1 N (37 %) de la marca Merck. Ambos reactivos se mantuvieron en agitación constante por 60 minutos a 50 °C, una vez finalizado el tiempo determinado, se neutralizó la mezcla con una solución al 14 % de carbonato de sodio (99,9 %), igualmente suministrado por Merck. Luego se añadió 500 mL etanol (99,8 %) de la casa comercial PanReac AppliChem, se agitó durante 10 minutos y se dejó sedimentar por 5 minutos más. Posteriormente, se filtró al vacío con una bomba Rocker, modelo 811, y se secó el almidón a 60 °C por 2 horas en una estufa de convección forzada Venticell modelo LSIS-B2V/VC 55.

A continuación, se dio paso a la modificación con urea para la obtención de almidón carbamato. En esta etapa se probaron 3 concentraciones de urea, equivalentes al 15,

20 y 25 % de la cantidad de almidón empleado, con la finalidad de determinar las condiciones que permitan obtener el mejor grado de modificación del almidón.

La obtención de almidón carbamato se realizó de acuerdo con el método planteado por Menzel et al., (2017). Sobre la base de esta literatura, se disolvió la cantidad deseada de urea (99 %) de marca PanReac AppliChem y 1 mL de H₂SO₄ (95-97 %) suministrado por Merck, en 15 mL de etanol. Luego se agregó 50 g de almidón hidrolizado, se homogenizó el producto obtenido y se lo colocó a 100 °C por 3 horas en una estufa de convección forzada Venticell modelo LSIS-B2V/VC 55. Una vez transcurrido el tiempo establecido, se eliminaron los posibles residuos de urea mediante la adición de una solución 70:30 de etanol con agua y posterior agitación por 60 minutos.

A continuación, se llevó la mezcla a centrifugación a 1000g por 10 minutos en una centrífuga Heal Force modelo Neofuge 15, se descartó el sobrenadante y el sedimento se mezcló con etanol para de esta formar repetir la centrifugación. Este proceso de lavado del sedimento se realizó por triplicado con la adición de 40 mL de etanol en cada una de las repeticiones. Finalmente, se añadió por cuarta vez etanol al sedimento de almidón, se filtró al vacío con una bomba Rocker modelo 811 y se secó a 40 °C por 24 horas en una estufa de convección forzada Venticell modelo LSIS-B2V/VC 55.

El grado de modificación del almidón se determinó con base en la capacidad de enlace al agua de las muestras, ya que el grupo carbamato formado tiene una alta polaridad y, consecuentemente, mayor afinidad al agua (Darmanin y Guittard, 2015, p.1). El ensayo se realizó según la metodología propuesta por Yousif, Gadallah y Sorour, (2012). Para llevar a cabo este procedimiento se agregó 1 g de almidón en 15 mL de agua, se centrifugó a 1250g por 20 minutos en una centrífuga Heal Force modelo Neofuge 15, se descartó el sobrenadante y finalmente se removió y pesó las gotas de agua adheridas con la ayuda de una balanza analítica marca Shimadzu, modelo AUX 220. La capacidad de enlace al agua se realizó por triplicado y se expresó el resultado como peso de agua por 1 g de muestra seca de almidón.

2.1.2. CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDÓN DE ACHIRA MODIFICADO

El almidón, con mejor grado de modificación, se caracterizó en términos de contenido de nitrógeno según el método Kjeldahl (Sáez-Plaza, Navas, Wybraniec, Michałowski y Asuero, 2013, pp.226-231) en un laboratorio externo (LABOLAB); esta prueba se utilizó para medir indirectamente la formación del grupo carbamato en el polisacárido (Menzel et al., 2017, p.369). Adicionalmente, se llevó a cabo el estudio de los principales grupos funcionales en el almidón modificado con el análisis FTIR de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E1252-98, “*Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis*” (ASTM, 2013, pp.1-13). El ensayo FTIR se efectuó en un espectrómetro con ATR marca Perkin Elmer modelo Spectrum One en el intervalo comprendido entre 650-4000 cm^{-1} , con resolución de 4 cm^{-1} y 16 barridos. Para el procesamiento de información obtenida se empleó el software Spectrum v3.02.

2.2. FORMULACIÓN DE ADHESIVOS A PARTIR DE PVA Y ALMIDÓN DE ACHIRA MODIFICADO

2.2.1. DISEÑO EXPERIMENTAL

La formulación de los adhesivos se realizó a través de un diseño factorial 3x2. Los factores estudiados fueron las cantidades en masa tanto de solución de PVA, como de almidón con mejor grado de modificación. Los parámetros de estudio, que se presentan en la Tabla 2.1, se establecieron según ensayos preliminares.

Tabla 2.1. Condiciones del diseño experimental factorial 3x2

Factor	Cantidad en masa (g)		
	Solución de PVA	36	54
Solución de almidón modificado	12	36	60

Para el desarrollo del diseño experimental las condiciones de estudio se ingresaron en el programa de análisis estadístico Statgraphic Centurion 18, tal como se presenta en el ANEXO I. Además, las denominaciones de cada una de las formulaciones que se obtuvieron en el programa mencionado, se asignaron de acuerdo con su composición, conforme la siguiente nomenclatura:

$$AM\partial P\emptyset R\theta$$

Donde:

AM: Almidón modificado

∂ : Masa de solución de almidón de achira modificado (g)

P : PVA

\emptyset : Masa de solución PVA (g)

R :Repetición

θ : Número de repetición

En la Tabla 2.2 se detallan los niveles empleados tanto para la solución de almidón modificado como para la de PVA, en cada una de las formulaciones obtenidas del programa Statgraphic Centurion18.

Tabla 2.2. Composición de las formulaciones obtenidas a partir del diseño experimental factorial 3x2

Formulación	Composición (g)	
	Solución de almidón modificado	Solución de PVA
AM12P36	12	36
AM12P54	12	54
AM36P36	36	36
AM36P54	36	54
AM60P36	60	36
AM60P54	60	54

A partir de diseño experimental utilizado en esta investigación, se obtuvieron 6 formulaciones de adhesivos, cada una de las cuales se elaboraron por triplicado, con un total de 18 muestras.

2.2.2. ELABORACIÓN DE ADHESIVOS

Para la elaboración de los adhesivos, primero se solubilizó el PVA (88 % grado de hidrólisis), según las recomendaciones del fabricante, Sekisui. Para este proceso se empleó una relación 1:5 entre polímero y solvente. La fase líquida de esta mezcla, que estuvo compuesta por 68 % agua, 10 % glicerol, 20 % etanol y 2 % aceite mineral, se agitó a 200 rpm por 3 minutos, luego se agregó PVA bajo agitación continua por 5 minutos y finalmente, la mezcla obtenida se agitó a 75 rpm por 30 minutos a 85 °C. Una vez disgregado el PVA, se adicionó una solución 1:5 de almidón modificado y agua, en la cual previamente se disolvió 0,25 g de benzoato de sodio como agente conservante. La mezcla PVA-almidón se agitó a 75 rpm por 10 minutos a 85 °C.

En cada una de las formulaciones se determinó el contenido de sólidos para verificar que contengan un valor cercano a 20 %, cifra reportada para adhesivos comerciales aplicados en substratos lignocelulósicos (ANEXO II).

2.2.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS ADHESIVOS OBTENIDOS

2.2.3.1. Viscosidad aparente y análisis FTIR

En el ensayo de la viscosidad aparente se utilizó un viscosímetro rotacional Fungilab, modelo Evo Expert con adaptador de volumen para 16 mL, spindle TL9 a 4 rpm y a 25 °C. Esta prueba se llevó a cabo, debido a que es considerada como una caracterización fundamental para los adhesivos (Petrie, 2007, pp.137-139).

Adicionalmente, se realizó el análisis de las formulaciones obtenidas mediante la técnica FTIR, para conocer los principales grupos funcionales que las conforman. Para ello se tomó como referencia la norma ASTM E1252-98, “*Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis*” (ASTM, 2013, pp.1-13). Se empleó un espectrómetro con ATR marca Perkin Elmer modelo Spectrum One. El rango de trabajo fue de 650-4000 cm^{-1} , con resolución de 4 cm^{-1} y 16 barridos. La información obtenida se procesó en el software Spectrum v3.02.

2.2.3.2. Caracterización mecánica: Resistencia a la cizalla

La prueba de resistencia a la cizalla, es un ensayo mecánico que permiten conocer la fuerza existente en el sistema adhesivo-adherente, cuando se aplican tensiones paralelas sobre la superficie de unión (Petrie, 2007, pp.3-4). Para realizar esta caracterización, primero se acondicionaron las probetas obtenidas de tableros contrachapados y de dimensiones iguales a 100 mm x 15 mm x 3 mm (largo x ancho x espesor). Para ello se siguió la metodología propuesta por Kim y Netravali, (2013), que es un procedimiento usado en investigaciones científicas para substratos lignocelulósicos, que consiste en la abrasión de las probetas con papel lija 600 grit, y posterior secado a 40°C por 2 horas (pp.2084-2085). Una vez finalizada esta etapa, se colocó 0,1 mL de adhesivo en 15 mm^2 de un extremo de cada probeta y se procedió a unir las conforme se observa en la Figura 2.1.

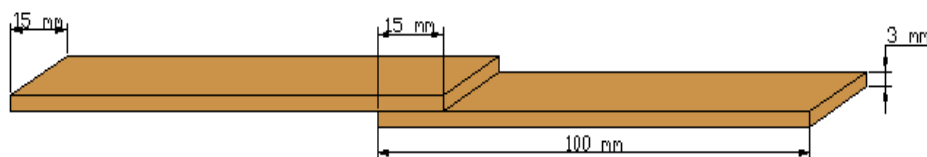


Figura 2.1. Acoplamiento de probetas para el ensayo de resistencia a la cizalla

Luego de mantener las probetas unidas por 24 horas a condiciones de presión y humedad constante se realizó la caracterización, para esto se empleó un equipo de

ensayos universales Instron, modelo 3365. En cada una de las pruebas se llevaron a cabo 5 repeticiones y se trabajó con una carga de 5 kN a velocidad de 1 mm/min. Finalmente, el resultado de carga máxima, obtenido del software del equipo (Bluehill LE3), se empleó para determinar la resistencia a la cizalla, con la ecuación [2.1] (Kim y Netravali, 2013, p.2086).

$$\tau = \frac{P_M}{A} \quad [2.1]$$

Donde:

τ : Resistencia a la cizalla (MPa)

P_M : Carga máxima (MN)

A : Área de adhesión (m²)

Con fines comparativos, las pruebas que se realizaron para la caracterización de los adhesivos formulados experimentalmente, también se llevaron a cabo para un adhesivo comercial (ADHCOM) formulado a base de PVAc y recomendado para madera, papel y cartón. Las especificaciones técnicas del producto comercial tomado como referencia se presentan en el ANEXO II.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDÓN MODIFICADO CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE UREA

3.1.1. CAPACIDAD DE ENLACE AL AGUA

La capacidad de enlace al agua del almidón nativo y modificado con diferentes concentraciones de urea se presenta en la Figura 3.1.

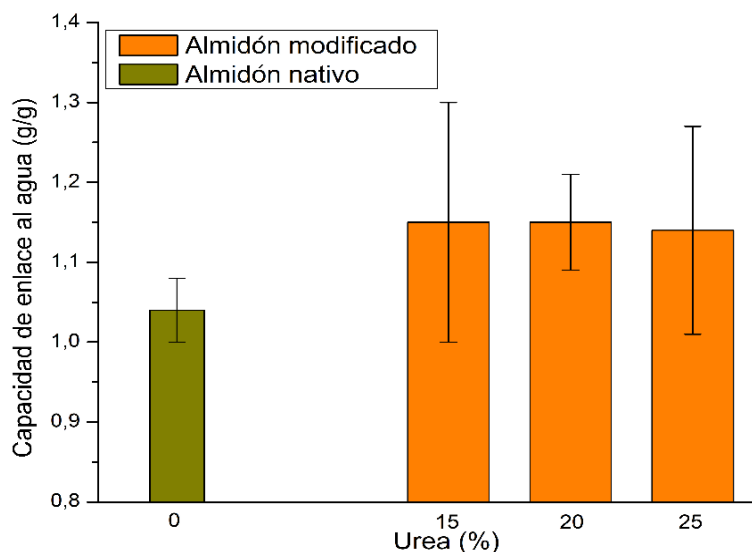


Figura 3.1. Capacidad de enlace al agua del almidón nativo y modificado con 15, 20 y 25 % de urea

En general, se observa que el almidón modificado, independientemente de la concentración de urea usada, presenta una ligera mayor capacidad de enlace al agua que el almidón nativo. Este comportamiento concuerda con lo reportado por Darmanin y Guittard, (2015) junto con Singh y Adedeji, (2017), quienes afirman que la introducción de grupos hidrofílicos, como el carbamato, en la estructura del polisacárido incrementa su afinidad con el agua, debido a la alta polaridad que caracteriza a este tipo de grupos funcionales (p.1; p.23).

Adicionalmente, se evidenció que la concentración de urea durante la modificación no ocasionó una variación significativa en la capacidad de enlace al agua. Esta particularidad se asocia a que la cantidad de catalizador ácido (H_2SO_4) empleado en la reacción del almidón con la urea, se mantuvo constante y consecuentemente el rendimiento del proceso no podría haber mejorado (Khalil et al., 2002, p.259). De igual forma, también se considera que el incremento en la cantidad de urea y la temperatura del proceso ocasionaron que una parte de esta se hidrolice en forma de NH_3 y actúe como base para el H_2SO_4 . Este fenómeno, de igual forma que en el primer caso, reduciría el rendimiento de la reacción debido a la inhibición de la acción del catalizador (Menzel et al., 2017, p.369).

Dado que los resultados de los tratamientos de modificación del almidón con urea presentan similitud, se escogió como óptima la concentración al 20 %, debido a que es el valor que presentó menor dispersión en sus resultados. Gutiérrez y De la Vara, (2012) señalan que, dentro de un grupo de resultados, el más confiable es el que menor variabilidad tenga (p.181).

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDÓN CON MEJOR GRADO DE MODIFICACIÓN

3.2.1. CONTENIDO DE NITRÓGENO

Los resultados obtenidos para el contenido de nitrógeno de las muestras evaluadas se reportan en la Tabla 3.1. El valor correspondiente al almidón nativo es menor al del almidón modificado, debido a la baja concentración de proteínas en su estructura, las cuales son las responsables del aporte de nitrógeno. Schirmer et al., (2015) afirman que las proteínas representan menos del 0,6 % en la composición total de la macromolécula en su estado nativo (p.31). En el ANEXO III se presenta el detalle de los resultados para este análisis.

Tabla 3.1. Contenido de nitrógeno total por método de Kjeldahl en muestras de almidón de achira

Almidón	Contenido de nitrógeno total (%)
Nativo	0,10
Modificado	1,12

Por otro lado y conforme lo reportado por Khalil et al., (2002), el incremento del contenido de nitrógeno en el almidón modificado está relacionado con la formación del grupo carbamato, el cual tiene en su estructura los grupos $-C=O$ y amina ($-NH_2$) (p.255). Durante el proceso de modificación química, la urea interactúa con el almidón a través de los sitios hidrofílicos libres o grupos $-OH$ (Wang et al., 2014, pp.1112-1113).

La pre-modificación hidrolítica realizada permitió aumentar la disponibilidad de estos sitios, debido a la disminución del tamaño de las moléculas de almidón y también por la ruptura de los puentes de hidrógeno intramoleculares (Shah et al., 2016, p.571; Yu et al., 2016, p.1723). De esta forma al disponer de un mayor número de lugares reactivos, se facilitó la formación del almidón carbamato y con ello el aumento de la concentración de nitrógeno (Mostafa, 2003, p.67).

3.2.2. ANÁLISIS FTIR DE MUESTRAS DE ALMIDÓN

Los espectros infrarrojos de los diferentes tipos de almidón y de la urea se muestran en la Figura 3.2. Al comparar los resultados del almidón nativo con los del hidrolizado, se aprecia una gran similitud entre sus bandas, a pesar de la degradación química a la que fue expuesto el segundo; sin embargo, se observa una ligera reducción en la intensidad de la región ubicada entre 1500 cm^{-1} a 800 cm^{-1} en el almidón hidrolizado. Yu et al., (2016) reporta que este cambio se da por la deformación de los enlaces glicosídicos en la molécula del polisacárido, debido a su ruptura, la cual es generada por el tratamiento de hidrólisis ácida (p.1723).

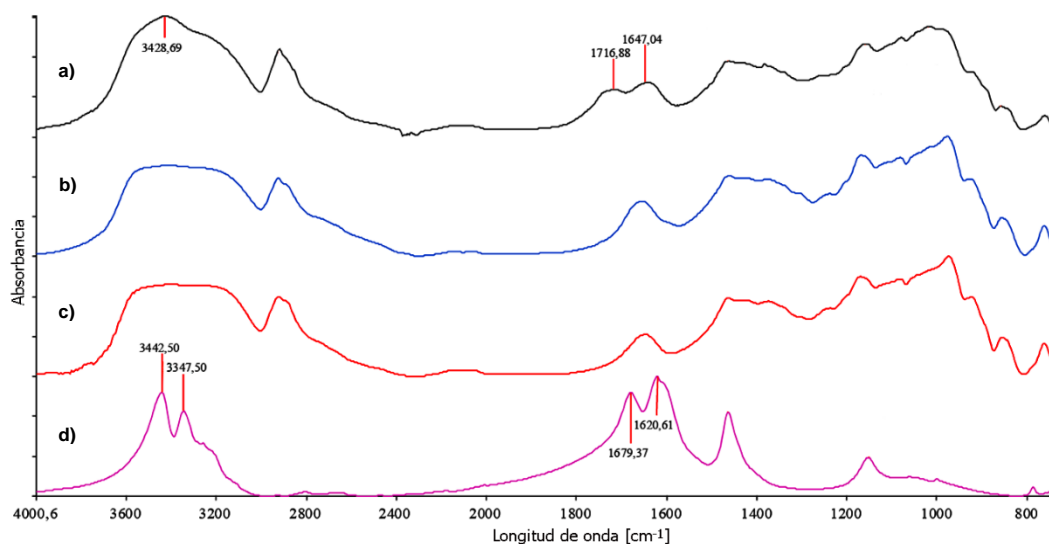


Figura 3.2. Espectros infrarrojos de a) almidón modificado b) almidón hidrolizado, c) almidón nativo y d) urea

En la comparación del espectro del almidón nativo con el modificado, y a pesar de que la región de los -OH comprendida entre 3600 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} puede solapar algunas bandas, se distingue un hombro en 3428 cm^{-1} correspondiente al estiramiento asimétrico del grupo -NH (Kizil, Irudayaraj y Seetharaman, 2002, p.3915; Rodríguez, Muñoz, Rius y Palacios, 2018, p.155). Así mismo, en el espectro del almidón modificado se aprecia una nueva banda en 1716 cm^{-1} ligada al grupo -C=O. De esta forma, la presencia de ambos grupos funcionales en el almidón modificado sugieren la formación del grupo carbamato (Menzel et al., 2017, p.370). Adicionalmente, otro cambio que se observa en el espectro del almidón modificado, es la reducción de la intensidad de la banda a 1018 cm^{-1} originada por la deformación de los enlaces -C-OH y -C-O, como efecto de la segunda modificación química (Yu et al., 2016, p.1724).

Por otro lado, al analizar el espectro de la urea se encuentra que comparte grupos en común con el almidón modificado debido a su interacción durante el tratamiento químico. El espectro de la urea muestra dos señales asociadas al grupo -NH en 3442 cm^{-1} y 3347 cm^{-1} , las cuales son atribuidas a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica respectivamente (Foo et al., 2017, p.3). En el espectro del almidón modificado se observa la primera señal desplazada 14 cm^{-1} a la derecha hasta

3428 cm^{-1} debido a que existe una mayor fuerza de interacción originada por los puentes de hidrógeno con el grupo -NH de la estructura del carbamato (Wang et al., 2014, pp.1112-1113). La segunda señal de la vibración simétrica del -NH no se observa pues probablemente está solapado por la banda del grupo -OH que se ubica en el rango de 3600 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} (Kizil et al., 2002, p.3915).

Adicionalmente, la urea también presenta una banda en 1679 cm^{-1} correspondiente a la tensión del -C=O (Kayalvizhi, Vakees, Suresh y Arun, 2015, p.738). La misma banda en el almidón modificado aparece desplazada 37 cm^{-1} hacia la izquierda hasta 1716 cm^{-1} , debido a la interacción del grupo carbamato con el anillo de glucopiranososa (Ryu, Noda y Jung, 2010, p.1017; Wang et al., 2014, pp.1111-1112). Otra banda compartida se encuentra localizada en el espectro de la urea a 1620 cm^{-1} y a su vez es atribuida a la flexión del -NH (Wang et al., 2014, pp.1111-1112). En el espectro del almidón modificado esta banda exhibe una menor intensidad y puede estar solapada por la señal de los -OH (1647 cm^{-1}) provenientes del agua ligada en la región amorfa del almidón (Kizil et al., 2002, p.3915).

3.3. CARACTERIZACIÓN DE ADHESIVOS

3.3.1. VISCOSIDAD APARENTE

Los adhesivos con base de almidón son considerados como fluidos no newtonianos, específicamente pseudoplásticos y tixotrópicos, lo que significa que su viscosidad depende de la velocidad de corte y el tiempo respectivamente (Ahmed, Ewais y El-Sheikh, 2015, p.110; Ai y Jane, 2015, p.12). Además, Swinckels, (2007), menciona que la viscosidad de las pastas de almidón también se ven afectada por la estructura del polisacárido, su concentración en el adhesivo y la temperatura de ensayo (p.23). El presente estudio evaluó solamente la influencia de la concentración de los componentes del adhesivo.

Los resultados de viscosidad aparente de las formulaciones y del ADHCOM utilizado como referencia, se presentan en la Figura 3.3. Para facilitar su comparación, los datos se han organizado de acuerdo con la concentración de la solución de almidón. El primer grupo de formulaciones, correspondientes a los adhesivos con 12 g (AM12) de solución de almidón, posee los mayores valores de viscosidad y al observar los dos grupos siguientes, se determina que el incremento en la concentración de la solución del polisacárido reduce la viscosidad de las muestras.

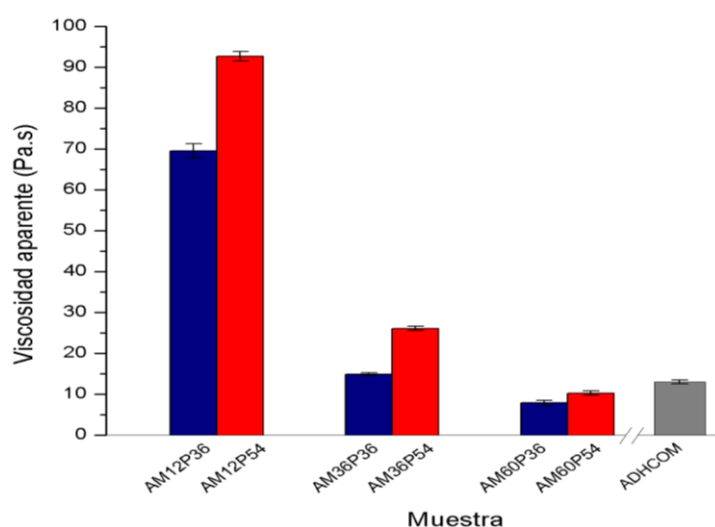


Figura 3.3. Resultados de viscosidad aparente de adhesivos obtenidos y ADHCOM

De acuerdo con la bibliografía especializada, el aumento de la viscosidad está estrechamente relacionado con la concentración del polisacárido en el medio, independientemente de si este es nativo o modificado. El incremento de la cantidad de almidón conlleva a una mayor tasa de gelatinización debido a la lixiviación de amilosa y mayor interacción entre los puentes de hidrógeno (Lewicka et al., 2015, p.3; Schirmer et al., 2015, pp.33-34). Este comportamiento es contrario al observado en la Figura 3.3, en la cual la viscosidad disminuye en función del aumento del contenido de almidón. En este sentido, es importante mencionar que en las formulaciones ensayadas el incremento de almidón estuvo ligado al aumento de la cantidad de agua, pues siempre se mantuvo una relación 1:5 (almidón:agua) durante la elaboración de los adhesivos.

El almidón modificado presente en la solución acuosa, debido a la escisión de los enlaces glicosídicos durante la hidrólisis ácida y al efecto estérico del grupo carbamato introducido en su estructura, presenta debilitamiento en las interacciones por puentes de hidrogeno (Karić et al., 2020, p.31). Una mayor cantidad de agua en el medio conduce aún más a la ruptura de estos puentes de hidrogeno y ocasiona la dilución de la formulación adhesiva. Este fenómeno se evidencia en la disminución de la viscosidad debido a que hay escasa o ninguna interacción entre los gránulos del polisacárido (Yang et al., 2013, p.1069). En la Figura 3.4, se observan los resultados de viscosidad aparente a medida que se incrementa la cantidad de solución de almidón.

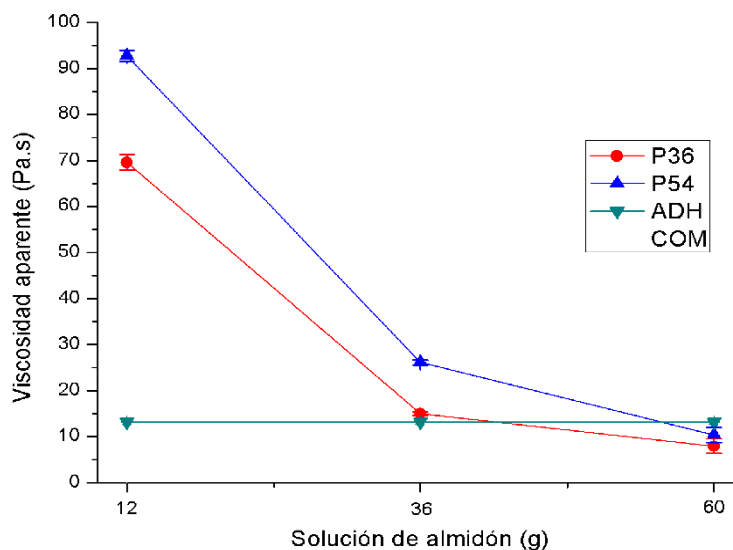


Figura 3.4. Resultados de la viscosidad aparente de las formulaciones de adhesivos en función del aumento de la cantidad de solución de almidón

A partir de los datos de la Tabla 3.2, que corresponden a los valores de las pendientes obtenidas de las rectas de la Figura 3.4, se establece que los adhesivos con 54 g de solución de PVA (P54) son los que tienen la mayor pendiente, lo cual indica que son los que experimentan el cambio más drástico de viscosidad aparente. Esta particularidad puede asociarse al hecho de que el grupo de adhesivos en cuestión, es el que tiene el mayor nivel de solución de PVA, lo cual conduce a que su primer valor de viscosidad sea superior al valor del grupo de adhesivos con 36 g de solución de

PVA (P36) (Liu, Nishikawa, Amiya, Ni y Murakami, 2012, pp.51-52). De esta manera, el cambio de la viscosidad con la variación de la cantidad de solución de almidón es más notorio.

Tabla 3.2. Pendientes de los resultados de viscosidad aparente en función del aumento de la solución de almidón

Formulación	Pendiente
P36	30,8450
P54	41,1930

La viscosidad aparente es una propiedad que proporciona una idea general sobre el comportamiento reológico de los adhesivos. Particularmente permite determinar su capacidad de humectabilidad, la cual es considerada como un factor importante al momento de establecer la intensidad de la fuerza de adhesión. Debido a esto, la viscosidad es catalogada como una prueba fundamental para la caracterización de adhesivos (Petrie, 2007, pp.137-139).

Dada la importancia del ensayo de viscosidad, se llevó a cabo un análisis ANOVA de sus resultados, el cual se presenta en la Tabla 3.3. Este análisis tuvo como objetivo determinar la influencia de las variables de la composición de los adhesivos, sobre la viscosidad. De esta forma al haber obtenido solo la solución de almidón un “Valor-P” menor a 0,05, se entiende que es la única variable que afecta significativamente los resultados de viscosidad aparente (Gutiérrez y De la Vara, 2012, p.447).

Tabla 3.3. Análisis de la varianza para la viscosidad aparente

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Solución almidón	1,5568E+04	1	1,5568E+04	73,5000	0,0000
B:Solución PVA	6,7301E+02	1	6,7301E+02	3,1800	0,0980
Error total	2,7537E+03	15	2,1182E+02		
Total (corr.)	1,8996E+04	17			

El diagrama de Pareto de la Figura 3.5, obtenido como complemento de análisis estadístico ANOVA, señala que la solución de almidón tiene una mayor influencia que la solución de PVA y ratifica su efecto negativo sobre la viscosidad.

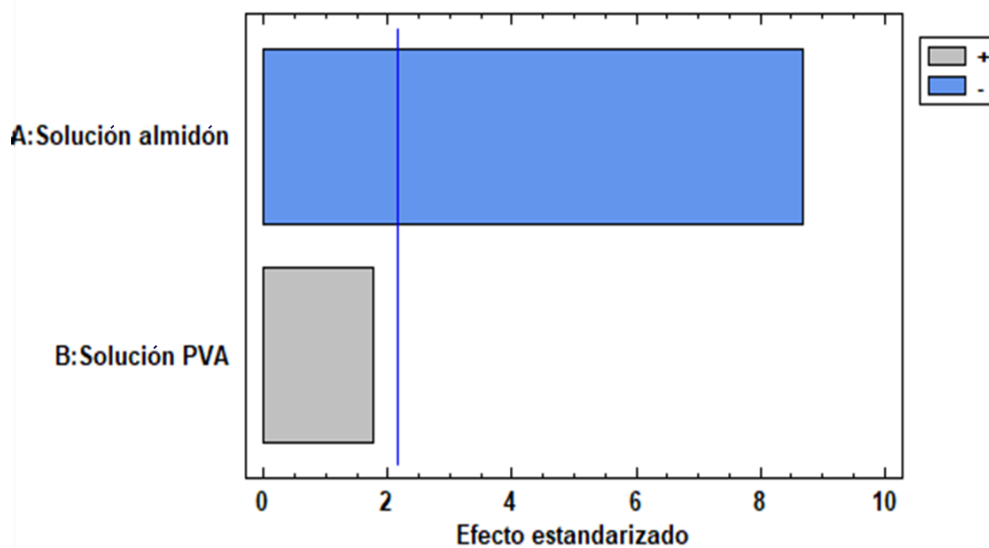


Figura 3.5. Diagrama de Pareto estandarizado para la viscosidad aparente

Por otro lado, al analizar los resultados de la viscosidad aparente en cada uno de los grupos de los adhesivos de la Figura 3.3 presentada al inicio de esta sección, se observa que la viscosidad muestra una tendencia de incremento en función de la concentración de solución de PVA. El patrón a detalle del comportamiento obtenido, se presenta en la Figura 3.6, y concuerda con la investigación planteada por Liu et al., (2012) en la cual se afirma que la viscosidad de las soluciones de PVA, aumenta conforme lo hace su concentración debido al mayor grado de interacción de los puentes hidrogeno intra e intermoleculares, que a su vez conduce a la formación de una red polimérica (p.51).

Según los resultados estadísticos presentados en la Tabla 3.3 y Figura 3.5, se establece que la cantidad de solución de PVA también influye en la viscosidad de los adhesivos, pero no en forma estadísticamente significativa en comparación con la concentración de la solución almidón.

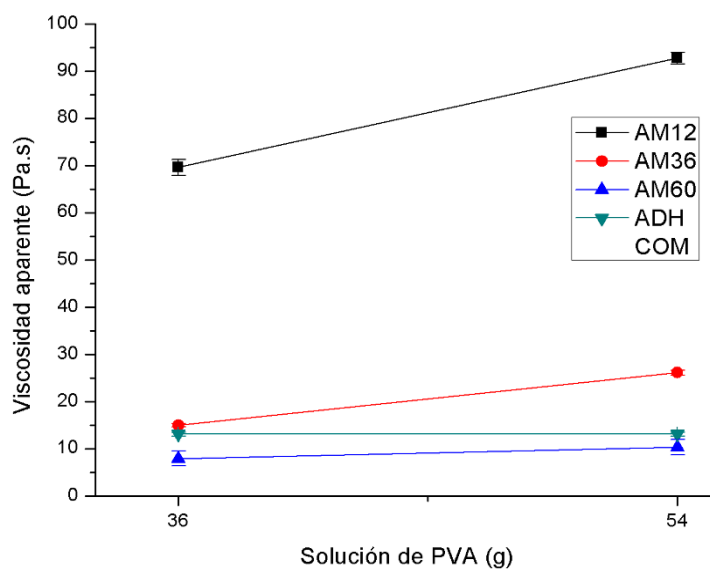


Figura 3.6. Resultados de la viscosidad aparente de las formulaciones de adhesivos en función del aumento de la cantidad de solución de PVA

Con los datos de la Tabla 3.4, que pertenecen a los valores de las pendientes de las rectas de la Figura 3.6 anterior, se establece que el grupo de adhesivos con 12 g (AM12) de solución de almidón es el que experimenta un mayor aumento de viscosidad aparente. Este cambio se relaciona directamente con la reducida concentración de agua que posee el grupo de adhesivos AM12, lo cual permite al PVA ejercer una mayor fuerza de acción, debido a que este polímero es considerado como un fuerte modificador de la viscosidad incluso a bajas concentraciones (Nagarkar y Patel, 2019, pp.36-41).

Tabla 3.4. Pendientes de los resultados de viscosidad aparente en función del aumento de la solución de PVA

Muestra	Pendiente
AM12	23,1230
AM36	11,1390
AM60	2,4262

La Figura 3.7 a continuación, presenta los resultados de viscosidad aparente de cada una de las formulaciones adhesivas desarrolladas, y se observa que estos no

presentan altos valores de desviación estándar. Sin embargo, se considera que la ligera variación presente en los datos se encuentra vinculada directamente a la naturaleza misma de esta clase de adhesivos Dankar, (2018) señala en su investigación que las soluciones compuestas por almidón, uno de los componentes mayoritarios encontrados en las formulaciones adhesivas, presentan un comportamiento tixotrópico. Este tipo de fluido no newtoniano exhibe una disminución de la viscosidad en función del tiempo, hasta llegar a un punto de estabilización o equilibrio (pp.3-4). De esta forma, el estudio reológico de adhesivos con base en almidón, siempre estará sujeto a un cierto grado de imprecisión en los resultados obtenidos.

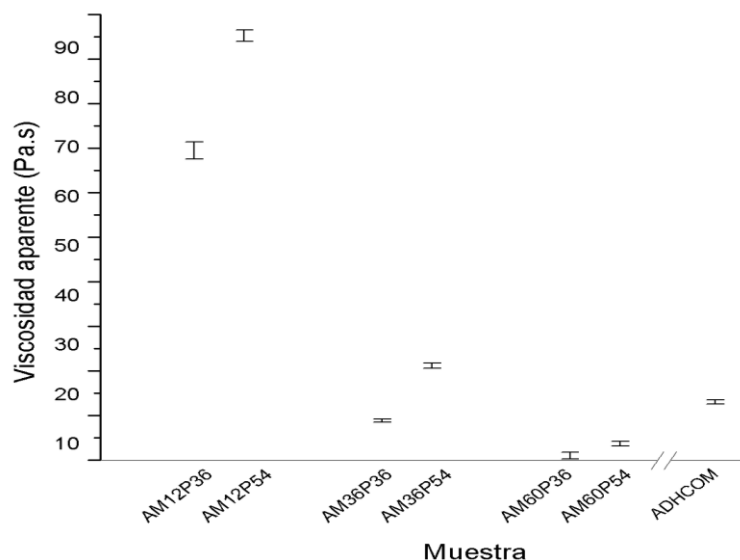


Figura 3.7. Viscosidad aparente de adhesivos obtenidos y ADHCOM

Con el propósito de identificar las formulaciones adhesivas que mayor similitud presenten con las características del ADHCOM ($\mu_{ap} = 13,090$ Pa.s), se comparó en la Figura 3.3 los resultados obtenidos de viscosidad aparente de cada una de las muestras. Es así que las formulaciones adhesivas con valores de viscosidad y contenido de sólidos más cercanos a la referencia empleada son: AM36P36 y AM60P54 con resultados iguales a $\mu_{ap} = 14,966$ Pa.s y $\mu_{ap} = 10,325$ Pa.s, respectivamente.

De esta manera, también se corroboró que la viscosidad es una de las características limitantes en cuanto a la formulación de adhesivos. Los componentes empleados en su elaboración, se ajustaron de tal forma que permitan obtener valores de viscosidad similares a los que presentan las muestras comerciales. Además, también se debe asegurar que la composición adhesiva cumpla con un contenido de sólidos de alrededor 20 %, cuyo detalle se presenta en el ANEXO V. Este último resultado es empleado como un parámetro de control en los adhesivos, para verificar su similitud con la referencia comercial utilizada.

3.3.2. COMPORTAMIENTO MECÁNICO: RESISTENCIA A LA CIZALLA

En el análisis de la resistencia a la cizalla de las formulaciones adhesivas, los resultados de las muestras probadas se agruparon de forma similar que en la sección de viscosidad aparente y, éstos se detallan en la Figura 3.8. Al analizar de manera general el comportamiento que exhiben las muestras adhesivas, se visualiza que los valores de resistencia a la cizalla incrementan al aumentar tanto el contenido de la solución de almidón como el contenido de la solución de PVA.

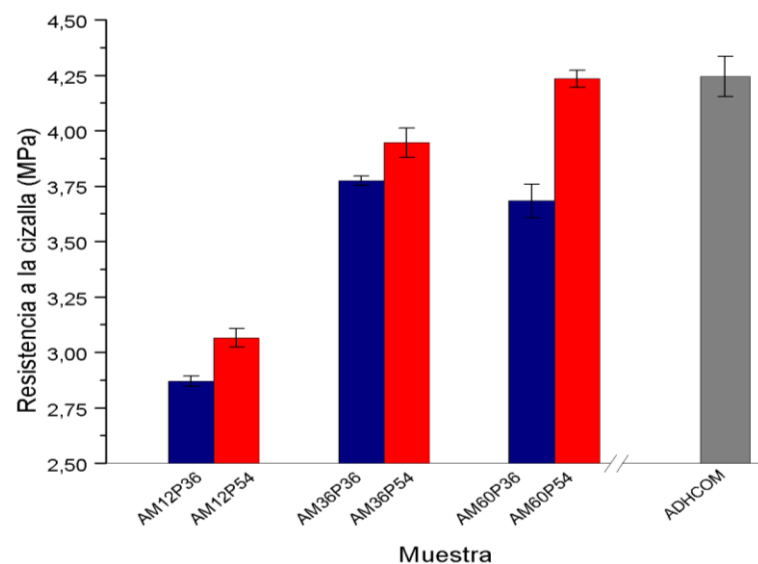


Figura 3.8. Resultados de resistencia a la cizalla de adhesivos obtenidos y ADHCOM

Para facilitar la comprensión del comportamiento observado experimentalmente, en la Figura 3.9 y Figura 3.10 se presenta a detalle las tendencias que siguen los resultados de la resistencia a la cizalla tanto en función de la cantidad de la solución de PVA como de la solución de almidón modificado, respectivamente. Frihart, (2012) y Zhang et al., (2015) reportan en sus investigaciones, que el aumento de la concentración de los polímeros en los adhesivos, conlleva a la intensificación de las fuerzas químicas, tanto de enlaces primarios como secundarios, que se producen entre el adhesivo y el adherente (p.216; p.35).

Dado que las formulaciones adhesivas están principalmente compuestas por PVA y almidón (sustancias ligantes de carácter no reactivo), su principal mecanismo de adhesión se fundamenta en la formación de enlaces secundarios, que a su vez incrementa la fuerza de unión con el adherente lignocelulósico acorde con la concentración de los polímeros (Li, Cheng, Gu, Hong y Wang, 2011, pp.74-75). Dentro de estas interacciones, las que destacan son las generadas por los puentes de hidrógeno, seguidas de las fuerzas de Van der Waals como las Fuerzas de London e interacciones entre dipolos (Frihart, 2012, pp.222-223).

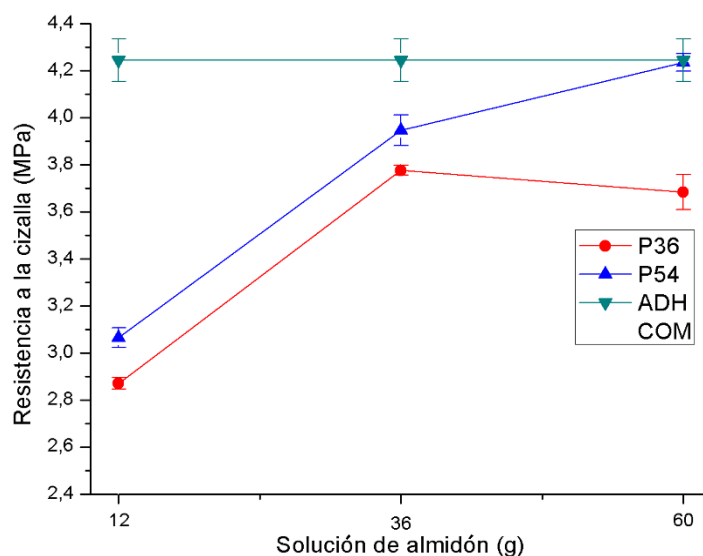


Figura 3.9. Resultados de la resistencia a la cizalla de las formulaciones de adhesivos en función del aumento de la cantidad de solución de almidón

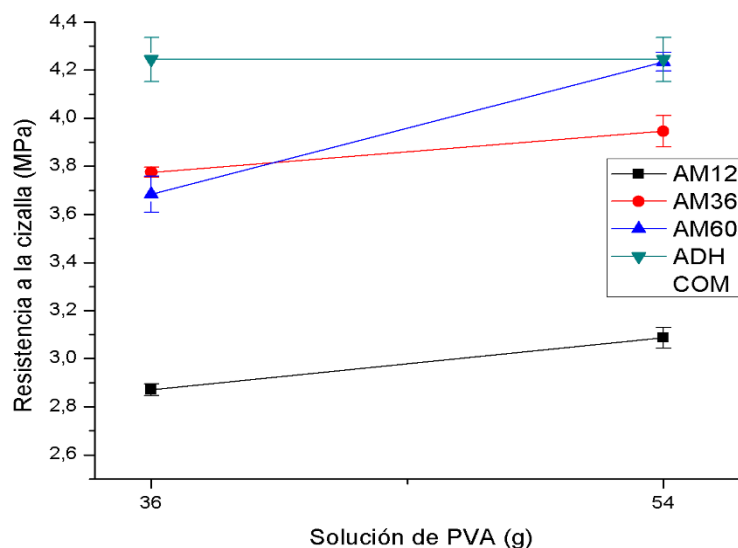


Figura 3.10. Resultados de la resistencia a la cizalla de las formulaciones de adhesivos en función del aumento de la cantidad de solución de PVA

Al partir del estudio de los resultados de las pendientes en la Tabla 3.5 y Tabla 3.6, se visualiza que las formulaciones con mayores concentraciones de solución de PVA (P54) y almidón (AM60) son las que presentan una variación más drástica en el valor de la resistencia a la cizalla.

Tabla 3.5. Pendientes de los resultados de resistencia a la cizalla en función del aumento de la solución de almidón

Muestra	Pendiente
P36	0,4066
P54	0,5740

Tabla 3.6. Pendientes de los resultados de resistencia a la cizalla en función del aumento de la solución de PVA

Muestra	Pendiente
AM12	0,1702
AM36	0,2164
AM60	0,5513

La resistencia a la cizalla es uno de las pruebas más realizadas en la caracterización de adhesivos, debido a la facilidad de fabricación y ensayo de la probetas (Petrie, 2007, p.147). Dado este precedente, se realizó ANOVA de sus resultados, el mismo que se presentan en la Tabla 3.7. El análisis dio a conocer la influencia de la formulación sobre el desempeño de la unión y, además confirmó que tanto la solución de almidón como la de PVA son variables estadísticamente significativas con “Valores-P” menores que 0,05 (Gutiérrez y De la Vara, 2012, p.447).

Tabla 3.7. Análisis de la varianza para la resistencia a la cizalla

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Solución almidón	2,8812	1	2,8812	48,8500	0,0000
B:Solución PVA	0,2812	1	0,2812	4,7700	0,0479
Error total	0,7668	15	0,0589		
Total (corr.)	3,9494	17			

La Figura 3.11 presenta el diagrama de Pareto e indica que el incremento en la cantidad de solución de almidón en la composición de los adhesivos tiene un efecto positivo y mayor que el efecto de la solución de PVA en la resistencia a la cizalla.

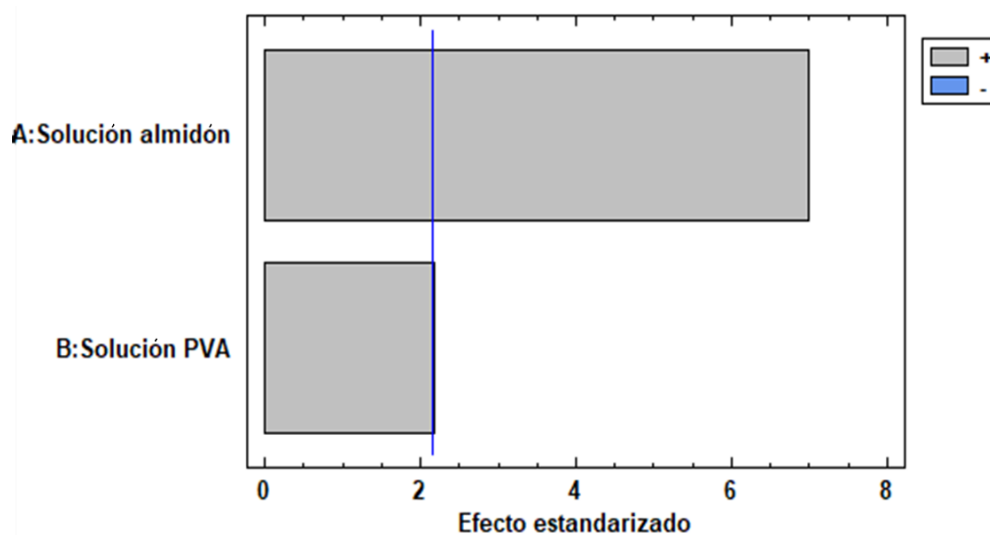


Figura 3.11. Diagrama de Pareto estandarizado para la resistencia a la cizalla

El efecto considerablemente mayor que presenta la solución de almidón sobre la fuerza de adhesión se atribuye a su microestructura. Los grupos -OH presentes en esta, interaccionan a través de puentes de hidrógeno con los -OH de los compuestos polares que componen mayoritariamente a la madera (lignina, celulosa y hemicelulosa) y generan alrededor de 21 kJ/mol (Steiner, 2015, p.53; Van der Wal, Ottosson y de Boer, 2015, p.3). Además, la presencia del grupo carbamato en el polisacárido, genera la interacción entre el -C=O y el -NH, y los grupos -OH del substrato con una energía mayor de aproximadamente 31 kJ/mol y 25 kJ/mol, respectivamente (Haynie, 2001, p.37; Steiner, 2015, p.53).

Por otro lado, la solución de PVA solamente puede interaccionar con el adherente a través de los grupos -OH, lo que conduce a que su influencia en la resistencia a la cizalla, a pesar de también ser positiva, sea menor (Bajpai, 2015, p.178).

Dado que la madera tiene una alta complejidad química y morfológica, es catalogada como un material con superficie no homogénea (Stoeckel, Konnerth y Gindl-Altmutter, 2013, p.32). Este tipo de substratos cambian sus características debido a diferentes factores intrínsecos como: ángulo de grano, rugosidad, porosidad, humedad, temperatura, densidad, composición, imperfecciones, etc. La variabilidad estructural que presentan los adherentes lignocelulósicos ocasiona que, durante el contacto con el adhesivo, se generen diferentes tipos de interacciones con distintas intensidades en la superficie de unión. Además, esta particularidad también es la responsable de las fallas internas que pueda llegar a tener el material (Frihart, 2012, pp.218-227).

Las diferentes características de la madera provocan que durante las pruebas mecánicas se genere una distribución de tensiones heterogénea sobre esta. Existen varios factores causales de este fenómeno, por ejemplo Conrad, Smith y Fernlund, (2003) reportan que la lignina, debido a que es un polímero amorfo, tiene una resistencia a la fractura menor que la celulosa; por lo tanto, las regiones con una mayor proporción de este compuesto tienden a concentrar la tensión (p.571). Así mismo, Rocha et al., (2018) indica que la presencia de defectos en la estructura lignocelulósica

provoca la desviación de la orientación de las fibras, lo cual provoca que el material tenga una menor rigidez y consecuentemente, da paso al inicio de las fisuras (p.2).

Record, (2004) menciona que las pruebas de sollicitaciones mecánicas realizadas con madera no reflejan resultados homogéneos, incluso si no se cometieron errores durante su realización (pp.1-2). Es de esta manera como se explica la desviación estándar presente en los resultados de resistencia a la cizalla de las formulaciones ensayadas y del ADHCOM, los cuales se presentan en la Figura 3.12.

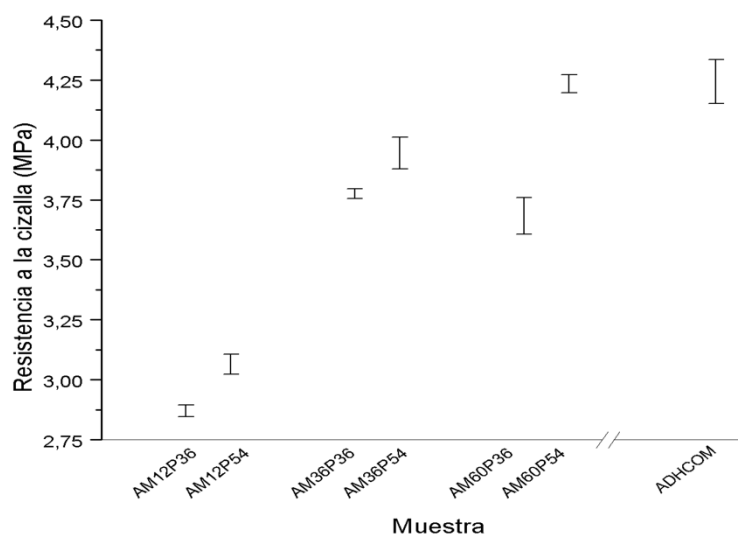


Figura 3.12. Resistencia a la cizalla de adhesivos obtenidos y ADHCOM

En el desarrollo de la investigación, se observó que las probetas de madera utilizadas en las pruebas mecánicas presentaron mayoritariamente fallos cohesivos. El fenómeno observado refleja que las fuerzas más débiles son las que se generaron dentro del adhesivo (Mathias et al., 2016, pp.370-371). Konnerth, Gindl, Harm y Müller, (2006) aducen esta particularidad a la intensificación de las fuerzas de unión que ocasiona el enclavamiento mecánico a los enlaces químicos desarrollados entre adhesivo y substrato (p.8592). De esta forma, en la fractura de la unión, una capa de adhesivo permanece en ambas partes del adherente debido a que la fuerza generada en la interfase es mayor a la fuerza interna del adhesivo (Petrie, 2007, p.4). Además, Adhikari, Howes, Bhandari y Truong, (2001) mencionan que la baja velocidad a la que

se realizó el ensayo mecánico (1 mm/min), pudo ser un factor que promovió las fallas cohesivas (p.14).

Con base en la estructura química de los componentes empleados en las formulaciones, las diferentes interacciones por puentes de hidrógeno que posiblemente están presentes dentro de la estructura del adhesivo se detallan en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Posibles interacciones por puentes de hidrógeno presentes en la estructura del adhesivo

Aceptador de electrones	Donador de electrones	Compuestos que interactúan
-C=O	H-O-	Almidón-PVA y Almidón-Almidón
H-N-	H-O-	Almidón-PVA y Almidón-Almidón
H-N-	H-N-	Almidón-Almidón
H-O-	H-O-	Almidón-PVA y Almidón-Almidón

Finalmente, con el mismo objetivo que en la sección de viscosidad aparente, se comparó la información obtenida de resistencia a la cizalla de cada una de las formulaciones desarrolladas con la muestra del ADHCOM ($\tau = 4,24$ MPa), conforme se presentó en la Figura 3.8. De esa forma se determinó que las formulaciones adhesivas con valores más cercanos al referente comercial son: AM36P54 y AM60P54, con resultados iguales a $\tau = 3,95$ MPa y $\tau = 4,23$ MPa.

3.3.3. ANÁLISIS FTIR DE FORMULACIONES ADHESIVAS

En el análisis de las muestras adhesivas por FTIR, primero se identificaron las bandas características de las principales sustancias que las componen: almidón modificado y PVA. En la sección correspondiente a la caracterización del almidón, en la Figura 3.2 ya se interpretaron sus resultados. A continuación, en la Figura 3.13 se presentan los resultados obtenidos para el PVA y también para el ADHCOM.

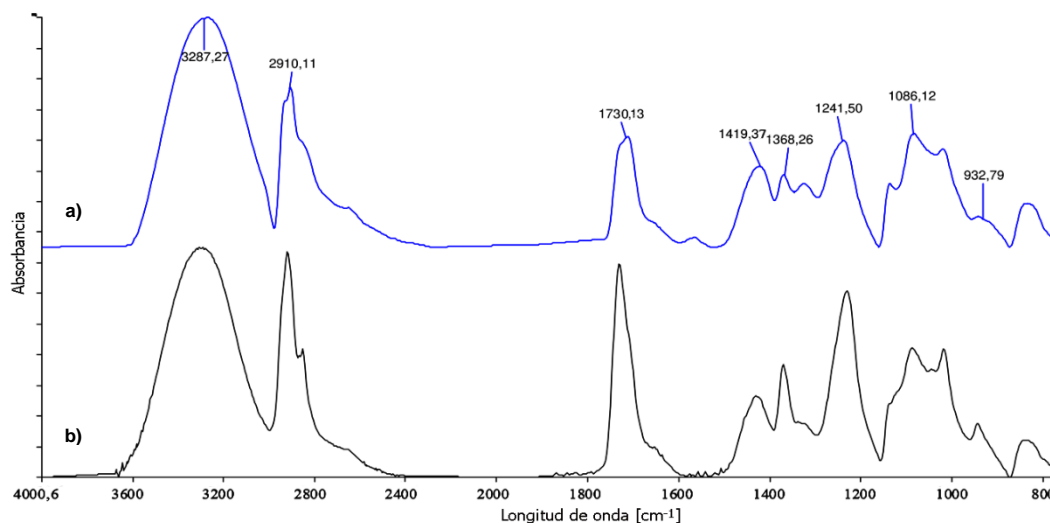


Figura 3.13. Espectros infrarrojos de a) PVA y b) ADHCOM

Al estudiar el espectro infrarrojo del PVA, se observa una primera banda en 3287 cm^{-1} , la cual se atribuye a las vibraciones de estiramiento de los grupos -OH , también se puede identificar una señal a 2910 cm^{-1} , debido a las vibraciones de tensión de los -CH (Awada y Daneault, 2015, p.844). Así mismo, la señal presente en 1730 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión del -C=O , debido a la presencia de los grupos acetato del PVAc remanentes luego del proceso de hidrólisis realizado para la obtención del PVA (Nagarkar y Patel, 2019, p.35). Las dos bandas siguientes que se presentan en 1419 cm^{-1} y 1368 cm^{-1} , se adscriben a las vibraciones de flexión y deformación respectivamente de los grupos -CH (Kharazmi et al., 2015, pp.530-531). Adicionalmente, a 1241 cm^{-1} y 1086 cm^{-1} se encuentran los estiramientos de tensión del -C-O , relacionados específicamente con las vibraciones del grupo -C-OH (Chen, Li, Zhang y Zhu, 2015, p.4).

A partir de la comparación de los espectros del ADHCOM y PVA, se observa que las bandas de absorción de ambos coinciden entre sí. Según las especificación del fabricante, el ADHCOM está compuesto por una solución de PVAc, pero su espectro FTIR además de presentar la señal del -C=O del acetato en 1730 cm^{-1} , también muestra la señal atribuida al grupo -OH en 3287 cm^{-1} (Kizil et al., 2002, p.3915; Amelia, Gentile, Nirode y Huang, 2016, p.27). Según Kharazmi et al., (2015) esta particularidad

en el espectro del PVAc existe cuando hay una proporción reducida de grupos vinil alcohol (2 %) o por la presencia de agua ligada en su estructura (p.2).

Por otro lado, el espectro del ADHCOM también presenta un incremento en la intensidad de las bandas ubicadas a 2910 cm^{-1} , 1368 cm^{-1} y 932 cm^{-1} , atribuidas a las vibraciones de estiramiento, deformación y flexión del grupo $-\text{CH}$. Este fenómeno se asocia al mayor número de terminaciones $-\text{CH}_3$, que conforman la estructura del PVAc (Abureesh, Oladipo y Gazi, 2016, p.2). Otra variación observada es la intensificación de las bandas situadas a 1730 cm^{-1} y 1241 cm^{-1} debido a la mayor concentración de $-\text{C}=\text{O}$ y a la tensión del $-\text{C}-\text{O}$ del grupo éster correspondientes al grupo acetato del PVAc (Petković, Vukoje, Bota y Preprotić, 2019, p.11).

La Figura 3.14 detalla los espectros de la formulación AM60P54 y del ADHCOM. El adhesivo AM60P54 ha sido seleccionado con la intención de reconocer y comparar sus bandas características con las de los componentes puros y la referencial empleada. Además, es la formulación experimental que presentó mayor similitud con las características del ADHCOM en cuanto a los resultados de viscosidad aparente y resistencia a la cizalla anteriormente expuestos.

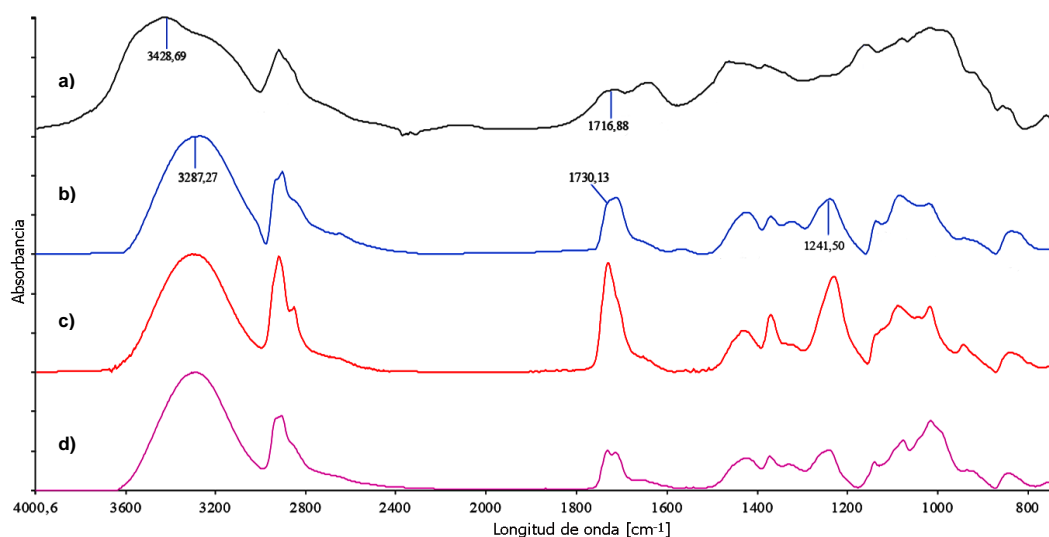


Figura 3.14. Espectros infrarrojos de a) almidón de achira modificado, b) PVA, c) ADHCOM y d) AM60P54

Al analizar la banda del grupo -OH, se observa que en el espectro del almidón aparece en 3428 cm^{-1} de forma amplia; mientras que en el espectro del PVA y en el de la formulación adhesiva, esta banda se hace más angosta y se desplaza hasta 3287 cm^{-1} (Kizil et al., 2002, p.3915). Urakawa, Shimizu, Fujita, Tasaka y Inoue, (2017) relacionan el desplazamiento y la mayor intensidad de las bandas con el aumento de las interacciones por puentes de hidrógeno de los -OH (p.2). Esto podría explicar el comportamiento del espectro de la muestra AM60P54, pues esta tiene un mayor número de -OH provenientes no solo del PVA, sino también del almidón. Así mismo, el desplazamiento de la banda en el espectro del PVA se debería al número de grupos -OH por el alto grado de hidrólisis del compuesto, 88 % (Bajpai, 2015, p.178).

Por otro parte Yuan et al., (2013) relaciona el fenómeno del ensanchamiento de la banda de los -OH, con la mayor presencia de puentes de hidrogeno intramoleculares en tanto que asocia el estrechamiento con el número de puentes de hidrógeno intermoleculares (pp 723-725). De esta forma, se confirma que el almidón modificado presenta una mayor cantidad de interacciones intramoleculares, debido a que la reacción con urea durante el tratamiento químico, provocó la escisión de los puentes de hidrógeno intermoleculares (McGrane, Mainwaring, Cornell y Rix, 2004, p.129).

La banda del grupo -C=O se presenta en el espectro del PVA y en el del adhesivo AM60P54 a 1730 cm^{-1} , mientras que en el espectro del almidón modificado se desplaza 14 cm^{-1} hacia la derecha hasta 1716 cm^{-1} debido a que, como se mencionó anteriormente está vinculada a la estructura más compleja del polisacárido (Ryu et al., 2010, p.1017; Wang et al., 2014, p.1111). Así mismo, la señal del grupo -C-O que forma parte del grupo éster de enlace al grupo -C=O, se presenta a 1241 cm^{-1} en los espectros del PVA y de la formulación adhesiva, mientras que en el espectro del almidón modificado posiblemente se encuentra solapada por la región del anillo de glucopiranososa comprendida entre 1250 cm^{-1} y 800 cm^{-1} (Pozo et al., 2018, p.4). Las bandas de -C=O y -C-O en el espectro de la muestra AM60P54 tienen una menor intensidad en comparación con los resultados de PVA y almidón puro. La razón de este fenómeno puede estar asociada a la concentración de los componentes en el

adhesivo (38,30 % PVA y 42,55 % almidón) y al aporte parcial de $-C=O$ y $-C-O$ de cada uno de ellos.

Sin embargo, es importante destacar que a pesar de que el ADHCOM tiene aparentemente una mayor concentración de grupos $-C=O$ por la intensidad de banda que presenta en comparación con el adhesivo AM60P54; la resistencia a la cizalla de ambas muestras como se ha visto en la sección anterior, es similar. La fuerza de unión entre adhesivo y adherente no se fundamenta en la presencia de un grupo de enlaces fuertes, sino en la suma de diferentes tipos de interacciones, multiplicadas por la frecuencia de su ocurrencia. Por lo tanto, un vínculo fuerte en las juntas adhesivas se establece a través de un gran número de interacciones distribuidas uniformemente en la interfaz y generadas por diferentes tipos de grupos funcionales (Frihart, 2012, pp.222-223).

Una vez discutida la naturaleza de las bandas en las muestras adhesivas, se han agrupado los espectros de la misma forma como en las secciones anteriores. La Figura 3.15 y Figura 3.16 muestran las variaciones en los espectros cuando se mantiene fija la cantidad de solución de PVA y se incrementa la de almidón.

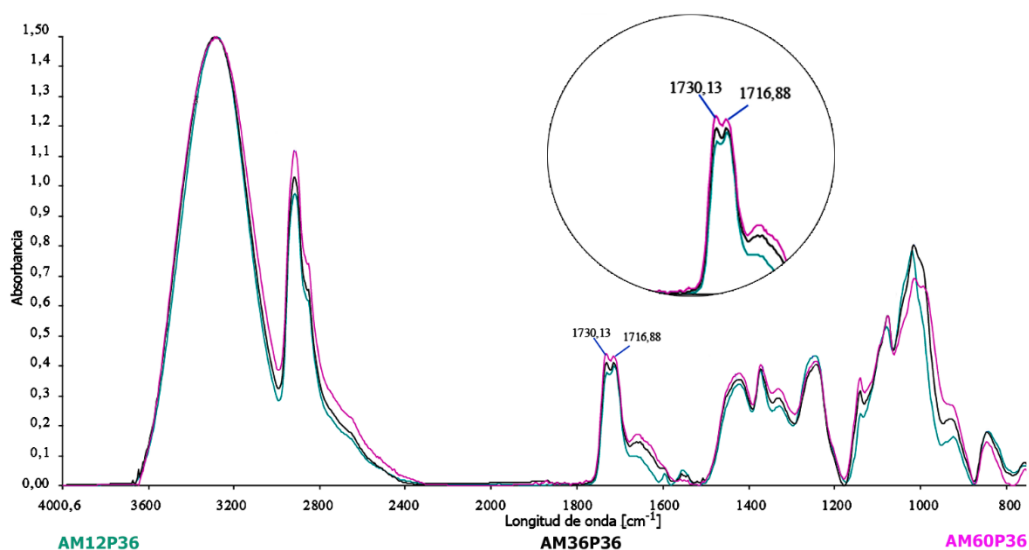


Figura 3.15. Espectros infrarrojos de las formulaciones de adhesivos con 36 g de solución de PVA

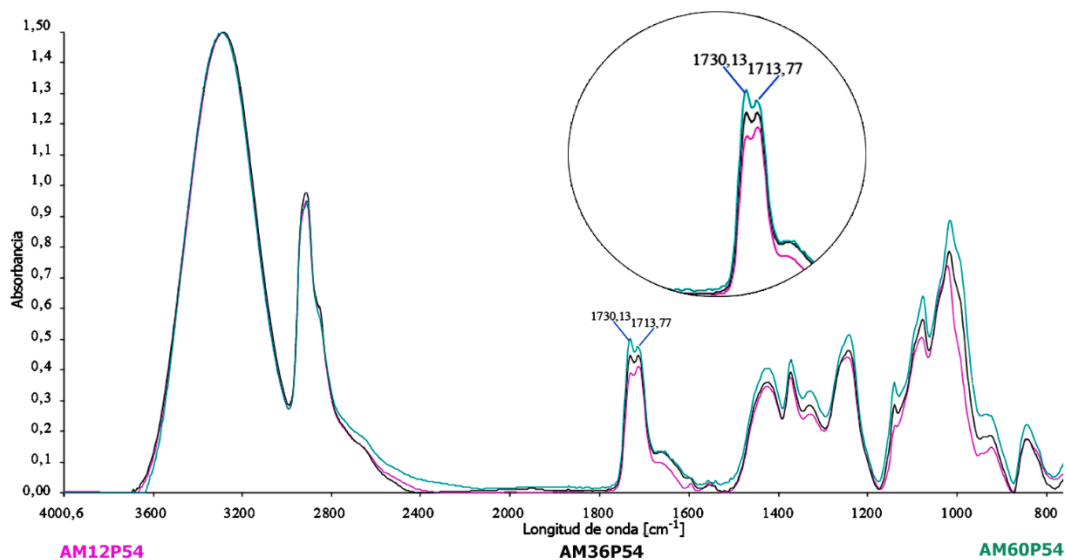


Figura 3.16. Espectros infrarrojos de las formulaciones de adhesivos con 54 g de solución de PVA

A partir del análisis de los resultados se infiere que el principal efecto al incrementar la cantidad de solución de almidón, independientemente del nivel de PVA que tengan las formulaciones adhesivas, es la variación de la intensidad de la banda del $-C=O$. Una particularidad que se presenta en la región correspondiente al grupo del carbonilo es la aparición de dos señales muy cercanas entre sí, ubicados en 1730 cm^{-1} y 1716 cm^{-1} . La primera señal se relaciona con los residuos del grupo acetato remanentes en el PVA, mientras que la segunda esta mayormente vinculada con la estructura del almidón carbamato (Menzel et al., 2017, pp.370-371; Nagarkar y Patel, 2019, pp.35-36).

La razón del desplazamiento observado de la segunda señal puede deberse a que en el polisacárido el grupo $-C=O$ está asociado al grupo $-NH_2$. Kong y Yu, (2007) afirman que la presencia del $-NH_2$ provoca que la vibración de tensión del $-C=O$ se encuentre en longitudes de ondas más altas, aproximadamente entre 1650 cm^{-1} a 1720 cm^{-1} (pp.549-550).

Por otro lado, en la Figura 3.17, Figura 3.18 y Figura 3.19 se presenta el comportamiento de los espectros infrarrojos de las formulaciones adhesivas

desarrolladas cuando se emplea una cantidad constante de solución de almidón con diferentes cantidades de solución de PVA. En las figuras se observa la variación de la intensidad de algunas bandas en función del incremento de los componentes de los adhesivos.

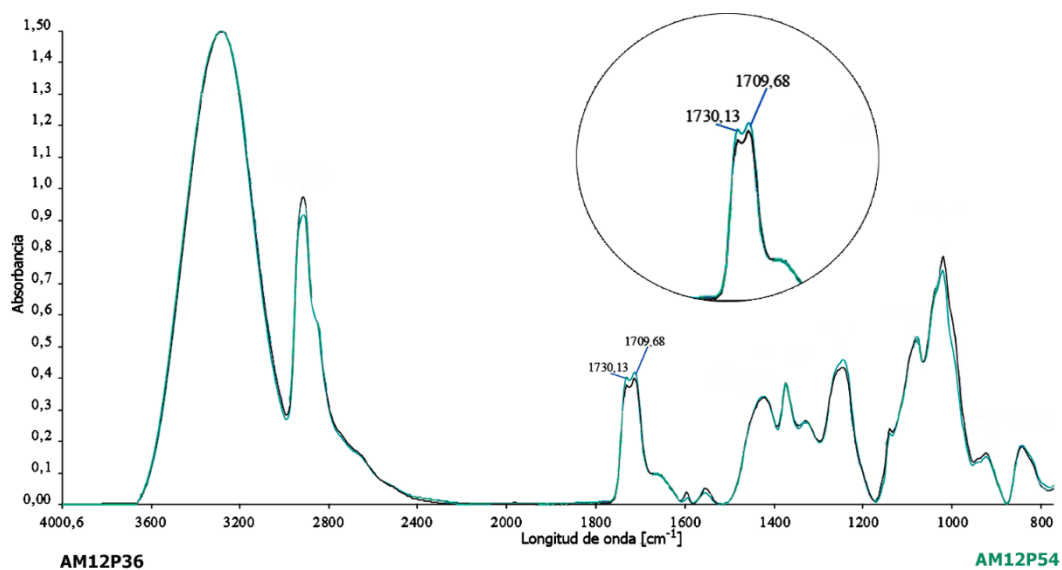


Figura 3.17. Espectros infrarrojos de las formulaciones de adhesivos con 12 g de solución de almidón

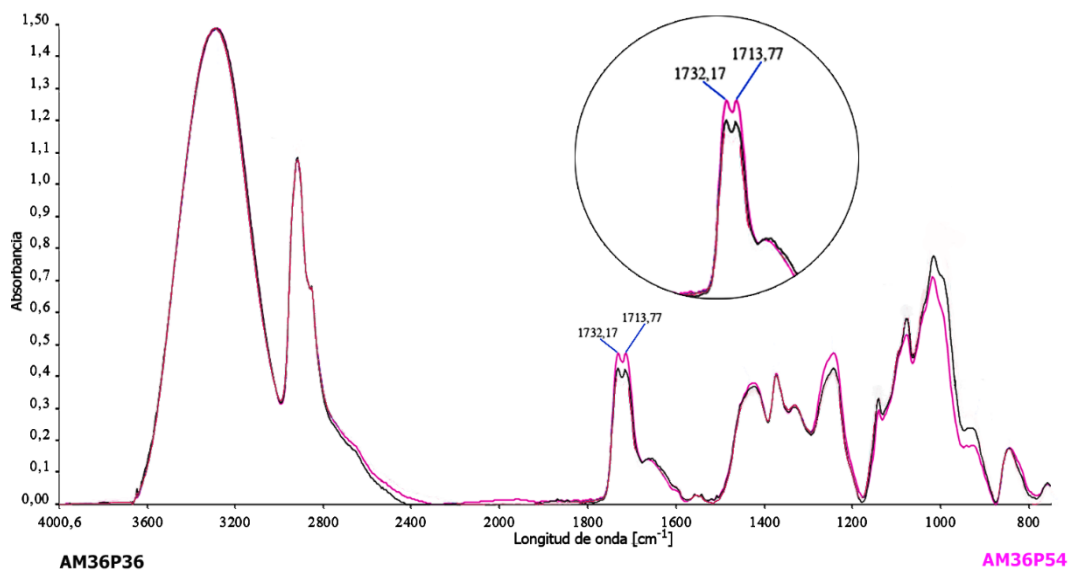


Figura 3.18. Espectros infrarrojos de las formulaciones de adhesivos con 36 g de solución de almidón

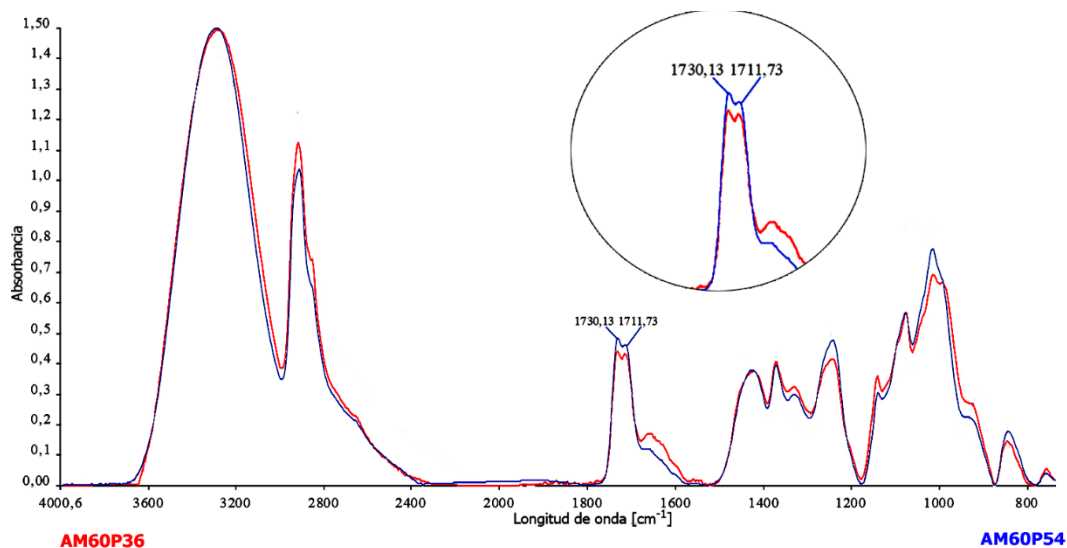


Figura 3.19. Espectros infrarrojos de las formulaciones de adhesivos con 60 g de solución de almidón

El comportamiento observado sugiere que la variación en la cantidad de solución de PVA en la composición de las formulaciones adhesivas provocó el mismo fenómeno que el aumento de la solución de almidón anteriormente discutido. La banda relacionada al grupo $-C=O$ presenta una mayor intensidad conforme la concentración del PVA incrementa.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. CONCLUSIONES

- La caracterización del almidón de achira modificado evidenció una elevada dispersión en los resultados de capacidad de enlace al agua. Sin embargo, la concentración de 20 % de urea presentó la menor variabilidad en el grado de modificación.
- El incremento de la capacidad de enlace al agua y del contenido de nitrógeno, conjuntamente con la presencia de bandas atribuidas a los grupos -NH y -C=O en el espectro infrarrojo del almidón modificado, evidenciaron la formación de almidón carbamato como resultado del proceso de derivatización química con urea.
- La solución de PVA incrementó la viscosidad de las formulaciones, debido al número de interacciones que generaron los grupos -OH de su estructura. El efecto contrario se observó con la solución de almidón por causa del debilitamiento intermolecular de los puentes de hidrógeno.
- La resistencia a la cizalla aumentó conforme las cantidades de solución de PVA y de almidón incrementaron en las formulaciones. La solución de almidón presentó una mayor influencia sobre esta propiedad, efecto atribuido principalmente a la presencia del grupo carbamato en su estructura.
- Los resultados espectroscópicos de los adhesivos determinaron que la región de 1730 cm^{-1} a 1716 cm^{-1} , correspondiente al grupo -C=O , fue la única que experimentó variación en la intensidad de sus bandas debido al incremento de la cantidad de solución de PVA y de almidón. Adicionalmente, no se detectó nuevas bandas en la región de 4000 cm^{-1} a 800 cm^{-1} , lo que implica la ausencia

de nuevos grupos funcionales o modificación de los ya existentes durante la elaboración del adhesivo.

- A partir de los resultados obtenidos, se estableció que la muestra AM60P54 presentó características muy similares a aquellas del ADHCOM empleado como referencia, razón por la cual dicha formulación presenta una alta potencialidad de uso en el mercado.

4.2. RECOMENDACIONES

- Caracterizar térmicamente las formulaciones adhesivas con el objetivo de determinar su descomposición en función de la temperatura, así como las transiciones térmicas que presente.
- Reemplazar el almidón de achira por otras especies de cultivos Andinos, como: quinua (*Chenopodium quinoa*), mashua (*Tropaeolum tuberosum*) y melloco (*Ullucus tuberosum*) para determinar la influencia del origen botánico del almidón en las propiedades funcionales de los adhesivos.
- Realizar ensayos de estabilidad de almacenamiento de las muestras adhesivas para determinar la vida útil del producto desarrollado.
- Analizar las probetas de madera luego del ensayo mecánico a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) con la finalidad de comprender la morfología entre la unión adhesivo-adherente.
- Complementar la presente investigación con el estudio de otros aspectos, como el análisis de costos de fabricación de los adhesivos y/o pruebas de degradabilidad ambiental de los mismos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abba, H., Shallangwa, G., Dallatu, Y., y Sani, U. (2013). Evaluation of the efficacy of lecithin in stabilizing starch from amora (*Ammocharis tinneana*) roots against retrogradation on exposure to sunlight. *Nigerian Journal of Scientific Research*, 11(1), 64–69. Recuperado de: <https://njsr.abu.edu.ng/NJSR-11&12-1-2013/articles/vol-11&12-1-2013-09.pdf>. (Agosto, 2020)
2. Abureesh, M., Oladipo, A., y Gazi, M. (2016). Facile synthesis of glucose-sensitive chitosan–poly(vinyl alcohol) hydrogel: Drug release optimization and swelling properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 90(17), 75–80. doi:10.1016/j.ijbiomac.2015.10.001
3. Adhikari, B., Howes, T., Bhandari, B., y Truong, V. (2001). Stickiness in foods: A review of mechanisms and test methods. *International Journal of Food Properties*, 4(1), 1–33. doi:10.1081/JFP-100002186
4. Ahmed, Y., Ewais, E., y El-Sheikh, S. (2015). Potato starch consolidation of aqueous HA suspension. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(1), 108–115. doi:10.1016/j.jascer.2014.11.007
5. Ai, Y., y Jane, J. L. (2015). Gelatinization and rheological properties of starch. *Starch/Staerke*, 67(3–4), 213–224. doi:10.1002/star.201400201
6. Alcázar, S., y Meireles, M. (2015). Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. *Food Science and Technology*, 35(2), 215–236. doi:10.1590/1678-457X.6749
7. Aliyu, B., y Aliyu, K. (2014). Re-Inventing the production of adhesive from cassava starch as a career opportunity in chemistry Education. *International Letters of Natural Sciences*, 18(1), 12–19. doi:10.18052/www.scipress.com/ilns.18.12
8. Amelia, R., Gentile, S., Nirode, W., y Huang, L. (2016). Quantitative Analysis of Copolymers and Blends of Polyvinyl Acetate (PVAc) Using Fourier Transform

Infrared Spectroscopy (FTIR) and Elemental Analysis (EA). *World Journal of Chemical Education*, 4(2), 25–31. doi:10.12691/wjce-4-2-1

9. Aprianita, A., Vasiljevic, T., Bannikova, A., y Kasapis, S. (2014). Physicochemical properties of flours and starches derived from traditional Indonesian tubers and roots. *Journal of Food Science and Technology*, 51(12), 3669–3679. doi:10.1007/s13197-012-0915-5
10. Ashogbon, A. (2018). Current Research Addressing Physical Modification of Starch from Various Botanical Sources. *Global Nutrition and Dietetics*, 1(1), 1–7. Recuperado de <https://scionline.org/open-access/current-research-addressing-physical-modification-of-starch-from-various-botanical-sources.pdf>. (Marzo, 2020)
11. Ashogbon, A., y Akintayo, E. (2014). Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review. *Starch/Staerke*, 66(1–2), 41–57. doi:10.1002/star.201300106
12. ASTM. (2013). *Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis*. ASTM. E1252-98. doi:10.1520/E1252-98R13E01
13. Awada, H., y Daneault, C. (2015). Chemical modification of poly(vinyl alcohol) in water. *Applied Sciences*, 5(4), 840–850. doi:10.3390/app5040840
14. Bajpai, P. (2015). *Pulp and Paper Chemicals*. doi:10.1016/b978-0-12-803408-8.00003-2
15. Carlstedt, J., Wojtasz, J., Fyhr, P., y Kocherbitov, V. (2015). Understanding starch gelatinization: The phase diagram approach. *Carbohydrate Polymers*, 129, 62–69. doi:10.1016/j.carbpol.2015.04.045
16. Chen, J., Li, Y., Zhang, Y., y Zhu, Y. (2015). Preparation and characterization of graphene oxide reinforced PVA film with boric acid as crosslinker. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(22), 1–8. doi:10.1002/app.42000

17. Chen, Y., Kaur, L., y Singh, J. (2017). Chemical Modification of Starch. En Sjöo, M. y Nilsson, L. (Ed.), *Starch in Food: Structure, Function and Applications*, (pp. 283–321). Cambridge, Inglaterra: Woodhead Publishing.
18. Conrad, M., Smith, G, y Fernlund, G. (2003). Fracture of solid wood: A review of structure and properties at different length scales. *Wood and Fiber Science*, 35(4), 570–584. Recuperado de: <https://wfs.swst.org/index.php/wfs/article/view/310>. (Junio, 2020)
19. D'Amico, S., Hrabalova, M., Müller, U., y Berghofer, E. (2010). Bonding of spruce wood with wheat flour glue-Effect of press temperature on the adhesive bond strength. *Industrial Crops and Products*, 31(2), 255–260. doi:10.1016/j.indcrop.2009.11.001
20. Dankar, I. (2018). *Study and Characterization of Microstructural and Physio-chemical properties of potato products for 3D*. Disertación doctoral en Ingeniería de Agroalimentación y Biotecnología. Universidad Politécnica de Cataluña
21. Darmanin, T., y Guittard, F. (2015). Highly Polar Linkers (Urea , Carbamate , Thiocarbamate) for Superoleophobic / Superhydrophobic or Oleophobic / Hydrophilic Properties. *Advanced Material Interfaces*, 40(4), 1–7. doi:10.1002/admi.201500081
22. Ebnesajjad, S., y Landrock, A. (2015a). Classification of Adhesives and Compounds. En Ebnesajjad, S. y Landrock, A. (Ed.), *Adhesives Technology Handbook* (pp. 67–83). San Diego, Estados Unidos: Elsevier.
23. Ebnesajjad, S., y Landrock, A. H. (2015b). Characteristics of Adhesive Materials. En Ebnesajjad, S. y Landrock, A. (Ed), *Adhesives Technology Handbook* (pp. 84–159). San Diego, Estados Unidos: Elsevier.
24. Emblem, A., y Emblem, H. (2012). *Adhesives for packaging. Packaging Technology* (1ra. ed.). Cambridge, Inglaterra: Woodhead Publishing.

25. Emengo, F., Chukwu, S., y Mozie, J. (2002). Tack and bonding strength of carbohydrate-based adhesives from different botanical sources. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 22(2), 93–100. doi:10.1016/S0143-7496(01)00025-2
26. Ferdosian, F., Pan, Z., Gao, G., y Zhao, B. (2017). Bio-based adhesives and evaluation for wood composites application. *Polymers*, 9(2), 10–29. doi:10.3390/polym9020070
27. Foo, G., Lee, J., Chen, C., Hayes, S., Sievers, C., y Jones, C. (2017). Elucidation of Surface Species through in Situ FTIR Spectroscopy of Carbon Dioxide Adsorption on Amine-Grafted SBA-15. *ChemSusChem*, 10(1), 266–276. doi:10.1002/cssc.201600809
28. Frihart, C. (2012). Wood adhesion and adhesives. En Rowell, R. (Ed.), *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites* (pp. 216–273). Boca Ratón, Estados Unidos: CRC Press.
29. Gadhave, R., Mahanwar, P., y Gadekar, P. (2017). Starch-Based Adhesives for Wood/Wood Composite Bonding: Review. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 7(02), 19–32. doi:10.4236/ojpchem.2017.72002
30. Glavas, L. (2011). *Starch and Proteín based Wood Adhesives*. Trabajo previo a la obtención del título de Tecnología en Polímeros. Real Instituto de Tecnología
31. Gutiérrez, H., y De la Vara, R. (2012). *Análisis y diseño de experimentos*. (3ra. ed). Ciudad de México, Mexico: Mc Graw Hill.
32. Haynie, D. (2001). *Biological Thermodynamics*. (1ra. ed.). Cambridge, Inglaterra: Cambridge University Press.
33. Heinrich, L. (2019). Future opportunities for bio-based adhesives-advantages beyond renewability. *Green Chemistry*, 21(8), 1866–1888. doi:10.1039/c8gc03746a
34. Karić, N., Rusmirović, J., Dolić, M., Kovačević, T., Pecić, L., Radovanović, Ž., y Marinković, A. (2020). Preparation and properties of hydrogen peroxide

- oxidized starch for industrial use. *Hemijska Industrija*, 74(1), 25–36. doi:10.2298/HEMIND190722004K
35. Kayalvizhi, M., Vakees, E., Suresh, J., y Arun, A. (2015). Synthesis and characterization of polyurethane-urea-amide based on functionalized polystyrene. *Designed Monomers and Polymers*, 18(8), 734–744. doi:10.1080/15685551.2015.1070505
36. Khalil, M., Farag, S., Aly, A., y Hebeish, A. (2002). Some studies on starch-urea-acid reaction mechanism. *Carbohydrate Polymers*, 48(3), 255–261. doi:10.1016/S0144-8617(01)00256-9
37. Kharazmi, A., Faraji, N., Hussin, R., Saion, E., Yunus, W., y Behzad, K. (2015). Structural, optical, opto-thermal and thermal properties of ZnS-PVA nanofluids synthesized through a radiolytic approach. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6(1), 529–536. doi:10.3762/bjnano.6.55
38. Kim, J., y Netravali, A. (2013). Performance of protein-based wood bioadhesives and development of small-scale test method for characterizing properties of adhesive-bonded wood specimens. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27(18–19), 2083–2093. doi:10.1080/01694243.2012.697658
39. Kizil, R., Irudayaraj, J., y Seetharaman, K. (2002). Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(14), 3912–3918. doi:10.1021/jf011652p
40. Kong, J., y Yu, S. (2007). Fourier transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures. *Acta Biochimica et Biophysica Sinica*, 39(8), 549–559. doi:10.1111/j.1745-7270.2007.00320.x
41. Konnerth, J., Gindl, W., Harm, M., y Müller, U. (2006). Comparing dry bond strength of spruce and beech wood glued with different adhesives by means of scarf- and lap joint testing method. *Holz Als Roh - Und Werkstoff*, 64(4), 269–271. doi:10.1007/s00107-006-0104-1

42. Korma, S. (2016). Chemically Modified Starch and Utilization in Food Stuffs. *International Journal of Nutrition and Food Sciences*, 5(4), 264. doi:10.11648/j.ijnfs.20160504.15
43. Lewicka, K., Siemion, P., y Kurcok, P. (2015). Chemical modifications of starch: Microwave effect. *International Journal of Polymer Science*, 15(1), 1-10. doi:10.1155/2015/867697
44. Li, Z., Cheng, L., Gu, Z., Hong, Y., y Wang, Z. (2011). Bonding strength and water resistance of starch-based wood adhesive improved by silica nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 86(1), 72–76. doi:10.1016/j.carbpol.2011.04.003
45. Liu, J., Li, H., Wu, J., Xie, F., Zhang, J., y Wang, Z. (2017). Determination of phosphoryl-oligosaccharides obtained from *Canna edulis* Ker starch. *Starch/Staerke*, 69(1–2), 1–6. doi:10.1002/star.201500263
46. Liu, F., Nishikawa, T., Amiya, S., Ni, Q., y Murakami, Y. (2012). Preparation of fully hydrolyzed ultra-high-molecular-weight polyvinyl alcohol nanofibers by viscosity control and improvement of fiber hot water resistance by annealing. *Journal of Fiber Science and Technology*, 68(3), 49–54. doi:10.2115/fiber.68.49
47. Markets and markets. (2019). Bioadhesives Market Global Forecast to 2024. *Markets and Markets*. Recuperado de https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/bioadhesive-market-16386893.html?gclid=CjwKCAjwv4_1BRAhEiwAtMDLsrag7QXFuDYgPCSuTCCLEhjzjZxj-npXr1YkpTNAuzDAb3EHrXv6ihoC3GoQAvD_BwE (Marzo, 2020)
48. Masina, N., Choonara, Y., Kumar, P., du Toit, L., Govender, M., Indermun, S., y Pillay, V. (2017). A review of the chemical modification techniques of starch. *Carbohydrate Polymers*, 157(1), 1226–1236. doi:10.1016/j.carbpol.2016.09.094
49. Mathias, J., Grédiac, M., y Michaud, P. (2016). Bio-based adhesives. . En Volodymyr, I. (Ed.), *Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient*

Construction Materials (pp. 369–385). Waltham, Estados Unidos: Woodhead Publishing

50. McGrane, S., Mainwaring, D., Cornell, H., y Rix, C. (2004). The Role of Hydrogen Bonding in Amylose Gelation. *Starch - Stärke*, 56(34), 122–131. doi:10.1002/star.200300242
51. Menzel, C., Seisenbaeva, G., Agback, P., Gällstedt, M., Boldizar, A., y Koch, K. (2017). Wheat starch carbamate: Production, molecular characterization, and film forming properties. *Carbohydrate Polymers*, 172(2), 365–373. doi:10.1016/j.carbpol.2017.05.053
52. Mostafa, K. (2003). Evaluation of nitrogen containing starch and hydrolyzed starch derivatives as a size base materials for cotton yarns. *Carbohydrate Polymers*, 51(1), 63–68. doi:10.1016/S0144-8617(02)00106-6
53. Nagarkar, R., y Patel, J. (2019). Polyvinyl Alcohol : A Comprehensive Study. *Acta Scientific Pharmaceutical Sciences*, 3(4), 34–44. Recuperado de <https://www.actascientific.com/ASPS/pdf/ASPS-03-0230.pdf> (Abril, 2020)
54. Petković, G., Vukoje, M., Bota, J., y Preprotić, S. P. (2019). Enhancement of polyvinyl acetate (PVAc) adhesion performance by SiO₂ and TiO₂ nanoparticles. *Coatings*, 9(11), 1–17. doi:10.3390/coatings9110707
55. Petrie, E. (2007). *Handbook of Adhesives and Sealants* (2da. ed.). Nueva York, Estados Unidos: Mc Graw Hill.
56. Pizzi, A., y Mittal, K. (2003). *Handbook of Adhesive Technology* (2da. ed.). New York, Estados Unidos: Taylor y Francis Group.
57. Pozo, C., Rodríguez, S., Bouza, R., Barral, L., Castaño, J., Müller, N., y Restrepo, I. (2018). Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis. *Journal of Polymer Research*, 25(12). doi:10.1007/s10965-018-1651-y

58. Qiao, Z., Lv, S., Gu, J., Tan, H., Shi, J., y Zhang, Y. (2017). Influence of acid hydrolysis on properties of maize starch adhesive. *Pigment and Resin Technology*, 46(2), 148–155. doi:10.1108/PRT-10-2015-0105
59. Record, S. (2004). The Mechanical Properties of Wood. Recuperado de: https://www.gutenberg.org/files/12299/12299-h/12299-h.htm#l_01. (Junio, 2020)
60. Rocha, M, Costa, L, Costa, L, de Araújo, A., Soares, B., y Hein, P. (2018). Wood Knots influence the modulus of elasticity and resistance to compression. *Floresta e Ambiente*, 25(4), 2–7. doi:10.1590/2179-8087.090617
61. Rodríguez, L., Muñoz, E., Rius, C., y Palacios, J. (2018). Preparation and Characterization of Potato Starch Microparticles with Acrylamide by Microwave Radiation. *Ciencia En Desarrollo*, 9(2), 149–160. doi:doi:10.19053/01217488.v9.n2.2018.7783
62. Rostagno, M., Shen, S., Ghiviriga, I., y Miller, S. (2017). Sustainable polyvinyl acetals from bioaromatic aldehydes. *Polymer Chemistry*, 8(34), 5049–5059. doi:10.1039/c7py00205j
63. Ryu, S., Noda, I., y Jung, Y. (2010). What is the origin of positional fluctuation of spectral features: True frequency shift or relative intensity changes of two overlapped bands. *Applied Spectroscopy*, 64(9), 1017–1021. doi:10.1366/000370210792434396
64. Sáez-Plaza, P., Navas, M., Wybraniec, S., Michałowski, T., y Asuero, A. (2013). An Overview of the Kjeldahl Method of Nitrogen Determination. Part II. Sample Preparation, Working Scale, Instrumental Finish, and Quality Control. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 43(4), 224–272. doi:10.1080/10408347.2012.751787
65. Schirmer, M., Jekle, M., y Becker, T. (2015). Starch gelatinization and its complexity for analysis. *Starch/Staerke*, 67(1–2), 30–41. doi:10.1002/star.201400071

66. Shah, U., Naqash, F., Gani, A., y Masoodi, F. (2016). Art and Science behind Modified Starch Edible Films and Coatings: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(3), 568–580. doi:10.1111/1541-4337.12197
67. Singh, M., y Adedeji, A. (2017). Characterization of hydrothermal and acid modified proso millet starch. *Food Science and Technology*, 79(1), 21–26. doi:10.1016/j.lwt.2017.01.008
68. Srichuwong, S., Sunarti, T., Mishima, T., Isono, N., y Hisamatsu, M. (2005). Starches from different botanical sources II: Contribution of starch structure to swelling and pasting properties. *Carbohydrate Polymers*, 62(1), 25–34. doi:10.1016/j.carbpol.2005.07.003
69. Steiner, T. (2015). Detection of drift sensor faults in a class of nonlinear uncertain systems. *Proceedings of the IEEE Conference on Decision and Control*, 41(13), 48–76. doi:10.1109/CDC.2015.7402694
70. Stoeckel, F., Konnerth, J., y Gindl-Altmutter, W. (2013). Mechanical properties of adhesives for bonding wood-A review. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 45(2), 32–41. doi:10.1016/j.ijadhadh.2013.03.013
71. Sun, Y., Gu, J., Tan, H., Zhang, Y., y Huo, P. (2018). Physicochemical properties of starch adhesives enhanced by esterification modification with dodecenyl succinic anhydride. *International Journal of Biological Macromolecules*, 112(1), 1257–1263. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.01.222
72. Sun, Y., Yang, S., Li, G., y Li, M. (2019). Preparation of starch phosphate carbamides and its application for improvement of noodle quality. *Czech Journal of Food Sciences*, 37(6), 456–462. doi:10.17221/159/2019-CJFS
73. Swinckels, J. (2007). Industrial starch chemistry. *Agro by Nature*, 1(1), 1–56. Recuperado de: <http://www.agrobynature.com/IndustrialStarchChemistry.pdf>. (Agosto, 2020)

74. Tharanathan, R. (2005). Starch - Value addition by modification. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45(5), 371–384. doi:10.1080/10408390590967702
75. Tomasik, P. (2003). Nonnutritional Applications of Saccharides and Polysaccharides. En Tomasik, P. (Ed.), *Chemical and functional properties of food saccharides* (pp. 315–324). Boca Ratón, Estados Unidos: Taylor y Francis Group.
76. Urakawa, O., Shimizu, A., Fujita, M., Tasaka, S., y Inoue, T. (2017). Memory effect in elastic modulus of a hydrogen-bonding polymer network. *Polymer Journal*, 49(2), 229–236. doi:10.1038/pj.2016.113
77. Van der Wal, A., Ottosson, E., y de Boer, W. (2015). Neglected role of fungal community composition in explaining variation in wood decay rates. *Ecology*, 96(1), 134–133. doi:10.1890/14-0242.1
78. Wang, J., Cheng, F., y Zhu, P. (2014). Structure and properties of urea-plasticized starch films with different urea contents. *Carbohydrate Polymers*, 101(1), 1109–1115. doi:10.1016/j.carbpol.2013.10.050
79. Wang, S., Li, C., Copeland, L., Niu, Q., y Wang, S. (2015). Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. *Food Science and Food Safety*, 14(5), 568–585. doi:10.1111/1541-4337.12143
80. Yang, L., Liu, J., Du, C., y Qiang, Y. (2013). Preparation and properties of cornstarch adhesives. *Advance Journal of Food Science and Technology*, 5(8), 1068–1072. doi:10.19026/ajfst.5.3207
81. Yousif, E., Gadallah, M., y Sorour, A. (2012). Physico-chemical and rheological properties of modified corn starches and its effect on noodle quality. *Annals of Agricultural Sciences*, 57(1), 19–27. doi:10.1016/j.aogas.2012.03.008

82. Yu, H., Fang, Q., Cao, Y., y Liu, Z. (2016). Effect of HCl on Starch Structure and Properties of Starch-based Wood Adhesives. *BioResources*, 11(1), 1721–1728. doi:10.15376/biores.11.1.1721-1728
83. Yuan, L., Wan, J., Ma, Y., Wang, Y., Huang, M., y Chen, Y. (2013). The content of different hydrogen bond models and crystal structure of eucalyptus fibers during beating. *BioResources*, 8(1), 717–734. <https://doi.org/10.15376/biores.8.1.717-734>
84. Zhang, Y., Ding, L., Gu, J., Tan, H., y Zhu, L. (2015). Preparation and properties of a starch-based wood adhesive with high bonding strength and water resistance. *Carbohydrate Polymers*, 115(1), 32–57. doi:10.1016/j.carbpol.2014.08.063

ANEXOS

ANEXO I

**CONDICIONES DE ESTUDIO PARA EL DISEÑO EXPERIMENTAL 3x2
EN EL PROGRAMA STATGRAPHICS CENTURION 18**

Clase de diseño

Cribado

Superficie de respuesta

Factorial multinivel

Vector ortogonal

Generado por computadora

Figura AI.1. Selección del tipo de diseño experimental

Número de factores controlables del proceso:

Número de componentes controlables de mezcla:


Factor	Nombre	Unidades	Tipo	Función	Bajo	Alto
A	Solucion almidon	g	Continuo ▼	Controlable	12	60
B	Solucion PVA	g	Continuo ▼	Controlable	36	54
C	Factor_C		Continuo ▼		-1,0	1,0

Factor	Niveles
Solucion almidon	3
Solucion PVA	2

Figura AI.2. Definición de factores y niveles del diseño experimental

ANEXO II

INFORMACIÓN TÉCNICA DEL ADHESIVO COMERCIAL “EGA ESCOLAR”

	FICHA TÉCNICA	Fecha: 05/05/18 Revisión: 00
	EGA ESCOLAR	Código: FT-IDI-055

1. DESCRIPCIÓN GENERAL

EGA ESCOLAR es un excelente adhesivo líquido vinílico listo para usar, fabricado con emulsiones de polivinil-acetato, para uso en oficinas y trabajos escolares y profesionales. Posee un rápido secado, muy buena resistencia mecánica y no mancha. Su envase ergonómico permite dosificar la cantidad exacta sin riegos ni desperdicios. **EGA ESCOLAR** es el adhesivo preferido para el pegado de todo tipo de papel, maderas para maquetas, cartulinas, cartón, entre otras manualidades.

2. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS

1. **Apariencia, Olor y Estado Físico:** **EGA ESCOLAR**, es un líquido viscoso, libre de partículas u otro sedimento no dispersable.
2. **Color:** Blanco.
3. **% de Sólidos:** Mín. 20,00
4. **Viscosidad (cps) :** Mín. 4500
5. **Valor de pH a 25°C:** 6,00 – 7,00
6. **Película Seca:** Rígida sin grumos.
7. **Olor:** Característico.

3. COMPOSICIÓN QUÍMICA

Polímeros de polivinilacetato, polímeros sintéticos, antiespumantes, dispersantes, cargas inorgánicas, solventes orgánicos, preservantes y agua.

4. INSTRUCCIONES DE USO

1. Las superficies en donde se aplique **EGA ESCOLAR**, deben estar libres de grasa o polvo para tener un pegado excelente y duradero.
2. Retirar la tapa y aplicar de manera uniforme sobre las superficies, evitando el exceso. Se recomienda prensar las piezas entre 1 a 5 minutos, dependiendo de la temperatura ambiente. En procedimientos donde se incluya el prensado, a altas temperaturas se requiere menor tiempo de secado y en bajas temperaturas mayor tiempo de secado.
3. Finalizado su uso, se recomienda limpiar bien la tapa para evitar taponamiento en usos posteriores.

NOTA:

En caso de utilizar como adhesivo, no mezclar con agua ya que alteraría las condiciones físicas y químicas del mismo.

Para lavar el material utilizado y que ha entrado en contacto con **EGA ESCOLAR** se recomienda utilizar agua, preferentemente tibia.

5. BENEFICIOS

- Producto listo y fácil para usar

Figura AII.1. Ficha técnica del adhesivo comercial “Ega Escolar”

	FICHA TÉCNICA	Fecha: 05/05/18 Revisión: 00
	EGA ESCOLAR	Código: FT-IDI-055

- Adherencia óptima entre superficies.
- Secado rápido.
- Excelente cubrimiento.
- No produce manchas.

6. ESTABILIDAD Y ALMACENAMIENTO

Manejo: Usar siempre protección personal así sea corta la exposición o la actividad que realice con el producto. Mantener estrictas normas de higiene, no fumar, ni comer en el sitio del trabajo. Usar las cantidades o dosificaciones según lo establecido. Conocer donde se encuentra el equipo para la atención de emergencias. Leer las instrucciones de la etiqueta antes de usar el producto. Si se reempaca el producto, rotular los recipientes adecuadamente. Seguir las instrucciones del proveedor.

Almacenamiento: Lugares ventilados, frescos y secos, por un periodo no mayor al descrito en la etiqueta, lejos de fuentes de calor y de la acción directa de los rayos solares. Separar de otros materiales como solventes, ácidos y sustancias alcalinas. Después de abierto el producto, asegurarse que se cierre herméticamente. No colocar el producto sobre maderas u otros materiales orgánicos. Se recomienda el reempaque en contenedores plásticos. Se recomienda agitar con movimientos circulares para homogenizar bien el producto antes de usar en especial cuando el almacenamiento ha sido prolongado.

7. RECOMENDACIONES

EQUIPO DE PROTECCION PERSONAL

1. **Protección de los ojos y rostro:** Gafas de seguridad resistente a los químicos con protección lateral.
2. **Protección de Piel:** Guantes, overol o mandil con zapato alto o botas de caucho.
3. **Protección Respiratoria:** Tapabocas si se presume o se sospecha sensibilidad al olor característico del producto.

8. PRECAUCIONES

Si cae en los ojos, lavar con abundante agua, por 15 minutos. En caso de ingestión, no induzca al vomito, consulte al médico de inmediato. Manténgase el envase bien cerrado y almacenado en lugar fresco. Manténgase alejado del alcance de los niños. Si cae el piel y sospecha reaccion alergica, lavar con agua hasta quitar el producto completamente.

9. PRESENTACIÓN COMERCIAL

Envase X 60 g
Envase X 110 g
Envase X 240 g
Caneca X 20 kg
Tanque X 200 kg

10. ESPECIFICACIONES DEL MATERIAL DE ENVASE

Envase Primario:
Envase X 60, 110, 240 g: LDPE
Envase X 20 kg: HDPE
Tanque X 200 kg: Aleaciones metal

Figura AII.2. Ficha técnica del adhesivo comercial “Ega Escolar” (continuación ...)

ANEXO III

ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE NITROGENO POR MÉTODO DE KJELDAHL DEL ALMIDÓN DE ACHIRA



*Orden de trabajo N° 200742
Informe N° 200742
Hoja 1 de 1*

DATOS PROPORCIONADOS POR EL CLIENTE

Nombre: Samantha Daniela Borja Herrera
Dirección: Sangoquí
Muestra: Almidón nativo de achira M3
Descripción de la muestra: Polvo color blanco
Fecha Elaboración: 19 de febrero del 2020
Fecha Vencimiento: ---
Fecha de Toma: ---
Lote: ---
Localización: ---
Envase: Fanda de polietileno
Conservación de la muestra: Ambiente

DATOS DEL LABORATORIO

Fecha de recepción: 19 de febrero del 2020
Toma de muestra por: Cliente
Fecha de realización del ensayo: 19 - 21 de febrero del 2020
Fecha de emisión del informe: 21 de febrero del 2020
Condiciones ambientales: 24,3°C 41%HR

PARÁMETRO	UNIDAD	METODO	RESULTADOS
Nitrógeno total	%	Kjeldahl	0,10


 Dra. Cecilia Luzuriaga
 GERENTE GENERAL

El presente informe solo es válido para la muestra analizada tal como fue recibida en LABOLAB.
 LABOLAB no se responsabiliza por los datos proporcionados por el cliente.
 Este informe no debe reproducirse más que en su totalidad previa autorización escrita de LABOLAB.
 Las opiniones e interpretaciones no se encuentran dentro del alcance de acreditación del SAE.



Figura AIII.1. Contenido de nitrógeno de la muestra de almidón nativo de achira

LABOLAB

ANÁLISIS DE ALIMENTOS, AGUAS Y AFINES
INFORME DE RESULTADOS

Orden de trabajo N° 200740
Informe N° 200740
Hoja 1 de 1

DATOS PROPORCIONADOS POR EL CLIENTE

Nombre: Samantha Daniela Borja Herrera
Dirección: Sangolqui
Muestra: Almidón modificado achira MI
Descripción de la muestra: Polvo color blanco
Fecha Elaboración: 19 de febrero del 2020
Fecha Vencimiento: ---
Fecha de Toma: ---
Lote: ---
Localización: ---
Envase: Funda de polietileno
Conservación de la muestra: Ambiente

DATOS DEL LABORATORIO

Fecha de recepción: 19 de febrero del 2020
Toma de muestra por: Cliente
Fecha de realización del ensayo: 19 - 21 de febrero del 2020
Fecha de emisión del informe: 21 de febrero del 2020
Condiciones ambientales: 24,3°C 41%HR

PARÁMETRO	UNIDAD	METODO	RESULTADOS
Nitrógeno total	%	Kjeldahl	1,12

Cecilia Luzuriaga
Dra. Cecilia Luzuriaga
GERENTE GENERAL

El presente informe solo es válido para la muestra utilizada tal como fue recibida en LABOLAB.
LABOLAB no se responsabiliza por los datos proporcionados por el cliente.
Este informe no debe reproducirse más que en su totalidad previa autorización escrita de LABOLAB.
Las opiniones e interpretaciones no se encuentran dentro del alcance de acreditación del SAE.

LABOLAB
ANÁLISIS DE ALIMENTOS, AGUAS Y AFINES

Figura AIII.2. Contenido de nitrógeno de la muestra de almidón modificado de achira

ANEXO IV

CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDÓN DE ACHIRA: CAPACIDAD DE ENLACE AL AGUA

Tabla AIV.1. Resultados de capacidad de enlace al agua de las muestras de almidón nativo y modificado

Almidón	Capacidad de enlace al agua			
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Promedio
Nativo	1,06	1,06	0,99	1,04 ± 0,04
Modificado- urea 15 %	0,98	1,27	1,19	1,15 ± 0,15
Modificado- urea 20 %	1,15	1,09	1,21	1,15 ± 0,06
Modificado- urea 25 %	1,00	1,14	1,27	1,14 ± 0,13

ANEXO V

CARACTERIZACIÓN DE LOS ADHESIVOS: CONTENIDO DE SÓLIDOS

Tabla AV.1. Resultados de contenido de sólidos de las formulaciones adhesivas

Formulación	Contenido de sólidos (%)			
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Promedio
AM12P36	24,02 %	24,87 %	24,05 %	24,32 % \pm 0,48
AM12P54	24,45 %	25,32 %	25,90 %	25,22 % \pm 0,73
AM36P36	20,81 %	21,78 %	22,02 %	21,53 % \pm 0,64
AM36P54	22,46 %	22,03 %	22,81 %	22,43 % \pm 0,39
AM60P36	20,08 %	20,60 %	20,75 %	20,48 % \pm 0,35
AM60P54	20,81 %	21,30 %	20,91 %	21,01 % \pm 0,26

ANEXO VI

CARACTERIZACIÓN DE LOS ADHESIVOS: VISCOSIDAD APARENTE

Tabla AVI.1. Resultados de viscosidad aparente de las formulaciones adhesivas

Formulación	Viscosidad aparente (Pa.s)			
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Promedio
AM12P36	69,317	68,033	71,416	69,589 ± 1,708
AM12P54	92,000	94,067	92,067	92,711 ± 1,174
AM36P36	14,770	14,786	15,343	14,966 ± 0,326
AM36P54	26,183	25,558	26,575	26,106 ± 0,513
AM60P36	7,296	8,605	7,795	7,899 ± 0,661
AM60P54	10,833	10,340	9,802	10,325 ± 0,516

ANEXO VII

CARACTERIZACIÓN DE LOS ADHESIVOS: RESISTENCIA A LA CIZALLA

Tabla AVII.2. Resultados de resistencia a la cizalla de las formulaciones adhesivas en la réplica 1

Formulación	Resistencia a la cizalla (MPa)					
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5	Promedio
AM12P36	2,67	2,99	2,84	2,95	3,03	2,90 ± 0,15
AM12P54	3,03	2,95	3,20	3,26	3,19	3,12 ± 0,13
AM36P36	3,36	3,85	3,63	3,96	4,15	3,79 ± 0,31
AM36P54	3,04	3,35	3,74	3,59	3,44	3,43 ± 0,26
AM60P36	3,44	3,58	3,74	4,36	3,32	3,69 ± 0,41
AM60P54	4,00	4,41	4,06	4,46	4,46	4,28 ± 0,23

Tabla AVII.3. Resultados de resistencia a la cizalla de las formulaciones adhesivas en la réplica 2

Formulación	Resistencia a la cizalla (MPa)					
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5	Promedio
AM12P36	2,71	2,90	2,98	2,77	2,88	2,85 ± 0,11
AM12P54	2,99	3,07	2,71	3,19	3,25	3,04 ± 0,21
AM36P36	3,78	4,01	3,37	3,89	3,70	3,75 ± 0,24
AM36P54	3,90	3,75	3,67	4,31	3,73	3,87 ± 0,26
AM60P36	3,71	3,03	3,94	3,21	4,14	3,60 ± 0,47
AM60P54	4,33	4,46	4,43	3,67	4,15	4,21 ± 0,32

Tabla AVII.4. Resultados de resistencia a la cizalla de las formulaciones adhesivas en la réplica 3

Formulación	Resistencia a la cizalla (MPa)					
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5	Promedio
AM12P36	2,82	2,78	2,94	2,94	2,85	2,87 ± 0,07
AM12P54	3,01	3,15	3,02	3,06	3,22	3,09 ± 0,09
AM36P36	3,74	4,03	3,72	3,75	3,67	3,78 ± 0,14
AM36P54	3,87	3,85	4,03	3,95	4,14	3,97 ± 0,12
AM60P36	3,67	4,23	3,93	3,81	3,14	3,75 ± 0,40
AM60P54	3,70	4,14	4,58	4,66	4,01	4,22 ± 0,40

Tabla AVII.5. Resumen de los resultados de resistencia a la cizalla de las formulaciones adhesivas

Formulación	Resistencia a la cizalla (MPa)			
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Promedio
AM12P36	2,90	2,85	2,87	2,87 ± 0,02
AM12P54	3,12	3,04	3,09	3,09 ± 0,04
AM36P36	3,79	3,75	3,78	3,78 ± 0,02
AM36P54	3,43	3,87	3,97	3,76 ± 0,28
AM60P36	3,69	3,60	3,75	3,68 ± 0,08
AM60P54	4,28	4,21	4,22	4,23 ± 0,04

ANEXO VIII

CARACTERIZACIÓN DE LOS ADHESIVOS: ANÁLISIS FTIR

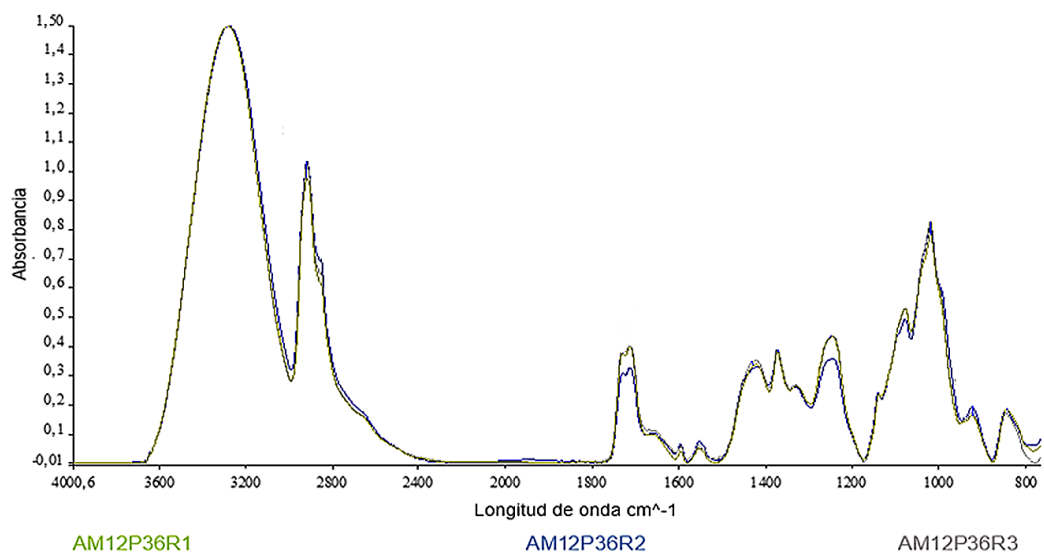


Figura AVIII.1. Espectros infrarrojos de las repeticiones de la formulación del adhesivo AM12P36

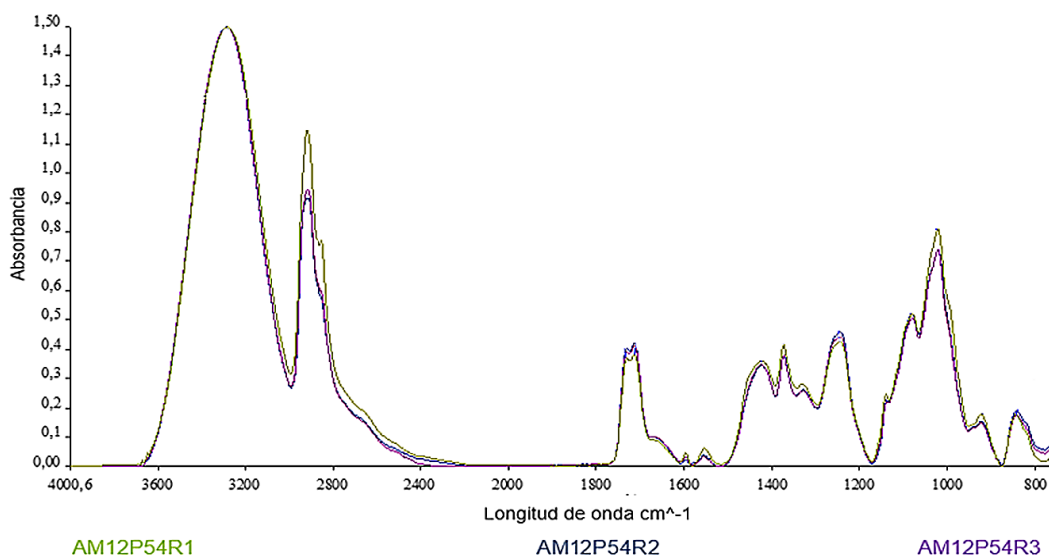


Figura AVIII.2. Espectros infrarrojos de las repeticiones de la formulación del adhesivo AM12P54

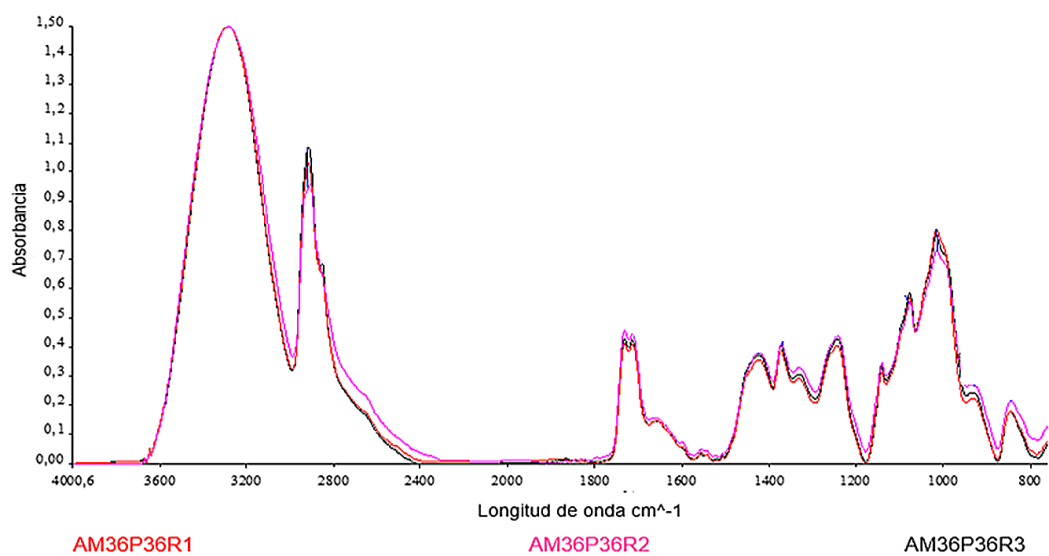


Figura AVIII.3. Espectros infrarrojos de las repeticiones de la formulación del adhesivo AM36P36

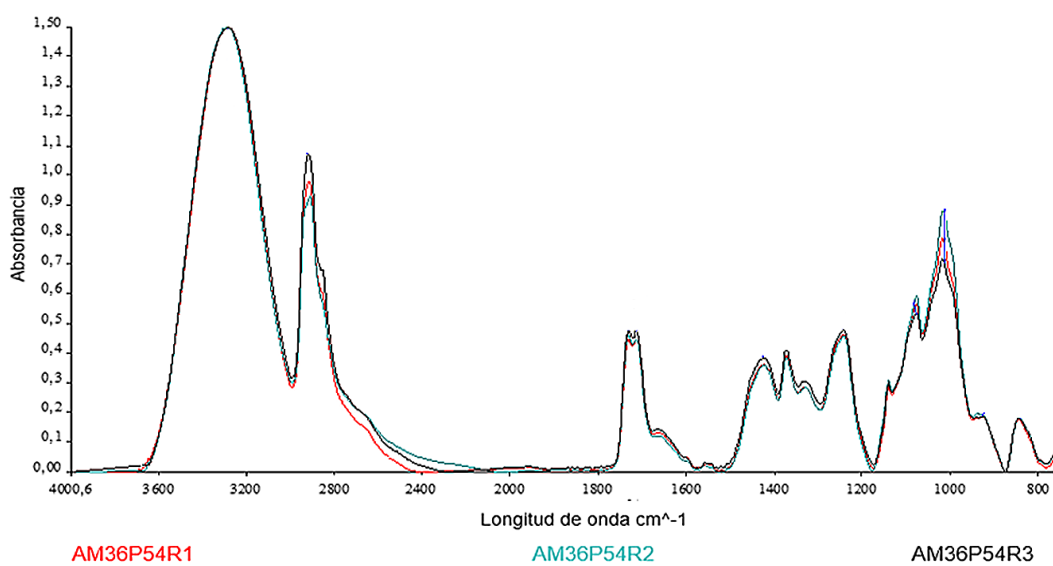


Figura AVIII.4. Espectros infrarrojos de las repeticiones de la formulación del adhesivo AM36P54

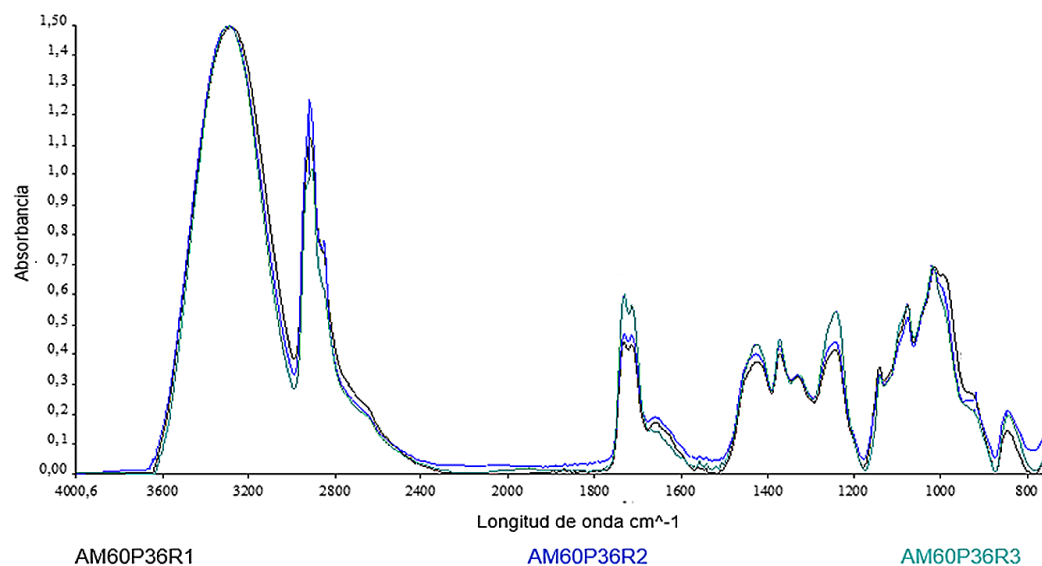


Figura AVIII.5. Espectros infrarrojos de las repeticiones de la formulación del adhesivo AM60P36

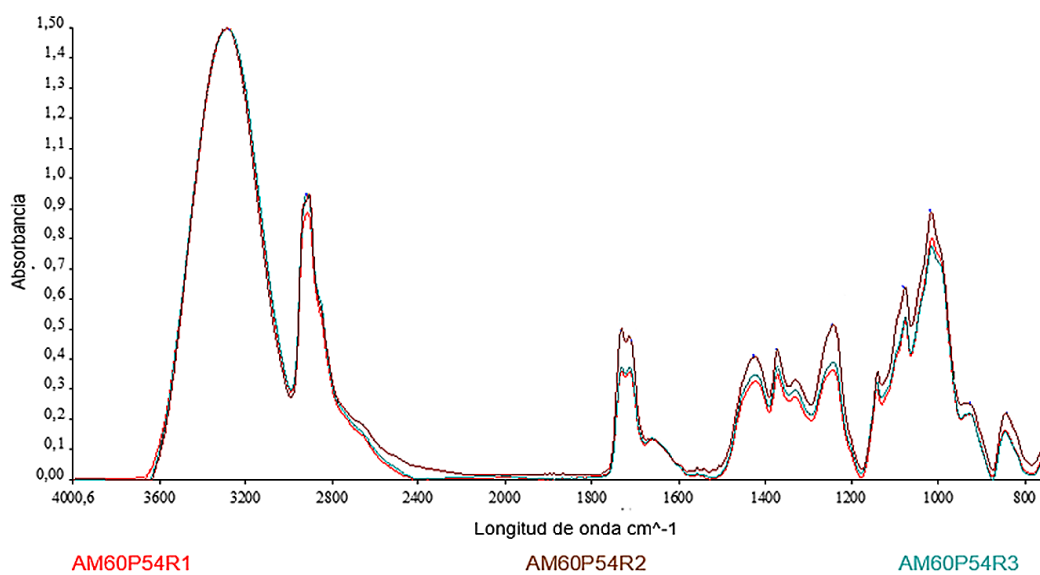


Figura AVIII.6. Espectros infrarrojos de las repeticiones de la formulación del adhesivo AM60P54