



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN
MATERIAL COMPUESTO BIODEGRADABLE A
PARTIR DE MEZCLAS DE ACIDO POLILACTICO
(PLA) Y ALMIDON TERMOPLÁSTICO DE
*BROSIMUM ALICASTRUM SW.***

Tesis que presenta:

IBQ. MARÍA JOSÉ CABRERA SIERRA

En opción al título de:

MAESTRO EN CIENCIAS

MATERIALES POLIMÉRICOS

MERIDA, YUCATAN

ABRIL 2015

Declaración de propiedad

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Abril 2015



IBQ. María José Cabrera Sierra



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado:

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL
COMPUESTO BIODEGRADABLE A PARTIR DE MEZCLAS DE
ACIDO POLILACTICO (PLA) Y ALMIDON TERMOPLÁSTICO DE
BROSIMUM ALICASTRUM SW.

Pertenciente al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis y el Dr. Emilio Pérez Pacheco.

Atentamente,

Dr. Manuel Martínez Estévez

Director de Docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa su agradecimiento a todas las personas e instituciones que prestaron su colaboración y ayuda para la ejecución de esta tesis, en especial a:

- Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis, por permitirme ser parte de su equipo de trabajo y por la confianza que depositó en mí.
- Dr. Emilio Pérez Pacheco por los consejos y la ayuda brindada.
- Dr. Alex Valadez González, por compartir sus conocimientos y experiencias, porque de todos ellos aprendí valiosas lecciones para reforzar mi desarrollo profesional.
- A mis sinodales en especial al Dr. Manuel Cervantes Uc, por el tiempo y apoyo que se tomaron revisando esta tesis.
- El Centro de investigación Científica de Yucatán (CICY), por aceptarme en el programa de Maestría en Ciencias en Materiales Poliméricos.
- El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo financiero otorgado durante la Maestría.
- A los técnicos de la Unidad de Materiales del CICY, por su apoyo científico y tecnológico, la cual fue fundamental durante la ejecución de los experimentos.
- A mis amigos en especial a Mario Muñoz Vélez, por su apoyo incondicional dentro y fuera del centro de investigación.

DEDICATORIA

A mi esposo René, tu ayuda ha sido fundamental para concluir este proyecto, no fue fácil, pero estuviste motivándome y ayudándome hasta donde tus alcances lo permitían.

A mi hijo Alexander, tu afecto y tu cariño son los detonantes de mi felicidad, de mi esfuerzo, y de mis ganas de buscar lo mejor para ti. Posiblemente en este momento no entiendas mis palabras, pero cuando seas capaz, quiero que te des cuenta de lo que significas para mí. Eres la razón de que me levante cada día para esforzarme por el presente y eres mi principal motivación.

A mis padres, que me han dado todo para que yo tenga una carrera profesional, por su confianza y apoyo en todo momento, y sobre todo por creer en mí. La vida no me alcanzara para agradecerles todo lo que han hecho por mí, pero este trabajo también es de ustedes.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPITULO I ANTECEDENTES	4
1.1. EL ALMIDON	4
1.1.1. Generalidades	4
1.1.2. Estructura del almidon	6
1.2. CAMBIOS ESTRUCTURALES DEL ALMIDON DURANTE TRATAMIENTOS TERMICOS	7
1.2.1. Proceso de Gelatinización	7
1.2.2. Retrogradación	8
1.3. SUSTANCIAS PLASTIFICANTES	9
1.4. PRODUCCIÓN DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO	10
1.5. ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA)	11
1.6. MEZCLAS DE TPS CON ACIDO POLILÁCTICO (PLA)	12
JUSTIFICACIÓN	15
OBJETIVO GENERAL	16
OBJETIVOS PARTICULARES	16
HIPOTESIS	17
CAPITULO II MATERIALES Y METODOS	18
2.1 MATERIALES	18
2.1.1 Almidón de Ramón (<i>Brosimum alicastrum Sw</i>)	18
2.1.2 Almidón de maíz	18
2.1.3 Plastificante	18
2.1.4 Poli (ácido láctico) (PLA)	18

2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	19
2.2.1 Preparación de almidón termoplástico.....	19
2.2.2 Preparación de las mezclas binarias de TPS/PLA.....	21
2.2.3 TECNICAS DE CARACTERIZACION EXPERIMENTAL	21
2.2.3.1- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	21
2.2.3.2 - Distribución de Tamaño de Partícula.....	22
2.2.3.3- Calorimetría Diferencial de Barrido.....	22
2.2.3.4 Análisis Termogravimétrico.....	22
2.2.3.5 Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	23
2.2.3.6 Difracción de rayos x	23
2.2.3.7 Caracterización Mecánica (Ensayo de Tensión).....	25
2.2.3.8. Análisis mecánico dinámico (DMA).....	26
CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	27
3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	27
3.2. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA	28
3.3. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	30
3.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	31
3.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)..	35
3.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	36
3.7. CARACTERIZACIÓN FISIQUÍMICA Y MECÁNICA DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO DE MAÍZ Y RAMÓN.	38
3.7.1. Microscopia electrónica de barrido para almidón termoplástico	38
3.7.2. Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (ATR/FTIR). 40	
3.7.3. Difracción de rayos X de almidones termoplásticos.....	42
3.7.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	45

3.7.5 Propiedades mecánicas para almidones termoplásticos	47
3.7.6 Isotermas de absorción de humedad.....	50
3.8. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LA MEZCLA BINARIA DE TPS/PLA	52
3.8.1. Análisis mecánico dinámico (DMA) de mezclas binarias PLA-TPS .	52
3.8.2. Microscopía Electrónica de Barrido para mezclas binarias	56
3.8.3. Humedades Relativas de muestras binarias (PLA/TPS).....	57
3.8.4. Propiedades mecánicas de mezclas binarias (PLA/TPS)	60
CONCLUSIONES.....	63
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	65

Figura 3.21. Modulo de almacenamiento vs temperatura para: TPS ramón, 70/30 TPS/PLA y 50/50 TPS/PLA.	55
Figura 3.22. Micrografías de las mezclas de PLA/TPS a diferentes proporciones.....	57
Figura 3.23. Absorción de humedad de mezcla 30/70 PLA/TPS acondicionadas a 50% de humedad.	58
Figura 3.24. Absorción de humedad de mezcla 70/30 PLA/TPS acondicionadas a 50% de humedad.	59
Figura 3.25. Módulo de elasticidad de mezclas binarias de maíz y ramón en función de diferentes porcentajes de PLA con humedad relativa de 50 % a 10 días de acondicionamiento.....	61
Figura 3.26. Esfuerzo máximo de las mezclas binarias de maíz y ramón en función a diferentes porcentajes de PLA con humedad relativa del 50 % a 10 días de acondicionamiento.....	61
Figura 3.27. Deformación máxima de las mezclas binarias de maíz y ramón en función de diferentes porcentajes de PLA con humedad relativa de 50 % a 10 días de acondicionamiento.....	62

INDICE DE TABLAS

Tabla1. Características morfológicas y contenido de amilosa de los gránulos de almidón.....	5
Tabla 3. Tabla comparativa de las transiciones α y β de TPS y mezclas binarias a diferentes proporciones de TPS de maíz y ramón.	53

RESUMEN

La presente exhibe los resultados basados en el estudio de las propiedades físico-químicas y mecánicas del almidón termoplástico (TPS), extraído del fruto del árbol de Ramón; el cual se comparó con el almidón de maíz que es comúnmente utilizado en la preparación de materiales biodegradables hoy día. La caracterización se llevó a cabo mediante ensayos de tensión, análisis térmicos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) y morfología de la fuente botánica no convencional (SEM).

La preparación de almidón termoplástico se siguió por la vía de fusión a partir del empleo de una cámara de mezclado de una zona.

Posteriormente, con la obtención del almidón termoplástico (TPS) y el ácido poliláctico (PLA), se efectuaron 3 mezclas binarias TPS-PLA a proporciones 70-30, 50-50 y 30-70, de porcentaje en peso; estas mezclas se sometieron a humedades relativas de 50% por 10 días de almacenamiento. Los resultados de las mezclas binarias arrojaron propiedades mecánicas bajas, 17 MPa en resistencia a tensión, módulos de 600 MPa y deformaciones de 0.03% en las mezclas con 70% de PLA, estos resultados fueron muy similares para ambos almidones, con lo que se infiere que el almidón de ramón podría reemplazar al almidón de maíz para la elaboración de materiales biodegradables. La incompatibilidad de la mezcla con el PLA fue una limitante en la elaboración de estos materiales, por lo cual se propone llevar a cabo un estudio a futuro para la búsqueda de un compatibilizante que le provea mayores propiedades mecánicas.

Palabras clave: Almidón termoplástico de ramón, caracterización fisicoquímica y mecánica y ácido poliláctico (PLA).

INTRODUCCIÓN

El interés en el uso de productos de base biológica, que sustituyan a los polímeros sintéticos, para el desarrollo de nuevos materiales ha generado grandes expectativas en los últimos años; enfocándose la mayor parte de las investigaciones, hacia la obtención y caracterización de almidones procedentes de diversas fuentes vegetales [1]. Asimismo, el buen manejo de los recursos naturales es un tema que día a día va tomando auge a nivel mundial. El aprovechamiento de fuentes no-convencionales de almidón para la elaboración de nuevos materiales representa una alternativa viable para alcanzar las metas de sostenibilidad, ya que además de brindar beneficios sociales y ambientales, es económicamente rentable [2, 3]. En ese sentido, los científicos han centrado sus investigaciones en el desarrollo de polímeros naturales, renovables y compostables para la manufactura de materiales biodegradables debido a los problemas de contaminación que generan los plásticos derivados del petróleo [4, 5]. Una macromolécula actualmente identificada para la manufactura de materiales biodegradables ha sido el almidón, debido a que puede sustituir, en muchas funciones, a los plásticos sintéticos. En la actualidad, la principal fuente de obtención de almidón, para la manufactura de materiales biodegradables, es el maíz, papa, yuca, plátano entre otros [6]. En numerosos países en el mundo, esos productos de origen agrícola son la principal fuente de alimentación de sus habitantes. Por esa razón, los científicos se han dado a la tarea de buscar almidones de fuentes no convencionales que no sirvan de alimento a la población y de esta manera se aprovechen recursos naturales regionales no explotados [7-9].

El almidón es convertido en almidón termoplástico (TPS), mediante la incorporación de un plastificante, temperatura y esfuerzos cortantes adecuados, en extrusores convencionales, y de este modo, se usa en aplicaciones de empaque y películas [10, 11].

El TPS es un termoplástico biodegradable y compostable que se mezcla, generalmente, con otros polímeros biodegradables, tales como el poli (ácido láctico) o la poli (caprolactona) entre otros, para mejorar ciertas propiedades específicas en el material. [12, 13].

Hasta el momento no se ha reportado el aislamiento de almidón a partir de la semilla del árbol de Ramón que es una nueva, novedosa y no convencional fuente de almidón. Esta situación hace conveniente explorar ha dicho almidón como alternativa para su uso como material biodegradable.

No existen reportes en la literatura sobre el uso del almidón de ramón como materia prima para la elaboración de materiales biodegradables, por esa razón, el propósito de este trabajo es el de investigar las características fisicoquímicas y mecánicas del almidón termoplástico de ramón para producir materiales de embalaje totalmente biodegradables.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1. EL ALMIDON

1.1.1. Generalidades

El almidón es el principal carbohidrato de reserva sintetizado por las plantas y es una fuente de energía para muchos organismos. Representa una fracción importante en un gran número de productos agrícolas como son: los cereales (maíz, trigo, arroz), en los cuales se ha reportado un contenido de almidón del 30 al 80%; las leguminosas (frijol, chícharo, haba) con un contenido entre 25 a 50%; los tubérculos (papa y yuca) con un 60 a 90%; y algunas frutas (plátano y mango) que en su estado inmaduro alcanzan contenidos de almidón de hasta el 70% en base seca [14].

Este polisacárido está organizado en partículas discretas conocidas como gránulos, cuya morfología (tabla 1), composición química y estructura son características de cada especie botánica. El tamaño de los gránulos de almidón varía de 0.5 a 100 μm . Se pueden encontrar gránulos de gran tamaño en el almidón de papa (15 a 100 μm) y gránulos tan pequeños como los del almidón de amaranto (0.8 a 2.5 μm) [14]. Químicamente, el almidón está integrado por dos polímeros de diferente estructura: la amilosa y la amilopectina. Las cantidades relativas de estos dos polímeros y su organización física dentro de la estructura granular, le confieren a los almidones propiedades fisicoquímicas y funcionales característicos [15]. Por otro lado, Billaderis et al; (1991a) [16], reporto que la estructura del almidón necesita ser considerada a dos niveles distintos:

1) A nivel molecular, el cual se refiere a la cantidad, estructura fina, formas de las moléculas y tamaño.

2) A nivel de la estructura supermolecular del granulo, que se refiere al arreglo molecular de los componentes del almidón en estado sólido.

Tabla1. Características morfológicas y contenido de amilosa de los gránulos de almidón.

Fuente de almidón	Tamaño (μm)	Forma	Amilosa (%)	Amilopectina
Maíz	20	Poligonal	28.3	71.7
Maíz ceroso	30	Poligonal	25	0
Papa	35	ovalada	20	79
Tapioca	18	Truncada, Esférica	17	83
Trigo	25	Ovalada, Truncada	25	75
Arroz	7	Esférica, Poligonal	19	81
Makal	12	Esférica	23.6	76.4
Camote	12	Esférica	19.6	80.4
Yuca	16	Esférica, Truncada	17	83
Sagú	10	Poligonal	22.7	77.3
Plátano	10-40	Elíptica	25-30	N.R.
Mango	5-10	Esférica	25-30	N.R.
Ramón	3-33	Oval, esférica	25-27	74

Origen: [17-21]

1.1.2. ESTRUCTURA DEL ALMIDON

Las propiedades funcionales del almidón son determinadas por sus dos componentes que son polisacáridos de alto peso molecular: amilosa y amilopectina.

La amilosa que tiene una estructura lineal formada a partir de la unión de D-glucosa además de estar unidas por enlaces α 1-4 y la amilopectina donde la D-glucosa además de estar unida por enlaces α 1-4, presenta ramificaciones unidas por enlaces α 1-6 [22].

En la figura 1.1 y 1.2 se muestran las estructuras de la amilosa y la amilopectina respectivamente, así mismo en la tabla 1 se pueden ver los contenidos de amilosa según la fuente botánica del almidón. Después de la celulosa el almidón es el segundo polímero renovable más abundante en la naturaleza.

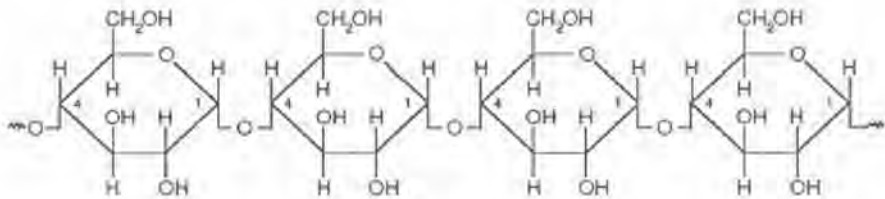


Figura 1.1. Estructura de molécula de amilosa



Figura 1.2. Estructura de molécula de amilopectina

1.2. CAMBIOS ESTRUCTURALES DEL ALMIDON DURANTE TRATAMIENTOS TERMICOS

1.2.1. Proceso de Gelatinización

Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, pero se hidratan al calentarse en un medio acuoso, a este proceso se le conoce como gelatinización. Esto origina la pérdida del orden molecular (colapso molecular) que se manifiesta dentro del gránulo, cambia de una forma semicristalina a una forma eventualmente amorfa [23, 24].

La gelatinización total del gránulo se produce normalmente dentro de un intervalo amplio de temperatura. Se ha postulado que son tres los procesos que constituyen a este fenómeno. Estos procesos son eventos fuera del equilibrio que a su vez resultan en los fenómenos meta-estables de gelatinización, gelación y retrogradación del almidón [25].

Estos eventos son:

- a) Ruptura de los puentes de hidrógeno existentes entre las moléculas de almidón.
- b) Formación de nuevos enlaces de hidrógeno entre el almidón y el disolvente.
- c) Fusión de cristalitos de amilopectina para dar una estructura menos ordenada.

La amilosa fuera del gránulo forma una malla tridimensional y produce un gel [25, 26]. Los geles obtenidos una vez que el almidón ha sufrido la gelatinización, presentan diversas propiedades las cuales van a depender del contenido de amilosa y amilopectina [24, 27]. La intensidad de la gelatinización depende de la fuente botánica de la que proviene el almidón, del contenido de humedad de la muestra y de ciertas condiciones experimentales tales como pH, presencia de sólidos, etc. [28]

1.2.2. Retrogradación

El término retrogradación, ha sido utilizado para describir los cambios que ocurren cuando las moléculas de almidón gelatinizado empiezan a reorganizarse, formando una o más estructuras ordenadas; es decir pasan de un estado inicial amorfo a un estado final más cristalino. Se puede ver como el fenómeno opuesto a la gelatinización.

La retrogradación es un proceso complejo y depende de muchos factores, como el tipo y concentración de almidón, regímenes de calentamiento y enfriamiento, pH y la presencia de solutos como lípidos, sales, azúcares [16, 23, 29-31].

El proceso de retrogradación consiste en dos etapas: 1) la gelación de las cadenas de amilosa que son exudadas del gránulo durante la gelatinización y 2) la recristalización de la amilopectina [16]. Se ha visto que la retrogradación o cristalización de geles de almidón a corto plazo, se atribuye a la gelación y cristalización de la fracción de amilosa [32, 33]. Cada almidón tiene una tendencia diferente a la retrogradación que está relacionada principalmente con su contenido de amilosa, ya que la amilopectina está más limitada debido a que sus ramificaciones impiden la formación de puentes de hidrógeno entre cadenas adyacentes. Las fracciones de amilosa o las secciones lineales de amilopectina que retrogradan, forman zonas con una organización cristalina muy rígida, que requiere de una alta energía para que el almidón gelatinice.

1.3. SUSTANCIAS PLASTIFICANTES

Los productos fabricados únicamente por almidón, destacan por su elevada fragilidad. Para combatir esta limitación, se hace necesaria la adición de distintos componentes llamados plastificantes con el objetivo de mejorar su flexibilidad y procesabilidad [34]. Para convertir un almidón nativo en un material bioplástico, es necesario romper y fundir la estructura granular semicristalina del mismo [35].

Los plastificantes juegan un papel muy importante en la formación de las películas de almidón afectando la estructura de la película, y por lo tanto sus propiedades [36]. La adición de plastificantes incrementan la flexibilidad del almidón debido a su habilidad para reducir la interacción de los enlaces de hidrogeno internos en la cadena del polímero, además de aumentar el espacio molecular [37].

Un plastificante optimo debe ser polar, hidrofílico y ser compatible con el almidón de Ramón en este caso. El agua es un excelente plastificante, pero tiene algunas desventajas debido a que es difícil controlar su cantidad durante el proceso de transformación cuando se utiliza calor. Además, la naturaleza hidrofílica del almidón hace que la cantidad de la molécula de agua sea

dependiente del medio ambiente. Es por eso que en la elaboración de películas de almidón comúnmente se utilizan otros plastificantes como los polialcoholes o polioles como el glicerol, sorbitol y etilenglicol; siendo el glicerol el más utilizado. [38, 39].

La cantidad, la química y la naturaleza del plastificante influyen fuertemente en las propiedades físicas del almidón termoplástico (TPS) de dos maneras:

- 1.- Mediante el control de su deestructuración y depolimerización.
- 2.- Y afectando las Propiedades mecánicas del materia tales como la disminución de modulo y su temperatura de transición vítrea (T_g), ya que por debajo de ella se tiene una estructura rígida y quebradiza [40].

1.4. PRODUCCIÓN DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO

Van Der Burgt, et al. (1996) [41], produjeron almidón termoplástico a partir de almidón de maíz y mezclas agua-glicerol como plastificantes. El proceso lo llevaron a cabo en un extrusor de doble husillo co-rotacional, donde la velocidad de extrusión la mantuvo constante a 110 RPM. El propósito de la investigación fue evaluar cuatro diferentes relaciones almidón/glicerol (80/20, 82/18, 84/16 y 88/12). Las conclusiones a las que llegaron fue que tanto el glicerol como el agua protegieron al almidón de la degradación inducida por las altas fuerzas de corte durante el proceso de extrusión. Usando un proceso similar, Myllymaki, et al. (1997) [42]. Plastificaron almidón de cebada con mezclas de glicerol y agua, en una extrusora doble husillo co-rotacional equipado con tres zonas de calentamiento y un cabezal. El glicerol y el agua fueron alimentados en la primera zona a través de una bomba peristáltica y el almidón se incorporó mediante un extrusor alimentador de doble husillo. Las variables de estudio fueron: los flujos de alimentación de los materiales, la rapidez y la temperatura de extrusión en el cabezal. Encontraron que hubo un grado de depolimerización en el TPS, que fue influenciado principalmente por

el contenido de agua y glicerol, mientras que la rapidez de extrusión afectó la energía mecánica específica (SME).

En una metodología diferente, Ma et al. (2007) [43] y Huang et al.(2006) [44] mezclaron para la producción de un almidón termoplástico un almidón de maíz con los plastificantes (glicerol, etanolamina) a 3000 RPM por 2 minutos, usando un mezclador de alta velocidad (GH-100Y). El material previamente mezclado lo dejaron en reposo durante 48 horas. Posteriormente, la mezcla se alimentó manualmente en un extrusor de tornillo simple modelo (SJ-25) con una relación L/D de 25:1. La rapidez de giro en el tornillo la mantuvieron en 20 RPM y trabajaron un perfil de temperaturas de 130, 135, 140 y 120 °C desde la zona de alimentación hasta el dado. En un proceso similar, Da Róz et al.(2006) [45], evaluaron un almidón de maíz con diferentes plastificantes; durante el proceso de manufactura del TPS, se realizó inicialmente una pre mezcla manual del almidón y el plastificante. Posteriormente, se llevó a cabo una mezcla a 150 °C en un mezclador por Batch (Haake Rheomix 600) equipado con rodillos en la que se mantuvo una velocidad de torque a 60 rpm por un tiempo de 6min. Las muestras para ensayo se elaboraron mediante compresión en caliente a 160 °C en forma de placas con espesores que oscilaron entre 1 y 2 mm.

1.5. ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA)

El ácido Poliláctico, (PLA), es un poliéster termoplástico cuya molécula precursora es el ácido láctico. Debido a su biodegradabilidad, propiedades de barrera y biocompatibilidad, este biopolímero ha encontrado numerosas aplicaciones ya que presenta un amplio rango inusual de propiedades, desde el estado amorfo hasta el estado cristalino; propiedades que pueden lograrse manipulando las mezclas entre los isómeros D (-) y L (+), los pesos moleculares y la copolimerización.

Entre los materiales plásticos biodegradables el PLA es uno de los de mayor potencial para sustituir a los plásticos convencionales por sus excelentes

propiedades físicas y mecánicas, y porque puede procesarse utilizando las maquinarias existentes con solo ajustes menores [46].

El PLA cumple o excede las especificaciones de los materiales para empaque en cuanto a disposición de desechos y es la mejor alternativa entre los plásticos comunes para disminuir los residuos que se envían a los basureros municipales, ya que ninguna otra vía es económicamente viable o segura para la salud [47].

Este material se puede formular para ser tanto rígido como flexible y copolimerizarse con otros materiales; también producirse con propiedades mecánicas apropiadas para procesos de fabricación específicos como moldeo por inyección, extrusión de lámina, moldeo por soplado, termoformación, formación de películas e hilado, con la mayoría de las técnicas y equipos convencionales.

El PLA fue objeto de un minucioso estudio por la F.D.A. en el que se encontró que la migración del ácido láctico, láctido y ácido lactoiláctico, fueron limitados y por tanto concluyeron que el PLA es una sustancia GRAS (reconocido como seguro) y puede ser utilizada como material de empaque para alimentos [48].

1.6. MEZCLAS DE TPS CON ACIDO POLILÁCTICO (PLA)

El ácido poliláctico (PLA) es un material completamente biodegradable con buenas propiedades mecánicas, sin embargo su costo es muy alto. Por el contrario el almidón es de bajo costo y biodegradable, por lo que las mezclas de las dos son prometedoras para proporcionar biomateriales baratos. Idealmente, la mezcla de almidón termoplástico (TPS) y ácido poliláctico (PLA) podrían permitir la adaptación de las propiedades mecánicas y la biodegradabilidad de los biomateriales según las necesidades de aplicación.

Los primeros trabajos en mezclas de almidón termoplástico incorporado en PLA se han enfocado en la reducción del costo del material, mientras se mantiene su biodegradabilidad. Sin embargo dichas mezclas de ácido

poliláctico y almidón termoplástico (PLA/TPS), mostraron dispersiones no homogéneas de los TPS y pobres propiedades mecánicas, debido a la falta de compatibilidad interfacial entre el PLA y TPS [49].

Un obstáculo para estas mezclas es que el PLA es hidrofóbico y el almidón es hidrofílico, por lo que la mezcla tiene una mala miscibilidad y adhesión de los componentes [50].

El uso de plastificantes potenciales tales como poli (etilenglicol), poli (propilenglicol), citratos, glicerol y sorbitol se han mostrado más efectivos en la disminución de la transición vítrea del PLA,

Martin et al. (2001) [49]. Fueron los primeros en reportar las propiedades reológicas y mecánicas para las mezclas TPS/PLA. Los autores prepararon 3 almidones termoplásticos con diferentes relaciones de agua/glicerol, estos TPS fueron mezclados con diferentes proporciones de PLA en un extrusor de tornillos simple con un perfil de temperatura de 120-180°C. Con los resultados observaron que el modulo disminuyó conforme aumenta la cantidad de TPS en la mezcla.

En comparación con los materiales puros de TPS y PLA, todas las mezclas mostraron una marcada disminución en el alargamiento a la rotura, resistencia a la tracción y la resistencia al impacto. Los autores concluyeron que las pobres propiedades mecánicas son debido a la falta de afinidad entre el TPS y el PLA.

Ke et al. (2001b) [51] y Park et al. (2000) [52], caracterizaron mezclas de almidón y PLA en presencia de varios contenidos de agua; y encontraron que el contenido de humedad inicial para el almidón termoplástico no tuvo un efecto significativo en sus propiedades mecánicas, pero si tuvieron efectos en la adsorción de agua en las mezclas. Las propiedades térmicas y la cristalización para el PLA en las mezclas no se vieron afectadas por los contenidos de humedad. Sin embargo las mezclas preparadas en moldeo por compresión tenían cristalinidades mayores que las preparadas en moldeo por inyección.

También los autores observaron que en las mezclas preparadas en moldeo por inyección presentaron mayores resistencias a la tracción y elongaciones, así como bajos valores de absorción de agua a comparación de los fabricados en moldeo por compresión.

Mendoza et al. (2011) [53], muestran cómo se desarrollan adhesivos termofusibles basados en mezclas de almidón termoplástico (TPS) y poli-ácido láctico (PLA), usando el etilenvinil acetato (EVA) como referencia. Los autores utilizaron las formulaciones de TPS/PLA en proporciones de 75/25 y 50/50 en peso seco. Cada mezcla se elaboró en un mezclador interno Brabender Plasticorder 331, a 150 °C y 50 RPM, luego las mezclas son pulverizadas y procesadas en la extrusora plasticorder 048A, Brabender, de doble etapa con venteo (L/D=25:1), para obtener el producto final. Las mezclas TPS/PLA estudiadas revelan interesantes propiedades adhesivas, haciéndolo un material alternativo en la industria de empaques.

Los autores determinaron que la mezcla 50/50 posee temperaturas de transición vítrea (T_g) cercanas a la del EVA, permitiendo el uso de equipos convencionales para la aplicación de estos adhesivos.

Cai et al. (2011) [54]. Realizaron un estudio sistemático de la cinética de cristalización isotérmica para mezclas de TPS/PLA. Las pruebas se realizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) a diferentes temperaturas de cristalización (T_c). Este análisis se basó en la teoría de Avrami. En esta investigación concluyen que las características de cristalización del PLA en las mezclas (PLA/TPS) son afectadas por la introducción de almidón termoplástico (TPS). Ya que el TPS actúa como un agente de nucleación y mejora la cristalinidad del PLA en los materiales compuestos. Para la realización de las mezclas de TPS/PLA, el PLA fue secado a 80°C por 5 hrs y el almidón a 100°C por 4 horas. El almidón de maíz fue mezclado con glicerol como plastificante a una concentración de 30/70 % en peso (glicerol/almidón) para la obtención del almidón termoplástico (TPS). Respectivamente el poli (ácido láctico) y el termoplástico fueron mezclados a 174-179 °C de 10-15 min.

Estas mezclas se prensaron por moldeo por compresión a una presión de 9 MPa por 10 min y se mantuvieron a temperatura ambiente. Las concentraciones de las mezclas de (TPS/PLA) fueron: 0/100, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20, 100/100 respectivamente.

JUSTIFICACIÓN

Durante los últimos años, se ha visto un gran interés por tener fuentes no convencionales para la obtención de almidón, tales como las semillas del árbol de ramón (*Brosimum alicastrum Sw.*), los cuales presenten nuevas o mejores propiedades funcionales que los tradicionalmente utilizados como el almidón de maíz. En este estudio se propone una nueva alternativa para producir materiales biodegradables a partir de almidón de ramón, ya que en la actualidad, la principal fuente de obtención de almidón, para la manufactura de materiales biodegradables, es el maíz, papa, yuca, plátano entre otros.

En numerosos países en el mundo, esos productos de origen agrícola son la principal fuente de alimentación de sus habitantes. Por esa razón, con este trabajo se investigación se han dado a la tarea de buscar almidones de fuentes no convencionales que no sirvan de alimento a la población y de esta manera se aprovechen recursos naturales regionales no explotados, los cuales puedan ser utilizados como sustitutos del almidón de maíz para elaboración de algunos productos biodegradables.

OBJETIVO GENERAL

Caracterizar mecánica y fisico-químicamente un material compuesto biodegradable a partir de mezclas de ácido poliláctico (PLA) y Almidón termoplástico de *Brosimum alicastrum* Sw. como una alternativa en la sustitución de fuentes convencionales.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Caracterizar la materia prima (almidón)
2. Plastificar el almidón de *Brosimum alicastrum* Sw. y caracterizarlo físicoquímica y mecánicamente por medio de (SEM, FTIR, XRD, y pruebas mecánicas a tensión).
3. Encontrar las condiciones óptimas de procesamiento de mezclas de PLA y TPS de *Brosimum alicastrum* Sw.
4. Caracterizar las mezclas binarias (TPS/PLA) por medio de pruebas mecánicas a tensión, mecánicas dinámicas (DMA) y su morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM).

HIPOTESIS

La elaboración de materiales biodegradables de almidón de Ramón (*Brosimum alicastrum*) tienen propiedades mecánicas y fisico-químicas similares o mejores a aquellos elaborados con la comúnmente utilizada como es el maíz.

CAPITULO II

MATERIALES Y METODOS

2.1 MATERIALES

2.1.1 Almidón de Ramón (*Brosimum alicastrum Sw*).

El almidón de Ramón utilizado (*Brosimum alicastrum Sw.*) para la obtención del almidón termoplástico fue obtenido por el proceso de molienda húmeda de la semilla del árbol de Ramón, tal como se menciona por Perez et al, (2014). Con un contenido de amilosa del 25.36% y amilopectina 72.67%, y una humedad del 10%.

2.1.2 Almidón de maíz

El almidón de maíz (usado como referencia) fue adquirido por la empresa Droguería Cosmopolita, con un contenido de amilosa 27.33% y amilopectina de 72.33%, y una humedad del 10%.

2.1.3 Plastificante

Se utilizó glicerol como plastificante en presentación de líquido incoloro de viscosidad media. Este material presentó una pureza del 98 % y fue adquirido grado industrial en Farmacias Comercio.

2.1.4 Poli (ácido láctico) (PLA)

En este estudio se utilizó poli (ácido láctico PLA 2002D de NatureWorks LLC (Minnetonka, MN, USA), suministrado por JamplastInc (Ellisville, MO, USA) en forma de pellets y con un contenido de estereo-isómero D de 1.4%.

2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.2.1 Preparación de almidón termoplástico

Similar al proceso reportado por Huang et al. (2005) [22] y Ma et al. (2006) [55] el almidón de ramón, se pre-mezcló con glicerol en una relación de 70:30 en peso; este proceso se llevó a cabo por 5 minutos, usando un mezclador de alta velocidad marca Black and Decker. Así mismo, en un proceso similar se pre-mezcló el almidón de maíz. En ambos casos, la mezcla resultante se guardó en recipientes cerrados de polipropileno y se almacenaron durante 72 horas. Posteriormente, esta pre-mezcla se procesó en una cámara de mezclado de una zona provista de un PLASTICORDER PLE 330, a una velocidad de 50 rpm y una temperatura de 130°C.

Para el conformado de las películas de almidón termoplástico, se usó un molde de acero inoxidable con las siguientes dimensiones: 120 mm x 120 mm x 1 mm (altura, ancho y espesor), en una prensa manual marca Carver, provista de platos calefactores y sistema de enfriamiento por circulación de agua. El moldeo se realizó a una temperatura de 160 °C, y una presión de 7000 libras durante 8 min. Finalmente, las placas fueron desmoldadas y ajustadas a las dimensiones estandarizadas con la norma para ensayos de tensión ASTM D-638-IV, con ayuda de una prensa neumática provista con un troquel normatizado.

Las probetas obtenidas de almidón termoplástico fueron secadas a 60°C por un periodo de 12 horas y posteriormente acondicionadas a una humedad relativa de 30 y 50%, para esto se emplearon desecadores provistos de sales de nitrato de magnesio hexahidratado para las muestras con humedades de $50 \pm 2 \%$ y de acetato de potasio para humedades de 30 ± 2 manteniendo constante las muestras a temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Los especímenes después de 10 días de acondicionamiento fueron sometidos a ensayos fisicoquímicos, térmicos y mecánicos.

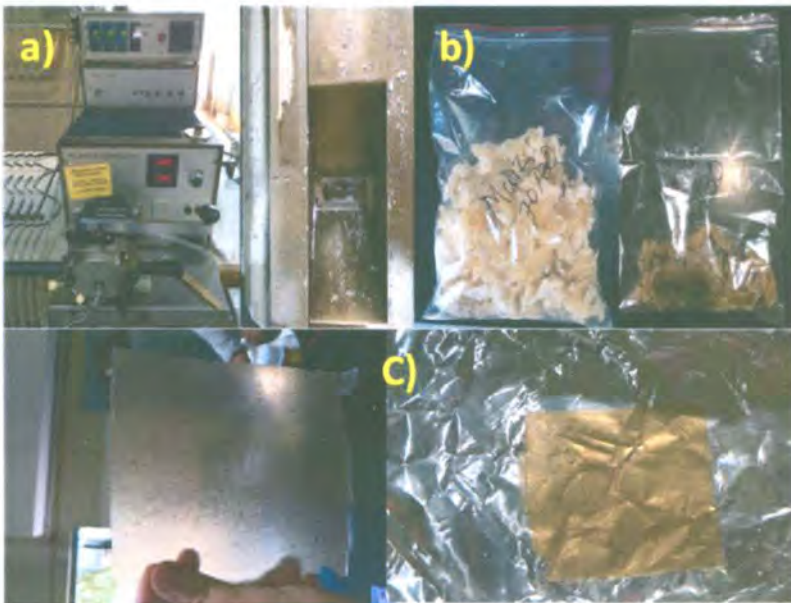


Figura 2.1. Procedimiento para la preparación de almidón termoplástico de maíz y *Ramón*: a) mezclado de almidón/glicerol de Ramón y Maíz, b) Pellets de TPS de almidón de Ramón y Maíz. C) prensado de Películas de TPS de Ramón y Maíz.

2.2.2 Preparación de las mezclas binarias de TPS/PLA

Para la preparación de mezclas binarias de TPS/PLA se utilizó la técnica descrita por Yokesahachart et al. (2011) [56] y Mendoza et al. (2011) [53]. Para esta técnica se realizaron 3 mezclas con proporciones de (TPS/PLA): 30/70, 50/50, 70/30 en porcentaje en peso. El PLA y TPS fueron secados previamente en un horno a 80°C durante 4 horas, las mezclas se realizaron en una mezcladora Intensiva de marca Brabender con una capacidad de 60gr y un perfil de temperatura de 170°C, con una velocidad de rotación de los álabes de 60 rpm durante 10 min. Una vez realizadas las mezclas se colocaron en bolsas de polietileno selladas y fueron guardadas en un desecador a una temperatura constante de 25 ± 2 °C. Las mezclas de TPS/PLA se prensaron en caliente a 160 °C con un ciclo total de 50 minutos constituidos por 30 minutos de calentamiento y 20 de enfriamiento a una carga de 7000 libras, con lo que se forman placas con dimensiones de 120 mm X 120 mm x 3 mm (largo, ancho y espesor). Estas probetas se troquelaron para tener especímenes de ensayos basados en la norma ASTM D-638-IV para la realización de pruebas de tensión.

2.2.3 TECNICAS DE CARACTERIZACION EXPERIMENTAL

2.2.3.1- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de las partículas del almidón de ramón sin plastificar, la superficie de fractura del almidón termoplástico y las mezclas binarias TPS-PLA, se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM - 6360LV operado a 10 KV. Dichos gránulos se esparcieron sobre una cinta conductora de carbón. Posteriormente, se recubrieron con oro. Las imágenes fueron capturadas a una magnificación de 800 X.

2.2.3.2 - Distribución de Tamaño de Partícula

El análisis de distribución de tamaño de partícula se realizó usando un analizador Laser Coulter (modelo LS100 Q) con precisión de $\leq 1\%$. Durante el análisis el equipo utilizó dos fuentes de luz que cuenta con un diodo de laser de 5mW con una longitud de onda de 750nm. Para el análisis se suspendieron 5g de muestra en agua desionizada fría en relación 50:1.

2.2.3.3- Calorimetría Diferencial de Barrido

Las propiedades térmicas del almidón se determinaron mediante un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés) modelo (DSC -6, Perkin-Elmer). En una charola de aluminio se colocó 1 mg de almidón y 3 μ l de agua destilada. La charola se calentó de 20 a 110 °C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Este análisis se realizó por triplicado. Los parámetros que se determinaron son temperatura de inicio u "onset" (T_0), temperatura máxima de pico "at peak" (T_p), temperatura final "endset" (T_c) y la entalpía " ΔH_g " (J/g).

2.2.3.4 Análisis Termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo Perkin Elmer TGA-7/DX, en atmósfera de nitrógeno. Las muestras se analizaron de 50°C a 500°C con una tasa de calentamiento de 10°C/min. Este análisis se realizo por triplicado

2.2.3.5 Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Se empleó un equipo de espectro-fotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) marca (Nicolet 8700), con un rango de espectro de 4000 - 400 cm^{-1} . El análisis se realizó a 100 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . Par el análisis del almidón en polvo se utilizó la técnica de a pastilla de KBr, mientras que en el caso de las muestras de TPS se empleó un accesorio para reflectancia total atenuada (ATR).

2.2.3.6 Difracción de rayos x

Las muestras fueron analizadas con un difractometro Siemens D-5000 equipado con un monocromador de grafito cristalino operado bajo las siguientes condiciones: radiación de Cu K_{α} , voltaje de 40kV, velocidad de grafico de 10 mm y una velocidad de arrastre de $2\theta/\text{min}$.

El contenido de cristalinidad relativa para ambas muestras fue estimado siguiendo el método establecido por (Nara & Komiya, 1983) [57], para tal efecto se trazaron líneas base en los difractogramas de rayos x a un intervalo entre 5° y $35^{\circ} 2\theta$, posteriormente se conformaron líneas curvas tomando como referencia las bases de los picos del difractograma.

El área ubicada entre la línea curva y la línea base se definió como el área amorfa (A_A), la porción contenida entre la línea curva y el espacio conformado por los picos correspondió al área de la región cristalina (A_C).

Las áreas se determinaron mediante el empleo del software origin® versión 8.0, y el porcentaje de cristalinidad relativa (%C) se calculó de acuerdo a la ecuación 1:

$$C_{\%} = \left(\frac{A_C}{A_C + A_A} \right) \times 100 \quad (1)$$

En donde:

C% = porcentaje de cristalinidad

A_C = área de la región cristalina

A_A = área de la región amorfa.

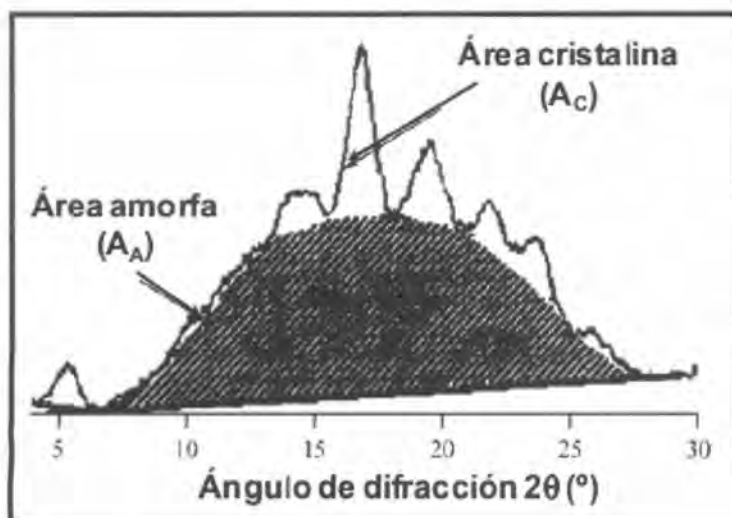


Figura 2.2. Estimación de las áreas amorfas y cristalina en un difractograma de rayos X Adapta de Wang et al. (2008) [58].

2.2.3.7 Caracterización Mecánica (Ensayo de Tensión)

Se determinaron las propiedades mecánicas a tensión a las muestras de almidón termoplástico y las mezclas binarias con ácido poliláctico en proporciones de 70/30, 50/50 y 30/70; la prueba mecánica se realizó después de 10 días de acondicionamiento con 2 humedades relativas correspondientes a 30 y 50% manteniendo la temperatura constante en 25 ± 2 °C. Las pruebas se llevaron a cabo en una máquina de ensayos Universales Shimadzu modelo AGS-X, equipada con una celda de carga de 1000 N. Se utilizaron probetas siguiendo el estándar de la norma ASTM D-638-IV, y se probaron a una velocidad de 5 mm/min.



Figura 2.3. a) Probetas estandarizadas con la norma ASTM D-638- IV y b) Maquina universal Shimadzu AGS-X,

2.2.3.8. Análisis mecánico dinámico (DMA)

Las mediciones se realizaron en un analizador dinámico mecánico (DMA-7 Perkin Elmer en el modo de Extensión). Las muestras de PLA, TPS y sus mezclas se cortaron de forma rectangular con las siguientes dimensiones 15x4x1.2mm, dichas muestras se sometieron a una fuerza estática de 400mN y una fuerza dinámica de 320mN a 1Hz. El módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ se determinaron en un intervalo de temperatura de -100 y 80 °C a una velocidad de calentamiento 3°C/min.

CAPITULO III.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La figura 3.1 muestra las imágenes de los gránulos de almidón de maíz (A) y ramón (B). Los almidones estudiados, presentaron formas diversas; los gránulos de almidón de Maíz presentaron formas poligonales y los de Ramón formas oval-esféricas, similares a los almidones de sagú y de papa [59].

El tamaño de los gránulos fue heterogéneo, con valores promedio de diámetros de $15\mu\text{m}$ y un intervalo de 3 a $26\mu\text{m}$ para el Maíz, y de $10.8\mu\text{m}$ de diámetro promedio para el Ramón, con un rango de 6.5 a $15\mu\text{m}$. Dichos valores fueron similares a los reportados en diversas variedades de almidones como maíz yuca, makal, camote y papa, con un tamaño de diámetro promedio que van de 10.6 a $33\mu\text{m}$ [59].

En comparación con otros gránulos de almidón como makal, sagú, papa, camote, yuca etc. el que más se le asemeja al del ramón por su forma es el de papa y yuca ya que ambos son de formas oval-esféricas, aunque su diferencia radica en el tamaño del granulo que a diferencia del ramón el granulo de la papa es más grande y oscila entre $5\text{-}100\mu\text{m}$ [59].

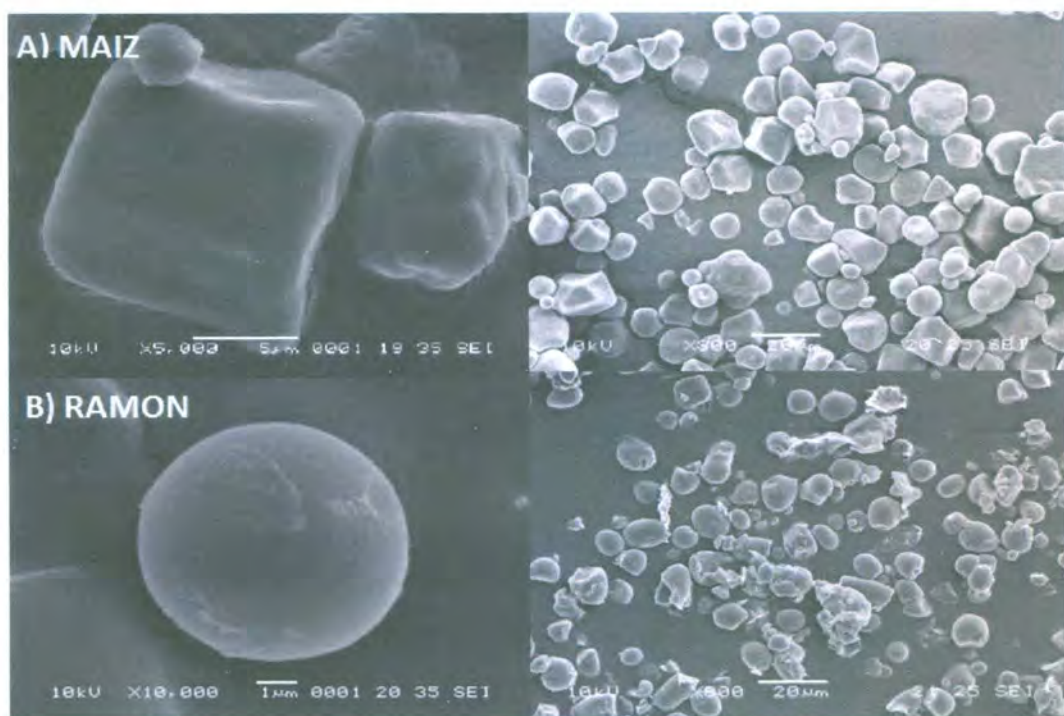


Figura 3.1. Microscopia electrónica de barrido de almidones de maíz (A), ramón (B).

3.2. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

Se puede observar en la figura 3.2, el tamaño de partícula para el almidón de maíz y Ramón, en el maíz se encuentran en el intervalo de $3\mu\text{m}$ - $54\mu\text{m}$ con una media $27.89\mu\text{m}$. Estos tamaños de partículas para el maíz fueron similares a los comparados con los reportados por Hernandez et al.(2008) [59].

También se puede observar que el tamaño de partículas para el almidón de ramón, se encuentran en un intervalo de $3\mu\text{m}$ - $33\mu\text{m}$, con una media de $12.16\mu\text{m}$. Se determina que la partícula del almidón de ramón es de menor dimensión ($3\mu\text{m}$ - $33\mu\text{m}$) comparadas con las de maíz ($3\mu\text{m}$ - $54\mu\text{m}$).

El tamaño del granulo es importante debido a que afecta las propiedades funcionales y fisicoquímicas ya que los gránulos pequeños pueden absorber gran cantidad de agua, en comparación con los gránulos grandes, debido a que existe mayor área de contacto [60].

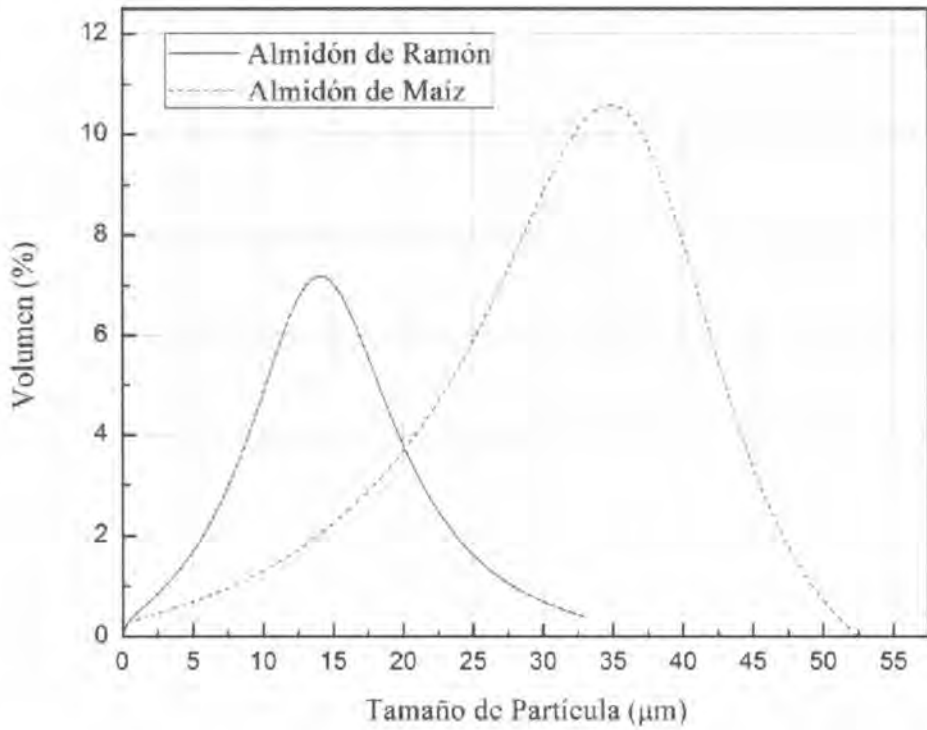


Figura 3.2. Distribución de tamaño de partícula del almidón de Maíz y Ramón.

3.3. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

En la figura 3.3 se observan importantes diferencias en las temperaturas de gelatinización (inicio T_s , pico T_p , concusión T_c), y en la entalpia de gelatinización (ΔH_{gel}) para los almidones de maíz y ramón. El almidón de maíz presento valores menores de T_s , T_p , T_c (64, 71 y 80 °C) comparados con el almidón de ramón que presento valores más altos (75, 83 y 95 °C). La temperatura de gelatinización (T_p) para el almidón de maíz se encontró a 71.08 °C y para el almidón de ramón en 83.05 °C. Estas variaciones son influenciadas por varios factores, incluyendo la composición del granulo del almidón (amilosa/amilopectina), estructura (relación cristalina/amorfa), forma y tamaño, estructura molecular de la amilopectina (tamaño del racimo y longitud de las cadenas), y el contenido de otros componentes como: proteínas, lípidos y fósforos [61]. De igual manera se observan las entalpias de gelatinización (ΔH_{gel}) con valores más elevados para el almidón ramón (21.423 J/g) comparados con el almidón de maíz (14.893 J/g). La entalpia de gelatinización es un indicativo de la pérdida del orden molecular (región cristalina), la cual ocurre en los gránulos de almidón durante la gelatinización. Las diferencias en la entalpia de gelatinización para ambos almidones indican que el almidón de ramón necesita más energía para gelatinizar, esto se debe a que cada almidón tiene un diferente grado de cristalización y por lo tanto se hincha y gelatiniza en distintas condiciones de temperatura [62].

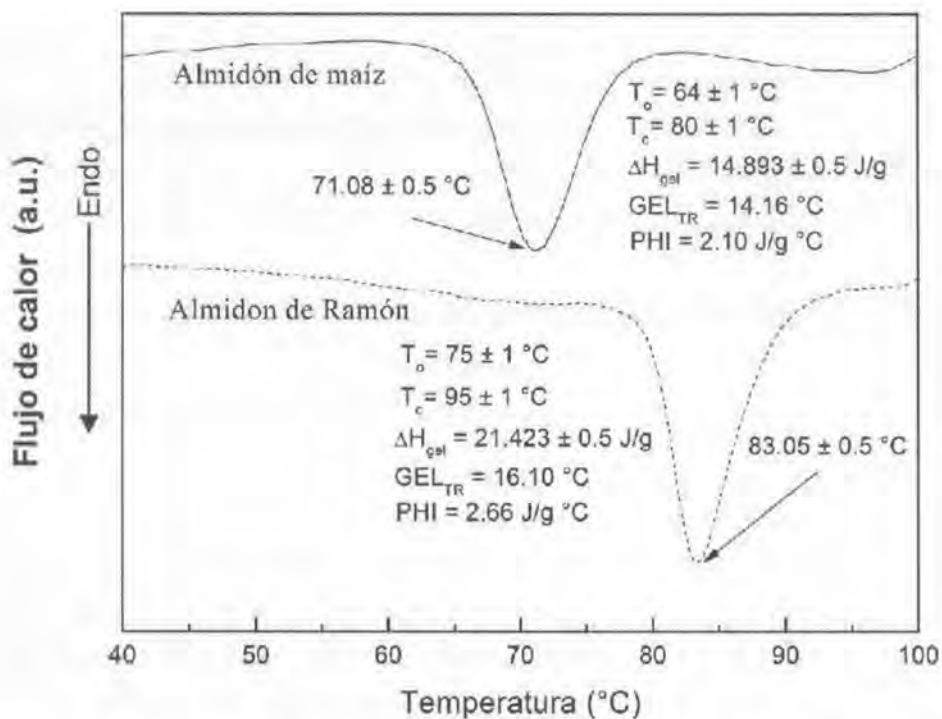


Figura 3.3. DSC de los almidones de Maíz y Ramón

3.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Las figuras 3.4 y 3.5 muestran el perfil típico TG y su primera derivada DTG como función de la temperatura para los almidones nativos de ramón y maíz.

En el proceso principal de la degradación del almidón de maíz y ramón se puede observar que involucra 2 partes (ver figura 3.4 y 3.5). La primera curva termogravimétrica (TG) de pérdida de masa se observa alrededor de los 150 °C, la cual es relacionada a la evaporación de agua, este valor es aproximadamente del 8% para el maíz y 10% para el ramón; la segunda etapa se da en los rangos de temperatura de 270 a 360°C para el almidón de maíz,

con una pérdida de masa del 72%, y de 250 a 360 para el almidón de ramón, con una pérdida del 67% la cual es asociada a los principales componentes del almidón (macromoléculas de amilosa y amilopectina) [63].

En el almidón de maíz se observa un pico prominente en la primera derivada (DTG), por lo que en el proceso principal de degradación del almidón de maíz se involucran 2 partes (ver figura 3.4), una a 311 °C atribuida a la deshidratación del almidón y la segunda a 338.4 °C asociados a la descomposición del almidón. Estudios previos muestran que tanto la deshidratación y descomposición son considerados como 2 procesos separados asociados a los mecanismos de degradación de los almidones [64]. Sin embargo en el almidón de ramón no es distinguible este evento y su descomposición se trata generalmente como un proceso de un solo paso. De acuerdo con Liu et al. (2010) [63]. Durante la degradación, el rompimiento de la cadena principal ocurre cuando se rompen los enlaces C-C-H, C-O y C-C. Los productos gaseosos de la descomposición consisten principalmente en H₂O, CO, CO₂ y compuestos minoritarios como CH₄ y C₂H₄.

Estos resultados indican que ambos almidones, de ramón y de maíz tienen altas temperaturas de descomposición (333.7 °C y 338.4 °C respectivamente), ya que puede ser debido a la gran similitud con respecto a la cantidad de amilosa reportada por Pérez et al. (2014) [21].

De acuerdo a la literatura la degradación de un almidón ocurre a 306-325°C [65, 66]. Por lo que estos dos almidones estudiados se encuentran situados a estos rangos de temperatura.

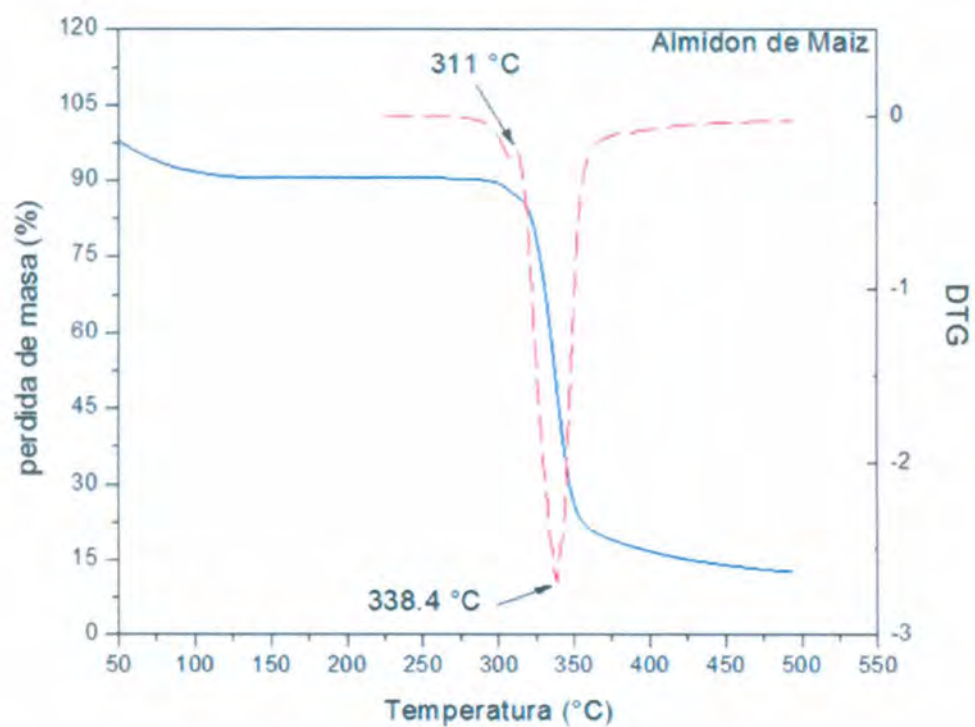


Figura 3.4. Curvas de descomposición térmica TGA y primera derivada de las pérdida de peso (DTG) del almidón del Maíz nativo.

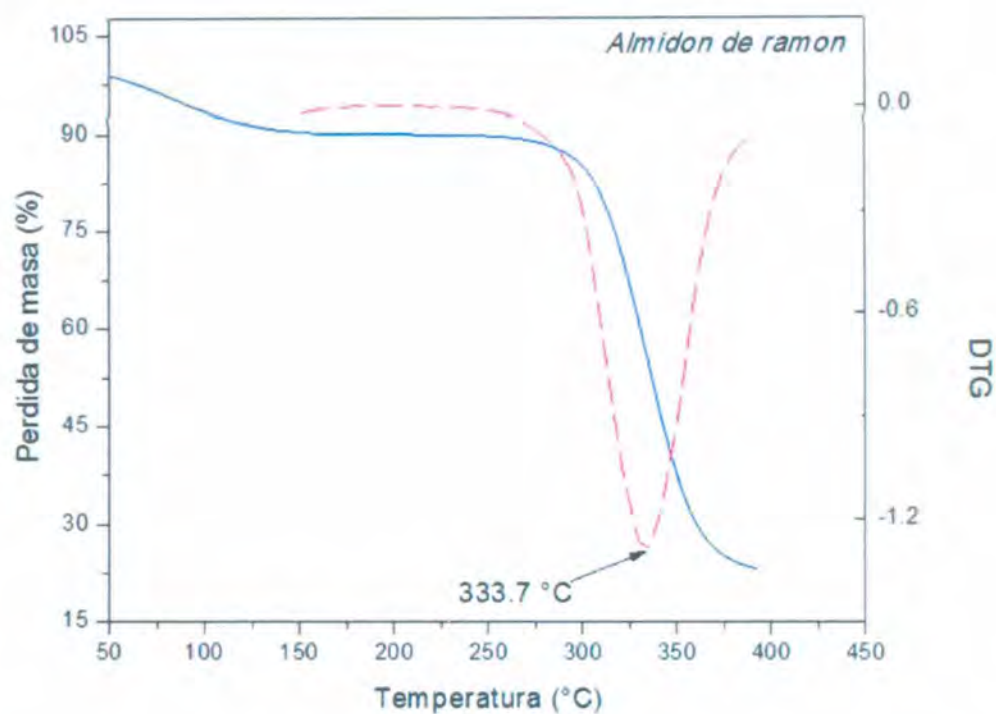


Figura 3.5. Curvas de descomposición térmica TGA y primera derivada de las pérdida de peso (DTG) del almidón del Ramón nativo.

3.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

El espectro FTIR de los almidones nativos de maíz y ramón presentaron las señales típicas de estiramiento, correspondientes a los principales grupos funcionales característicos del almidón (figura 3.6).

La banda extremadamente ancha que aparece con una intensidad máxima a 3389 cm^{-1} en el almidón de Ramón y a 3380 para el maíz, corresponden a los grupos hidroxilos enlazados por puentes de hidrogeno. Esta banda corresponde al complejo vibracional de estiramiento asociado con grupos hidroxilos libres, e inter e intermolecularmente enlazados que forman parte de la estructura del almidón; a esta banda contribuyen también los estiramientos de los OH del agua asociada al almidón [67]. Por otro lado, el pico amplio en 2932 para el ramón y en 2929 para el maíz es característico de los estiramientos C-H asociados con el anillo de glucopiranososa [68]. El agua absorbida en la región amorfa del almidón se muestra en el espectro con una banda media característica entre 1640 cm^{-1} [69, 70]. Los picos localizados en 1461 cm^{-1} son asignados a la flexión del grupo CH_2 .

En la región de "huella dactilar", se observan picos característicos del almidón en $1155, 1087$ y 1019 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de las uniones C-O-C- de la glucosa y a $928, 862, 764, 709, 605$ y 573 cm^{-1} son atribuidas al anillo piranósico [71, 72].

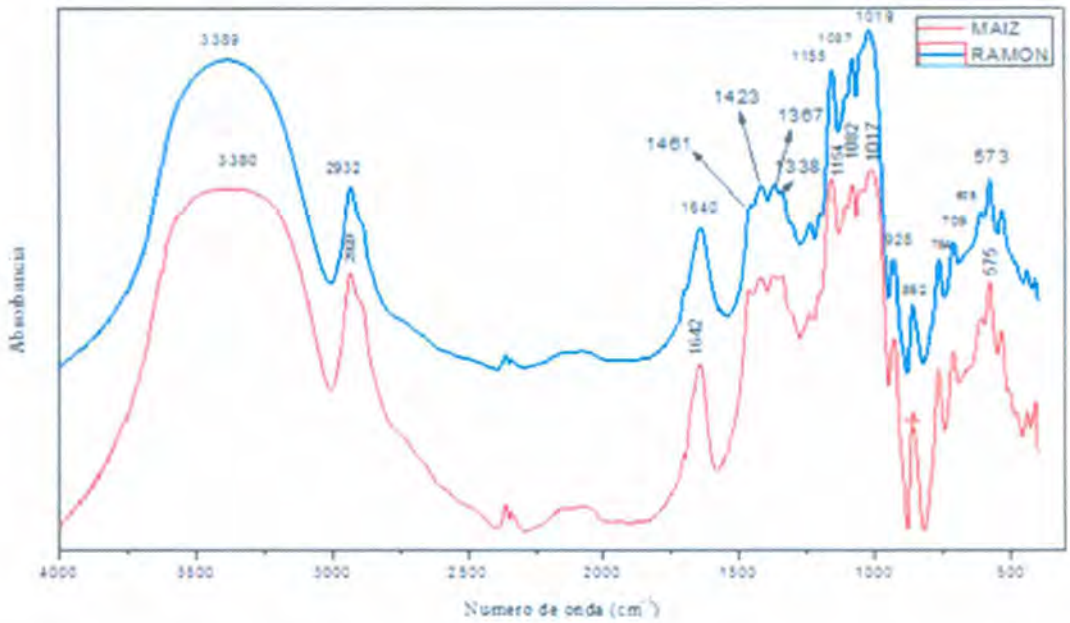


Figura 3.6. Espectro FTIR de almidón nativo de Ramón y Maíz.

3.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los almidones presentan estructuras cristalinas y no cristalinas, la relación de estas estructuras dan como resultado un patrón típico de difracción de rayos x, dependiendo de la fuente de almidón en estudio. Los gránulos del almidón presentan diferentes tipos de cristalinidad mostrando patrones de difracción tipo A, B, y C, estos patrones dependen de la longitud de las cadenas y las ramificaciones de la amilopectina. El tipo A- se encuentran en cereales el cual presenta cadenas cortas, el tipo B se encuentran en tubérculos y presentan longitudes de cadena intermedia y larga, y el tipo C que se encuentran en las semillas y contiene una mezcla de los tipos A- y B- [73, 74].

Los patrones de difracción de rayos X del almidón de ramón presento las intensidades más altas para los ángulos 2θ que fueron 15° , 17° , 18° , 20° , 23° y 26° , con una ligera diferencia en el almidón de maíz con 15° , 17° , 18° , y 23° (ver figura 3.7). El almidón de ramón exhibió un tipo de cristalinidad C, que es una mezcla de dos diferentes tipos de estructuras (A y B), mientras que el almidón de maíz presento un patrón de cristalinidad tipo A [74]. Estas diferencias en los patrones de difracción de ambos almidones se deben a la disposición radial de las cadenas de amilopectina, este arreglo consiste en una región con puntos de ramificaciones y otra que contiene doble hélices ordenadas, compuestas por cadenas cortas de la amilopectina [75]. De igual manera se realizaron los cálculos de cristalinidad para ambos almidones con el método establecido por (Nara & Komiya, 1983) [57], estos cálculos arrojaron valores más altos para el almidón de ramón comparados con el maíz (30.56 y 26.68 respectivamente). Estas diferencias en la cristalinidad relativa del almidón de ramón y maíz pueden ser atribuidas a: el tamaño del cristal, cantidad de regiones cristalinas, a la orientación de las dobles hélices dentro de los dominios cristalinos y/o al grado de interacción entre las dobles hélices [76].

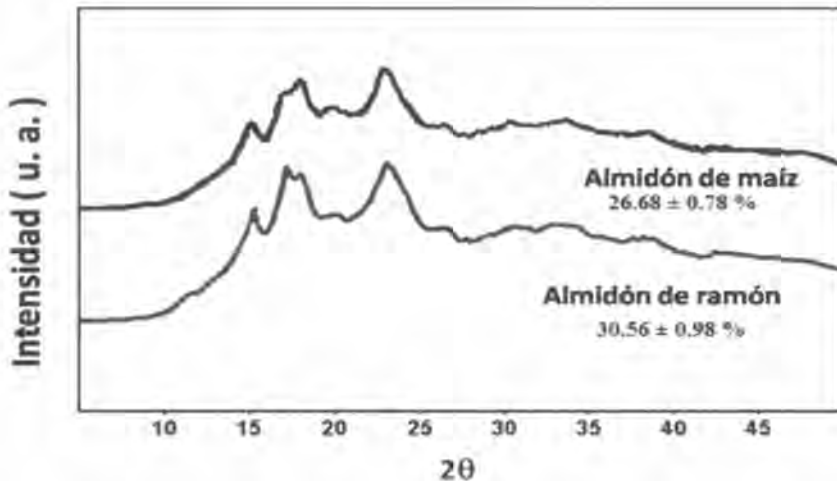


Figura 3.7. Patrones de difracción de rayos-x de almidones de Maíz y Ramón

3.7. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y MECÁNICA DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO DE MAÍZ Y RAMÓN.

3.7.1. Microscopia electrónica de barrido para almidón termoplástico

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) presentadas en la figura 3.8, hacen referencia a la superficie de ruptura en tensión de los almidones termoplásticos ensayados.

La mezcla (B) como se observa en la figura 3.8. Corresponde al almidón termoplástico de Maíz, presenta una matriz amorfa homogénea con lo que se puede ver una mayor deestructuración de los gránulos de almidón; sin embargo en la fig. 3.8 (D), se pueden observar que aun se presentan estructuras granulares remanentes llamadas "fantasmas" más notorias en el almidón de ramón [77]. De acuerdo con Zobel et al. (1988a) [78], en algunos métodos usados comúnmente para realizar películas, las condiciones de procesamiento no son suficientes para lograr una completa deestructuración del granulo del almidón; estas condiciones pueden deberse a la insuficiente energía térmica y mecánica (fuerza de cizallamiento), al igual del uso deficiente en la cantidad de plastificante puede ocasionar la incompleta deestructuración de la estructura cristalográfica del almidón nativo.

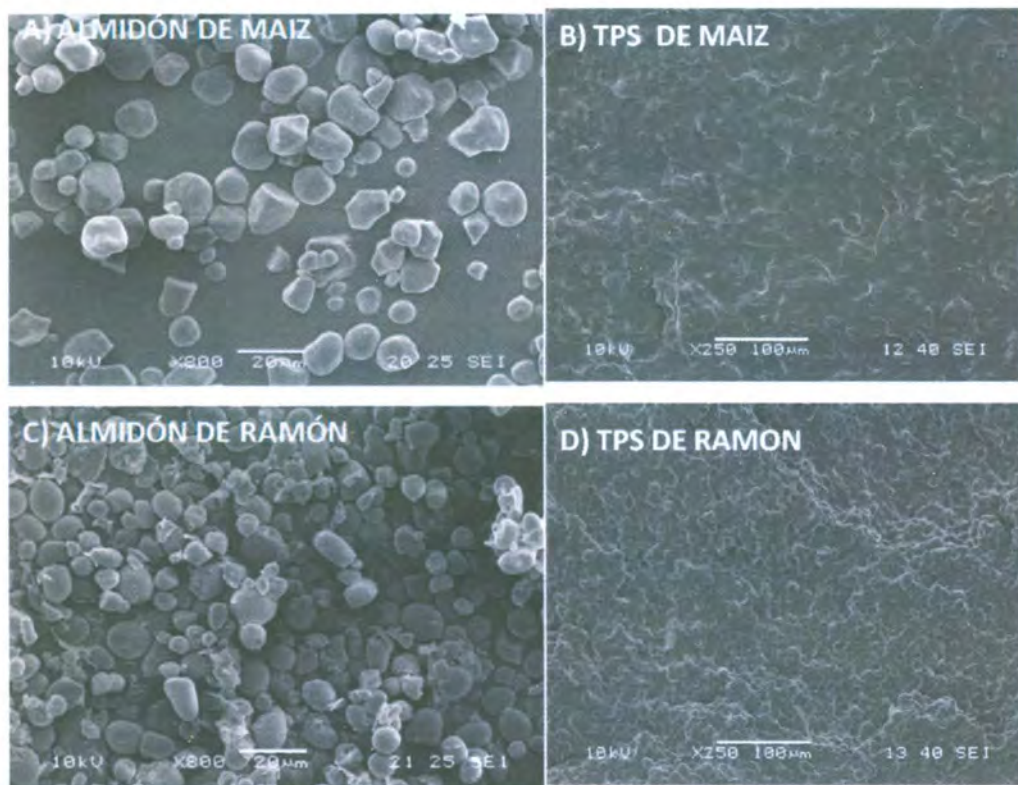


Figura 3.8. Imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM de: (A y C) partículas de almidón sin plastificar y (B, D) superficie de fractura a tensión del TPS de maíz y Ramón a 50% de humedad relativa y 10 días de acondicionamiento.

3.7.2 Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (ATR/FTIR).

La figura 3.9 y 3.10 muestran una comparación entre los espectros infrarrojos del almidón termoplástico de ramón y maíz respectivamente. Con el proceso de plastificación, las bandas correspondientes al estiramiento de los grupos -OH de los almidones se desplazan de 3373 a 3268cm^{-1} para el ramón y de 3384 a 3282cm^{-1} para el maíz, de la misma manera se puede observar que la señales asignadas al estiramiento C-O del enlace C-O-H también mostro un corrimiento hacia números de onda menores de 1080 y 1157 a 1079 y 1151cm^{-1} para el almidón termoplástico de ramón, y de 1079 y 1159 a 1078 y 1150cm^{-1} para el maíz, tal como se aprecia en las figuras 3.9 y 3.10. Este comportamiento se debió a que inicialmente las cadenas poliméricas del almidón sin plastificar se encontraba en arreglos semicristalinos que restringen los movimientos, especialmente, en los lugares donde los grupos hidroxilos generan asociaciones intermoleculares secundarias entre las cadenas del almidón.

Los resultados de infrarrojo sugieren que con la incorporación del glicerol que actuó como plastificante se modificaron estas interacciones iniciales de los grupos hidroxilos al interior del material y se establecen nuevos enlaces de puentes de hidrogeno con menos impedimentos estéricos.

Dichas uniones generaron mayor flexibilidad en el material, a lo que contribuye que las vibraciones de los grupos hidroxilos se den en frecuencias menores [79, 80]. De acuerdo con Vliegenthart et al. (1998) [81], señalaron que la banda a 1047cm^{-1} está relacionada con la parte ordenada (cristalina) del almidón mientras que la señal a 1022cm^{-1} tiene que ver con las zonas desordenadas (amorfas).

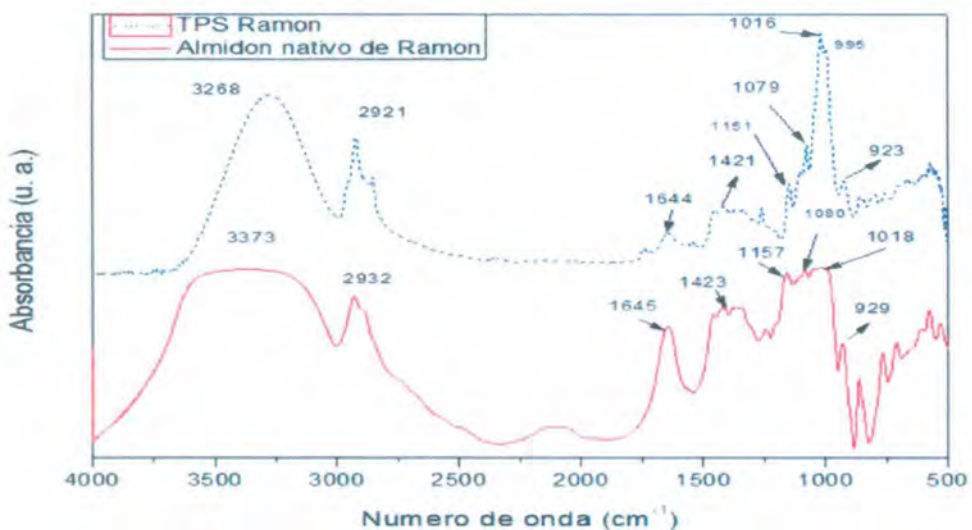


Figura 3.9. Espectros infrarrojos en absorbancia para el almidón de Ramón sin plastificar y un TPS acondicionado a 15 días y 50% de humedad relativa.

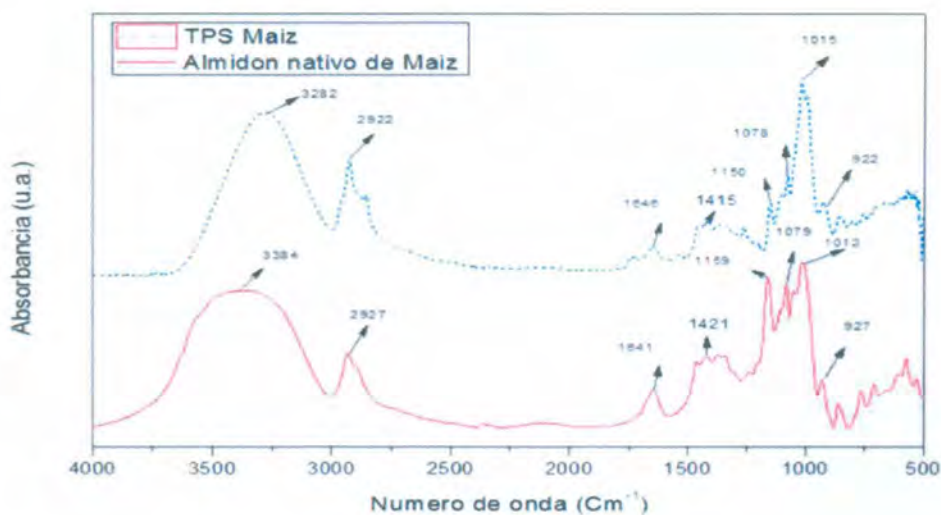


Figura 3.10. Espectros infrarrojos en absorbancia para el almidón de Maíz sin plastificar y un TPS acondicionado a 15 días y 50% de humedad relativa.

3.7.3 Difracción de rayos X de almidones termoplásticos

En las figuras 3.11 y 3.12 se presentan los difractogramas correspondientes a los almidones de ramón y maíz. La amorficidad conseguida en los almidones termoplásticos se puede observar con la disminución de los planos de difracción de los TPS evaluados a 10 días de acondicionamiento hasta alcanzar la humedad de equilibrio (ver figura 3.11b y 3.12b). De acuerdo a lo reportado por Van Soest et al. (1996) [82], los vestigios en los picos 22.4 y 17.2° de difracción 2θ para el TPS de ramón (ver figura 3.11 a), son asociados con la cristalinidad residual, debiéndose fundamentalmente a las partículas de almidón que no se desestructuraron completamente cuando se llevo a cabo el mezclado del material, tal como lo muestran las micrografías del SEM (figura 3.8); sin embargo, la presencia de gránulos remanentes “fantasmas” en los TPS puede influir en la retrogradación del almidón. Los fantasmas pueden actuar como agentes nucleantes para la cristalización [83].

De igual manera se pueden observar en ambos almidones termoplásticos (ver figura 3.11 y 3.12 a); que después de la plastificación aparecieron 2 nuevas bandas a 19.8 y 20.8° de difracción 2θ , revelando que una forma diferente de cristalinidad que se generó en el material. Esto debido al ordenamiento que surge en las cadenas poliméricas, principalmente de amilosa, por la formación de dobles hélices que se dan después del proceso de plastificación. La amilosa cristaliza en hélices individuales llamados V-amilosa y se pueden dividir en 3 tipos dependiendo de la hidratación o deshidratación de las estructuras cristalinas, estas son: tipo V_A (no hidratado), el V_H (hidratado) y el tipo E_H .

La estructura E_H no es estable y bajo la influencia de humedad cambia durante el almacenamiento en el tipo V_H , aunque la cantidad total de los restos de cristalinidad de amilosa seguirá siendo la misma [75, 84, 85].

Con el proceso de plastificación el área de la región amorfa para ambos TPS se incrementó (ver figura 3.11 y 3.12 b), repercutiendo esto en una disminución de la cristalinidad relativa del 30% para el almidón nativo de ramón a 3.92%

para el TPS, con disminución del 26% de cristalinidad, de igual manera se presento la misma tendencia para el almidón de maíz nativo, de 26% a 4.29% para el TPS con disminución del 21% de cristalinidad, con 10 días de acondicionamiento a 50 ± 2 % de humedad relativa para ambos almidones. Los porcentajes de cristalinidad se realizaron calculando a partir de las áreas de las regiones amorfas y cristalinas siguiendo el método de (Nara & Komiya, 1983) [57]. Ver ecuación 1.

Los resultados de los porcentajes de cristalinidad nos demuestran que no hay una diferencia significativa para ambos almidones ya que ambos disminuyen casi un 90% su cristalinidad al ser plastificados.

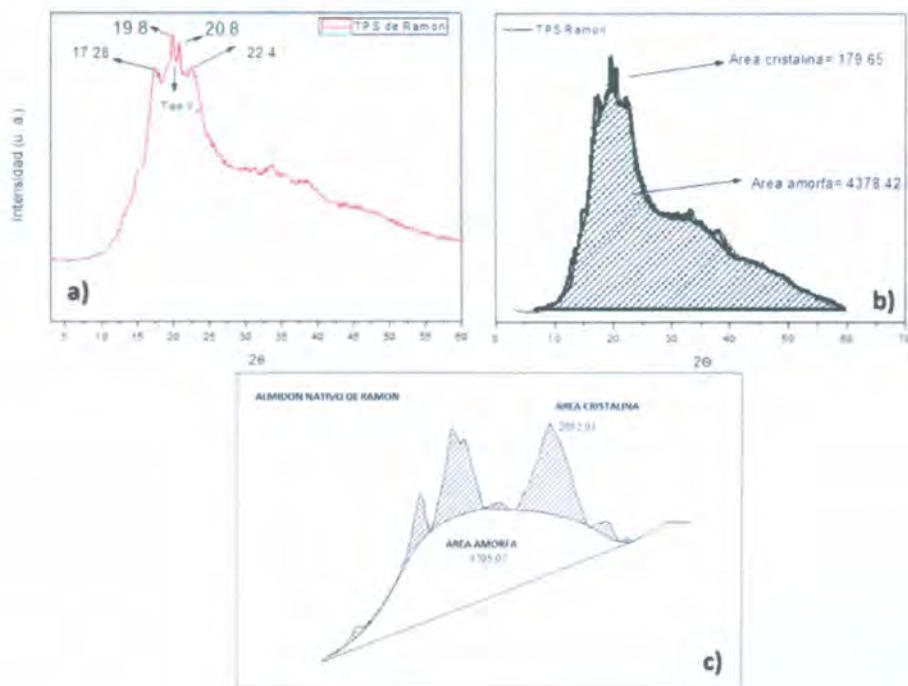


Figura 3.11. Difracción de rayos X para: a) ángulos 2θ formados después de la plastificación del almidón de ramón con 10 días de acondicionamiento, b) cálculo de porcentajes de cristalinidad en los TPS de ramón y c) cálculos de porcentajes de cristalinidad para almidón nativo de ramón.

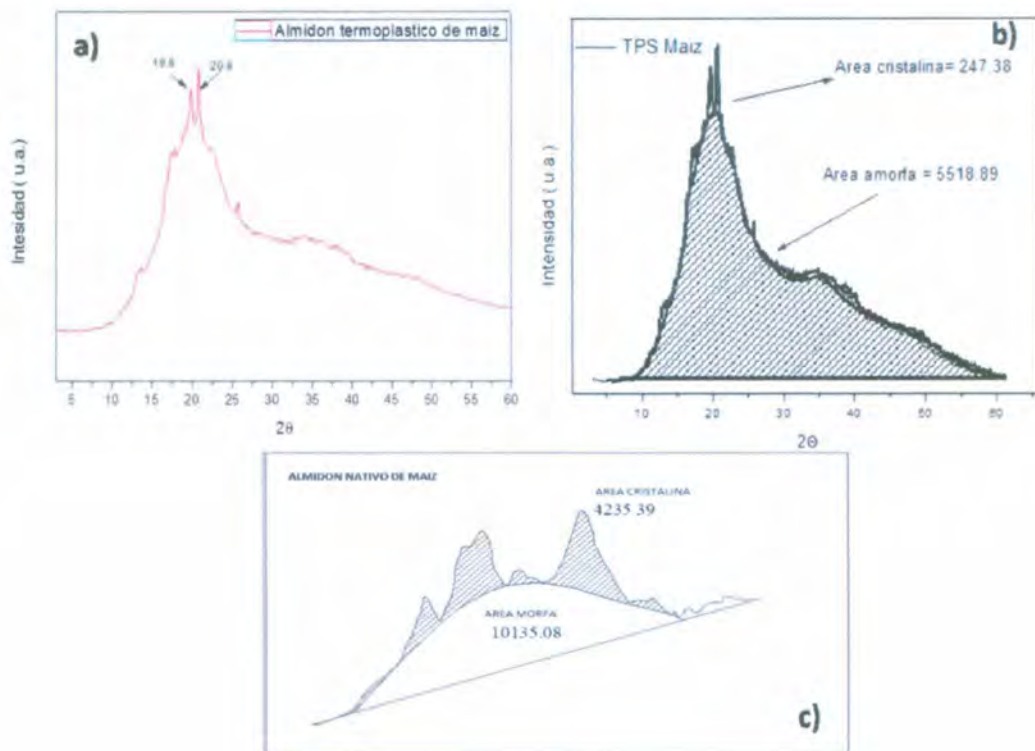


Figura 3.12. Difracción de rayos X para: a) ángulos 2θ formados después de la plastificación del almidón de maíz con de 10 días de acondicionamiento, b) cálculo de porcentajes de cristalinidad en los TPS de maíz y c) cálculos de porcentajes de cristalinidad para almidón nativo de maíz.

3.7.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los resultados obtenidos de los análisis termogravimétricos para el almidón termoplástico de ramón y maíz, se observan en la figura 3.13 ambas películas presentaron 2 regiones de pérdida de masa similares a lo reportado por Ma et al. (2005) [86]. Por debajo de los 100 °C se atribuye principalmente a la pérdida de agua, mientras que la pérdida de masa a partir de los 150 - 350°C está relacionada con la volatilización del glicerol y la descomposición térmica del almidón. De acuerdo a la literatura la degradación de un sistema de almidón sin glicerol ocurre de 306-325°C y la del glicerol a 180 °C. [65, 66]; Lo cual estos valores caen en el rango de estas temperaturas.

La adición de glicerol en las formulaciones de almidones termoplásticos reduce la estabilidad térmica y como se esperaba, modifica la degradación en el rango de temperatura de 338 a 335 °C para el maíz y de 333 a 323°C para el ramón (ver figura 3.13). Debe tenerse en cuenta que la reducción térmica es más notoria en el caso del almidón de ramón, ya que esto podría ser debido a que hay más interacciones tanto de enlaces intra e intermoleculares de las cadenas de almidón-almidón y a la fuerte unión de hidrogeno formado entre los grupos hidroxilos de las cadenas de almidón y las moléculas del glicerol [87].

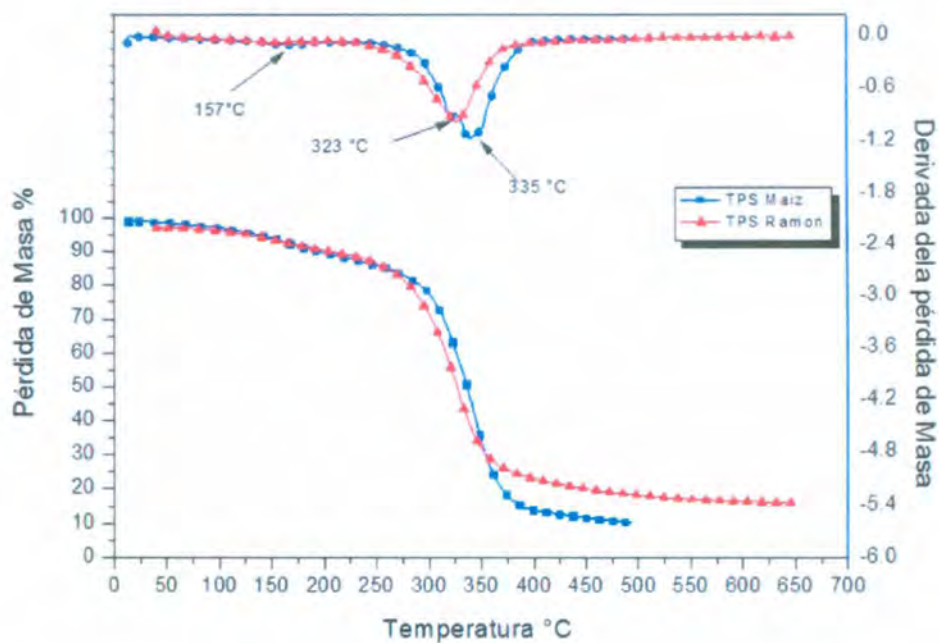


Figura 3.13. Curvas de descomposición térmica TGA y derivadas de las pérdida de peso (DTG) del almidón termoplástico de Ramón y Maíz.

3.7.5 Propiedades mecánicas para almidones termoplásticos

Las propiedades mecánicas para las películas de almidones dependen, entre otras cosas, de la relación amilosa y amilopectina, plastificante, contenido de agua, y condiciones de almacenamiento. Además, estas propiedades también se ven afectadas por los cambios en la temperatura de transición vítrea (T_g), relacionados con la movilidad de las cadenas macromoleculares en la fase amorfa y el grado de cristalinidad de las películas correspondientes [88].

El material evaluado a tiempo inicial, es decir después de su secado en el horno, presento 4.8 MPa que fue la mayor resistencia a tensión de los TPS acondicionados, de manera contraria para los TPS con 30 y 50 % de humedad se pueden observar una disminución de 4 y 2 MPa respectivamente. (Ver figura 3.15).

Por otra parte en la deformación para los TPS de maíz y ramón se muestran valores muy bajos, de 0.5 % para el TPS de maíz y de 0.1 % para el ramón con humedades de 0% y 30%, siendo estos los valores más bajos encontrados en las pruebas como se puede observar en la figura 3.14.

En la figura 3.16 se observaron que los valores de modulo son mayores para el almidón de ramón comparados con el TPS de maíz, estos valores podrían ser debido a que el almidón de ramón es más rígido ya que las pruebas de difracción de rayos x y SEM demuestran que hay gránulos de almidón sin plastificar, estos remanentes actúan como cargas o agentes de reticulación físicos, que tienden a reforzar y endurecer las películas.

Estos comportamientos en las películas, se deben a que las moléculas de agua que se encuentran en el ambiente se integran al TPS mediante la formación de interacciones secundarias tipo puentes de hidrogeno; ésta agua absorbida actúa como un agente plastificante en la estructura del material lo que causa que se debiliten, disminuyendo la resistencia a la tensión y el modulo [89].

Se ha reportado que la adición de grandes cantidades de plastificante aproximadamente el 30% en peso, interactúa con la humedad en el sistema y tiende a disminuir las propiedades mecánicas, tal como se muestran en las figuras 3.14, 3.15 y 3.16, ya que las películas son más suaves y flexibles, este comportamiento puede ser explicado por la disminución de la Tg en las Películas [90].

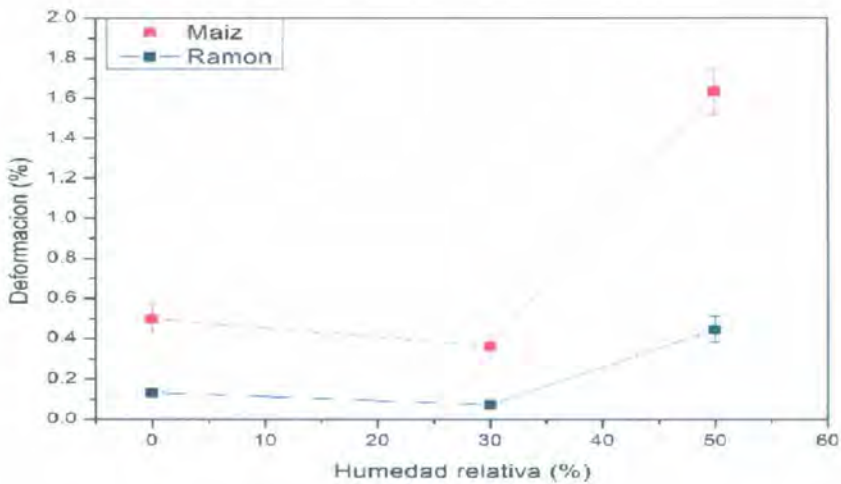


Figura 3.14. Deformación máxima del TPS de maíz y ramón en función de diferentes humedades relativas a 10 días de acondicionamiento.

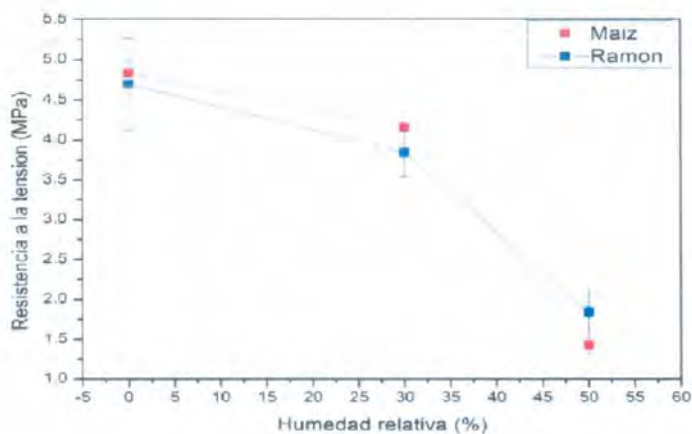


Figura 3.15. Esfuerzo máximo del TPS de maíz y ramón en función de diferentes humedades relativas a 10 días de acondicionamiento.

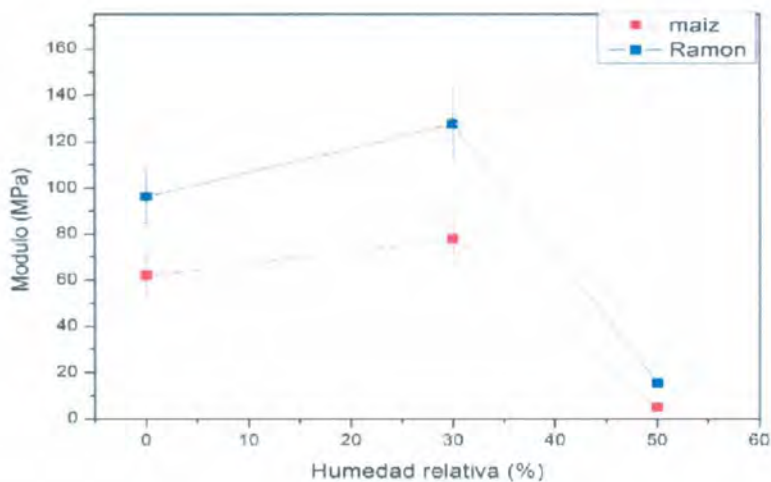


Figura 3.16. Módulo de elasticidad del TPS de maíz y ramón en función de diferentes humedades relativas a 10 días de acondicionamiento.

3.7.6 Isothermas de absorción de humedad

En la figura 3.17 y 3.18 se presentan las gráficas correspondientes a las isothermas de absorción de humedad de almidón termoplástico de *Ramón* y maíz, expuestas a 30 y 50% de humedad relativa, y diferentes tiempos de almacenamiento. En ambos casos, al observar la pendiente de la curva que se asocia al coeficiente de absorción del material, se pudo notar que durante el transcurso de los primeros días de acondicionamiento el aumento de peso por la absorción de humedad ocurrió de manera muy rápida. Posteriormente, dicha rapidez de absorción fue decreciendo hasta que el material alcanzó un valor de absorción de humedad de equilibrio que estuvo del orden del 3 y 7.5 % para las muestras acondicionadas a 30 y 50 % de humedad relativa, respectivamente.

Algunos autores han reportado que la capacidad de absorción de agua puede estar relacionada con las diferencias en la amorficidad del material, lo cual puede conferir diferencias en el número de grupos hidroxilo disponibles [91]. En este caso para ambos TPS se observan los mismos valores de absorción de humedad, lo cual puede ser atribuido a que ambos almidones presentan morfologías muy similares con respecto a la deestructuración del material, el porcentaje de amorficidad del material fue corroborado por difracción de rayos X, dando valores muy similares en las mezclas de los TPS (ver figura 3.11 y 3.12).

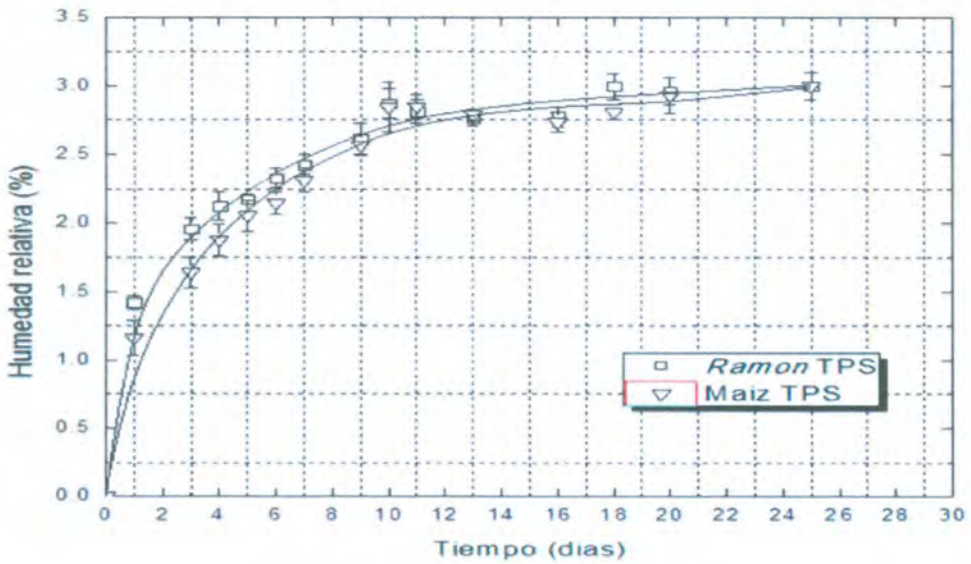


Figura 3.17. Isotermas de absorción, para muestras de almidón termoplástico de maíz y ramón acondicionadas a 30% de humedad relativa

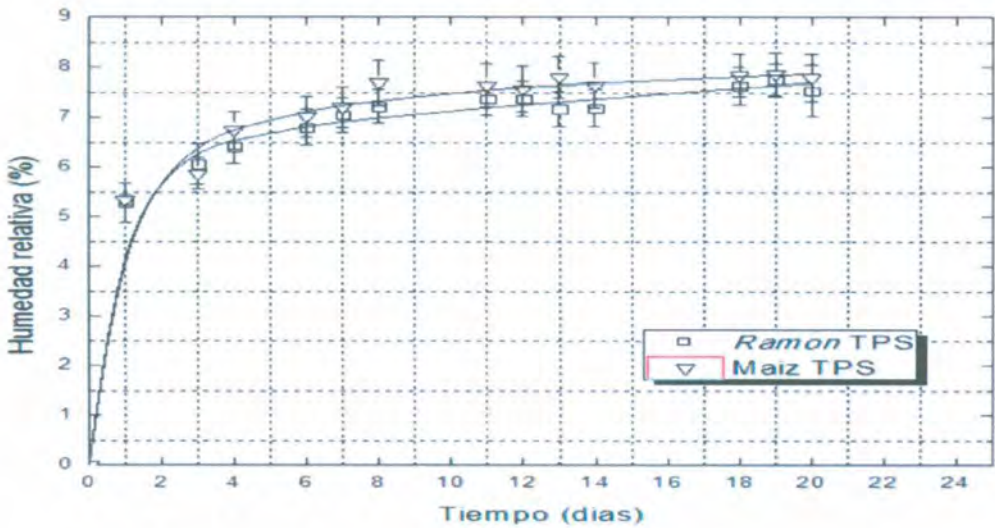


Figura 3.18. Isotermas de absorción, para muestras de almidón termoplástico de maíz y ramón acondicionadas a 50% de humedad relativa.

3.8. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LA MEZCLA BINARIA DE TPS/PLA

3.8.1. Análisis mecánico dinámico (DMA) de mezclas binarias PLA-TPS

En la figura 3.19, 3.20 a y 3.21 b se pueden observar la evolución de la $Tan \delta$ para las muestras de poli (ácido láctico) (PLA), almidón termoplástico de ramón y maíz (TPS) y las mezclas de PLA/TPS.

Como se muestra en las gráficas, a 65°C se observa un pico agudo en la ordenada del PLA, la cual está relacionada con la temperatura de transición vítrea de este polímero. Para los TPS puros, se observan 2 transiciones para ambos tipos de sistemas (maíz y ramón). El primer pico de relajación se encuentra en -46 °C y el segundo se centra a 24 °C. Este hecho es indicativo de la existencia de 2 fases que se originaron a partir de la miscibilidad parcial del glicerol y el almidón. La transición superior, que es la relajación principal y por lo tanto es llamada transición α , fue atribuida a la temperatura de transición vítrea de la fase rica en almidón, mientras que la transición inferior es denominada transición β relacionada con la transición vítrea de la fase de almidón pobre, es decir, la fase rica en glicerol. [45, 92-95].

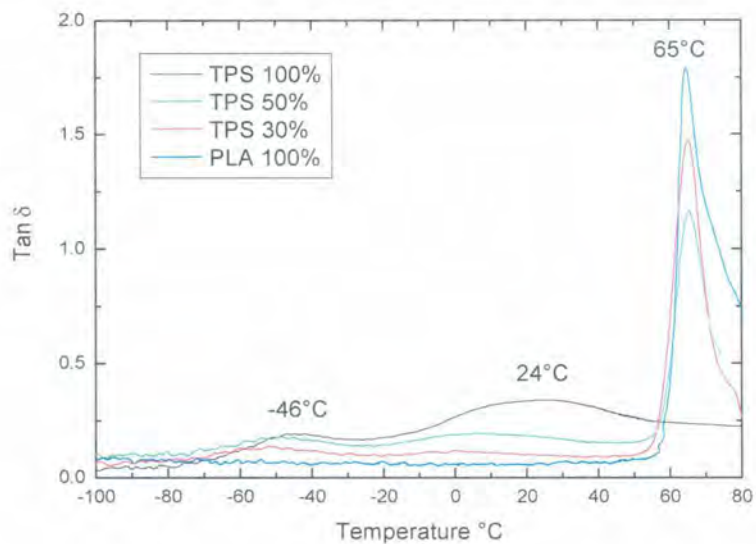
Por otro lado, tres procesos de relajación pueden ser identificados para las mezclas de PLA / TPS que se asociaron a las transiciones de fase antes mencionados. Curiosamente, tanto las transiciones α y β de los TPS disminuyen gradualmente a medida que el contenido de TPS se reduce en la mezcla (véase la Tabla 3); sin embargo, se debe mencionar que los valores de T_g en los TPS fueron difíciles de determinar especialmente cuando se redujo el contenido de TPS. También es interesante observar que el valor de la T_g en el PLA es independiente de la composición de mezcla, lo que indica que la mezcla binaria (PLA / TPS) es inmisible. Este hallazgo es similar a la reportada por Sarazin et al. (2008) [92], pero contradice los resultados obtenidos por Zhang et al. (2009). [95] y Martin et al. (2001) [49], quienes

reportaron una disminución gradual de la Tg del PLA con una cantidad cada vez mayor de TPS.

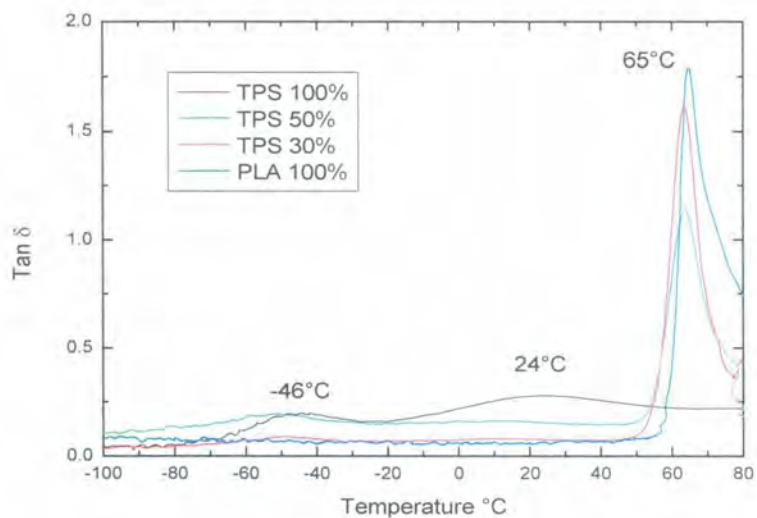
En la figura 3.20 y 3.21 se muestra el módulo de almacenamiento (E') para las mezclas de maíz y ramón respectivamente, el cual es un parámetro importante para determinar la rigidez de los materiales. El E' para las mezclas de 70/30 y 50/50 PLA/TPS fueron aumentando con el aumento de PLA adicionada a la mezcla, estos valores son observados a partir de una temperatura ambiente. El comportamiento de los E' son muy similares para ambas mezclas de almidones, a diferencia de las mezclas elaboradas con almidón termoplástico de ramón que arroja valores más altos de E'.

Tabla 3. Tabla comparativa de las transiciones α y β de TPS y mezclas binarias a diferentes proporciones de TPS de maíz y ramón.

TPS (%)	Almidón de maíz		Almidón de ramón	
	α transición (°C)	B transición (°C)	α transición (°C)	B transición (°C)
100	24	-46	24	-46
50	7	-49	14	-50
30	1	-51	9	-51



A) Maiz



B) Ramón

Figura 3.19. Curvas Tan δ asociadas a la transición vítrea de TPS, PLA y las mezclas binarias de los almidones de maíz y ramón.

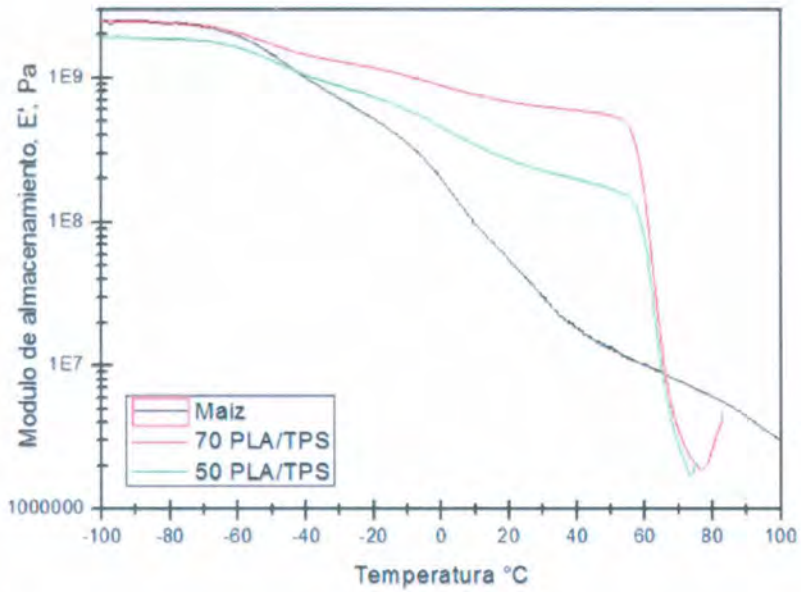


Figura 3.20. Modulo de almacenamiento vs temperatura para: TPS maíz, 70/30 TPS/PLA y 50/50 TPS/PLA.

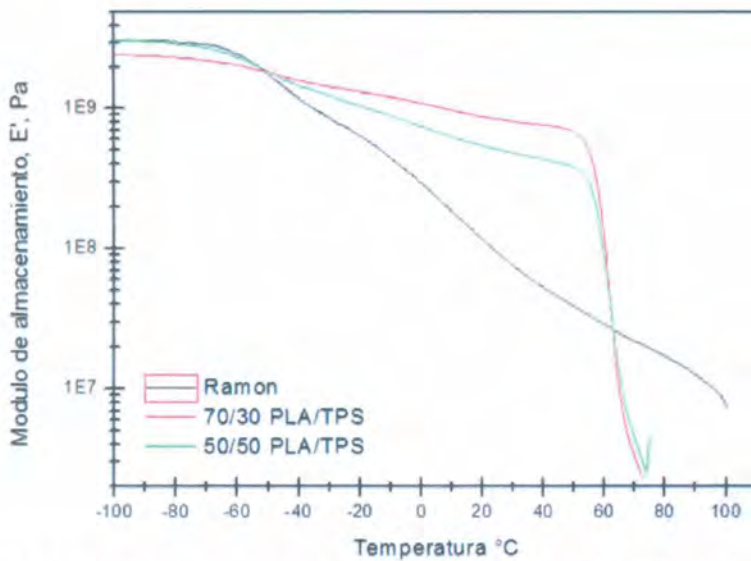


Figura 3.21. Modulo de almacenamiento vs temperatura para: TPS ramón, 70/30 TPS/PLA y 50/50 TPS/PLA.

3.8.2. Microscopia Electrónica de Barrido para mezclas binarias

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) presentadas en la figura 3.22, hacen referencia a la superficie de ruptura en tensión de especímenes de ensayo fabricados con la mezcla binaria de PLA/TPS a 3 porcentajes diferentes: 70/30, 50/50 y 30/70.

La morfología de las mezclas de polímeros es una característica importante para entender sus propiedades, especialmente las mecánicas [96]. La formulación 30/70 PLA/TPS tenía una estructura de mezcla de polímeros de 2 fases típicas, la superficie era áspera, ya que muchos gránulos de almidón no fueron plastificados presentando tamaños de partículas de $15.05\ \mu\text{m}$ para la mezcla binaria de maíz y de $13.60\ \mu\text{m}$ para el ramón; al mismo tiempo, algunos de ellos fueron removidos de la superficie de la muestra dejando algunas cavidades en la superficie de fractura, cosa que podría atribuirse a la alta tensión interfacial entre el polímero hidrofóbico (PLA) e hidrofílico (TPS); dicha inmiscibilidad de las mezclas fue corroborada por los análisis de DMA.

Las texturas en las superficies de fractura de las probetas pueden estar relacionadas con el procesamiento del almidón termoplástico antes de ser mezclados con el PLA ya que dichas superficies fueron muy similares a la de los TPS. De acuerdo a Huneault et al. (2001) [97] atribuyeron que mezclas con altas viscosidades son más difíciles de dispersar, con lo que conduce morfologías más gruesas, una pobre fluidez en los TPS y limitada movilidad y orientación para el polisacárido.

Estructuras similares para mezclas de PLA/TPS fueron reportadas por varios autores quienes observaron la presencia de dominios en mezclas similares caracterizándolas como inmiscibles [58, 98].

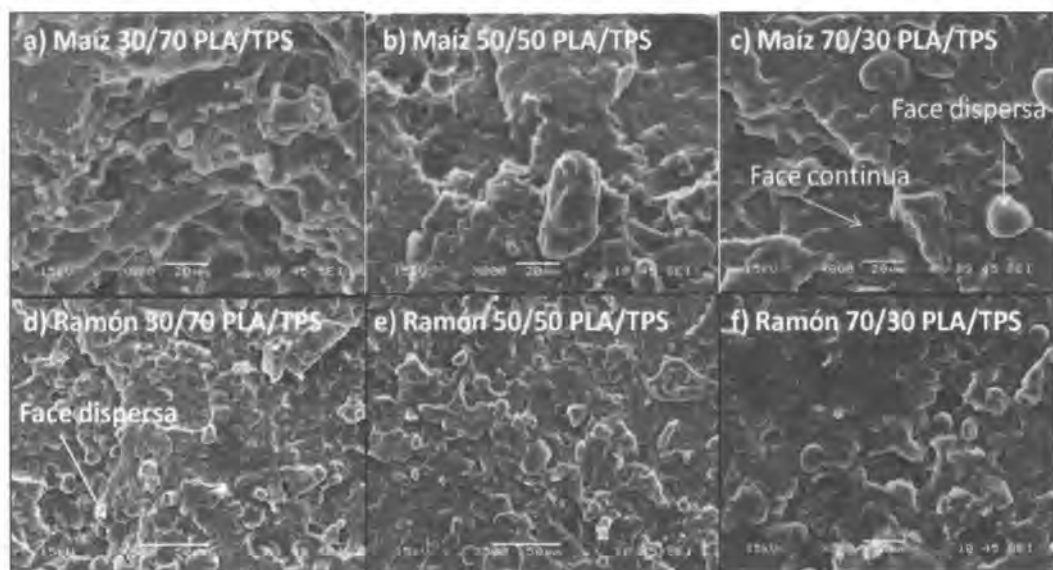


Figura 3.22. Micrografías de las mezclas de PLA/TPS a diferentes proporciones.

3.8.3. Humedades Relativas de muestras binarias (PLA/TPS)

En las figuras 3.23 y 3.24 se presentan las gráficas correspondientes a las isotermas de absorción para las muestras de las mezclas binarias PLA/TPS a dos proporciones, después de ser acondicionadas a 50 % de humedad relativa.

Como era de esperarse, en ambos casos se pudo observar que la absorción de humedad disminuyó en función directa de la cantidad de ácido poliláctico incorporado; debido a que este material es altamente hidrofóbico y reduce la absorción de humedad en las mezclas.

En la mezcla 30/70 PLA/TPS se presentaron humedades de 2.2% para el almidón ramón y 2% para el maíz, que fueron los valores de humedad más altos encontrados para estas mezclas; A diferencia de las mezclas 70/30 PLA/TPS se presentan los niveles más bajos de absorción de humedad, dando valores de 0.95% para el ramón y de 0.9 % para el maíz, predominando el carácter hidrofóbico del PLA.

Dichos comportamiento pueden ser debido a la disminución en la cantidad de grupos hidroxilos disponibles para la interacción de la mezcla, esto se asocia con el hecho de que cada unidad de repetición de D- glucosa en los almidones contiene tres grupos hidroxilos; mientras que en el PLA tiene 2 en cada cadena del polímero [99].

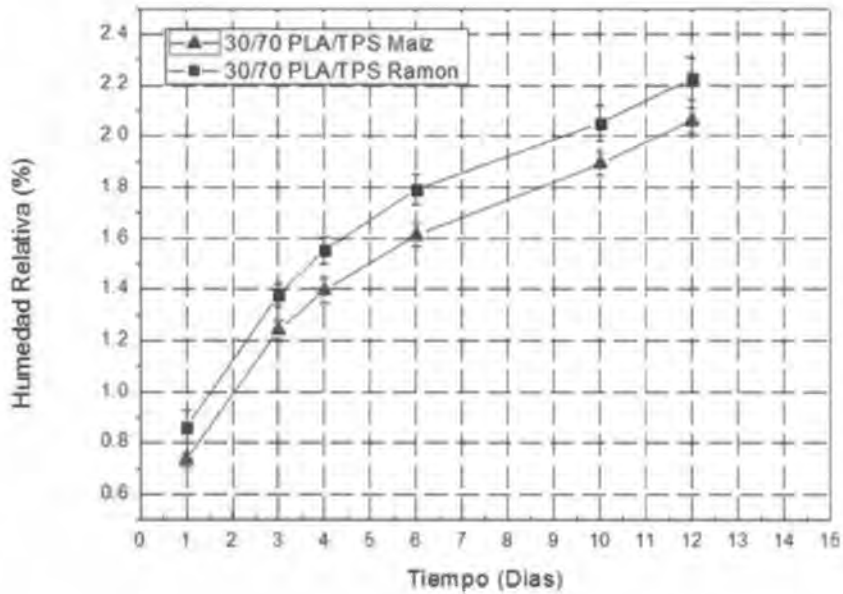


Figura 3.23. Absorción de humedad de mezcla 30/70 PLA/TPS acondicionadas a 50% de humedad.

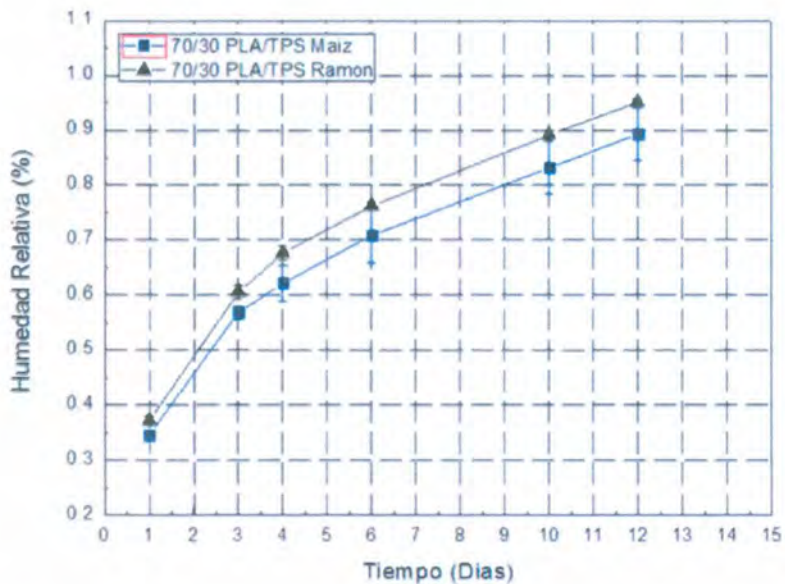


Figura 3.24. Absorción de humedad de mezcla 70/30 PLA/TPS acondicionadas a 50% de humedad.

3.8.4. Propiedades mecánicas de mezclas binarias (PLA/TPS)

Las figuras 3.25, 3.26 y 3.27 muestran los cambios en el módulo, la resistencia a tensión y la elongación a la fractura de las diferentes mezclas PLA/TPS.

Con el aumento del porcentaje de PLA en la mezclas se observa un incremento de la resistencia a tensión y la disminución de la elongación a la rotura. Estos comportamientos son similares para ambos almidones aunque los resultados arrojan valores más bajos para las mezclas elaboradas con almidón de ramón. De igual manera se observaron incrementos en el módulo elástico (ver figura 3.24), con el aumento de 70% de PLA en la mezcla; En estos resultados se puede observar que predomina el comportamiento mecánico de PLA. Las propiedades mecánicas de las mezclas de PLA/TPS decrecen drásticamente, especialmente la resistencia a la tensión, lo que puede atribuirse a la mala adhesión interfacial entre las mezclas, tal como lo corroboran los resultados de DMA; de igual manera la alta temperatura de transición vítrea (T_g) del PLA ocasiona bajos resultados en elongación.

En las mezclas con menor contenido de PLA se puede observar una disminución en la resistencia a tensión y un ligero aumento en la deformación; esto podría atribuirse a la humedad del sistema que actúa con el carácter hidrofílico del almidón termoplástico dando movimiento a la cadenas haciéndolas más flexibles.

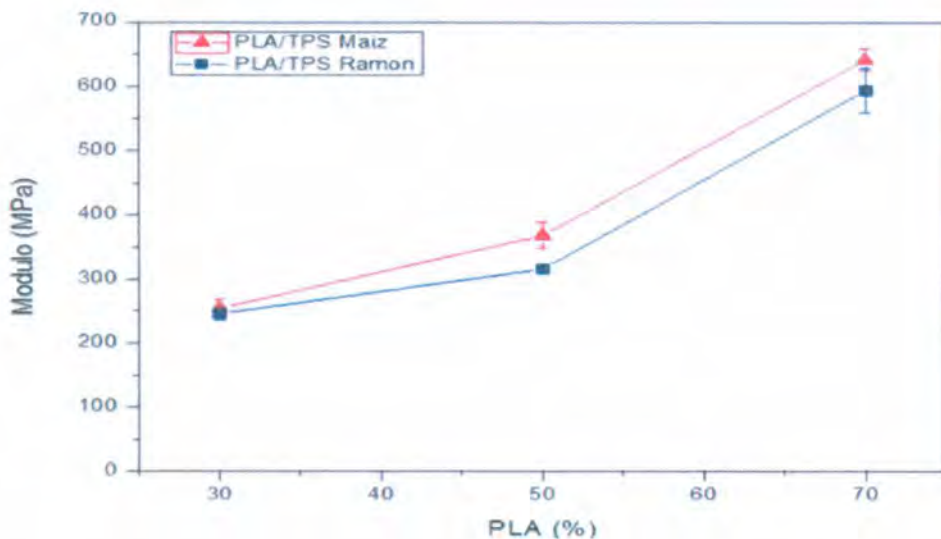


Figura 3.25. M3dulo de elasticidad de mezclas binarias de maiz y ram3n en funci3n de diferentes porcentajes de PLA con humedad relativa de 50 % a 10 d3as de acondicionamiento

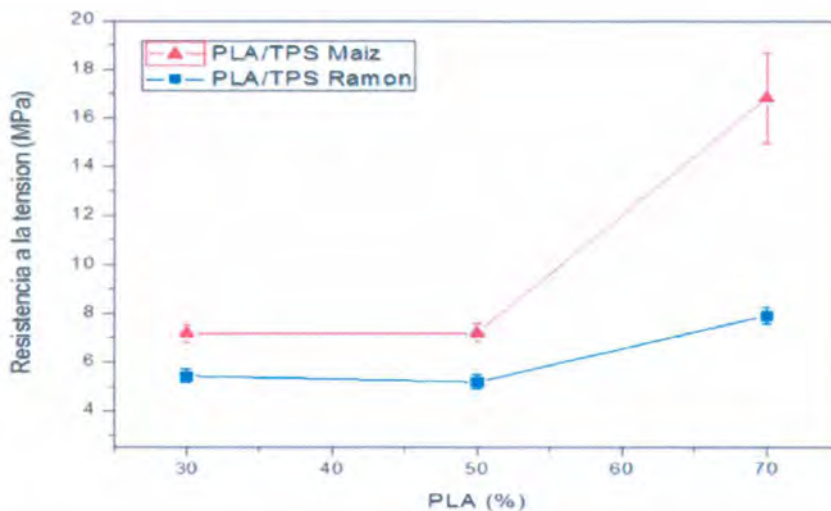


Figura 3.26. Esfuerzo m3ximo de las mezclas binarias de maiz y ram3n en funci3n a diferentes porcentajes de PLA con humedad relativa del 50 % a 10 d3as de acondicionamiento

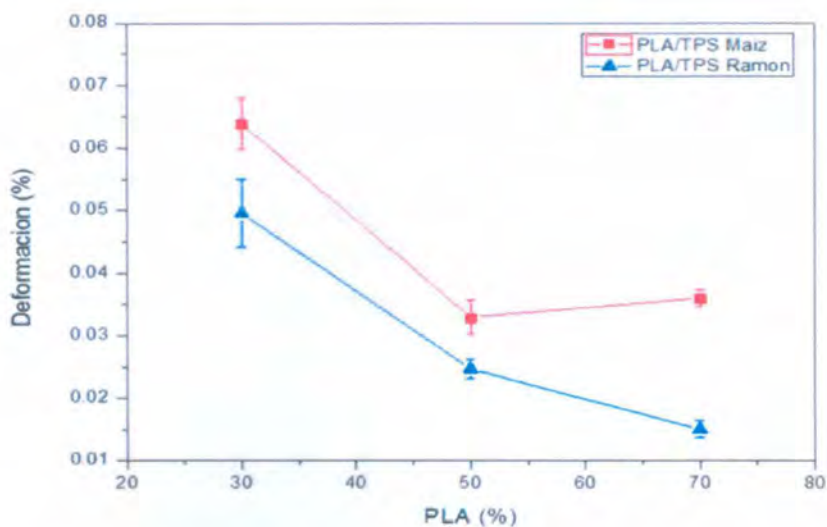


Figura 3.27. Deformación máxima de las mezclas binarias de maíz y ramón en función de diferentes porcentajes de PLA con humedad relativa de 50 % a 10 días de acondicionamiento.

CONCLUSIONES

En este trabajo fue posible obtener almidón termoplástico de la semilla del fruto de Ramón a partir de un proceso de plastificación por medio de una cámara de mezclado de una zona, así mismo se logró efectuar mezclas de ese material con ácido poliláctico (PLA), a tres diferentes proporciones (TPS/PLA: 70/30, 50/50 y 30/70), y estudiar el cambio de algunas propiedades físico-químicas, térmicas y mecánicas en función del tiempo de almacenamiento, con humedad relativa de $50 \pm 2\%$.

Los resultados de esta investigación han demostrado que el glicerol está más disperso en el almidón termoplástico de maíz que en el de ramón, lo que lleva a un aumento de la temperatura de degradación glicerol/almidón tal como se muestran en las pruebas de TGA. Estos resultados son sustentados con las pruebas de SEM, ya que se observaron diferencias en la deestructuración de los almidones. Por otra parte también se encontró que en las pruebas de XRD, el almidón de ramón es levemente más cristalino que el de maíz, mientras que los contenidos de humedad son similares en ambos materiales.

Unos de los problemas con los almidones termoplásticos (TPS) son la absorción de agua y la retrodegradación, causando cambios en las propiedades mecánicas. La retrodegradación en ambas películas fue la causante de los aumentos en el módulo y la resistencia a tensión, así como la disminución en la deformación. Sin embargo ambos almidones termoplásticos presentaron valores muy similares con lo que se podría suponer que el almidón de ramón puede sustituir al de maíz para la elaboración de películas biodegradables.

Por otra parte en las mezclas binarias de ácido poliláctico (PLA) con almidón termoplástico de ramón y maíz (TPS), se determinaron las propiedades y la compatibilidad, mediante pruebas mecánicas a tensión, dinámicas mecánicas y SEM.

En las pruebas de DMA se pudo observar que el valor de la Tg en el PLA es independiente de la composición de la mezcla, lo que indica que la mezcla binaria (PLA/TPS) es inmisible, por otra parte en los TPS se encontraron disminuciones de la Tg conforme disminuía la cantidad de dicho material en la mezcla binaria.

Finalmente las propiedades mecánicas a tensión de las mezclas de PLA/TPS no fueron satisfactorias, se observan disminuciones en la resistencia a tensión, modulo y deformación conforme hay una disminución en el porcentaje de PLA. Se puede concluir que la introducción de un componente no compatible en una matriz más o menos dúctil por lo general provoca una perdida dramática en las propiedades mecánicas, por lo que es necesario el estudio de un compatibilizante para mejorarlas.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] A. Bertolini, *Starches: characterization, properties, and applications*: CRC Press, 2009.
- [2] A. Mohanty, M. Misra, and L. Drzal, "Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 10, pp. 19-26, 2002.
- [3] G. E. Luckachan and C. Pillai, "Biodegradable polymers-a review on recent trends and emerging perspectives," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 19, pp. 637-676, 2011.
- [4] L. Yu, K. Dean, and L. Li, "Polymer blends and composites from renewable resources," *Progress in polymer science*, vol. 31, pp. 576-602, 2006.
- [5] G. Koronis, A. Silva, and M. Fontul, "Green composites: a review of adequate materials for automotive applications," *Composites Part B: Engineering*, vol. 44, pp. 120-127, 2013.
- [6] A. Mohammadi Nafchi, M. Moradpour, M. Saeidi, and A. K. Alias, "Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects," *Starch-Stärke*, vol. 65, pp. 61-72, 2013.
- [7] V. Deepika, K. J. Kumar, and P. Anima, "Isolation and partial characterization of delayed releasing starches of Colocasia species from Jharkhand, India," *Carbohydrate polymers*, vol. 96, pp. 253-258, 2013.

- [8] N. Leyva-Lopez, N. Vasco, A. B. de la Rosa, and O. Paredes-Lopez, "Amaranth seed proteins: Effect of defatting on extraction yield and on electrophoretic patterns," *Plant Foods for Human Nutrition*, vol. 47, pp. 49-53, 1995.
- [9] E. E. Pérez, M. Lares, and Z. M. González, "Characterization of starch isolated from white and dark sorghum," *Starch-Stärke*, vol. 49, pp. 103-106, 1997.
- [10] L. Janssen and L. Moscicki, *Thermoplastic starch*: John Wiley & Sons, 2009.
- [11] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, and M. Dalla Rosa, "Biodegradable polymers for food packaging: a review," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 19, pp. 634-643, 2008.
- [12] M. Kozłowski, R. Masirek, E. Piorkowska, and M. Gazicki-Lipman, "Biodegradable blends of poly(L-lactide) and starch," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 105, pp. 269-277, 2007.
- [13] L. Averous, L. Moro, P. Dole, and C. Fringant, "Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone," *Polymer*, vol. 41, pp. 4157-4167, 2000.
- [14] L. A. Bello Pérez and O. Paredes López, "El almidón: lo comemos, pero no lo conocemos," *Ciencia: Revista de la Academia Mexicana de Ciencias*, vol. 50, pp. 29-33, 1999.
- [15] L. A. Bello Pérez, "Amilopectina: Caracterización molecular y funcional," Tesis (Doctorado en Ciencias, Biotecnología de Plantas). Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional - CINVESTAV-IPN. , Irapuato, Guanajuato, México, 1995.

- [16] C. G. Biliaderis, "The structure and interactions of starch with food constituents," *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, vol. 69, pp. 60-78, 1991/01/01 1991.
- [17] D. Lineback, "The starch granule: organization and properties," *Bakers Digest (USA)*, 1984.
- [18] A. Guilbot and C. Mercier, "Starch," *The polysaccharides*, vol. 3, pp. 209-282, 1985.
- [19] C. E. M. Testa, "Estudios estructurales y moleculares del almidon de fuentes no convencionales: : Mango (*Mangifera indica*), Platano (*Musa Paradisiaca*) y Okenia (*Okenia Hypogaea*)." Maestria, 2004.
- [20] J. C. Agustíniano-Osornio, R. A. González-Soto, E. Flores-Hulcochea, N. Manrique-Quevedo, L. Sánchez-Hernández, and L. A. Bello-Pérez, "Resistant starch production from mango starch using a single-screw extruder," *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 85, pp. 2105-2110, 2005.
- [21] E. Pérez-Pacheco, V. Moo-Huchin, R. Estrada-León, A. Ortiz-Fernández, L. May-Hernández, C. Ríos-Soberanis, and D. Betancur-Ancona, "Isolation and characterization of starch obtained from *Brosimum alicastrum* Swarts Seeds," *Carbohydrate polymers*, vol. 101, pp. 920-927, 2014.
- [22] M. Huang, J. Yu, and X. Ma, "Ethanolamine as a novel plasticiser for thermoplastic starch," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 90, pp. 501-507, 2005.

- [23] C. G. Biliaderis, T. J. Maurice, and J. R. Vose, "STARCH GELATINIZATION PHENOMENA STUDIED BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY," *Journal of Food Science*, vol. 45, pp. 1669-1674, 1980.
- [24] R. F. Tester and S. J. J. Debon, "Annealing of starch — a review," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 27, pp. 1-12, 2000.
- [25] C. G. Biliaderis, "Non-Equilibrium Phase Transitions of Aqueous Starch Systems," in *Water Relationships in Foods*. vol. 302, H. Levine and L. Slade, Eds., ed: Springer US, 1991, pp. 251-273.
- [26] R. C. Hosney, K. J. Zeleznak, and D. A. Yost, "A Note on the Gelatinization of Starch," *Starch - Stärke*, vol. 38, pp. 407-409, 1986.
- [27] V. Leloup, P. Colonna, and S. Ring, "Studies on probe diffusion and accessibility in amylose gels," *Macromolecules*, vol. 23, pp. 862-866, 1990.
- [28] D. P. Huang and L. W. Rooney, "Starches for snack foods," *Snack foods processing*, pp. 115-130, 2001.
- [29] A. J. Cowieson, "Factors that affect the nutritional value of maize for broilers," *Animal Feed Science and Technology*, vol. 119, pp. 293-305, 2005.
- [30] M. Gudmundsson, "Retrogradation of starch and the role of its components," *Thermochimica Acta*, vol. 246, pp. 329-341, 1994.

- [31] Q. Liu and D. B. Thompson, "Effects of moisture content and different gelatinization heating temperatures on retrogradation of waxy-type maize starches," *Carbohydrate Research*, vol. 314, pp. 221-235, 1998.
- [32] H. Jacobs and J. A. Delcour, "Hydrothermal Modifications of Granular Starch, with Retention of the Granular Structure: A Review," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 46, pp. 2895-2905, 1998/08/01 1998.
- [33] D. Sievert and P. WÜSch, "Amylose Chain Association Based On Differential Scanning Calorimetry," *Journal of Food Science*, vol. 58, pp. 1332-1335, 1993.
- [34] H. A. Pushpadass, D. B. Marx, and M. A. Hanna, "Effects of Extrusion Temperature and Plasticizers on the Physical and Functional Properties of Starch Films," *Starch - Stärke*, vol. 60, pp. 527-538, 2008.
- [35] R. Thiré, R. SIMAO, and C. ANDRADE, "Investigation of the Surface Morphology of Plasticized Corn starch Films," *Act Microscopic*, vol. 12, pp. 175-179, 2003.
- [36] L. Yang and A. T. Paulson, "Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films," *Food Research International*, vol. 33, pp. 563-570, 2000.
- [37] S. Mali, L. S. Sakanaka, F. Yamashita, and M. V. E. Grossmann, "Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect," *Carbohydrate polymers*, vol. 60, pp. 283-289, 2005.

- [38] S. Mali, M. V. E. Grossmann, M. A. Garcia, M. N. Martino, and N. E. Zaritzky, "Microstructural characterization of yam starch films," *Carbohydrate polymers*, vol. 50, pp. 379-386, 2002.
- [39] N. Laohakunjit and A. Noomhorm, "Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film," *Starch - Stärke*, vol. 56, pp. 348-356, 2004.
- [40] M. T. Kalichevsky and J. M. V. Blanshard, "The effect of fructose and water on the glass transition of amylopectin," *Carbohydrate polymers*, vol. 20, pp. 107-113, 1993.
- [41] M. C. Van Der Burgt, M. E. Van Der Woude, and L. P. B. M. Janssen, "The influence of plasticizer on extruded thermoplastic starch," *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 2, pp. 170-174, 1996.
- [42] O. Myllymäki, T. Eerikäinen, T. Suortti, P. Forssell, P. Linko, and K. Poutanen, "Depolymerization of Barley Starch during Extrusion in Water Glycerol Mixtures," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 30, pp. 351-358, 1997.
- [43] X. F. Ma, J. G. Yu, and N. Wang, "Fly ash-reinforced thermoplastic starch composites," *Carbohydrate polymers*, vol. 67, pp. 32-39, 2007.
- [44] M. Huang and J. Yu, "Structure and properties of thermoplastic corn starch/montmorillonite biodegradable composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 99, pp. 170-176, 2006.
- [45] A. L. D. Róz, A. J. F. Carvalho, A. Gandini, and A. A. S. Curvelo, "The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing," *Carbohydrate polymers*, vol. 63, pp. 417-424, 2006.

- [46] G. Biresaw and C. J. Carriere, "Compatibility and mechanical properties of blends of polystyrene with biodegradable polyesters," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 35, pp. 313-320, 2004.
- [47] M. H. Munilla and G. B. Carracedo, "Ácido láctico y poliláctico: Situación actual y tendencias," *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, vol. 39, pp. 49-59, 2005.
- [48] M. Balkcom, B. Welt, and K. R. Berger, *Notes from the Packaging Laboratory: Polylactic Acid--An Exciting New Packaging Material*. University of Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, EDIS, 2002.
- [49] O. Martin and L. Avérous, "Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems," *Polymer*, vol. 42, pp. 6209-6219, 2001.
- [50] D. Carlson, L. Nie, R. Narayan, and P. Dubois, "Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 72, pp. 477-485, 1999.
- [51] T. Ke and X. Sun, "Thermal and mechanical properties of poly (lactic acid) and starch blends with various plasticizers," *Transactions of the ASAE*, vol. 44, pp. 945-953, 2001.
- [52] J. W. Park, S. S. Im, S. H. Kim, and Y. H. Kim, "Biodegradable polymer blends of poly(L-lactic acid) and gelatinized starch," *Polymer Engineering & Science*, vol. 40, pp. 2539-2550, 2000.
- [53] R. A. M. Quiroga and J. A. M. Perilla, "Propiedades adhesivas de mezclas de almidón de yuca termoplastificado y ácido poliláctico (TPS/PLA)," *INGE CUC*, vol. 7, pp. 217-228, 2011.

- [54] J. Cai, M. Liu, L. Wang, K. Yao, S. Li, and H. Xiong, "Isothermal crystallization kinetics of thermoplastic starch/poly(lactic acid) composites," *Carbohydrate polymers*, vol. 86, pp. 941-947, 2011.
- [55] X. F. Ma, J. G. Yu, and J. J. Wan, "Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch," *Carbohydrate polymers*, vol. 64, pp. 267-273, 2006.
- [56] C. Yokesahachart and R. Yoksan, "Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly(lactic acid)," *Carbohydrate polymers*, vol. 83, pp. 22-31, 2011.
- [57] S. Nara and T. Komiya, "Studies on the Relationship Between Water-saturated State and Crystallinity by the Diffraction Method for Moistened Potato Starch," *Starch - Stärke*, vol. 35, pp. 407-410, 1983.
- [58] N. Wang, J. Yu, P. R. Chang, and X. Ma, "Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends," *Carbohydrate polymers*, vol. 71, pp. 109-118, 2008.
- [59] M. Hernández-Medina, J. G. Torruco-Uco, L. Chel-Guerrero, and D. Betancur-Ancona, "Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México," *Food Science and Technology (Campinas)*, vol. 28, pp. 718-726, 2008.
- [60] O. Paredes-López, M. L. Schevenin, D. Hernández-López, and A. Cárabez-Trejo, "Amaranth Starch - Isolation and Partial Characterization," *Starch - Stärke*, vol. 41, pp. 205-207, 1989.

- [61] D. A. Betancur, L. A. C. Ancona, R. I. Guerrero, G. Camelo Matos, and D. Ortiz, "Physicochemical and functional characterization of baby lima bean (*Phaseolus lunatus*) starch," *Starch-Stärke*, vol. 53, pp. 219-226, 2001.
- [62] S. Badui Dergal, "Química de los alimentos," *México: Alhambra Mexicana*, 2006.
- [63] X. Liu, L. Yu, F. Xie, M. Li, L. Chen, and X. Li, "Kinetics and mechanism of thermal decomposition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios," *Starch - Stärke*, vol. 62, pp. 139-146, 2010.
- [64] P. Aggarwal and D. Dollimore, "A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch," *Thermochimica Acta*, vol. 319, pp. 17-25, 1998.
- [65] N. Teramoto, T. Motoyama, R. Yosomiya, and M. Shibata, "Synthesis and properties of thermoplastic propyl-etherified amylose," *European Polymer Journal*, vol. 38, pp. 1365-1369, 2002.
- [66] S. K. Rath and R. P. Singh, "On the characterization of grafted and ungrafted starch, amylose, and amylopectin," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 70, pp. 1795-1810, 1998.
- [67] J. M. Fang, P. A. Fowler, J. Tomkinson, and C. A. S. Hill, "The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches," *Carbohydrate polymers*, vol. 47, pp. 245-252, 2002.
- [68] J. F. Mano, D. Koniarova, and R. L. Reis, "Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 14, pp. 127-135, 2003/02/01 2003.

- [69] M. Kačuráková, P. S. Belton, R. H. Wilson, J. Hirsch, and A. Ebringerová, "Hydration properties of xylan-type structures: an FTIR study of xylooligosaccharides," *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 77, pp. 38-44, 1998.
- [70] M. Kačuráková and R. H. Wilson, "Developments in mid-infrared FT-IR spectroscopy of selected carbohydrates," *Carbohydrate polymers*, vol. 44, pp. 291-303, 2001.
- [71] S. M. Goheen and R. P. Wool, "Degradation of polyethylene–starch blends in soil," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 42, pp. 2691-2701, 1991.
- [72] H. Chi, K. Xu, D. Xue, C. Song, W. Zhang, and P. Wang, "Synthesis of dodecenylo succinic anhydride (DDSA) corn starch," *Food Research International*, vol. 40, pp. 232-238, 2007.
- [73] R. F. Tester, J. Karkalas, and X. Qi, "Starch—composition, fine structure and architecture," *Journal of Cereal Science*, vol. 39, pp. 151-165, 2004.
- [74] H. F. Zobel, "Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review," *Starch - Stärke*, vol. 40, pp. 44-50, 1988.
- [75] A. Buléon, M. M. Delage, J. Brisson, and H. Chanzy, "Single crystals of V amylose complexed with isopropanol and acetone," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 12, pp. 25-33, 1990.
- [76] R. Hoover and W. S. Ratnayake, "Starch characteristics of black bean, chick pea, lentil, navy bean and pinto bean cultivars grown in Canada," *Food Chemistry*, vol. 78, pp. 489-498, 2002.

- [77] I. Yakimets, S. S. Paes, N. Wellner, A. C. Smith, R. H. Wilson, and J. R. Mitchell, "Effect of Water Content on the Structural Reorganization and Elastic Properties of Biopolymer Films: A Comparative Study," *Biomacromolecules*, vol. 8, pp. 1710-1722, 2007/05/01 2007.
- [78] H. F. Zobel, "Starch Crystal Transformations and Their Industrial Importance," *Starch - Stärke*, vol. 40, pp. 1-7, 1988.
- [79] M. C. Galdeano, M. V. E. Grossmann, S. Mali, L. A. Bello-Perez, M. A. Garcia, and P. B. Zamudio-Flores, "Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 29, pp. 492-498, 2009.
- [80] Z.-Q. Huang, J.-P. Lu, X.-H. Li, and Z.-F. Tong, "Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch," *Carbohydrate polymers*, vol. 68, pp. 128-135, 2007.
- [81] J. Vliegenthart, A. Smits, F. Ruhnau, and J. J. van Soest, "Ageing of starch based systems as observed with FT-IR and solid state NMR spectroscopy," *Starch-Stärke*, vol. 50, pp. 478-483, 1998.
- [82] J. Van Soest, K. Benes, D. De Wit, and J. Vliegenthart, "The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch," *Polymer*, vol. 37, pp. 3543-3552, 1996.
- [83] A. L. M. Smits, P. H. Kruiskamp, J. J. G. van Soest, and J. F. G. Vliegenthart, "The influence of various small plasticisers and malto-oligosaccharides on the retrogradation of (partly) gelatinised starch," *Carbohydrate polymers*, vol. 51, pp. 417-424, 2003.

- [84] J. J. G. van Soest, D. De Wit, H. Tournois, and J. F. G. Vliegenthart, "Retrogradation of Potato Starch as Studied by Fourier Transform Infrared Spectroscopy," *Starch - Stärke*, vol. 46, pp. 453-457, 1994.
- [85] W. T. Winter and A. Sarko, "Crystal and molecular structure of V-anhydrous amylose," *Biopolymers*, vol. 13, pp. 1447-1460, 1974.
- [86] X. F. Ma, J. G. Yu, and Y. B. Ma, "Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic wheat flour," *Carbohydrate polymers*, vol. 60, pp. 111-116, 2005.
- [87] V. P. Cyras, M. C. Tolosa Zenklusen, and A. Vazquez, "Relationship between structure and properties of modified potato starch biodegradable films," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 101, pp. 4313-4319, 2006.
- [88] K. Huber, J. BeMiller, and A. Bertolini, "Starches: Characterization, Properties and Applications," ed: CRC Press, Boca Raton, FL, 2010.
- [89] J. J. G. van Soest, K. Benes, D. de Wit, and J. F. G. Vliegenthart, "The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch," *Polymer*, vol. 37, pp. 3543-3552, 1996.
- [90] D. Benczédi, "Estimation of the free volume of starch-water barriers," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 10, pp. 21-24, 1999.
- [91] C. Van Den Berg, F. S. Kaper, J. A. G. Weldring, and I. Wolters, "Water binding by potato starch," *International Journal of Food Science & Technology*, vol. 10, pp. 589-602, 1975.

- [92] P. Sarazin, G. Li, W. J. Orts, and B. D. Favis, "Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch," *Polymer*, vol. 49, pp. 599-609, 2008.
- [93] F. J. Rodriguez-Gonzalez, B. A. Ramsay, and B. D. Favis, "Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content," *Carbohydrate polymers*, vol. 58, pp. 139-147, 2004.
- [94] D. Lourdin, H. Bizot, and P. Colonna, "'Anti-plasticization" in starch-glycerol films?," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 63, pp. 1047-1053, 1997.
- [95] K. Zhang, X. Ran, Y. Zhuang, B. Yao, and L. Dong, "Blends of poly (lactic acid) with thermoplastic acetylated starch," *Chem Res Chin U*, vol. 25, pp. 748-753, 2009.
- [96] R. C. Willemse, A. Posthuma de Boer, J. van Dam, and A. D. Gotsis, "Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model," *Polymer*, vol. 39, pp. 5879-5887, 1998.
- [97] M. A. Huneault, F. Mighri, G. H. Ko, and F. Watanabe, "Dispersion in high viscosity ratio polyolefin blends," *Polymer Engineering & Science*, vol. 41, pp. 672-683, 2001.
- [98] W. Ning, Z. Xingxiang, H. Na, and F. Jianming, "Effects of water on the properties of thermoplastic starch poly (lactic acid) blend containing citric acid," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 23, pp. 19-34, 2010.

- [99] C. M. Müller, A. T. Pires, and F. Yamashita, "Characterization of thermoplastic starch/poly (lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 23, pp. 426-434, 2012.