



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
Posgrado en Materiales Poliméricos

**“INFLUENCIA DE LA INCORPORACION DE POLI
(ACIDO LACTICO), CELULOSA Y CARBONATO DE
CALCIO SOBRE LAS PROPIEDADES DE UN
MATERIAL ESPUMADO A BASE DE ALMIDON”**

Tesis que presenta
I. Q. NORA MAGALLY MOO TUN

En opción al título de
MAESTRO EN MATERIALES POLIMERICOS

Mérida, Yuc., México
Enero, 2010



Agradecimientos

A la unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C. (CICY), por el uso de sus instalaciones para la realización del presente trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, por el apoyo brindado a través de la beca otorgada 211934, para la realización de mis estudios de maestría.

Al Dr. Alex Valadez por dirigirme en este proyecto, por su paciencia, comprensión y por todas las enseñanzas que me deja.

Al comité tutorial: al Dr. Iñiguez Covarrubias; por su asesoría, por todo el apoyo y las facilidades otorgadas en la realización de las pruebas de compostaje, a la Dra. Liliana Álzate; por su asesoría y la motivación que me ha brindado.

Al comité de revisores: al Dr. René Salgado y al Dr. Pedro Herrera.

A la M. C. María Verónica Moreno Chulim por su asesoría en el uso del espectrofotómetro FT-IR, por su apoyo y guía en la obtención de las fibras de celulosa.

A la Q. I. Tanit Toledano; por la realización de las micrograffas de microscopía electrónica de barrido.

Al M. C. Javier Cauich; por su asesoría en el uso del equipo minimat, y por todo el apoyo brindado durante la realización del presente trabajo.

Dedicatoria

A mi familia, por ser mi motivación para salir adelante y por todo el apoyo que me brindan siempre.

Con especial aprecio a la persona que más admiro y respeto, y que gracias a él, soy parte de este maravilloso proyecto: Dr. Alex Valadez.

A mis mejores amigas: Casandra, Yamile, Landy y Ana; por seguir caminando conmigo aún después de 11 años.

A la maestra Gloria Bolio y a mis compañeros de generación: Miguel Ángel y José Luis; por su amistad, motivación e impulso para seguir adelante.

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 dicha información le pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.

Mérida, Yucatán, México, 29 de Enero de 2010.



Nora Magally Moo Tun

| | |
|--------------------------------|------|
| INDICE | v |
| LISTADO DE TABLAS | viii |
| LISTADO DE FIGURAS | x |
| LISTADO DE ABREVIATURAS | xii |
| RESUMEN | 1 |
| ABSTRACT | 2 |
| INTRODUCCION | 3 |
| HIPOTESIS Y OBJETIVOS | 6 |

Capítulo 1. ANTECEDENTES

| | |
|---|----|
| 1.1 Almidón | 7 |
| 1.1.1 Propiedades del almidón | 9 |
| 1.1.2 Fuentes | 10 |
| 1.1.3 Almidón de yuca | 11 |
| 1.1.4 Biodegradación del almidón | 12 |
| 1.2 Poli (ácido láctico) | 12 |
| 1.2.1 Biodegradación del PLA. | 13 |
| 1.3 Celulosa. | 14 |
| 1.3.1 Biodegradación de la celulosa | 15 |
| 1.4 Carbonato de calcio | 15 |
| 1.4.1 Función del CaCO_3 en los procesos de biodegradación | 16 |
| 1.5 Diseño experimental estadístico | 16 |
| 1.5.1 Diseños factoriales | 17 |
| 1.5.2 Diseño factorial 2^3 | 17 |

| | |
|---|----|
| 1.6 Estado del arte | 18 |
| 1.6.1 Materiales espumados a base de almidón | 18 |
| 1.6.2 Procesamiento de espumas basadas en almidón | 23 |
| 1.6.2.1 Proceso de cocción (baking) | 24 |
| 1.6.3 Biodegradabilidad de materiales a base de almidón | 25 |

CAPITULO 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

| | |
|--|----|
| 2.1 Materiales | 27 |
| 2.2 Diseño experimental factorial 2³ | 27 |
| 2.3 Obtención de los materiales compuestos espumados | 29 |
| 2.3.1 Preparación de las mezclas | 29 |
| 2.3.2 Procesamiento por compresión | 29 |
| 2.4 Caracterización fisicoquímica y mecánica de los materiales compuestos espumados | 30 |
| 2.4.1 Caracterización estructural y tamaño de poros | 30 |
| 2.4.2 Determinación de la densidad aparente | 31 |
| 2.4.3 Absorción de humedad | 31 |
| 2.4.4 Caracterización de la resistencia a la flexión | 31 |
| 2.5 Caracterización de la compostabilidad | 32 |
| 2.5.1 Compostaje | 32 |
| 2.5.2 Análisis gravimétrico | 33 |
| 2.5.3 Espectroscopia de infrarojo por transformada de Fourier (FT-IR) | 34 |
| 2.5.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) | 35 |

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

| | |
|--|-----------|
| 3.1 Material a base de almidón de yuca espumado | 36 |
| 3.1.1 Morfología y estructura | 36 |
| 3.1.2 Densidad | 38 |
| 3.1.3 Absorción de humedad | 38 |
| 3.1.4 Caracterización FT-IR | 39 |
| 3.2 Materiales compuestos espumados | 40 |
| 3.2.1 Morfología y estructura | 40 |
| 3.2.2 Resultados en base al diseño experimental | 42 |
| 3.2.2.1 Densidad | 42 |
| 3.2.2.2 Absorción de humedad | 47 |
| 3.2.2.3 Resistencia a la flexión | 50 |
| 3.2.2.4 Análisis de la masa residual de los materiales sujetos a compostaje | 53 |
| 3.2.3 Caracterización de los materiales sometidos a compostaje. | 57 |
| 3.2.3.1 Análisis FT-IR | 57 |
| 3.2.3.2 Análisis MEB | 63 |
| | |
| CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 66 |
| | |
| BIBLIOGRAFIA | 68 |

LISTADO DE TABLAS

Capítulo 1

| | |
|---|----|
| Tabla 1.1. Características del almidón de yuca. | 11 |
|---|----|

Capítulo 2

| | |
|---|----|
| Tabla 2.1. Intervalos evaluados para cada variable. | 27 |
| Tabla 2.2. Matriz del diseño factorial 2^3 con 3 repeticiones en el centro. | 28 |
| Tabla 2.3. Formulaciones obtenidas en base al diseño experimental factorial. | 28 |

Capítulo 3

| | |
|---|----|
| Tabla 3.1. Comparación de las densidades de materiales espumados a base de almidón de yuca, obtenidas por proceso baking. | 38 |
| Tabla 3.2. Contenido de humedad del almidón de yuca espumado en 53% de HR. | 38 |
| Tabla 3.3. Comparación de las densidades de los materiales compuestos, almidón espumado y bandejas de poliestireno. | 42 |
| Tabla 3.4. Comparación de las densidades de materiales compuestos espumados a base de almidón con diferentes formulaciones. | 43 |
| Tabla 3.5. ANOVA para la respuesta a la densidad. | 45 |
| Tabla 3.6. Modelo de efectos y coeficientes estimados para la densidad. | 45 |
| Tabla 3.7. ANOVA para la respuesta del contenido de absorción de humedad. | 48 |
| Tabla 3.8. Modelo de efectos y coeficientes estimados para la absorción de humedad. | 49 |
| Tabla 3.9. Datos de la resistencia a la flexión de los MCE. | 50 |

Continuación listado de tablas

Capítulo 3

| | |
|---|----|
| Tabla 3.10. ANOVA para la variable: resistencia a la flexión. | 51 |
| Tabla 3.11. Modelo de efectos y coeficientes estimados para la resistencia a la flexión. | 52 |
| Tabla 3.12. ANOVA para el % de la masa residual. | 55 |
| Tabla 3.13. Modelo de efectos y coeficientes estimados para el % de la masa residual. | 56 |
| Tabla 3.14. Asignación de bandas características presentes en los espectros FT-IR de los MCE. | 58 |

LISTADO DE FIGURAS

Capítulo 1

| | |
|--|----|
| Figura 1.1. Segmento de la estructura química de la amilosa. | 7 |
| Figura 1.2. Segmento de la estructura química de la amilopectina. | 8 |
| Figura 1.3. Estructura química del Poli (ácido láctico). | 13 |
| Figura 1.4. Estructura química de la celulosa. | 14 |
| Figura 1.5. Representación geométrica del diseño factorial 2^3 . | 18 |

Capítulo 2

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Prensa Carver utilizada para la obtención de materiales compuestos espumados. | 30 |
| Figura 2.2. Equipo Minimat utilizado para las pruebas de flexión. | 32 |
| Figura 2.3. Pila de compostaje utilizado para las pruebas de la compostabilidad. | 32 |
| Figura 2.4. Espectrofotómetro FT-IR Nicolet, modelo Protegé 460 utilizado para el análisis de las muestras. | 34 |
| Figura 2.5. Microscopio electrónico de barrido utilizado para el análisis de las muestras. | 35 |

Capítulo 3

| | |
|---|----|
| Figura 3.1. Fotografía del material a base de almidón de yuca espumado. | 36 |
| Figura 3.2. MEB de la superficie del material de almidón de yuca espumado con magnificación de (a) 30x y (b) 150x. | 37 |
| Figura 3.3. Micrografías de la sección transversal del material de almidón de yuca espumado con una magnificación de (a) 30x, y (b) 150x. | 37 |
| Figura 3.4. Espectro FT-IR del material de almidón de yuca espumado. | 39 |
| Figura 3.5. Fotografía de los materiales compuestos espumados. | 40 |
| Figura 3.6. Sección transversal del material compuesto (a) MCE3 y (b) MCE10. | 41 |

Continuación Listado de Figuras, Capítulo 3

| | |
|--|----|
| Figura 3.7. Densidades de los materiales compuestos en función del contenido de almidón. | 44 |
| Figura 3.8. Gráfica de Pareto en función de los factores: PLA, celulosa y CaCO ₃ vs efectos sobre la respuesta a la densidad. | 46 |
| Figura 3.9. Comparación del contenido de absorción de humedad de los materiales compuestos espumados. | 47 |
| Figura 3.10. Gráfica de Pareto de los factores: PLA, celulosa y CaCO ₃ vs efectos sobre el contenido de humedad. | 49 |
| Figura 3.11. Gráfica de Pareto de los factores: PLA, celulosa y CaCO ₃ vs efectos sobre la resistencia a la flexión. | 52 |
| Figura 3.12. Gráficas de los MCE en función del % de la masa residual vs tiempo. | 53 |
| Figura 3.13. Gráfica del porcentaje de masa residual en 30 días de compostaje de los MCE vs contenido de almidón. | 54 |
| Figura 3.14. Gráfica de Pareto en función de los factores: PLA, celulosa y CaCO ₃ vs efectos sobre el % de la masa residual. | 56 |
| Figura 3.15. Contribución de los materiales utilizados como refuerzo, en el espectro FT-IR del MCE8. | 57 |
| Figura 3.16. Comparación de espectros FT-IR de la muestra MCE1 en función del tiempo de compostaje. | 61 |
| Figura 3.17. Comparación de espectros FT-IR después de 30 días de compostaje de 4 muestras seleccionadas. | 63 |
| Figura 3.18. Micrografías de las muestras seleccionada (a) antes, (b) después de 9 y (c) 30 días de compostaje. | 64 |

LISTADO DE ABREVIATURAS

CA: Celdas abiertas

CC: Celdas cerradas

EVAl: Etilen vinil alcohol

FT-IR: Infrarojo por transformada de Fourier

MCE: Material compuesto espumado

MEB: Microscopía electrónica de barrido

PCL: Poli (caprolactona)

PE: Polietileno

PET: Polietilenteraftalato

PLA: Poli (ácido láctico)

PMMA: Poli (metil metacrilato)

PP: Polipropileno

PS: Poliestireno

PU: Poliuretano

PVA: Poli (vinil alcohol)

PVC: Poli cloruro de vinilo

TPS: almidón termoplástico

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo la obtención de materiales espumados compostables a base de almidón de yuca (*Manihot Sculenta Crantz*) y el estudio, usando un diseño experimental factorial 2^3 , de la influencia de la incorporación de poli (ácido láctico), fibras de celulosa y carbonato de calcio sobre la densidad, absorción de humedad, resistencia a la flexión y la compostabilidad de estos materiales. La biodegradación de las muestras se llevó a cabo en un sistema de compostaje a escala real.

En base a los resultados obtenidos en el presente trabajo se concluye que la incorporación de estos tres materiales influyeron positivamente incrementaron las propiedades mecánicas a la flexión, disminuyeron su capacidad de absorción de humedad, comparados con el almidón espumado, y se mantuvo la compostabilidad.

El análisis estadístico reveló que el contenido de celulosa es el factor más importante en el aumento de la resistencia a la flexión de los materiales y la densidad; la interacción de los tres componentes fue la mas significativa en la reducción de la capacidad de absorción de humedad y el contenido de CaCO_3 fue el más importante a considerar en el compostaje de los materiales debido a que es el componente más recalcitrante a la biodegradación.

El material compuesto que produjo las mejores propiedades dentro del intervalo estudiado en el diseño experimental, fue la formulación basada en un 70% de almidón, 10 % de PLA, 10 % de Celulosa y 10 % de CaCO_3 .

ABSTRACT

The aim this work was to obtain compostable foamed materials based on tapioca starch (*Manihot Sculenta Crantz*) and to study the influence of the incorporation of poly (acid lactic), cellulose fibers and calcium carbonate on the density, moisture absorption, flexural strength and its compostability using an 2^3 factorial experimental design. The biodegradation of the samples was performed under real composting conditions.

The results obtained in this work showed that the incorporation of poly (acid lactic), cellulose fibers and calcium carbonate to the foamed tapioca starch increased the flexural mechanical properties and decreased the moisture absorption capability of the foamed composites whereas they compostability still remained.

The statistical analysis revealed that the cellulose content was the principal factor that increases both the flexural strength and the density. It also was found that the moisture absorption capability reduction was mainly influenced by the three factor interaction whereas the calcium carbonate was the more significant factor that affected the materials rate of biodegradation during the composting process.

The foamed composite material including 70% Tapioca starch, 10% PLA, 10% cellulose fibers and 10% CaCO_3 had, in the experimental range studied, the more promising properties compared with polystyrene-based foams used in disposable trays.

INTRODUCCION

En las últimas dos décadas se han destinado esfuerzos importantes dirigidos a obtener materiales biodegradables con el propósito de mitigar los problemas ambientales que ocasionan los plásticos sintéticos, como por ejemplo su acumulación en los rellenos sanitarios dada a su resistencia a la degradación térmica, radiación UV, microbiológica, entre otros. Un área de particular importancia por los altos volúmenes que genera son los materiales de empaque y embalaje que representan el 50% del total de los plásticos desechados¹ y en específico el área de envases y empaques desechables, es decir que se utilizan una sola vez y se desechan. Los plásticos sintéticos son ampliamente utilizados en envases y empaques de productos alimenticios, farmacéuticos, cosméticos, detergentes y químicos. Aproximadamente el 30% de los plásticos desechables utilizados en el mundo pertenecen a este segmento de la industria del plástico² y crece a una tasa anual del 12% reemplazando al papel y otros productos basados en celulosa garantizando la protección deseada en diversos tipos de aplicaciones en términos de costo, conveniencia, formatos y marketing.^{1,2,3} Los plásticos sintéticos ampliamente utilizados en esta área son polietileno (PE), poliestireno (PS), poli cloruro de vinilo (PVC), poliuretano (PU), polietilen teraftalato (PET), entre otros. Es reconocido que estos plásticos no son biodegradables bajo las condiciones ambientales comunes en los tiraderos de cielo abierto o en los rellenos sanitarios donde comúnmente se les dispone.

El poliestireno espumado es ampliamente utilizado en el área de embalaje como relleno protector y en el área de alimentos para la fabricación de envases térmicos, vasos y platos desechables. Sus tiempos de degradación son bastantes prolongados lo que causa una acumulación de estos residuos en el ambiente y cuando son degradados por tratamientos térmicos o químicos libera productos como estireno, benceno, tolueno y acroleína.² Así mismo su recuperación se dificulta por la contaminación del producto con alimentos. De ahí la importancia

del desarrollo de materiales compostables que sustituyan a los plásticos sintéticos en esta área y que al ser desechados al final de su vida útil sean susceptibles de ser convertidos a biomasa útil por medio del compostaje tradicional.

De acuerdo a la norma ASTM D-6400-99 un plástico compostable es aquel que sufre degradación por procesos biológicos durante el compostaje, produciendo CO₂, agua, compuestos inorgánicos, y biomasa a una rapidez similar a los materiales compostables conocidos, y cuyos subproductos generados no sean tóxicos. Un material plástico es considerado compostable si:⁴

- El 60% o 90% del material, dependiendo si se trata de un homopolímero o una mezcla, se desintegra y biodegrada en un periodo de 180 días y que
- Los productos generados no sean tóxicos.

Una alternativa que se ha planteado para reemplazar al poliestireno espumado es el uso del almidón espumado debido a que es un material renovable abundante, de bajo costo y biodegradable. Por otra parte, entre las propiedades básicas que se requiere para aplicaciones de espumas comerciales son la resistencia mecánica, flexibilidad y resistencia al agua, sin embargo el almidón espumado es mecánicamente frágil y por su naturaleza hidrofílica tiene una alta capacidad de absorción de agua, limitando su aplicación,³ es por ello que entre las primeras aplicaciones en la producción de materiales basados de almidón; este se utilizaba únicamente como relleno, posteriormente se le fue incorporando en cantidades mayores formando parte de mezclas con polímeros sintéticos y haciendo de estos materiales amigables al ambiente, entendiéndose por este término una degradación parcial, ya que solo la parte del almidón puede ser asimilado por los microorganismos.

En este trabajo se explora la posibilidad de desarrollar un material compuesto espumado con propiedades fisicoquímicas y mecánicas comparables al PS

espumado utilizado en bandejas desechables. En particular se estudiará el efecto de la incorporación de fibras de celulosa, poli (ácido láctico) y carbonato de calcio sobre las propiedades fisicoquímicas, mecánicas y la compostabilidad de almidón de yuca espumado.

El presente trabajo consiste de tres capítulos:

El primer capítulo engloba los principios básicos y el estado del arte de materiales espumados a base de almidón, los tipos de procesamiento que se emplean para la obtención de estos materiales y los trabajos realizados sobre la Biodegradabilidad de materiales a base de almidón.

En el capítulo 2 se presenta los materiales utilizados y se describe el proceso realizado para la obtención de los materiales compuestos así como la metodología empleada para la caracterización fisicoquímica y compostabilidad de los materiales obtenidos.

En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos y queda dividido en 2 secciones las cuales consisten en presentar los resultados en base a las caracterizaciones realizadas a los materiales espumados únicamente de almidón y en la segunda sección se presentan los resultados de los materiales compuestos espumados obtenidos; esta sección está subdividido en tres partes, la primera consiste en presentar la caracterización morfológica y estructural del material, en la segunda se presentan los resultados obtenidos en base al diseño estadístico y en la última parte se presentan los resultados de la caracterización de los materiales sometidos a compostaje. Por último se presentan las conclusiones obtenidas en el presente estudio de investigación.

HIPOTESIS Y OBJETIVOS

HIPOTESIS

La incorporación de poli (ácido láctico), celulosa y carbonato de calcio a una matriz de almidón de yuca permitirá alcanzar propiedades fisicoquímicas y mecánicas similares a las espumas de poliestireno manteniendo su compostabilidad.

OBJETIVO GENERAL

Obtener un material espumado compostable a base de almidón de Yuca (*Manihot Sculenta Crantz*) y estudiar la influencia de la incorporación de poli (ácido láctico) (PLA), fibras de celulosa y CaCO_3 sobre la densidad, absorción de humedad, resistencia a la flexión y su compostabilidad.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtención de los materiales compuestos espumados a base de almidón de yuca, PLA, fibras de celulosa, y carbonato de calcio.
- Estudiar la influencia de la incorporación de PLA, celulosa y carbonato de calcio mediante un diseño experimental factorial 2^3 con tres repeticiones en el centro.
- Caracterización de las propiedades físicas y químicas como la densidad, absorción de humedad, y mecánicas como la resistencia a la flexión de los materiales compuestos espumados obtenidos.
- Evaluar la biodegradabilidad de los materiales compuestos espumados a base de almidón de yuca en condiciones reales de compostaje.

CAPITULO 1 ANTECEDENTES

1.1 Almidón

El almidón es un polisacárido natural, biodegradable y renovable ampliamente distribuido en la naturaleza. Los gránulos de almidón nativo consisten de unidades monoméricas de glucopiranosas las cuales están formadas de polímeros de amilosa y amilopectina que consisten de una proporción, tamaño molecular, estructura, forma, y polidispersidad variable, dependiendo del origen botánico; lo que le confiere propiedades físicas y químicas distintas.⁵ En base al contenido de dichos polímeros se conocen tres tipos de almidones: Almidón "waxy", cuyo contenido de amilosa es menor al 15% y es obtenido por la modificación genética del almidón; almidón normal 20-35% y almidón con un alto contenido de amilosa, mayor al 40%.

La amilosa cuya estructura química se presenta en la figura 1.1, es un polímero líneal, relativamente largo, conformado por un 99% de enlaces α -1,4 y un 1% de enlaces α -1,6. La amilosa tiene un peso molecular de aproximadamente 1×10^5 - 1×10^6 .

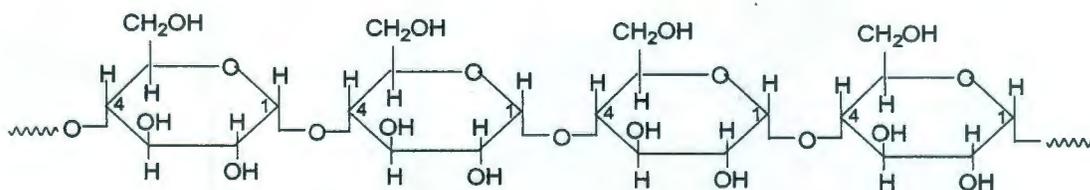


Figura 1.1. Segmento de la estructura química de la amilosa.

La amilopectina (Figura 1.2) es una molécula mucho más grande que la amilosa con pesos moleculares que van desde 1×10^7 - 1×10^9 , tiene una estructura ramificada y está constituida de 95% de enlaces α -1,4 y un 5% de enlaces α -1,6. Entre las diferencias encontradas entre la amilosa y amilopectina, además de las mencionadas anteriormente, son las longitudes de cadena unitarias y los patrones de ramificación. Las cadenas unitarias de amilopectina son más cortas comparadas al de la amilosa.

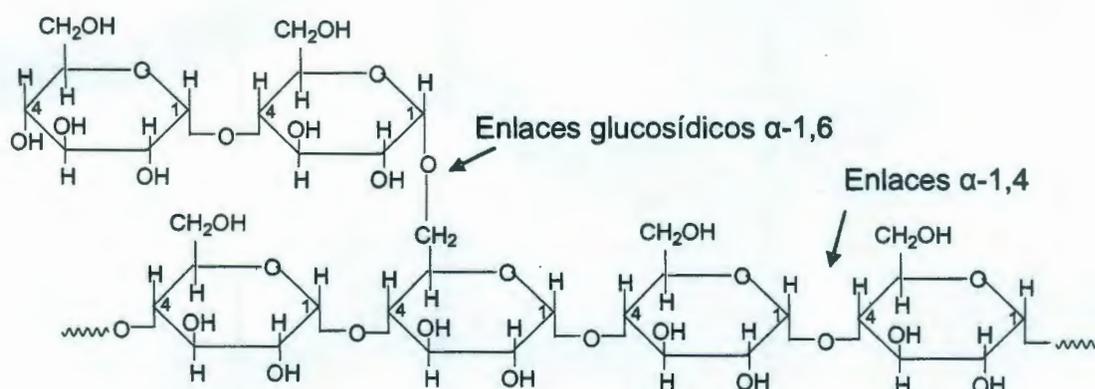


Figura 1.2. Segmento de la estructura química de la amilopectina.

De acuerdo con las longitudes de las cadenas unitarias o individuales se clasifican en dos tipos: A (longitudes de 12-16) y B (longitudes 20-24), los cuales son cadenas externas y forman dobles hélices dentro del gránulo del almidón. Las cadenas de amilosa y de amilopectina que forman dobles hélices se asocian para conformar los dominios cristalinos del almidón.

1.1.1 Propiedades del almidón

Las principales propiedades del almidón son:

a).- Gelatinización.

Es el proceso de pérdida de cristalinidad de los granos de almidón en presencia de calor y altas cantidades de agua sin haber una despolimerización. Durante la gelatinización el agua penetra inicialmente en las regiones amorfas iniciando el hinchamiento, y desaloja las cadenas de almidón desde la superficie de los cristales a medida que la temperatura aumenta; la movilidad térmica de las moléculas y la solvatación producida por las fuerzas de hinchamiento provocan una disminución de la cristalinidad por el desdoblamiento de las dobles hélices, hasta que la estructura granular se fragmenta y disuelve formando un gel.^{6,7} El proceso de gelatinización puede resumirse en dos etapas: la primera ocurre en aproximadamente 60-70 °C y que consiste en el hinchamiento de los gránulos con una lixiviación limitada y la segunda etapa se lleva a cabo arriba de 90 °C y consiste en la desaparición completa de la integridad de los gránulos de almidón por el hinchamiento y la solubilización del almidón.

b).- Retrogradación

La retrogradación es la etapa posterior a la gelatinización, donde se deja de aplicar calor y comienza el enfriamiento, incrementando la viscosidad nuevamente. La retrogradación se define como un incremento espontáneo del estado del orden, en donde ocurre una reorganización de los puentes de hidrógeno y reorientación de las cadenas moleculares, es decir una recristalización de las moléculas lo que produce almidones termoplásticos frágiles.

c).- Destructuración.

Es la fusión y el desorden de la estructura molecular del almidón produciendo una dispersión molecular.

d).- Transición vítrea

La temperatura de transición vítrea del almidón esta por arriba de su temperatura de degradación (230°C), es por ello que para su procesamiento se requiere el uso de plastificantes y aditivos, lo que permite obtener un material de almidón termoplástico comúnmente conocido como TPS.

1.1.2 Fuentes

Las principales fuentes de almidón son las plantas superiores, y se encuentra en forma de gránulos insolubles en el medio celular, como sustancias de reserva y también son generados por microorganismos algunas veces como mecanismo de defensa ante su medio⁷, por ejemplo en las algas verdes como las *Chlamydomonas*. El almidón es depositado principalmente en las semillas, tubérculos y raíces de las plantas. Según su origen los almidones se clasifican en:

- Almidones naturales provenientes de cereales: almidón de maíz, trigo, arroz, sorgo, cebada, mijo, avena, centeno, sagú, entre otros.
- Almidón proveniente de leguminosas: guisantes.
- Féculas naturales provenientes de tubérculos: fécula de papa.
- Féculas naturales provenientes de raíces: fécula de yuca.

1.1.3 Almidón de yuca

La yuca (*Manihot esculenta Grantz*) es una planta originaria de América del Sur, utilizada principalmente para el consumo tanto humano como animal, y en un menor porcentaje para la obtención de almidón y otros usos industriales. El uso de esta planta se caracteriza por el consumo de su raíz, en la que se acumulan gran cantidad de componentes, entre ellos el almidón, que es la forma natural como la planta almacena energía por asimilación del carbono atmosférico mediante la clorofila presente en las hojas. Las principales características de este almidón se presentan en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Características del almidón de yuca.^{5,8,9}

| Características | |
|---------------------------|---|
| Contenido de amilosa | 16 -19 (%) |
| Contenido de amilopectina | 81-84(%) del cual 38-48% es cristalina |
| Composición química | 9.48 % humedad, 0.2 % de lípidos, 0.06% de proteínas, 0.01 % de fosforo, sabor y olor neutro. |
| Temperatura de gel | 60-75°C |
| Tamaño | 5 µm a 45 µm |
| Forma | esférica-lenticular |

1.1.4 Biodegradación del almidón

La degradación del almidón por acción enzimática de los microorganismos conduce al incremento de la porosidad, formación de vacíos y la pérdida de integridad de los materiales que están compuestos de almidón. Las enzimas de los microorganismos tienen la propiedad de ser específicas para degradar los componentes del almidón como por ejemplo las enzimas α y β -amilasas hidrolizan la amilosa y amilopectina presentes en la estructura del almidón. La enzima amilasa opera en dos modos ya sea como endo-(α -amilasas) o exoamilasa (β -amilasas). Las α -amilasas hidrolizan solo los enlaces α -1,4 y atacan las cadenas de la amilosa en puntos aleatorios reduciendo las cadenas del almidón y generando como subproductos: α -maltosa (un disacárido) y glucosa. Las α -maltosas no son atacadas por las α -amilasas. Las β -amilasas también hidrolizan los enlaces α -(1-4), pero atacan a la amilosa específicamente en los puntos finales reduciendo de esta manera a las α -maltosas.¹⁰

1.2 Poli (ácido láctico)

El poli (ácido láctico) conocido comúnmente como PLA (figura 1.3) es un polímero termoplástico, que tiene una alta resistencia mecánica a la flexión (33 MPa) y módulos de 2.2-2.7 GPa lo que le confiere la característica de ser un material rígido, densidad de 1.3 g/cm³ y es considerado un material biodegradable y compostable. Su período de degradación es de 6 meses a 2 años teniendo así, un tiempo de uso útil y razonable para aplicaciones en la producción de materiales desechables. Tiene propiedades físicas similares a la del poliestireno u otros plásticos sintéticos que se degradan por períodos de más de 100 años.¹¹

Se degrada químicamente por hidrólisis de los enlaces de los grupos éster; y su degradación térmica se da a temperaturas mayores a los 200 °C, debido a estas

características es ampliamente utilizado en aplicaciones médicas y en el área de embalaje.

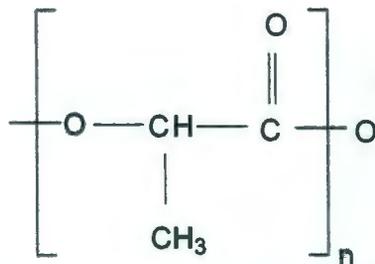


Figura 1.3. Estructura química del Poli (ácido láctico).

1.2.1 Biodegradación del PLA

Se han realizado estudios de biodegradación en compostaje a nivel laboratorio, obteniéndose una degradación del 80% de PLA en 80 días;¹² en condiciones de campo, el PLA se degrada en períodos de 30 a 50 días.^{13,14} La biodegradación de este plástico es precedida por la degradación hidrolítica y térmica, ambos parámetros (temperatura y humedad) influyen en la rapidez de degradación del PLA.¹⁵

Entre los microorganismos que degradan el PLA se ha encontrado que los actinomicetos tienen un alto potencial para la despolimerización de estos poliésteres como por ejemplo la cepa HT-32 de *Amicolaptosis*, *Lentzea*, *kibdelosporangio*, *streptoalloteichus* y *saccharothrix*. Los hongos como *tritirachium álbum* degradan el PLA debido a la enzima serina proteasa.¹⁶

1.3 Celulosa

La celulosa, es un polímero natural renovable y es considerado el más abundante en la naturaleza, está presente en la pared celular de las plantas y que junto con la hemicelulosa y la lignina les proporcionan estructura y soporte. La estructura química de la celulosa (figura 1.4) es la de un polímero hidrofílico que consiste de unidades monoméricas de anhidro glucosa unidas por enlaces β -1,4-glucosídicos, los cuales contienen grupos hidroxilos. Estos grupos hidroxilos forman enlaces de hidrógeno inter e intramolecular con la macromolécula y también con otras moléculas polares.

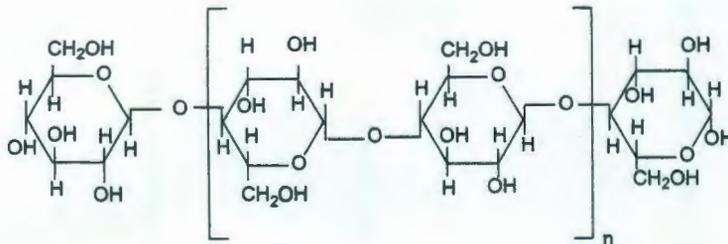


Figura 1.4. Estructura química de la celulosa.

El contenido de celulosa varía de acuerdo al tipo de planta. La celulosa en la planta de henequén (*agave fourcroydes*) está presente en porcentajes de 60% a 77%.¹⁷

1.3.1 Biodegradación de la celulosa

Ciertos microorganismos presentes en el proceso de compostaje como por ejemplo *gliocladium*, *pseudomonas*, *trichoderma*, *estreptomices*, y *phanerochaete chrysosporium* entre otros producen enzimas capaces de romper compuestos de celulosa.^{18,19} Las enzimas presentes en estos microorganismos actúan sinérgicamente en el rompimiento de la celulosa mediante una serie de reacciones de hidrólisis. Las enzimas celulolíticas hidrolizan el enlace glucosídico β -1,4 de la celulosa. Estas enzimas pueden ser del tipo endoglucanasas y celobiohidrolasas. Las endoglucanasas (endo-1,4- β -glucanasas) pueden hidrolizar enlaces internos (preferencialmente las regiones amorfas de la celulosa) liberando nuevos grupos terminales. Las celobiohidrolasas (exo-1,4- β -glucanasas) actúan en sinergia con las endoglucanasas solubilizando moléculas de celulosa de alto peso molecular, generando cadenas finales. Ambos tipos de enzimas degradan la celulosa amorfa, sin embargo, las celobiohidrolasas son las únicas enzimas que degradan eficientemente la celulosa cristalina. Las celobiohidrolasas y endoglucanasas liberan moléculas de celobiosa. Una hidrólisis efectiva de celulosa también requiere de enzimas β -glucosidasas, las cuales rompen la celobiosa liberando dos moléculas de glucosa.^{10,18,19}

1.4. Carbonato de Calcio

El carbonato de calcio es un mineral natural muy abundante, es el componente principal en la formación de rocas de origen marino, de conchas y esqueletos de muchos organismos (por ejemplo moluscos y corales) o de las cascadas de huevo. Su fórmula química es CaCO_3 y puede contener una pequeña cantidad de MgCO_3 y trazas de otras impurezas como SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 . En términos mineralógicos es clasificado como un mineral trimórfico debido a que existe en tres estructuras cristalinas distintas: calcita, aragonita y vaterita.²⁰

Este mineral es fácil de procesar, no es tóxico y posee suficiente estabilidad química y mecánica para ser utilizado a temperaturas mayores a 200°C sin degradarse. En materiales compuestos espumados, el carbonato de calcio es utilizado para darle estabilidad y rigidez estructural a la matriz de almidón, y reducir costos de producción.²¹

1.4.1 Función del CaCO_3 en los procesos de biodegradación

Aunque el CaCO_3 es una sustancia mineral recalcitrante a la biodegradación, en sistemas de compostaje o biodegradación en suelos, se utiliza para regular el pH de la pila de la composta o suelo, ya que el pH, es uno de los factores principales para el desarrollo de los microorganismos.

1.5 Diseño experimental estadístico

El diseño experimental es una estrategia experimental que permite planear el experimento de tal forma que se recaben datos adecuados y que puedan analizarse mediante herramientas estadísticas lo que permite identificar y cuantificar las causas de un efecto dentro de un experimento.²² En un diseño experimental se manipulan deliberadamente una o más variables (variables independientes), vinculadas a las causas, para medir el efecto que tienen en otra variable de interés (variable dependiente). El diseño experimental prescribe una serie de pautas relativas como las variables a manipular, de qué manera, cuántas veces hay que repetir el experimento y en qué orden para poder establecer con un grado de confianza preestablecido la relación de causa-efecto.

1.5.1 Diseños Factoriales

Este tipo de diseño experimental es útil cuando se tiene que estudiar el efecto de dos o más factores en un experimento e incluye dos o más niveles de cada factor. Por diseño factorial se entiende que en cada ensayo o replica completa del experimento, se investigan todas las combinaciones posibles de los niveles de factores.

Entre las ventajas de utilizar un diseño factorial se tiene que:

- Son más eficientes que los experimentos de un solo factor a la vez.
- Es necesario cuando puede haber interacciones presentes a fin de evitar conclusiones incorrectas.
- Permiten estimar los efectos de un factor con varios niveles de los factores restantes.

Entre los diseños factoriales ampliamente utilizados se encuentran los diseños 2^k ya que proporciona el menor número de corridas con las que pueden estudiarse k factores. Este tipo de diseño es útil cuando se investigan muchos factores.

1.5.2 Diseño factorial 2^3

En este diseño se estudian tres factores cada uno con dos niveles. Una réplica completa de este diseño requiere $2 \times 2 \times 2 = 8$ experimentos, los cuales se pueden representar geoméricamente en forma de un cubo, como se muestra en la figura 1.5; donde las notaciones minúsculas representan las combinaciones o experimentos y los signos + y -, indican los niveles altos y bajos respectivamente.

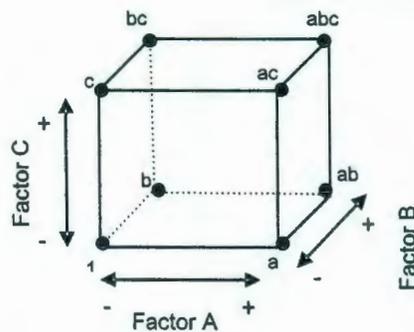


Figura 1.5. Representación geométrica del diseño factorial 2^3 .

1.6 Estado del arte

1.6.1 Materiales espumados a base de almidón

En un intento por mantener las propiedades básicas de espumas tradicionales y mejorar las propiedades de espumas a base de almidón, se han realizado estudios mezclando el almidón con plásticos sintéticos; sin embargo, los materiales obtenidos son comúnmente conocidos como materiales amigables al ambiente ya que son parcialmente biodegradables; con el desarrollo de las investigaciones se ha propuesto la inclusión de plásticos y refuerzos biodegradables, rellenos; así como, el uso de mezclas de almidón modificado química (esterificación) o genéticamente (almidón waxy) con materiales antes mencionados para la obtención de espumas biodegradables.

Cha y col.,²³ estudiaron los efectos de la temperatura de procesamiento y el contenido de humedad sobre las propiedades físicas de formulaciones consistiendo de 55% de una mezcla de almidón de trigo y maíz sin modificar y 33% de una mezcla de poli(etilen-co-vinil alcohol), poliestireno (PS) y poliestireno-

anhídrido maleico comparado con almidones de la misma fuente pero hidroxipropilados. Bhatnagar y Hanna²⁴ han producido espumas plásticas a base de almidón-PS y almidón-polimetil metacrilato (PMMA) en proporciones 70:30 con diferentes agentes de expansión, obteniendo propiedades físicas, térmicas y mecánicas, comparables a las espumas de PS. Las espumas obtenidas pueden ser aplicadas en aislación térmica (almidón-PMMA-urea-siloxano) o como materiales de empaques (almidón-PS-bicarbonato y almidón-PMMA-bicarbonato) dependiendo del agente de expansión utilizado. Estos autores también han investigado la influencia del tipo de almidón y aditivos, sobre las propiedades físicas y mecánicas de espumas de empaque a base de almidón-PS (70:30).²⁵ Entre los almidones estudiados se encuentran el almidón de maíz, trigo, papa, arroz, y yuca. En sus resultados destacan que la fuente del almidón y el tipo de aditivo utilizado, influyeron en la expansión radial, las densidades unitarias, compresibilidad y solubilidad del material. Sin embargo, desde el punto de vista del tipo de almidón, obtuvieron densidades menores y por lo tanto, expansiones mayores con almidones provenientes de la yuca y maíz. Lawton y col.,⁹ han obtenido resultados similares con respecto a la influencia del tipo de almidón evaluando el efecto sobre los parámetros de procesamiento, flexibilidad y densidades en materiales espumados únicamente de almidón, utilizando agua como plastificante y agente espumante. Los diferentes tipos de almidón estudiados fueron: almidones waxy y normal de maíz, almidones waxy y normal provenientes de la papa, almidón de trigo y almidón de yuca. En particular se observó que a mayor contenido de amilopectina se obtuvieron bandejas con densidades más bajas y que están influenciadas por la proporción sólidos:agua (intervalo estudiado 25-45% de contenido de sólidos), ya que a menor contenido de almidón (mayor contenido de agua) los gránulos de almidón se solubilizan en un mayor grado, por lo tanto incrementa la capacidad de expansión. Los almidones provenientes de la papa y la yuca, produjeron bandejas menos densas y con mayor flexibilidad con respecto a almidones de cereales, estos resultados también han sido encontrados por Shogren y col.²⁶ No obstante a esto, las

propiedades mecánicas y la resistencia a la humedad están por debajo del PS; ésta última propiedad está asociada al carácter hidrofílico del almidón.

Carr y col.,²⁷ estudiaron el efecto de la incorporación de fibras de yuca y trigo en contenidos de 1-3% sobre la resistencia, flexibilidad y densidad, de espumas biodegradables utilizando almidón de yuca, el incremento del contenido de fibras disminuyó la resistencia y la flexibilidad pero, aumentaron las densidades de los materiales, concluyendo que un contenido de 1% de fibras es adecuado para mejorar las propiedades evaluadas. Shogren y col.,²⁸ estudiaron los efectos de incorporar fibras aspen y poli vinil alcohol (PVA) en contenidos de 5-10% y 0-20% respectivamente en espumas de almidón de maíz normal y almidón hidroxietilado. La adición de las fibras incrementaron la resistencia de las espumas, la flexibilidad aumentó ligeramente por la adición del PVA y la resistencia a la humedad se mejoró con la incorporación de un aditivo, encontrando las mejores propiedades con la formulación 20% PVA-10% fibras y 70% de almidón waxy. Zhang y col.,²⁹ estudiaron la incorporación de 0-40% de PLA en espumas de almidón de maíz para mejorar la resistencia a la humedad. Entre sus resultados destacan que la resistencia a la compresión, humedad y la densidad, incrementaron a medida que aumentó el contenido de PLA. Estos resultados también han sido reportados por Guan y col.³⁰; Guan y Hanna³¹, en mezclas de almidón acetilado provenientes de maíz o papa incorporando PLA en contenidos de 5-15%, Preechawong y col.,³² estudiaron la incorporación de la adición de policaprolactona (PCL) en contenidos de 0-30% en espumas de almidón de yuca, mejorando la resistencia a la humedad en un 32% en contenidos de 30% de PCL, Glenn y col.,³³ estudiaron el efecto de de dos tipos de procesamiento sobre las propiedades de espumas de almidón de diferentes fuentes (trigo, papa y maíz en un intervalo 50-85%), etilen vinil alcohol (EVAL) y PVA (en contenidos de 5-15%). De acuerdo a los resultados obtenidos concluyeron que las espumas pueden obtenerse a presión ambiental, el almidón de trigo y papa producen materiales con densidades bajas con respecto a los materiales a base de almidón de maíz, el EVAL puede ser añadido en niveles

bajos para mejorar la resistencia a la humedad sin tener un efecto significativo en las densidades contrario a la incorporación de PVA que produjo un incremento en las densidades de las espumas.

Guan y col.,³⁴ estudiaron la incorporación de celulosa en contenidos de 3 a 12% en espumas de almidón acetilado con diferentes grados de sustitución. El incremento en el contenido de celulosa y el grado de sustitución del almidón produjo efectos positivos en la expansión radial y compresibilidad, pero aumentaron las densidades de los materiales. Ganjyal y col.,³⁵ estudiaron la incorporación de un contenido de 0-14% de fibras de tallo de maíz sobre la resistencia a la cizalla, expansión radial y densidad de espumas basadas de almidón acetilado provenientes del maíz. Las propiedades físicas y mecánicas se mejoraron con un 10% de fibras, con un contenido mayor al 10% disminuyeron las propiedades evaluadas. Soykeabkaew y col.,³⁶ evaluaron un contenido de 5 a 10% de fibras de yute y lino, sobre la resistencia a la flexión y la rigidez de espumas de almidón de yuca, ambas fibras mejoraron la resistencia a la flexión a medida que se incrementó el contenido, sin embargo las fibras de yute presentaron las mejores propiedades. También se ha evaluado la adición de fibras largas del tallo de maíz en contenidos de 28-55% y 7-16% de polivinil alcohol (PVA).³⁷ El incremento del contenido de fibras disminuyó la resistencia ténsil y la flexibilidad de los materiales, sin embargo estas propiedades se mejoraron ligeramente con la adición de PVA. La resistencia a la humedad se mejoró con un contenido de 28% de fibras con respecto a espumas únicamente de almidón. Lawton y col.,³⁸ estudiaron el efecto de la variación de fibras aspen en un intervalo de 2.5 a 45% utilizando almidón de maíz, encontrando que la resistencia de los materiales incrementó en contenidos de 15% de fibra, no produjeron cambios significativos en las resistencias en contenidos de 15 a 30%, mientras que a contenidos mayores de 30% la resistencia de los materiales disminuyeron.

Salgado y col.,³⁹ estudiaron el efecto de la incorporación de celulosa de eucalipto y proteínas de girasol sobre las propiedades mecánicas y la resistencia a la humedad de espumas de almidón de yuca, ambos materiales fueron evaluados en intervalos de 10 a 20%. El incremento del contenido de fibras aumentó la resistencia ténsil de los materiales, pero también incrementó el contenido de absorción a la humedad; sin embargo, la incorporación de las proteínas mejoró esta última propiedad pero, produjeron un aumento en las densidades, concluyendo que la mejor formulación fue a base de 10% de fibras y 20% de proteínas.

Andersen y col.,²¹ desarrollaron materiales que pueden ser aplicados como empaques desechables de alimentos como una alternativa a las espumas de PS. Los materiales desarrollados son formulaciones a base de almidón de papa, fibras de celulosa de madera o de plantas y CaCO_3 . El intervalo evaluado de tales componentes fue 25-60% de almidón de papa, 25-60% de CaCO_3 y fibras de celulosa de 5-20%, la relación agua:sólidos evaluados fue de 0.75 a 1.4. Las densidades de los materiales estuvieron en el intervalo 0.175-0.275 g/cm^3 , la aislación térmica entre 0.048 a 0.062 W/mK y la resistencia a la flexión entre 0.5 a 4.5 MPa. Estas propiedades estuvieron influenciadas por la proporción agua:sólidos en la mezcla inicial.

Glenn y col.,⁴⁰ estudiaron los efectos del contenido de almidón de diferentes fuentes, la incorporación de fibras de celulosa y carbonato de calcio. Los intervalos evaluados para materiales únicamente de almidón fueron de 24% a 48%, para las mezclas almidón-fibras 3% a 7% de fibras y de 6% a 44% de almidón, para las formulaciones a base de almidón- CaCO_3 de 26% a 39% de almidón y de 0 a 22% de carbonato, en los experimentos donde evaluaron los efectos de los tres componentes, los intervalos estudiados fueron de 16 a 24% de almidón, de 4 a 8% de fibras y de 0% a 13% de CaCO_3 . Entre sus resultados destacan que los materiales espumados a base de almidón de papa y yuca son 30% menos densos

con respecto a los materiales a base de almidón de trigo y maíz, sin embargo las propiedades a la flexión obtenidas son menores comparadas a las espumas sintéticas de PS. En experimentos realizados de la mezcla almidón-fibras los materiales fueron más flexibles comparadas a materiales únicamente de almidón, mientras que la densidad disminuyó conforme aumentó el contenido de fibras. El carbonato de calcio incrementó la densidad y la rigidez de los materiales, el efecto en materiales almidón-fibras no influyó significativamente sobre las propiedades mecánicas a la flexión y tensión.

Park y col.,⁴¹ estudiaron el efecto de la incorporación del CaCO_3 en espumas basadas en mezclas de almidón de maíz-PVA, con el objetivo de equilibrar la expansión excesiva de los materiales debido a la incorporación del PVA. Los resultados indicaron que el carbonato de calcio actuó como inhibidor a la expansión, produciendo materiales con poros más compactos e incrementando de esta manera las densidades de los materiales.

1.6.2 Procesamiento de materiales espumados a base de almidón

El método de procesamiento para la elaboración de espumas a base de poliestireno (PS) se lleva a cabo en dos etapas, en la primera etapa se realiza una pre expansión del PS para obtener microesferas de PS y en la segunda etapa las microesferas, una vez estabilizadas, son moldeados por extrusión o por soplado produciendo contenedores desechables. Glen y col.,³⁷ estudiaron dos métodos de procesamiento para la obtención de espumas de almidón, la primera que consiste en el intercambio de solventes utilizando etanol y el segundo método fue similar a las espumas de PS el cual consiste en densificar por compresión las muestras basadas de una mezcla de almidón-agua hasta obtener una cantidad de humedad deseada y posteriormente calentar la muestra para producir la expansión, este método es conocido como "oven-puffing". También pueden utilizarse N_2 , CO_2 o una mezcla de estos gases como agentes de expansión en la obtención de

espumas basadas en polímeros biodegradables como PLA, PCL, entre otros.⁴⁶ Hao y col.,⁴⁷ estudiaron el efecto del CO₂ supercrítico como agente de expansión en el proceso de espumado de materiales compuestos de almidón-PLA, para aplicaciones biomédicas.

Entre los métodos de procesamiento ampliamente utilizados para la obtención de materiales espumados a base de almidón están el de extrusión y compresión, este último también conocido como proceso de cocción (baking). En cada procesamiento se requieren condiciones específicas, por ejemplo en condiciones de extrusión se requieren de plastificantes menores o iguales al 20%, mientras que en procesos de compresión, el plastificante (generalmente agua) puede estar en cantidades de hasta el 60% y temperaturas por arriba de la temperatura de gelatinización, aproximadamente de 180° a 230°C, pero en ambos casos el almidón pasa por una etapa de gelatinización; la cual puede llevarse a cabo *in situ* o previo al procesamiento. Un tercer método denominado compresión/explosión que consiste de una combinación de ambas técnicas, llevando a cabo una mezcla de almidón y almidón gelatinizado mediante extrusión sin aplicar calor, y posteriormente la mezcla es sometida a un procesamiento de moldeo por compresión.⁴⁸ Varios autores coinciden en que el método más viable y más utilizado para la obtención de materiales espumados a base de almidón es el procesamiento de moldeo por compresión debido a que se obtienen materiales espumados que pueden ser moldeados en un solo paso, lo que reduce los costos de producción de dichos materiales.^{9,21,26,27,32,36-40,45}

1.6.2.1 Procesamiento de cocción (baking)

En el procesamiento de cocción el proceso de espumado de la pasta formada por la mezcla de almidón y plastificante (agua) se coloca en moldes dentro de los platos calientes de la prensa a temperaturas de 180-230°C. Para que pueda llevarse a cabo el espumado, el almidón se gelatiniza y atrapa las moléculas de

agua haciendo que los gránulos se hinchen; creando una presión dentro del molde hasta que los gránulos de almidón se rompen, liberando el contenido de agua dentro de la pasta en forma de vapor; creando espacios vacíos y la estructura porosa del material, por último la espuma obtenida pasa por una etapa de secado hasta alcanzar una humedad de 2 al 4%. El proceso total se lleva a cabo en intervalos de tiempo de 1 a 3 minutos.^{9,26,27,36,38,39,45}

1.6.3 Biodegradabilidad de materiales a base de almidón

Diversos estudios se han realizado en la biodegradación de materiales a base de almidón. Las investigaciones realizadas se basan en la biodegradación en diferentes ambientes ya sea en suelo, aislando microorganismos o bien en medios enzimáticos, compostaje, lodos activados, entre otros.⁴⁶⁻⁴⁹

La mayoría de los estudios realizados en sistemas de compostaje han sido desarrollados a nivel laboratorio.⁵⁰⁻⁵⁶

Breslin⁵⁷ estudió la viabilidad de degradar contenedores a base de almidón de papa-CaCO₃, y contenedores de almidón-celulosa-CaCO₃, en condiciones de compostaje a escala real; los componentes de la pila de la composta fueron residuos sólidos municipales. El monitoreo de las muestras fue realizado en un período de 1 año. Los residuos generados del material no influyeron en la calidad de la composta. Los contenedores se degradaron en un período de 1 a 3 semanas, esta degradación estuvo influenciada por la composición de los contenedores y las características del proceso de compostaje (humedad, temperatura, aireación mecánica). La celulosa resultó ser el material más resistente a la biodegradación. El impacto de los subproductos generados sobre la composta final se evaluó mediante la determinación de trazas metálicas (nutrientes, minerales generados) y la germinación de semillas de tomate. Los

resultados de ambas pruebas confirmaron que los materiales no tuvieron un impacto negativo en la composta.

Greene,¹⁴ estudió la biodegradación en condiciones reales de compostaje de materiales biodegradables disponibles comercialmente como por ejemplo, platos y bolsas a base de caña de azúcar; bandejas de almidón de papa; vasos, tenedores y contenedores tipo clamshell a base de PLA. El material utilizado en el compostaje fue a base de residuos municipales. La degradación total de los materiales a base de PLA se llevó a cabo en 7 semanas similar al control positivo utilizado (AVICEL celulosa). Las bolsas y platos de caña de azúcar se degradaron un 84 y 78% respectivamente en un período de 20 semanas y fueron comparables a la degradación de papel kraft utilizado como control (88% de degradación en 20 semanas). Para evaluar la calidad de la composta final se determinó la cantidad de plomo y cadmio presente, también se realizó una prueba de fitotoxicidad mediante la germinación de semillas de tomate. Los resultados de las trazas metálicas estuvieron por debajo del límite establecido y el crecimiento de la planta fueron indicadores de que los materiales sometidos a compostaje no influyeron en la calidad de la composta.

CAPITULO 2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se utilizó almidón de yuca grado comercial, poli (ácido láctico) PLA 2002D de NatureWorks, carbonato de calcio micronizado y agua destilada como plastificante y agente espumante. Las fibras de celulosa se obtuvieron de acuerdo al método descrito por Cazaurang y col.,⁵⁸ a partir de las fibras de henequén.

2.2 Diseño experimental factorial 2³

Se llevó a cabo un estudio experimental para evaluar el efecto de la incorporación de PLA, celulosa y CaCO₃ sobre las propiedades del almidón espumado utilizando un diseño experimental factorial 2³ con tres repeticiones en el centro; seleccionándose como variables de respuesta la densidad, la absorción de humedad, la resistencia a la flexión, y la masa residual de los materiales expuestos a compostaje. En la tabla 2.1 se presentan los intervalos estudiados para cada variable y se incluye el nivel correspondiente a los puntos centrales. Estos intervalos fueron establecidos en base a ensayos preliminares y de acuerdo a la revisión de la literatura.^{28,32,35-40}

Tabla 2.1. Intervalos evaluados para cada variable.

| Niveles de factor | Contenido de PLA (%) | Contenido de celulosa (%) | Contenido de CaCO ₃ (%) |
|-------------------|----------------------|---------------------------|------------------------------------|
| -1 | 10 | 5 | 10 |
| 0 | 15 | 7.5 | 15 |
| 1 | 20 | 10 | 20 |

La matriz del diseño obtenida de las combinaciones de los niveles de cada factor produce 8 experimentos, incorporando los tres puntos centrales se obtienen un total de 11 experimentos como se indican en la tabla 2.2 y cuyas formulaciones se presentan en la tabla 2.3.

Tabla 2.2. Matriz del diseño factorial 2^3 con 3 repeticiones en el centro.

| Experimento | Factores | | |
|-------------|----------|----------|-------------------|
| | PLA | celulosa | CaCO ₃ |
| 1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | 1 | -1 | -1 |
| 3 | -1 | 1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 |
| 5 | -1 | -1 | 1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 |
| 7 | -1 | 1 | 1 |
| 8 | 1 | 1 | 1 |
| 9 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | 0 | 0 | 0 |

Tabla 2.3. Formulaciones obtenidas en base al diseño experimental factorial.

| Experimento | MCE* | Contenido de Almidón (%) | Contenido de PLA (%) | Contenido de Celulosa (%) | Contenido de CaCO ₃ (%) |
|-------------|--------|--------------------------|----------------------|---------------------------|------------------------------------|
| 1 | MCE 1 | 75 | 10 | 5 | 10 |
| 2 | MCE 2 | 65 | 20 | 5 | 10 |
| 3 | MCE 3 | 70 | 10 | 10 | 10 |
| 4 | MCE 4 | 60 | 20 | 10 | 10 |
| 5 | MCE 5 | 65 | 10 | 5 | 20 |
| 6 | MCE 6 | 55 | 20 | 5 | 20 |
| 7 | MCE 7 | 60 | 10 | 10 | 20 |
| 8 | MCE 8 | 50 | 20 | 10 | 20 |
| 9 | MCE 9 | 62.5 | 15 | 7.5 | 15 |
| 10 | MCE 10 | 62.5 | 15 | 7.5 | 15 |
| 11 | MCE 11 | 62.5 | 15 | 7.5 | 15 |

MCE* Denota Material Compuesto Espumado

2.3 Obtención del material compuesto espumado

La obtención del material compuesto espumado se llevo a cabo en dos etapas: 1) la preparación de las mezclas y 2) mediante procesamiento de moldeo por compresión.

2.3.1 Preparación de las mezclas

Una primera mezcla física fue preparada del almidón y el porcentaje de fibras de celulosa correspondiente a cada formulación (estos materiales fueron previamente secados a una temperatura de 105 °C y 60 °C, respectivamente, por un periodo de 24 hrs). Parte de esta mezcla fue gelatinizada con un 60 % del agua total; en un intervalo de temperatura de 65-75 °C por un período de 40 minutos, la parte restante se mezcló físicamente con los demás componentes (PLA, celulosa y CaCO₃) y aditivos (1 % de goma, 5 % silicato de magnesio y 2 % estearato de magnesio). Una vez enfriada la mezcla gelatinizada de almidón-celulosa se realizó una segunda mezcla junto con los componentes restantes y el 40 % de agua destilada para la obtención de la pasta.

La proporción de agua fue ajustada para dar un contenido de 48 % de sólidos, mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Sólidos} = \text{peso sólidos totales} / (\text{peso sólidos totales} + \text{peso del agua}) * 100.$$

2.3.2 Procesamiento por Compresión

La obtención del material compuesto espumado se realizó mediante moldeo por compresión, empleando una prensa automática marca Carver modelo 3891.4D11A00 Wabash Indiana, bajo condiciones de temperatura de 200 °C (temperatura de procesamiento para el almidón de yuca²⁶) y una presión de 1.23

MPa; esta presión fue establecida en base a pruebas de ensayo y error. La mezcla fue colocada en moldes rectangulares de aluminio, posteriormente el molde fue introducido entre los platos de la prensa (figura 2.1) una vez alcanzada la temperatura programada y el proceso de espumado se llevó a cabo durante 2 minutos para todas las mezclas.



Figura 2.1. Prensa Carver utilizada para la obtención de materiales compuestos espumados.

2.4 Caracterización fisicoquímica y mecánica de los materiales compuestos espumados

2.4.1 Caracterización estructural y tamaño de poros

Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) para el análisis estructural del material; así como la medición de tamaño de poros del material.

2.4.2 Determinación de la densidad aparente

Las muestras fueron cortadas en dimensiones de 30 mm de largo x 10 mm de ancho x 1 mm de espesor aproximadamente. Las muestras fueron acondicionadas durante una semana en 53% de HR y posteriormente pesadas. La densidad aparente fue determinada en base a la relación peso/volumen.^{9,26,39,40}

2.4.3 Absorción de humedad

Las muestras rectangulares obtenidas se secaron en una estufa de convección a 60 ± 3 °C por un periodo de 48 hrs, posteriormente se pesaron y colocaron en un desecador acondicionado con una sal de Mg (NO₃)₂ de acuerdo a la norma ASTM E 104-02 para dar un 53% de HR. La absorción de humedad se monitoreó cada 24 hrs por un período de una semana. El contenido de humedad se determinó utilizando la ecuación: $M_t = [(w_t - w_0) / w_0] * 100$, donde w_t es el peso húmedo en un determinado tiempo y w_0 es el peso inicial de las muestras.

2.4.4 Caracterización de la resistencia a la flexión

Las propiedades de resistencia a la flexión de tres puntos se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D 790-02 y se determinaron utilizando un equipo Minimat (figura 2.2). Se utilizó una celda de carga de 200 N y una velocidad de 1.5 mm/min establecida previo a ensayos realizados.



Figura 2.2. Equipo Minimat utilizado para las pruebas de flexión.

2.5 Caracterización de la compostabilidad.

2.5.1 Compostaje.

La prueba de Compostabilidad se llevó a cabo a nivel de campo al someter a compostaje bagazo de agave de una fábrica de tequila (figura 2.3). Las condiciones de compostaje para el bagazo de agave fueron las siguientes: relación C/N:25/1, temperatura: 45-50 °C, humedad: 40-65%.



Figura 2.3. Pila de compostaje utilizado para las pruebas de compostabilidad.

Las muestras fueron cortadas en forma rectangular en dimensiones de 1.5 cm x 1 cm y en total se colocaron 18 muestras de cada formulación agrupándolas de 3 en 3 en una malla para el control de las muestras que fueron incubadas por un período de 30 días. El monitoreo se realizó en los días 1, 2, 6, 9, 16 y 30 de compostaje.

Para evaluar la compostabilidad de los materiales se conjuntaron tres técnicas: gravimetría, para el análisis de la desintegración del material en función de la masa residual; espectroscopía FT-IR, para examinar y comparar los cambios originados en su composición y estructura química del material; y la MEB, para el análisis de la superficie del material. En estas 2 últimas técnicas se seleccionaron 4 materiales representativos en base a las propiedades que presentaron y que corresponden al nivel bajo; MCE1 (75A/10PLA/5cel/10CaCO₃), intermedio; MCE10 (62.5A/15PLA/7.5cel/15CaCO₃), y alto; MCE8 (50A/20PLA/10cel/20CaCO₃), del diseño experimental; el material compuesto MCE3 (70A/10PLA/10cel/10CaCO₃), se seleccionó debido a que presentó las mejores propiedades dentro del intervalo estudiado.

2.5.2 Análisis gravimétrico.

Se colocaron 18 muestras de cada una de las formulaciones, retirando 3 réplicas de la pila de compostaje después de 1, 2, 6, 9, 16 y 30 días de actividad de compostaje. El peso promedio de cada muestra fue tomado para la determinación del porcentaje de la pérdida de peso, calculado mediante la siguiente relación:

% de Pérdida de peso = $[W_0 - W_x] / [W_0] \times 100\%$, donde

W_0 es el promedio del peso inicial o el peso antes del compostaje.

W_x es el peso de las muestras después del compostaje.

La masa residual fue obtenida por la diferencia del porcentaje inicial y el porcentaje de pérdida de masa en los días específicos de compostaje.

2.5.3 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).

La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) fue utilizada en la región media ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) para la obtención de espectros, y llevar a cabo los análisis fisicoquímicos de las muestras correspondientes a los materiales MCE1 (75A/10PLA/5cel/10CaCO₃), MCE3 (70A/10PLA/10cel/10CaCO₃), MCE8 (50A/20PLA/10cel/20CaCO₃) y MCE10 (62.5A/15PLA/7.5cel/15CaCO₃). Las muestras fueron trituradas y homogenizadas en un mortero de ágata. 1 mg de cada muestra se mezcló con 99 mg de KBr (previamente secado) en un mortero de ágata y posteriormente llevado a compresión en una prensa mecánica Carver aplicando una carga de 5000 lb para formar pastillas, las cuales se analizaron en el espectrofotómetro de infrarrojo marca Nicolet, modelo Protegé 460 (figura 2.4). Los espectros se obtuvieron con una resolución de 4 cm^{-1} y un promedio de 100 barridos, utilizando la técnica de transmisión.



Figura 2.4. Espectrofotómetro FT-IR Nicolet, modelo Protegé 460 utilizado para el análisis de las muestras.

2.5.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las micrografías fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido marca Jeol, modelo JSM-6360 LV (Figura 2.5), con el fin de realizar los análisis morfológicos y estructurales de los materiales compuestos. Las muestras MCE1 (75A/10PLA/5cel/10CaCO₃), MCE3 (70A/10PLA/10cel/10CaCO₃), MCE8 (50A/20PLA/10cel/20CaCO₃) y MCE10 (62.5A/15PLA/7.5cel/15CaCO₃) sometidas a 0, 9 y 30 días de compostaje fueron cubiertas con una capa de oro para permitir el flujo de electrones y así, obtener un buen contraste y evitar la degradación de las muestras.



Figura 2.5. Microscopio electrónico de barrido utilizado para el análisis de las muestras.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Material a base de almidón de yuca espumado

El material de almidón de yuca espumado presentó un comportamiento mecánico frágil y quebradizo al momento de ser retirado del molde, como se puede observar en la figura 3.1. Debido a estas características no fue posible determinar sus propiedades mecánicas, sin embargo se llevó a cabo su caracterización morfológica, determinación de la densidad, capacidad de absorción de humedad y caracterización química por espectroscopía de infrarrojo.



Figura 3.1. Fotografía del material a base de almidón de yuca espumado.

3.1.1 Morfología y estructura

La superficie de los materiales de almidón de yuca espumado contiene poros relativamente homogéneos, como se muestra en las micrografías de la figura 3.2 a) y b), sin embargo el contenido de agua empleada en la formulación impidió la solubilización total de los gránulos del almidón como se observa en la figura 3.2b.

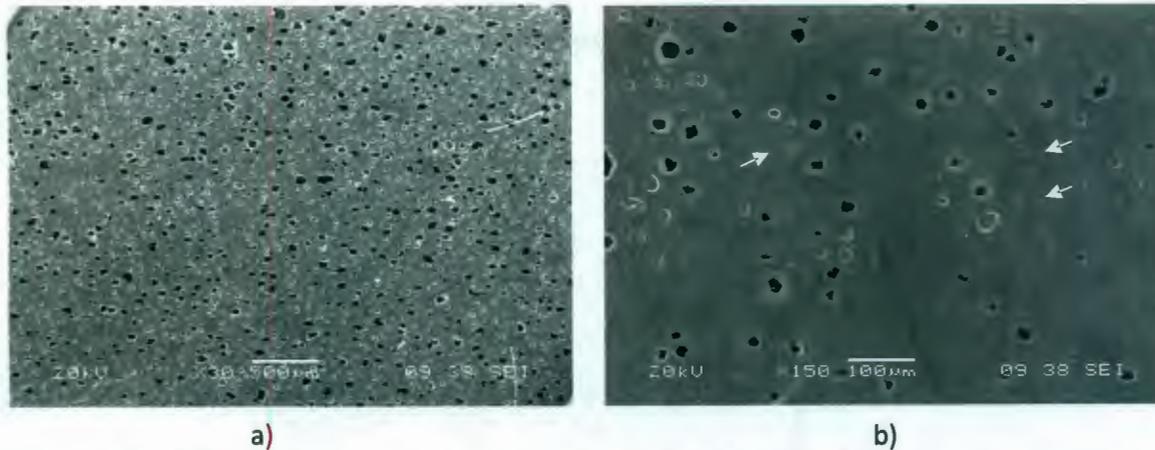


Figura 3.2. MEB de la superficie del material de almidón de yuca espumado con una magnificación de 30x a) y 150x b).

Las micrografías de la sección transversal se presentan en la figura 3.3. En la figura 3.3 a) se observa la estructura porosa del almidón, consistiendo de celdas abiertas (CA) y celdas cerradas (CC). Las celdas abiertas en la parte interna del material fueron más grandes con respecto a las localizadas en las capas externas como se puede ver en la figura 3.3b, en ésta figura también se puede apreciar la presencia de los gránulos de almidón sin solubilizar (indicado con flechas).

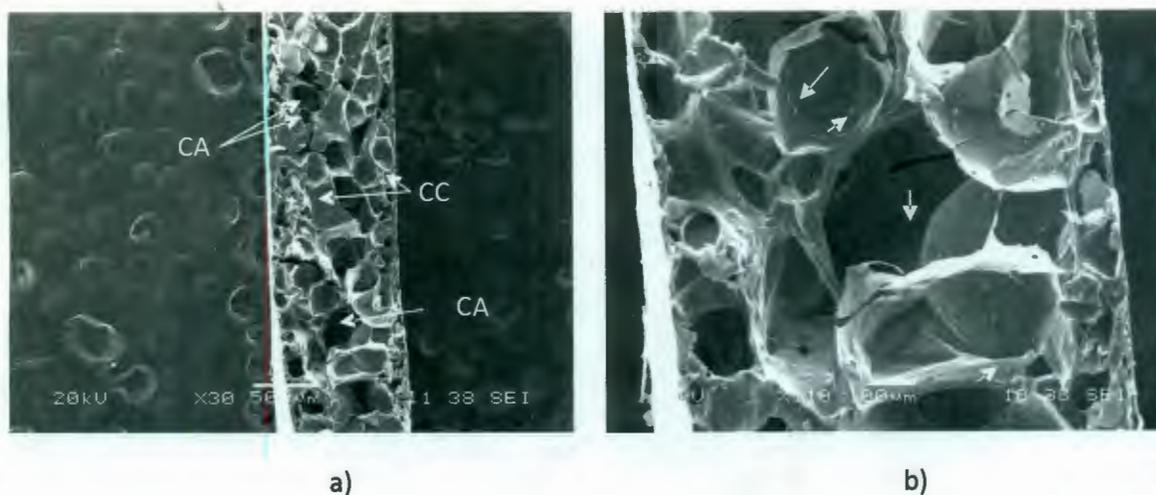


Figura 3.3. Micrografías de la sección transversal del material de almidón de yuca espumado con una magnificación de 30x a), y 150x b).

3.1.2 Densidad

La densidad del material de almidón de yuca espumado se indica en la tabla 3.1 y es comparado con densidades de materiales de almidón espumado provenientes de la misma fuente, obtenido por otros autores. Las diferencias encontradas pueden atribuirse a la relación almidón:agua, a las variaciones dentro de la misma fuente del almidón y a los parámetros de procesamientos empleados.⁹

Tabla 3.1. Comparación de las densidades de materiales espumados a base de almidón de yuca, obtenidas por el proceso baking.

| Fuente | Densidad (g/cm ³) | Contenido de sólidos (%) | Referencia |
|-----------------|-------------------------------|--------------------------|-------------|
| Almidón de yuca | 0.2645 ± 0.0111 | 48 | Propia |
| | 0.214 | 54 | 36 |
| | 0.26 | 50 | 45 |
| | 0.200, 0.112 y 0.120 | 45, 35.3 y 33 | 9,26,40, 44 |

3.1.3 Absorción de humedad

En la tabla 3.2 se presenta el promedio del contenido de humedad a saturación, a una humedad relativa del 53% del material de almidón de yuca espumado comparado con lo reportado en la literatura en condiciones semejantes.

Tabla 3.2. Contenido de humedad del almidón espumado en 53% de HR.

| Contenido de humedad | Referencia |
|----------------------|------------|
| 12.6% | Propia |
| 11.1% | 40 |

3.1.4 Caracterización FT-IR

En la figura 3.4 se presenta el espectro de absorción del material de almidón de yuca espumado. La banda de absorción localizada en 3412 cm^{-1} es característica de la vibración por estiramiento del enlace O-H de los grupos OH presentes en la estructura química del almidón y de moléculas de agua absorbida por el material, esta absorción de humedad es confirmada por la presencia de la banda en 1643 cm^{-1} , que corresponde a la vibración por flexión dentro del plano del enlace O-H. La región $1500\text{-}1262\text{ cm}^{-1}$ es atribuida a los modos de vibración por estiramiento y flexión de los átomos de C-H de las unidades de glucosa. La región $1150\text{-}1024\text{ cm}^{-1}$ es característica de los polisacáridos y se le atribuye a los modos de vibración por flexión de átomos de C-H, C-O-H y estiramiento C-O, C-C. La banda localizada en 931 cm^{-1} es atribuida a los enlaces glucosídicos y la región comprendida entre 707 cm^{-1} y 580 cm^{-1} es atribuida a los anillos piranosa del almidón.⁵⁹



Figura 3.4. Espectros FT-IR del material a base de almidón de yuca espumado.

3.2 Materiales compuestos espumados

3.2.1 Morfología y estructura

En la figura 3.5 se presentan los 8 materiales compuestos espumados obtenidos en base al diseño experimental y una de las repeticiones realizadas en el centro del diseño (MCE9). En dichos laminados se observan puntos de falla (encerrados en un círculo) en la superficie del material por la presencia de fibras aglomeradas, originado por la viscosidad de las fibras, lo que impidió una distribución uniforme en la matriz.³⁵ Este tipo de defectos también fueron observadas en bandejas de almidón reforzados con un contenido mayor al 10% de fibras y su formación ha sido atribuida a un mezclado no óptimo.³⁸

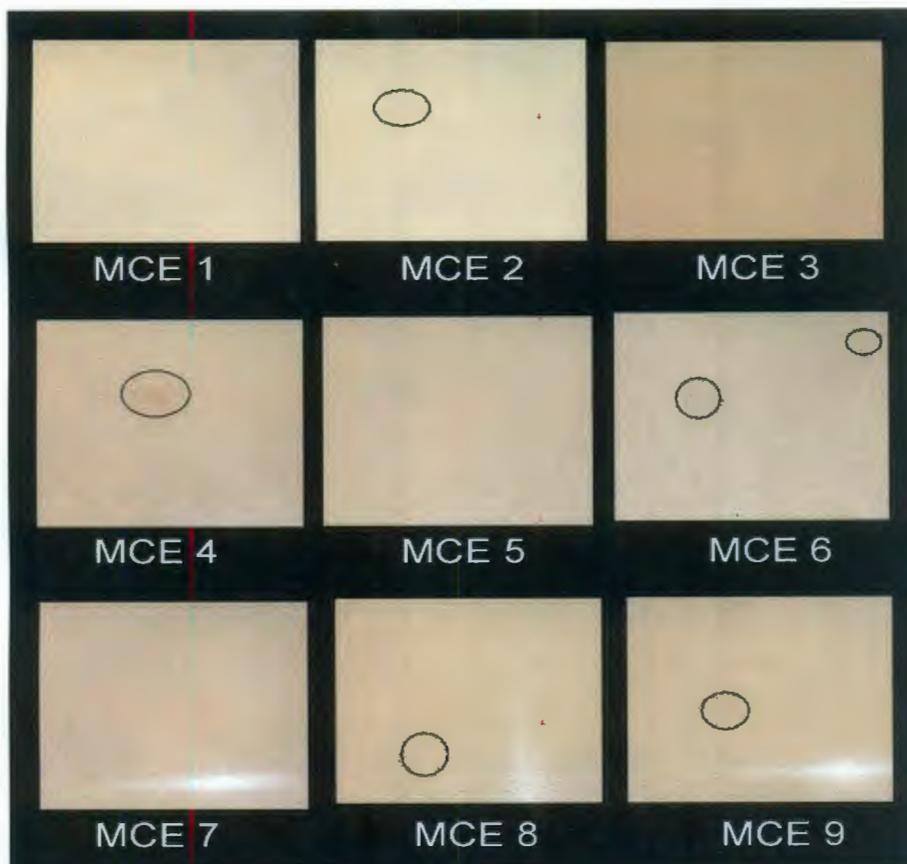


Figura 3.5. Fotografías de los materiales compuestos espumados.

En la figura 3.6 se presentan las micrografías de la sección transversal de dos materiales representativos: MCE3 (70A/10PLA/10cel/10CaCO₃) y MCE10 (62.5A/15PLA/7.5cel/15CaCO₃). Ambos materiales presentan una estructura porosa tipo sándwich cuyas capas externas, se producen debido a que la pasta está en contacto directo con los moldes calientes lo que permite solidificarse y secarse muy rápidamente, teniendo un menor tiempo de expansión. La formación de celdas abiertas se genera porque hay un mayor tiempo para el crecimiento de la celda lo que conduce a la salida de grandes cantidades de moléculas de agua.²⁶ Los poros consistieron en su mayor parte de celdas abiertas; en las muestras MCE3 (ver figura 3.6a) se observa una capa de poros pequeños en las capas externas (la parte más densa del material) y de poros más grandes en el interior del material (parte menos densa), causada por la expansión extensiva lo que generó el colapso de las mismas; mientras que MCE10 (figura 3.6b) presentó tamaño de poros más pequeños en la parte interna (comparado con MCE3) como resultado de la resistencia a la expansión ya que MCE3 contiene un 70% de almidón mientras que MCE10 contiene un 62.5%.



Figura 3.6 Sección transversal del material compuesto (a) MCE3 y (b) MCE10.

En general, el tamaño de poros en promedio obtenido de los materiales fue de 54 μm (.054 mm) en las partes externas y de 250 μm (.25 mm) para los poros en la parte interna del material.

3.2.2 Resultados en base al diseño experimental

Para llevar a cabo el análisis estadístico de los datos se utilizó un software Minitab 15.1.20.0.

3.2.2.1 Densidad

Las densidades promedio de 6 determinaciones realizadas para cada material compuesto del diseño experimental se presentan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Comparación de las densidades de los materiales compuestos, almidón de yuca espumado y bandejas de poliestireno.

| Material evaluado | Formulación | Densidades (g/cm ³) |
|-----------------------------|--|---------------------------------|
| Almidón de yuca espumado | 100A*/0PLA /0cel*/0CaCO ₃ | 0.2645 |
| MCE1 | 75A/10PLA/5cel/10CaCO ₃ | 0.2500 |
| MCE2 | 65A/20PLA/5cel/10CaCO ₃ | 0.2559 |
| MCE3 | 70A/10PLA/10cel/10CaCO ₃ | 0.3346 |
| MCE4 | 60A/20PLA/10cel/10CaCO ₃ | 0.3704 |
| MCE5 | 65A/10PLA/5cel/20CaCO ₃ | 0.2799 |
| MCE6 | 55A/20PLA/5cel/20CaCO ₃ | 0.2870 |
| MCE7 | 60A/10PLA/10cel/20CaCO ₃ | 0.3279 |
| MCE8 | 50A/20PLA/10cel/20CaCO ₃ | 0.3746 |
| MCE9 | 62.5A/15PLA/7.5cel/15CaCO ₃ | 0.3128 |
| Bandejas de poliestireno*** | | 0.038 |

*A denota almidón

**cel denota celulosa

***La densidad de diversos materiales de poliestireno están en el intervalo .0089-.09 g/cm³

En dicha tabla se puede ver que las densidades de los materiales compuestos son de 7 a 10 veces superiores a las densidades de las bandejas de poliestireno determinadas por el mismo método. Sin embargo es importante resaltar que estos valores están dentro del intervalo reportado para materiales a base de almidón espumado como se puede observar en la tabla 3.4. Estas variaciones en las densidades se deben principalmente a la proporción agua:almidón utilizado en la mezcla^{9,21,40,41}, a los constituyentes y sus porcentajes empleados en las formulaciones.

Tabla 3.4. Comparación de las densidades de materiales compuestos espumados a base de almidón con diferentes formulaciones.

| Materiales | Densidades (g/cm³) | Referencia |
|--|--|-------------------|
| Almidón/PLA/celulosa/CaCO ₃ | 0.25-0.3746 | propia |
| Almidón/celulosa/CaCO ₃ | 0.175-0.275 | 21 |
| Almidón/celulosa/CaCO ₃ | 0.126-0.285 | 40 |
| Almidón/fibras | 0.22-0.336 | 36 |
| Almidón/celulosa/proteínas | 0.456-0.587 | 39 |
| Almidón/PVA/celulosa | 0.20-0.217 | 37 |
| Espumas comerciales a base de almidón | 0.23 | 44 |

En la figura 3.7 se presentan los datos de las densidades de los materiales compuestos espumados en función del contenido de almidón y en ella se observa que a menor contenido de almidón los materiales tienden a ser más densos. Puede observarse también que los materiales MCE1 (75A/10PLA/5cel/10CaCO₃), MCE2 (65A/20PLA/5cel/10CaCO₃), MCE5 (65A/10PLA/5cel/20CaCO₃) y MCE6 (55A/20PLA/5cel/20CaCO₃), que tienen un bajo contenido de celulosa y altos contenidos de PLA o CaCO₃, presentaron densidades más bajas con respecto a

la tendencia que muestran los demás materiales compuestos. Este comportamiento puede deberse al carácter menos hidrofílico de ambos componentes con respecto al material de almidón de yuca espumado y por lo tanto su contenido de humedad en equilibrio es menor y por ende la densidad aparente del material compuesto.

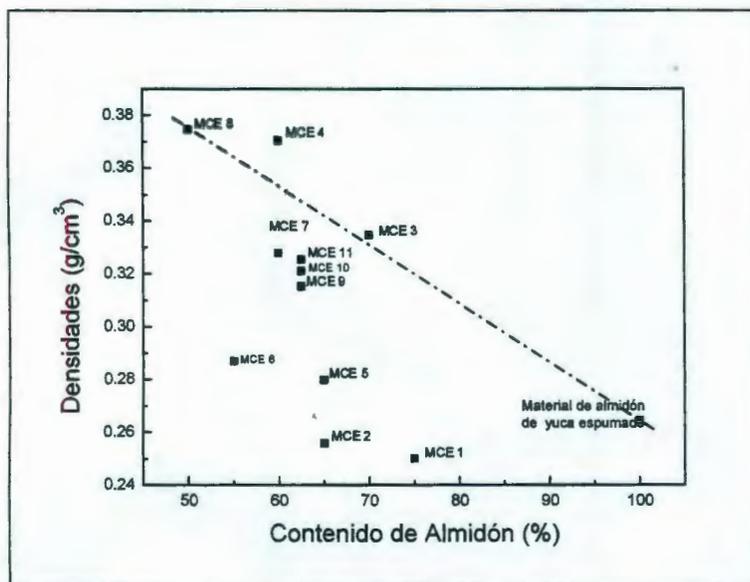


Figura 3.7. Densidades de los materiales compuestos en función del contenido de almidón.

En la tabla 3.5 se presenta el análisis de varianza (ANOVA) de los datos experimentales realizado con un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$ y se puede observar que los efectos del PLA, celulosa y carbonato de calcio son significativos (efectos principales con $P < 0.05$) en esta propiedad, así como, las interacciones de segundo orden. Estos resultados nos indican que las variaciones encontradas en la densidad de los materiales compuestos espumados son atribuidas a la incorporación de PLA, celulosa y CaCO_3 y, sus interacciones, por lo que no es correcto intentar interpretarlos tomando en cuenta una sola variable. En la tabla 3.6 se presentan los resultados de ajustar un modelo estadístico de efectos a los

datos experimentales. Puede verse que la falta de ajuste no fue significativa ($P > 0.05$), lo cual indica que el modelo de efectos describe adecuadamente los datos experimentales. La adición del PLA, celulosa y CaCO_3 incrementan las densidades de los materiales obtenidos, mientras que la interacción del PLA-celulosa influye produciendo un incremento en las densidades, siendo ligeramente más significativa que la interacción celulosa- CaCO_3 la cual produce una disminución sobre la respuesta (ver columna de efectos en la tabla 3.6).

Tabla 3.5. ANOVA para la respuesta a la densidad.

| Fuente | GL | SC sec | SC ajust. | MC ajust. | F | P |
|-----------------------------|----|-----------|-----------|------------|--------|-------|
| Efectos principales | 3 | 0.0155743 | 0.0155743 | 0.00519142 | 255.60 | 0.000 |
| Interacciones de 2do. orden | 2 | 0.0011106 | 0.0011106 | 0.00055530 | 27.34 | 0.005 |
| Curvatura | 1 | 0.0002379 | 0.0002379 | 0.00023794 | 11.71 | 0.027 |
| Error residual | 4 | 0.0000812 | 0.0000812 | 0.00002031 | | |
| Falta de ajuste | 2 | 0.0000302 | 0.0000302 | 0.00001512 | 0.59 | 0.628 |
| Error puro | 2 | 0.0000510 | 0.0000510 | 0.00002550 | | |
| Total | 10 | 0.0170040 | | | | |

Tabla 3.6. Modelo de efectos y coeficientes estimados para la densidad.

| Término | Efecto | Coef. | Coef. de EE | T | P |
|------------------------------|-----------|-----------|-------------|--------|-------|
| Constante | | 0.310089 | 0.001593 | 194.61 | 0.000 |
| PLA | 0.023897 | 0.011949 | 0.001593 | 7.50 | 0.002 |
| Celulosa | 0.083684 | 0.041842 | 0.001593 | 26.26 | 0.000 |
| CaCO_3 | 0.014597 | 0.007299 | 0.001593 | 4.58 | 0.010 |
| PLA*Celulosa | 0.017395 | 0.008697 | 0.001593 | 5.46 | 0.005 |
| Celulosa* CaCO_3 | -0.015897 | -0.007949 | 0.001593 | -4.99 | 0.008 |
| Puntos centrales | | 0.010443 | 0.003051 | 3.42 | 0.027 |

R-cuad. = 99.52% R-cuad.(pred.) = 94.25% R-cuad.(ajustado) = 98.81%

De forma visual los datos de la tabla 3.6 se presentan en la gráfica de Pareto (ver figura 3.8) la cual nos indica el orden de significancia de los factores en función de los efectos. En forma decreciente se tiene: Celulosa>PLA>PLA-celulosa>Celulosa-CaCO₃>CaCO₃.

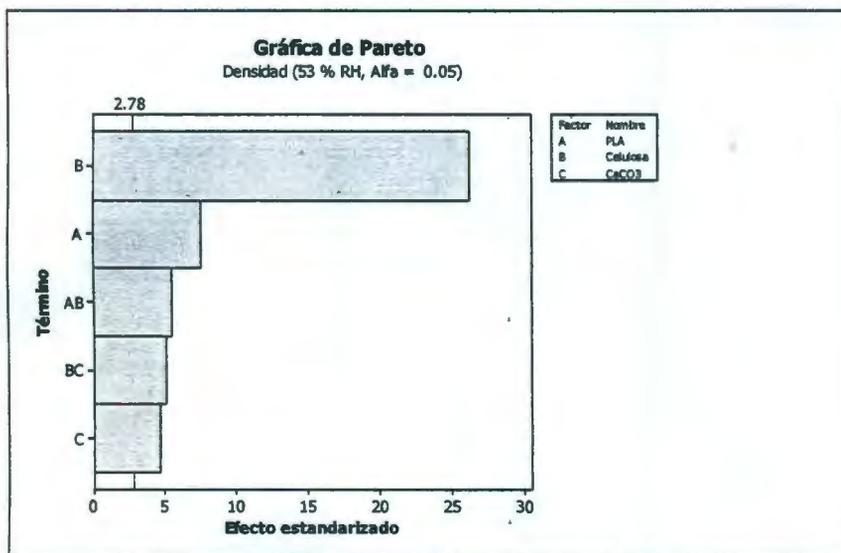


Figura 3.8. Gráfica de Pareto en función de los factores: PLA, celulosa y CaCO₃ vs efectos sobre la respuesta a la densidad.

De las tres variables analizadas, la contribución principal es atribuido al contenido de celulosa, este efecto se ha visto en estudios realizados en función de la variación del contenido de celulosa en mezclas de almidón, en donde se ha observado que a medida que se incrementa el contenido de celulosa se produce un aumento en la viscosidad de la mezcla, disminuyendo de esta manera la capacidad de expansión del material.^{28,36,37,40} Glenn y col.⁴⁰ y Park y col.,⁴¹ reportaron un incremento en las densidades de materiales espumados de almidón debido a la presencia de CaCO₃ y atribuyeron este efecto a la capacidad que tiene el carbonato de inhibir la expansión del material. Por otra parte, Zhang y col.,²⁹ obtuvieron espumas de almidón-PLA por medio de extrusión y reportaron un incremento en las densidades con el aumento de PLA. Así mismo reportaron que los materiales espumados con PLA son más hidrofóbicos con respecto al almidón.

Durante la extrusión de sus materiales, Zhang y col.,²⁹ disminuyeron la cantidad de agente espumante (agua) al incorporar el PLA por lo que el incremento en la densidad pudiera deberse a este hecho.

3.2.2.2 Absorción de humedad

En la figura 3.9 se presentan una comparación de las graficas del porcentaje de absorción de humedad de los materiales almacenadas en 53% de humedad relativa. En esta figura se observa una disminución de un 25 hasta de un 60% de la capacidad de absorción de humedad de los materiales compuestos espumados con respecto al material únicamente de almidón espumado; esta disminución es atribuido a la disminución del contenido de almidón en las formulaciones y a la incorporación de los componentes utilizados en las formulaciones ya que son menos hidrofílicos que el almidón.

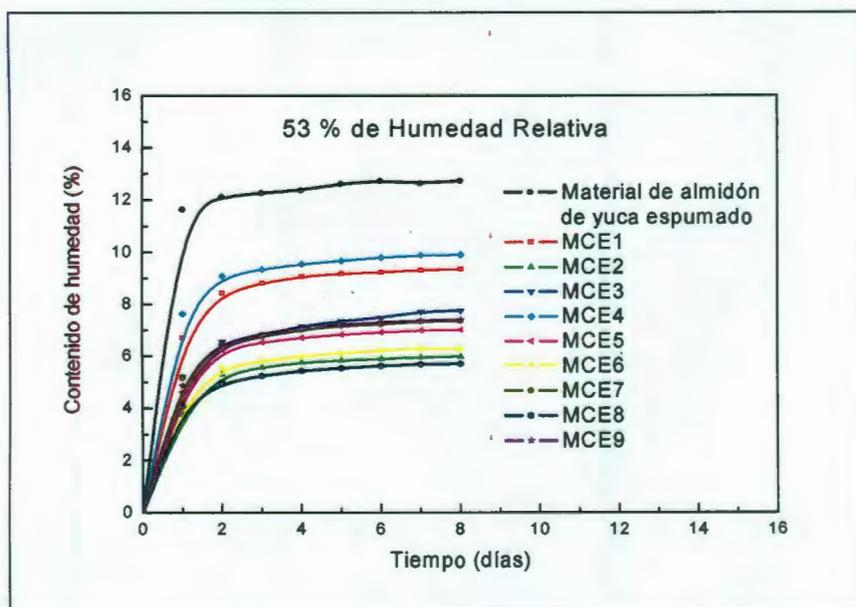


Figura 3.9. Comparación del contenido de absorción de humedad de los materiales compuestos espumados.

El análisis de ANOVA, con un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$, de los datos experimentales se presenta en la tabla 3.7 y se puede ver que los efectos principales, las interacciones de segundo orden y las de tercer orden, son significativas ($P < 0.05$) en la capacidad de absorción de agua. El ajuste de un modelo estadístico de efectos se presenta en la tabla 3.8

Tabla 3.7. ANOVA para la respuesta del contenido de absorción de humedad

| Fuente | GL | SC sec | SC ajust. | MC ajust. | F | P |
|-----------------------------|----|---------|-----------|-----------|---------|-------|
| Efectos principales | 3 | 6.3415 | 6.34145 | 2.11382 | 211.382 | 0.005 |
| Interacciones de 2do. orden | 3 | 4.0300 | 4.03001 | 1.34334 | 134.334 | 0.007 |
| Interacciones de 3er. orden | 1 | 5.23570 | 5.23570 | 5.23570 | 523.570 | 0.002 |
| Curvatura | 1 | 0.17342 | 0.17342 | 0.17342 | 17.342 | 0.053 |
| Error residual | 2 | 0.0200 | 0.02000 | 0.01000 | | |
| Error puro | 2 | 0.0200 | 0.02000 | 0.01000 | | |
| Total | 10 | 15.8006 | | | | |

La incorporación del CaCO_3 y PLA produce una disminución de la capacidad de absorción de humedad (ver tabla 3.8, columna de efectos), y se explica por la naturaleza hidrofóbica del PLA y el carácter menos hidrofílico del carbonato comparado con el almidón, disminuyendo la proporción del contenido de almidón cuando se les incorpora a la formulación. Por otra parte un aumento en el contenido de la celulosa incrementa la absorción de humedad debido a su naturaleza hidrofílica, muy semejante a la del almidón. Los resultados de la tabla 3.8 se presentan en forma de una gráfica de Pareto (figura 3.10) en donde es evidente el orden de significancia de los efectos, siendo las interacciones de tercer orden el principal factor, es decir que la presencia de los tres componentes afectan significativamente la resistencia a la humedad. En general el orden decreciente puede establecerse como sigue: PLA-celulosa- CaCO_3 > CaCO_3 > PLA-celulosa > PLA > celulosa- CaCO_3 > PLA- CaCO_3 > celulosa.

Tabla 3.8. Modelo de efectos y coeficientes estimados para la absorción de humedad.

| Término | Efecto | Coef. | Coef. de EE | T | P |
|--------------------------------|---------|---------|-------------|--------|-------|
| Constante | | 7.0181 | 0.03536 | 198.50 | 0.000 |
| PLA | -0.7495 | -0.3747 | 0.03536 | -10.60 | 0.009 |
| Celulosa | 0.3356 | 0.1678 | 0.03536 | 4.75 | 0.042 |
| CaCO ₃ | -1.5800 | -0.7900 | 0.03536 | -22.34 | 0.002 |
| PLA*Celulosa | 1.2594 | 0.6297 | 0.03536 | 17.81 | 0.003 |
| PLA*CaCO ₃ | -0.3457 | -0.1728 | 0.03536 | -4.89 | 0.039 |
| Celulosa*CaCO ₃ | -0.5563 | -0.2782 | 0.03536 | -7.87 | 0.016 |
| PLA*celulosa*CaCO ₃ | -1.6180 | -0.8090 | 0.03536 | -22.88 | 0.002 |
| Puntos centrales | | 0.2819 | 0.06770 | 4.16 | 0.053 |

R-cuad. = 99.87% R-cuad.(pred.) = *% R-cuad.(ajustado) = 99.37%

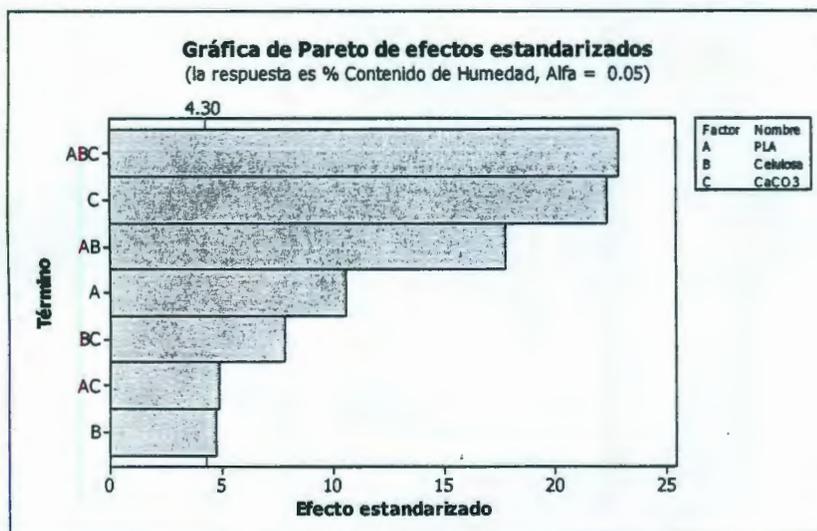


Figura 3.10 Gráfica de Pareto de los factores: PLA, celulosa y CaCO₃ vs efectos sobre el contenido de humedad.

Como conclusión del análisis estadístico, la presencia de los tres componentes permite obtener materiales resistentes a la absorción de humedad y el CaCO₃ es el componente que más influye en la resistencia a la absorción de agua seguido del PLA.

3.2.2.3 Resistencia a la flexión

Las propiedades de resistencia a la flexión de los materiales compuestos espumados estuvieron entre 1.23 a 2.5 MPa, como se presenta en la Tabla 3.9, y fueron más resistentes a las bandejas espumadas de poliestireno probadas.

Tabla 3.9. Datos de la resistencia a la flexión de los MCE.

| Material evaluado | Formulación | Resistencia mecánica (MPa) |
|--------------------------|--|----------------------------|
| MCE1 | 75A*/10PLA /5cel**/10CaCO ₃ | 1.4 |
| MCE2 | 65A/20PLA/5cel/10CaCO ₃ | 1.8 |
| MCE3 | 70A/10PLA/10cel/10CaCO ₃ | 2.09 |
| MCE4 | 60A/20PLA/10cel/10CaCO ₃ | 2.25 |
| MCE5 | 65A/10PLA/5cel /20CaCO ₃ | 1.23 |
| MCE6 | 55A/20PLA/5cel/20CaCO ₃ | 1.58 |
| MCE7 | 60A/10PLA/10cel/20CaCO ₃ | 2.28 |
| MCE8 | 50A/20PLA/10cel/20CaCO ₃ | 2.54 |
| MCE9 | 62.5A/15PLA/7.5cel/15CaCO ₃ | 1.77 |
| Bandejas de poliestireno | | 0.7 |

A* denota Almidón.

**cel, denota celulosa

El análisis de varianza de los datos de la tabla 3.10 con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$, indica que los efectos principales y las interacciones son significativas; así como la presencia de curvatura de la superficie debido a las interacciones de las variables seleccionadas. De acuerdo a este análisis el modelo de efectos es válido debido a que no hay falta de ajuste (con $P = 0.491$, se rechaza la falta de ajuste).

Tabla 3.10. ANOVA para la variable: resistencia a la flexión

| Fuente | GL | SC sec | SC ajust. | MC ajust. | F | P |
|-----------------------------|----|---------|-----------|-----------|--------|-------|
| Efectos principales | 3 | 1.41051 | 1.41051 | 0.470170 | 282.74 | 0.000 |
| Interacciones de 2do. orden | 2 | 0.10660 | 0.10660 | 0.053298 | 32.05 | 0.003 |
| Curvatura | 1 | 0.03239 | 0.03239 | 0.032386 | 19.48 | 0.012 |
| Error residual | 4 | 0.00665 | 0.00665 | 0.001663 | | |
| Falta de ajuste | 2 | 0.00338 | 0.00338 | 0.001663 | 1.04 | 0.491 |
| Error puro | 2 | 0.00327 | 0.00327 | 0.001663 | | |
| Total | 10 | 1.55614 | | | | |

Los efectos del contenido de celulosa, PLA, celulosa-CaCO₃; incrementan la resistencia a la flexión de los materiales, los efectos y coeficientes estimados se presentan en la tabla 3.11, siendo significativos en primer instancia la celulosa, y esto puede ser atribuido a su estructura química que es similar a la del almidón; ya que ambos materiales son polisacáridos, que contienen grupos hidroxilos en su respectivas estructuras químicas lo que permite un mejor acoplamiento con la matriz del almidón, este acoplamiento permite la transferencia de esfuerzo de la matriz a la fibra, actuando este último como refuerzo del material; en segunda instancia el PLA cuya resistencia a la flexión es de 33.36 MPa lo cual contribuye a mejorar la resistencia por las interacciones físicas con la matriz, hasta un cierto contenido. Las interacción celulosa-CaCO₃ es significativa incrementando la resistencia, como resultado de un mejor acoplamiento y distribución de ambos materiales en la matriz de almidón. La interacción celulosa-PLA es ligeramente significativa y tiende a disminuir la resistencia debido al carácter hidrofóbico del PLA que lo hace incompatible tanto con las fibras de celulosa así como de la matriz de almidón, ambos materiales altamente hidrofílicos.

Tabla 3.11. Modelo de efectos y coeficientes estimados para la resistencia a la flexión.

| Término | Efecto | Coef. | Coef. de EE | T | P |
|----------------------------|---------|---------|-------------|--------|-------|
| Constante | | 1.8985 | 0.01442 | 131.68 | 0.000 |
| PLA | 0.2945 | 0.1472 | 0.01442 | 10.21 | 0.001 |
| Celulosa | 0.7860 | 0.3930 | 0.01442 | 27.26 | 0.000 |
| CaCO ₃ | 0.0270 | 0.0135 | 0.01442 | 0.94 | 0.402 |
| PLA*Celulosa | -0.0815 | -0.0407 | 0.01442 | -2.83 | 0.048 |
| Celulosa*CaCO ₃ | 0.2160 | 0.1080 | 0.01442 | 7.49 | 0.002 |
| Puntos centrales | | -0.1218 | 0.02761 | -4.41 | 0.012 |

R-cuad. = 99.57% R-cuad.(pred.) = 92.51% R-cuad.(ajustado) = 98.93%

La grafica de Pareto de la figura 3.11 muestra el grado de significancia de cada factor siendo esta en forma decreciente: la celulosa, PLA, las interacciones celulosa-CaCO₃ y PLA-celulosa. El CaCO₃ no es significativo en esta propiedad, es decir, que la resistencia a Flexión permanece casi invariable en presencia de CaCO₃.

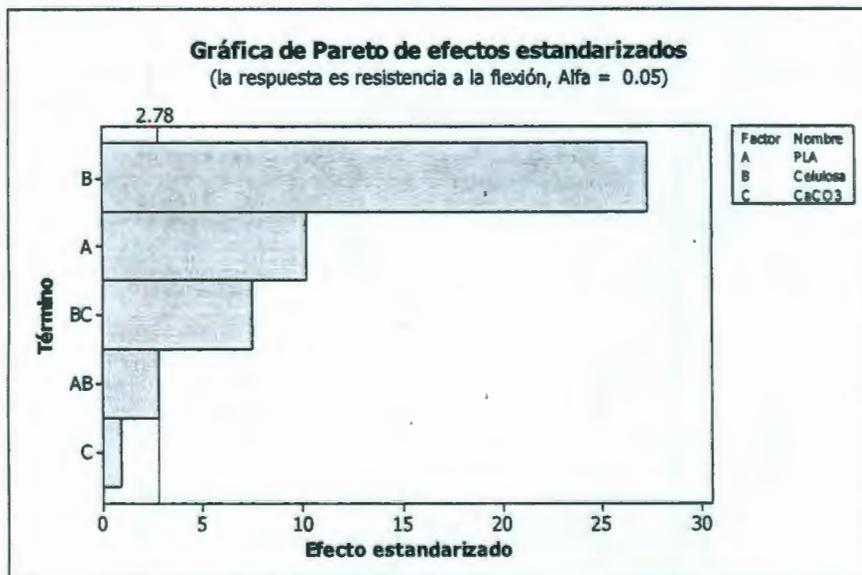


Figura 3.11. Gráfica de Pareto de los factores: PLA, celulosa y CaCO₃ vs efectos sobre la resistencia a la flexión.

3.2.2.4 Análisis de la masa residual de los materiales sujetos a compostaje.

Las gráficas de porcentaje de masa residual correspondientes a todas las muestras, se presenta en la figura 3.12. El porcentaje de masa residual de los materiales compuestos espumados fue menor al 50% en 30 días de compostaje. La biodegradación de los materiales estuvo influenciada por el contenido de almidón presente en la formulación, ya que a mayor contenido de almidón (MCE1, 75A/10PLA/5cel/10CaCO₃) se obtiene una mayor degradación reflejado en el 18% de masa residual obtenido; mientras que, para los materiales MCE8 (50A/20PLA/10cel/20CaCO₃), la masa residual recuperada fue de 44% indicándonos una menor degradación.

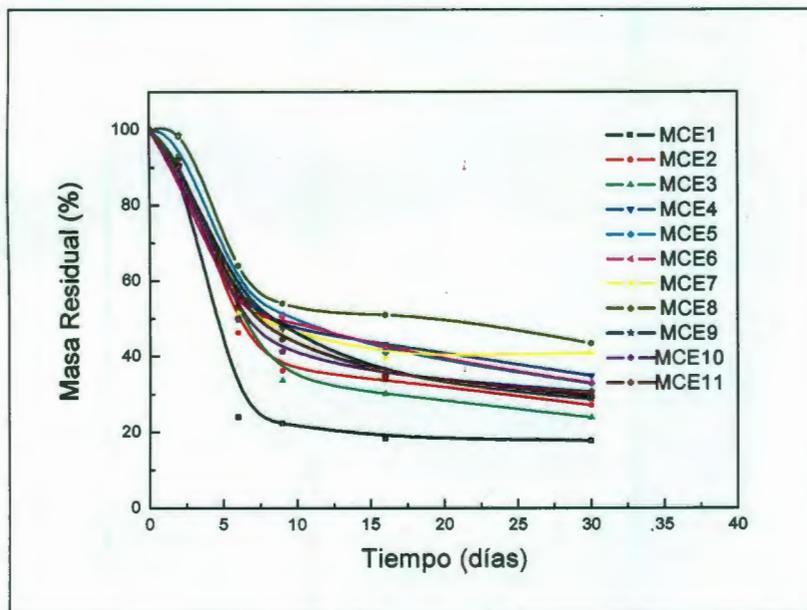


Figura 3.12. Gráficas de los MCE en función del % de la masa residual vs tiempo.

Esta tendencia puede observarse en la figura 3.13 que representa la masa residual de los materiales compuestos espumados en base a los componentes biodegradables (sin CaCO₃). La masa residual de los materiales fue de un 8% a 25%. La biodegradación total estimada para el almidón espumado en función de

la masa residual fue de -2.57, lo cual nos indica que el material se degradaría antes del día 30. Park y col.,⁴¹ obtuvieron resultados de un 70 y 75% de masa residual en mezclas compuestas de 80-82% de almidón, 16-17% de PVA y de 1-3% de CaCO₃ en un periodo de 5 semanas de incubación en suelo. Greene¹⁴ reportó un 100% de degradación de artículos basados de PLA durante 7 semanas mientras que Kale¹³ reportó una degradación menor a 30 días para contenedores desechables y 45 días para botellas de PLA, ambos estudios fueron realizados en un sistema de compostaje real. Estas variaciones encontradas, se atribuyen a los diferentes sistemas de biodegradación empleados (biodegradación en suelo, compostaje, así como si la prueba es realizada a escala real o a nivel laboratorio). Entre los factores que influyen en la rapidez de biodegradación son los materiales y proporciones utilizados en la formulación, es por ello que en este estudio se analiza el efecto de cada componente mediante el análisis estadístico la cual nos permite identificar que componente afecta con un mayor grado la rapidez de biodegradación de los material compuestos obtenidos.

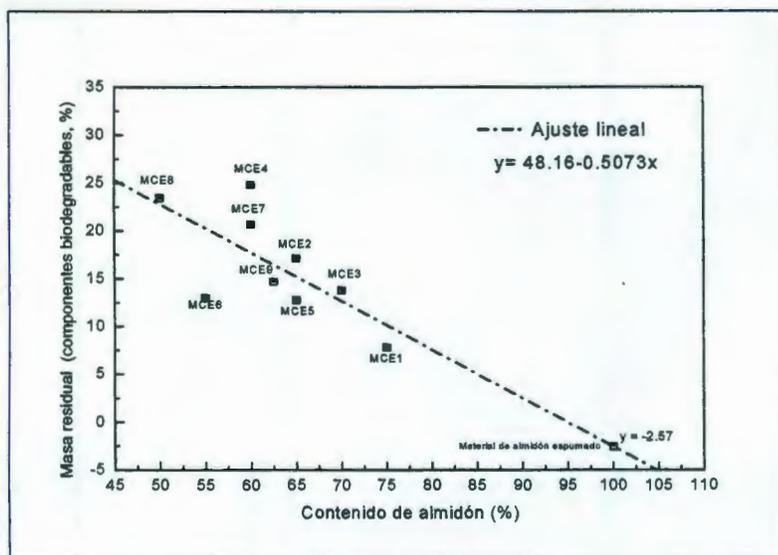


Figura 3.13. Gráfica del porcentaje de masa residual en 30 días de compostaje de los MCE vs contenido de almidón.

El análisis de varianza de la tabla 3.12 indica que las 3 variables (efectos principales) y las interacciones de segundo orden, son significativas ($P < 0.05$), sobre la variable dependiente (masa residual). La presencia de curvatura de la superficie influenciada por los puntos centrales es significativa ($P = 0.036$) y el modelo de efectos cuyos datos se presentan en la tabla 3.13 carece de falta de ajuste ($P > 0.05$). El efecto estimado de las variables significativas indican un incremento en la resistencia a la biodegradación de los materiales con excepción de la interacción PLA-CaCO₃ que indica una mayor biodegradabilidad del material (ver tabla 3.13). Estos resultados se justifican ya que el carbonato de calcio es un mineral recalcitrante a la biodegradación. Se ha demostrado que la celulosa y PLA son materiales compostables, no obstante, sus tiempos de degradación en un sistema de compostaje difieren debido a los diferentes mecanismos de degradación, influenciados por la estructura química y propiedades de cada polímero (peso molecular, cristalinidad, Tg, grupos funcionales, etc.).

Tabla 3.12. ANOVA para el % de la masa residual.

| Fuente | GL | SC sec | SC ajust. | MC ajust. | F | P |
|-----------------------------|----|---------|-----------|-----------|--------|-------|
| Efectos principales | 3 | 464.429 | 464.429 | 154.810 | 235.03 | 0.000 |
| Interacciones de 2do. orden | 3 | 43.043 | 43.043 | 14.348 | 21.78 | 0.015 |
| Curvatura | 1 | 8.727 | 8.727 | 8.727 | 13.25 | 0.036 |
| Error residual | 3 | 1.976 | 1.976 | 0.659 | | |
| Falta de ajuste | 1 | 0.093 | 0.093 | 0.093 | 0.10 | 0.783 |
| Error puro | 2 | 1.883 | 1.883 | 0.942 | | |
| Total | 10 | 518.176 | | | | |

En la gráfica de Pareto de la figura 3.14 se observa el orden de significancia decreciente de los factores: carbonato de calcio > celulosa > PLA > interacción PLA-celulosa. Las interacciones entre celulosa-CaCO₃ y PLA-celulosa no producen cambios significativos.

Tabla 3.13. Modelo de efectos y coeficientes estimados para el % de la masa residual.

| Término | Efecto | Coef. | Coef. de EE | T | P |
|-----------------------|--------|--------|-------------|--------|-------|
| Constante | | 31.687 | 0.2869 | 110.43 | 0.000 |
| PLA | 5.843 | 2.922 | 0.2869 | 10.18 | 0.002 |
| Celulosa | 8.002 | 4.001 | 0.2869 | 13.94 | 0.001 |
| CaCO ₃ | 11.578 | 5.789 | 0.2869 | 20.17 | 0.000 |
| PLA*Celulosa | 1.063 | 0.531 | 0.2869 | 1.85 | 0.161 |
| PLA*CaCO ₃ | -4.358 | -2.179 | 0.2869 | -7.59 | 0.005 |
| Celulosa* | 1.182 | 0.591 | 0.2869 | 2.06 | 0.132 |
| CaCO ₃ | | | | | |
| Puntos centrales | | -2.000 | 0.5495 | -3.64 | 0.036 |

R-cuad. = 99.62% R-cuad.(pred.) = 95.35% R-cuad.(ajustado) = 98.73

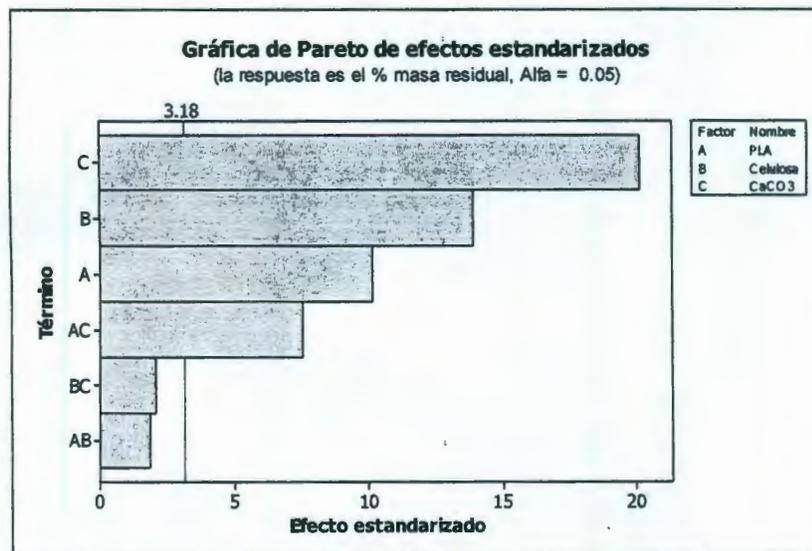


Figura 3.14. Gráfica de Pareto en función de los factores: PLA, celulosa y CaCO₃ vs efectos sobre el % de la masa residual.

Resulta evidente de los resultados obtenidos, que el contenido de carbonato de calcio es el factor principal que retarda la biodegradación de los materiales compuestos espumados, por lo que si se pretende obtener una rápida y mayor

biodegradación de los materiales, el contenido de carbonato de calcio se debería mantener en su nivel más bajo, en este caso un 10%.

3.2.3 Caracterización de los materiales sometidos a compostaje

3.2.3.1 Análisis FT-IR

En la figura 3.15 se presentan los espectros de Infrarrojo de los componentes empleados en la formulación y se realiza una comparación con un material compuesto espumado seleccionado (MCE8) para observar la modificación química debido a la incorporación de los componentes en la formulación.

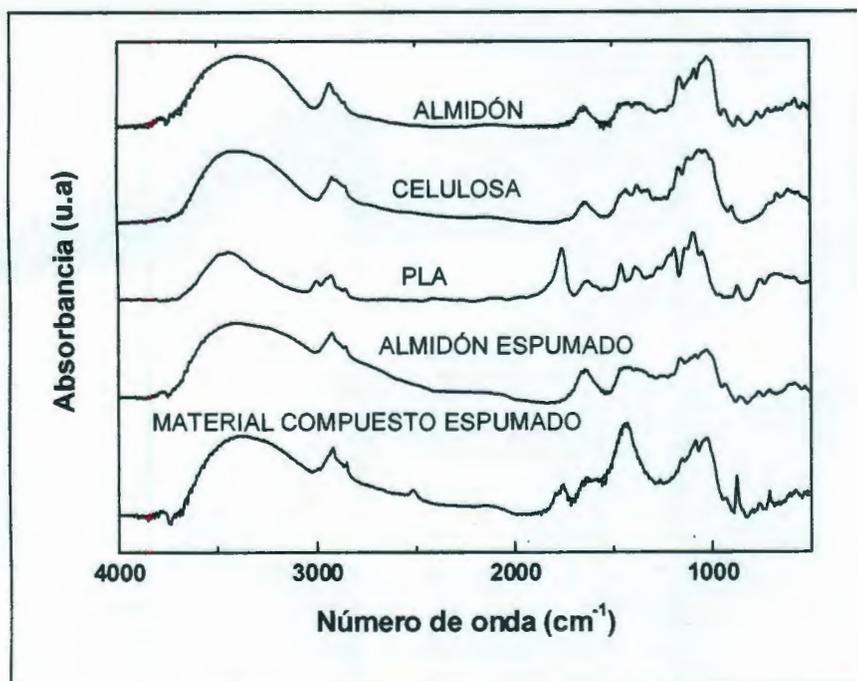


Figura 3.15 Contribución de los materiales utilizados como refuerzo, en el espectro FT-IR del MCE8.

En el espectro del material compuesto espumado predominan las bandas características del almidón ya que es la base de la matriz del material compuesto a diferencia de la celulosa que está presente en menores porcentajes (5 a 10%), sin embargo, no se descarta su contribución y su posible traslape con las bandas del almidón pues ambas estructuras químicas son similares.

En 1756 cm^{-1} se observa una ligera absorción, característica de los C=O del grupo éster presente en la estructura química del PLA.³¹ Las bandas de absorción centradas en 1430 cm^{-1} , 875 cm^{-1} y 712 cm^{-1} son características de las vibraciones de estiramiento y deformación del enlace C=O del ion carbonato en el espectro de infrarojo del carbonato de calcio.^{60,61} En la tabla 3.14 se resumen las absorciones y asignación de los grupos funcionales, y la contribución de los componentes en el material compuesto.

Tabla 3.14. Asignación de bandas características presentes en los espectros FT-IR de los MCE.^{31,59-61}

| Bandas de absorción, cm^{-1} | Asignación | | | |
|---------------------------------------|--|--|--|-------------------|
| | Almidón | PLA | Celulosa | CaCO ₃ |
| 3397 | Estiramiento de O-H de grupos OH y moléculas de agua absorbida | Estiramiento de O-H de grupos OH y moléculas de agua absorbida | Estiramiento de O-H de grupos OH y moléculas de agua absorbida | |
| 2920 | Estiramiento C-H asimétrico de CH ₂ | Estiramiento C-H asimétrico de CH ₂ | Estiramiento C-H asimétrico de CH ₂ | |
| 2850 | Estiramiento C-H simétrico de CH ₂ | Estiramiento C-H simétrico de CH ₃ | Estiramiento C-H simétrico de CH ₂ | |
| 1756 | | Estiramiento -C=O del grupo éster | | |

Continuación tabla 3.14. Asignación de bandas características presentes en los espectros FT-IR de los MCE.^{31,59-61}

| Bandas de absorción, cm^{-1} | Asignación | | | |
|---------------------------------------|---|---|---|--|
| | Almidón | PLA | Celulosa | CaCO_3 |
| 1647 | Flexión O-H de moléculas de agua absorbida | | Flexión O-H de moléculas de agua absorbida | |
| 1432 | | Flexión C-H del grupo CH_3 , | Deformación asimétrica C-H de CH_2 | Estiramiento del enlace C=O del ión CO_3^{-2} |
| 1157 | Estiramiento C-O del C-O-C | | Estiramiento C-O del C-O-C | |
| 1080 | Flexión C-H | Estiramiento C-O | Estiramiento C-O | |
| 1024 | Estiramiento C-O, Flexión C-OH | | Estiramiento C-O | |
| 931 | Enlaces α -glucosídicos, C-O-C | | | |
| 875 | | Estiramiento C-C de la estructura principal | | Deformación C=O del ión CO_3^{-2} |
| 860 | Deformación del C-H de grupos CH_2 | | | |
| 763 | Estiramiento C-C, de anillo piranosa | | | |
| 712 | | | | C=O del ión CO_3^{-2} |
| 670 | | | Flexión O-H del grupo OH | |

La figura 3.16 representa los espectros de infrarrojo de una de las muestras seleccionadas MCE1 (75A/10PLA/5cel/10CaCO₃), antes y después del compostaje, monitoreadas a diferentes tiempos como se indica en la figura. Las flechas hacia abajo indican una disminución de las absorciones y las flechas hacia arriba indican un aumento en las absorciones. En base a los análisis de los espectros se pueden apreciar las modificaciones que sufre el material en su composición química en las siguientes regiones:

1. Región de Absorción comprendida entre 3500-2800.

Entre 3500 y 3100 se encuentran las vibraciones del enlace O-H (3400) del grupo hidroxilo del almidón y celulosa, de las absorciones de moléculas de agua, y del PLA. En la región 2900 cm⁻¹ y 2800 cm⁻¹ se atribuyen a las absorciones de estiramiento, características de los enlaces C-H de los grupos metilenos tanto del almidón como de la celulosa y los grupos metilos del PLA.

2. Región de absorción comprendida entre 1800-500 cm⁻¹.

Los cambios más notables se observan en esta zona, principalmente en la región característica de los carbohidratos comprendida entre 1157 cm⁻¹ y 931 cm⁻¹.

Los espectros presentan una amplia banda comprendida entre 3500-3000 cm⁻¹ con intensidades menores conforme transcurre el tiempo de exposición de las muestras en compostaje; esta disminución de las bandas de absorción de los grupos hidroxilos presentes en la estructura del almidón y la celulosa, se atribuye principalmente a la biodegradación del almidón. También se observa la aparición de nuevas absorciones y que posiblemente pueden ser originadas por iones amonio cuyas regiones de absorción se encuentra en 3300-3030 cm⁻¹ y 1430-1390 cm⁻¹,⁶² como resultado de la etapa de mineralización de las muestras durante el compostaje; ya que esta etapa consiste en la formación de gases (CO₂,

N₂, H₂), agua, sales minerales y nueva biomasa, liberados al ambiente una vez que los microorganismos han asimilado los fragmentos oligoméricos del material orgánico.⁶³

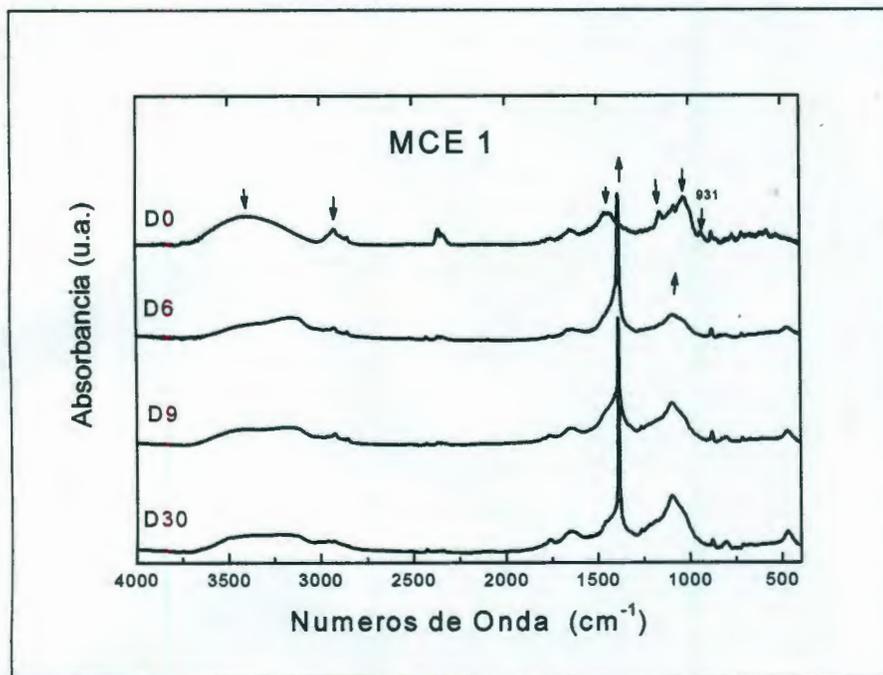


Figura 3.16. Comparación de espectros FT-IR de la muestra MCE1 en función del tiempo de compostaje.

Un indicativo de la biodegradación de los compuestos orgánicos es la disminución de las bandas de absorción características de los grupos metilos y metilenos localizadas en la región $2900-2800\text{ cm}^{-1}$.^{64,65}

La absorción centrada en 1383 cm^{-1} también puede atribuirse a iones de nitratos y compuestos nitro alifáticos lo cual puede corroborarse con la presencia de bandas con menor intensidad en 839 cm^{-1} y $1560-1540\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.⁶² Carballo y col.,⁶⁶ atribuyen la banda 1383 cm^{-1} a los modos de estiramiento del N-O de grupos nitratos en un análisis de extractos de composta; Smidh y col.,⁶⁴ también atribuyen esta absorción a los grupos nitratos y refieren esta banda como

resultado de la última etapa del proceso de compostaje (estabilización y maduración) en un estudio de la caracterización de los diferentes estados del proceso de compostaje, utilizando una mezcla de residuos de cocina y jardín, como materiales orgánicos.

La disminución de las bandas características de los polisacáridos en la región $1157-1020\text{ cm}^{-1}$ es de los cambios más notables y la subsecuente aparición de una banda centrada en 1097 cm^{-1} atribuida a los grupos fosfatos⁶² con la cual se concluye que la mayor parte del almidón es degradado por los microorganismos durante el proceso de compostaje y corroborándose de acuerdo con el mecanismo de degradación enzimática del almidón, ya que éste es atacado principalmente en los enlaces α -glucosídicos el cuál se verifica por la disminución o desaparición de la banda centrada en 931 cm^{-1} atribuida a dichos enlaces;⁵⁹ estos cambios también fueron notados en estudios de biodegradación realizados en diferentes ambientes: gránulos de almidón en medios enzimáticos,⁴⁶ mezclas de almidón y otros polisacáridos en suelo,⁴⁷ mezcla de polietileno y almidón, en suelo;⁴⁸ y mezclas de almidón-PVA en un sistema de compostaje.⁵⁰

En general, este patrón de cambios se observa en la estructura química de las muestras seleccionadas MCE1 (75A/10PLA/5cel/10CaCO₃), MCE3 (70A/10PLA/10cel/10CaCO₃), MCE8 (50A/20PLA/10cel/20CaCO₃) y MCE10 (62.5A/15PLA/7.5cel/15CaCO₃) para su análisis por espectroscopía FT-IR después de ser sometida a 30 días de compostaje, como puede verse en la figura 3.17. Esta figura representa una comparación de los espectros FT-IR de absorción de dichas muestras, en donde la variación en la intensidad de la región $1400-1380\text{ cm}^{-1}$ y la banda en 1097 cm^{-1} indican una resistencia a la biodegradación en función de la mineralización de las muestras, conforme disminuye el contenido de almidón.

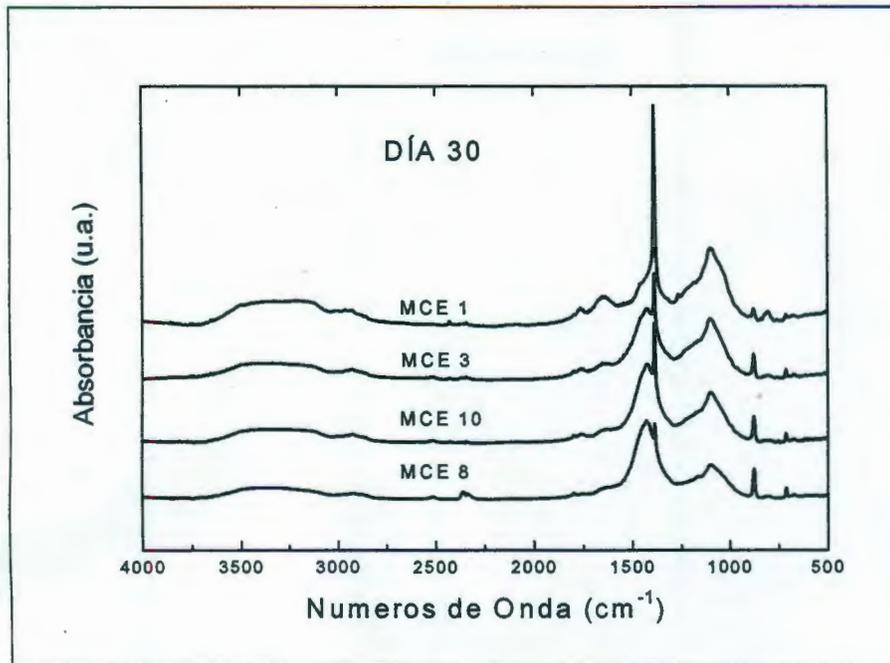


Figura 3.17. Comparación de espectros FT-IR después de 30 días en compostaje de 4 muestras seleccionadas.

3.2.3.2 Análisis MEB

En la figura 3.18 se presenta una comparación de las micrografías de los materiales compuestos seleccionados antes y después del compostaje.

En la figura 3.18 (a) se presentan las micrografías de las superficies de las muestras antes de ser sometidas a compostaje. La fractura que presentan los materiales MCE1 (75A/10PLA/5cel/10CaCO₃) es atribuida a la manipulación de las muestras, mientras que en los materiales MCE8 (50A/20PLA/10cel/10CaCO₃) es atribuido a que contienen un mayor porcentaje de PLA, celulosa y CaCO₃ lo que impidió que se distribuyeran uniformemente ocasionando grietas en el material debido a la incompatibilidad del PLA y CaCO₃ con la matriz, generando una pobre región interfacial provocando la fractura del material. La presencia de cavidades

sobre las superficies de los materiales, es atribuido a las burbujas de aire o vapor que se contraen y rompen durante el proceso de compresión.²⁶

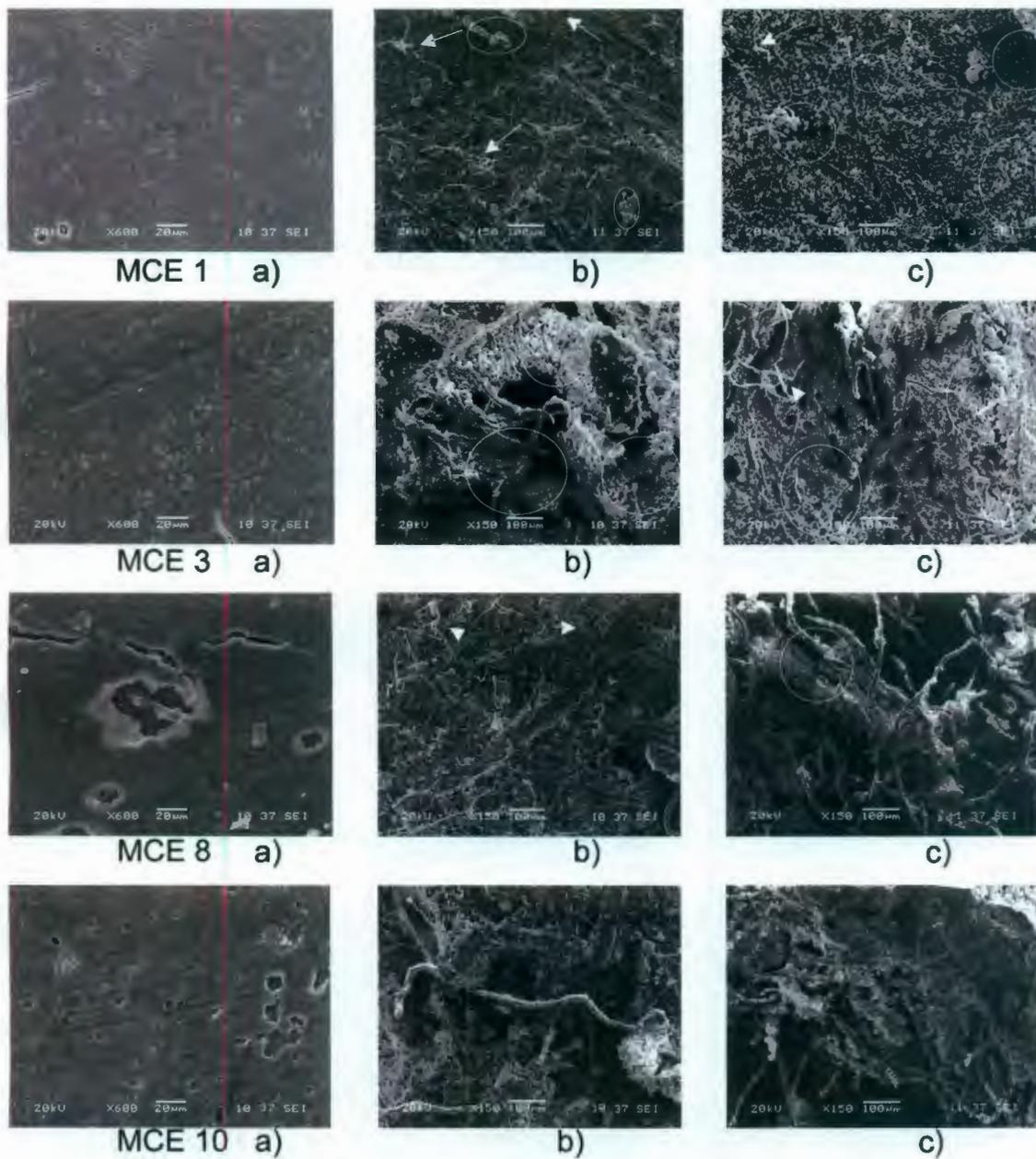


Figura 3.18. Micrografías de las muestras seleccionadas (a) antes, (b) después de 9 y (c) 30 días de compostaje.

En la figura 3.18 (b) y (c), se presenta una comparación de las micrografías tomadas a las muestras después de ser sometidas a 9 y 30 días de compostaje. Las muestras fueron ampliamente degradadas por los microorganismos causando la desintegración de los materiales como se observa en las micrografías. En las micrografías correspondientes al día 9 se aprecia la colonización parcial de la matriz y la formación de biofilms (indicados por flechas) secretados por los microorganismos, lo que permitió adherirse a la matriz y promover el crecimiento poblacional (encerrados en círculos) como se observa en las micrografías de las muestras en el día 30. En estas últimas también puede observarse la resistencia de las fibras al ataque microbiano; sin embargo su degradación se observó en una disminución en el tamaño de sus diámetros. Resultados similares fueron reportados en un estudio de biodegradación en compostaje de una mezcla de PLA/almidón/fibras de coco por un período de 43 días de incubación.⁵

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En base al análisis de los resultados obtenidos se concluye:

- Se obtuvieron materiales compuestos espumados a base de una matriz de almidón.
- La incorporación de PLA, celulosa y CaCO_3 mejoraron las propiedades mecánicas de la matriz de almidón. Estas fueron superiores hasta de un 300% con respecto a las bandejas de poliestireno analizadas.
- La incorporación de los 3 componentes redujeron entre un 25 y un 60% la capacidad de absorción de los materiales compuestos con respecto a los materiales 100% de almidón espumado.
- Los materiales compuestos espumados se desintegraron un 80 a 50% durante 30 días de compostaje, por lo que se pueden considerar como compostables.
- De acuerdo con el análisis estadístico, la celulosa resulto ser el componente más significativo en el incremento de las propiedades mecánicas a la flexión y en el aumento de las densidades de los materiales compuestos espumados. Este comportamiento de reforzamiento puede ser atribuido a la afinidad que existe entre las fibras de celulosa y la matriz de almidón, ambos son polisacáridos, lo que propició la conformación de una adecuada región interfacial. Por otra parte, la presencia de las fibras celulósicas incrementó la viscosidad de las mezclas y ello se tradujo en un aumento en la densidad de los materiales.

- El análisis estadístico reveló que los tres materiales incorporados influyeron significativamente en la capacidad de absorción de humedad, mientras que el CaCO_3 fue el factor más importante a considerar en el compostaje de los materiales debido a que es el componente más recalcitrante a la biodegradación en la formulación de los materiales compuestos.
- Los materiales compuestos fueron entre 7 a 10 veces más densos con respecto a las bandejas de poliestireno. Sin embargo, las densidades de los materiales estuvieron dentro del intervalo reportado para compuestos espumados biodegradables lo que nos indica que pueden ser empleados en la producción de bandejas desechables con la característica de ser compostables.
- El material compuesto que produjo las mejores propiedades dentro del intervalo estudiado en el diseño experimental, fue la formulación MCE3; basada de 70% de almidón, 10 % de PLA, 10 % de Celulosa y 10 % de CaCO_3 ya que tuvieron la mejor distribución de los componentes dentro de la matriz, presentando resistencia a la flexión de 2.09 MPa, densidad de 0.334 g/cm^3 , 7.07 % de absorción de humedad, y fue el segundo material que se degradó con mayor rapidez en condiciones de compostaje.
- Para futuras investigaciones se recomienda mejorar el proceso de mezclado y continuar el estudio experimental utilizando un diseño central compuesto con el objeto de optimizar sus propiedades.

BIBLIOGRAFIA

1. E. S. Stevens, Green Plastics: An introduction to the new science of biodegradable plastics, Princeton and Oxford, New Jersey, 2002, 1-237.
2. A. A. Shah, F. Hasan; A. Hammed; S. Ahmed, Biological degradation of plastics: A comprehensive review, *Biotechnology advances*, 26, 246-265, 2008.
- 3.-G. Davis; J.H. Song, Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management, *Industrial crops and products*, 23, 147-161, 2006.
4. ASTM D6400-99, Especificaciones estandarizadas para plásticos compostables, *Anual book of ASTM standar*, 8.03, 2003, 994-996.
5. R. F. Tester; J. Karkalas; X. Qi, Starch Composition, fine structure and architecture, *Journal of cereal science*, 39, 151-165, 2004.
6. A. G. Ruiz. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Ingeniería y ciencia*, ISSN 1794-9165. 2,4, 5-28, 2006.
7. J. Meneses; C. M. Corrales; M. Valencia, Síntesis y Caracterización de un Polímero biodegradable a partir de almidón de yuca, *Revista EIA*, ISSN 1794-1237, 8, 57-67, 2007.
8. M. Hernández-Medina; J. G. Torruco-Uco; L. Chel-Guerrero; D. Betancur-Ancona, Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México, *Ciencia y tecnología de alimentos*, 28, 718-726, 2008.
9. J. W. Lawton; R. L. Shogren; K. F. Tiefenbacher, Effect of batter solids and starch type on the structure of baked starch foams, *Cereal chem.*, 76, 682-687, 1999.
10. W. Schnabel, Polymer degradation principles and practical applications, Hanser, Oxford Univrsity Press , New York, 1981, 154-177.
11. D. Garlotta, A literature review of poly (lactic acid), *Journal of polymers and the environment*, 19, 63-83, 2002.
12. M. Funabashi; Fumi Ninomiya; Masao Kunioka, Method of producing biodegradable reference material and its biodegradability based on international

standard evaluation method (ISO 14855-2), *Journal polymers environment*, DOI 10.1007/s10924-007-0067-2, Springer 2007.

13. G. Kale; R. Auras; S. P. Singh, Degradation of commercial biodegradable packages under real composting and ambient exposure conditions, *Journal of polymers and the environment*, 14, 317-334, 2006.

14. J. Greene, Biodegradation of compostable plastics in green yard-waste compost environment, *Journal of polymers and the environment*, 10.1007/s10924-007-0068-1, 2007.

15. K. G. Ho; A. L. Pometto III; and P. N. Hinz, Effects of temperature and relative humidity on polylactic acid plastic degradation, *Journal of polymers and the environment*, 7, 83-92, 1999.

16. Y. Tokiwa; A. Jarerat, Biodegradation of poly (L-lactide), *Biotechnology letters*, 26, 771-777, 2004.

17. A. Mohanty; M. Misra; L. Drzal, Natural fibers, biopolymers, and biocomposites, Taylor & Francis, 2005.

18. J. Pérez; J. Muñoz-Dorado; T. De la Rubia; J. Martínez, Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicelluloses and lignin: an overview, *Int. microbiol*, 5, 53-63, 2002.

19. S. Shilev; M. Naydenov; V. Vancheva; A. Aladjadjyan en Utilization of by-products and treatment of waste in the food industry, Cap. 15 Composting of food and agricultural wastes, Springer, U.S., 2007, 283-301.

20. Polymer modifiers and additives, Edit; por J. T. Lutz, Jr. Richard, F. Grossman Marcel Dekker, 2001.

21. P. J. Andersen; A. Kumar; S. Hodson, Inorganically filled starch based fiber reinforced composite foam materials for food packaging. *Mat res innovat*, 3, 2-8, 1999.

22. D. C. Montgomery. Diseño y análisis de experimentos, Ed.; Limusa Wyley, México, 2007.

- 23 J. Y. Cha; D.S. Chung; P. A. Seib; R. A. Flores; M. A. Hanna, Physical properties of starch based foams as affected by extrusion temperature and moisture content, *Industrial crops and products*, 14, 23-30, 2001.
- 24 S. Bhatnagar; M. A. Hanna, Physical, mechanical, and thermal properties of starch based plastic foams. *Transactions of ASAE No. 93-6532*, 38, 2, 567-571, 1995.
- 25 S. Bhatnagar; M. A. Hanna, Starch based plastic foams from various starch sources. *Cereal chem.*, 73, 601-604, 1996.
26. R. L. Shogren; J. W. Lawton; W. M. Doane; K. F. Tiefenbacher, Structure and morphology of baked starch foams, *Polymer*, 39, 6649-6655, 1998.
27. L. G. Carr; D. F. Parra; P. Ponce; A. B. Lugao; P. M. Buchler, Influence of fibers on the mechanical properties of cassava starch foams, *Journal of polymers environment*, 14, 179-183, 2006.
28. R. L. Shogren; J. W. Lawton; K. F. Tiefenbacher, Baked starch foams: starch modifications and additives improve process parameters, structure and properties, *Industrial crops and products*, 16, 69-79, 2002.
29. J. F. Zhang; X. Sun, Biodegradable foams of poly(lactic acid)/starch.II. Cellular structure and water resistance, *Journal of applied polymer science*, 106, 3058-3062, 2007.
30. J. Guan; Q. Fang; M. A. Hanna, Functional properties of extruded starch acetate blends, *Journal of polymers and the environment*, 12, 57-63, 2004.
31. J. Guan; M. A. Hanna, Selected morphological and functional properties of extruded acetylated starch-poly(lactic acid) foams. *Ind. Eng. Chem*, 44, 3106-3115, 2005.
32. D. Preechawong; M. Peesan; P. Supaphol; R. Rujiravanit, Characterization of starch/poly(ϵ -caprolactone) hybrid foams, *Polymer testing*, 23, 651-657, 2004.
33. G. M. Glenn; A. K. Klamczynski; K. M. Holtman; J. Shey, B.S. Chiou; J. Berrios, D. Wood; W. Orts; S. H. Imam, Heat expanded starch based compositions, *J. Agric. Food Chem*, 55, 3936-3943, 2007.

34. J. Guan; K. M. Eskridge; M. A. Hanna, Functional properties of extruded acetylated starch-cellulose foams, *Journal of polymers and the environment*, 12,113-121, 2004.
35. G. M. Ganjyal; N. Reddy; Y. Q. Yang; M. A. Hanna, Biodegradable packaging foams of starch acetate blended with corn stalk fibers, *Journal of applied polymer science*, 93, 2627-2633, 2004.
36. N. Soykeabankaew; P. Supaphol; R. Rujiravanit, Preparation and characterization of jute and flax reinforced starch based composite foams, *Carbohydrate Polymers*, 58, 53-63, 2004.
37. P. Cinelli; E. Chiellini; J. W. Lawton; S. H. Imam, Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly (vinyl alcohol), *Polymer degradation and stability*, 91, 1147-1155, 2006.
38. J. W. Lawton; R. L. Shogren; K. F. Tiefenbacher, Aspen fiber addition improves the mechanical properties of baked cornstarch foams, *Industrial crops and products*, 19, 41-48, 2004.
39. P. Salgado; V. Schmidt; S. Molina; A. Mauri; J. Laurindo, Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process, *Journal of food engineering*, 85, 435-443, 2008.
40. G. M. Glenn; W. J. Orts; G. A. R. Nobes, Starch, fiber and CaCO₃ effects on the physical properties of foams made by a baking process, *Industrial crops and products*, 14, 201-212, 2001.
41. J. S. Park.; J. H. Yang; D. H. Kim; D. H. Lee, Degradability of expanded starch/PVA blends prepared using calcium carbonate as the expanding inhibitor, *Journal of applied polymer science*, 93, 911-919, 2004.
42. C. Marrazzo; E. Di Maio; S. Lannace, Foaming of synthetic and natural biodegradable polymers, *Journal of cellular plastics*, 43, 123-133, 2007.
43. A. Hao; Y. Geng; Q. Xu; Z. Lu; L. Yu, Study of different effects on foaming process of biodegradable PLA/starch composites in supercritical/compressed carbon dioxide, *Journal of applied polymer science*, 109, 2679-2686, 2008

44. G. M. Glenn; W. J. Orts, Properties of starch based foam formed by compression/explosion processing. *Industrial crops and products*, 13, 135-143, 2001.
- 45 P. Chaiwutthinan; T. Leejarpai; K. Kongsuwan; V. Luckanatinavong, Effect of density and moisture on the physical properties of tapioca starch foam by baking process. www.amethyst.mtec.or.th/th/seminar/msativ/pdf/PP11.pdf, descargado el 12 de Mayo de 2008.
46. Imam S. H.; S. H. Gordon; A. Mohamed; Harry-O'kuru; B. S. Chiou; G. M. Glenn; W. J. Orts, Enzyme catalysis of insoluble cornstarch granules: impact on surface morphology, properties and biodegradability, *Polymer degradation and stability*, 9, 2894-2900, 2006.
- 47 M. O. Rutiaga; L. J. Galan; L. H. Morales; S. H. Gordon; S. H. Imam; W. J. Orts, G. M. Glenn; K. A. Niño, Mechanical property and biodegradability of cast films prepared from blends of oppositely charged biopolymers, *Journal of polymers and the environment*, 13, 185-191, 2005.
48. W. Shujun; Y. Jiugao; Y. Jinglin, Preparation and characterization of compatible and degradable thermoplastic starch/polyethylene film, *Journal of polymers and the environment*, 14, 65-70, 2006.
49. R. L. Shogren; W.M. Doane; D. Garlotta; L.W. Lawton; J.L. Willet, Biodegradation of starch/poly(lactic/poly(hydroxyester-ether) composite bars in soil, *Polymer degradation and stability*, 79, 405-411, 2003.
50. R. Jayasekara; I. Harding; I. Bowater; G. B. Y. Christie; G. T. Lonergan, Biodegradation by composting of surface modified starch and PVA blended films, *Journal of polymers and the environment*, 11, 49-56, 2003.
51. R. Jayasekara; S. Sheridan; E. Loubakos; H. Beh; G. B. Y. Christie; M. Jenkins; P.B. Halley; S. McGlashan; G. T. Lonergan, Biodegradation and ecotoxicity evaluation of a bionelle and starch blend and its degradation products in compost, *International biodeterioration & biodegradation*, 51, 77-81, 2003.

52. R. Iovino; R. Zullo; M. A. Rao; L. Cassar; L. Gianfreda, Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. *Polymer degradation and stability*, 93, 147-157, 2008.
53. G. M. Ganjyal; R. Weber; H. A. Hanna, Laboratory composting of extruded starch acetate and polylactic acid blended foams, *Biosources technology*, 98, 3176-3179, 2007.
54. F. Degli-Innocenti; M. Tosin; C. Bastioli, Evaluation of the biodegradation of starch and cellulose under controlled composting conditions, *Journal of environmental polymer degradation*, 6, 197-202, 1998.
55. M. Avella; M. E. Errico; P. Laurienzo; E. Martuscelli; M. Raimo; R. Rimedio, Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/Starch composite, *Polymer*, 41, 3875-3881, 2000
56. S. H. Imam; P. Cinelli; S. H. Gordon; E. Chiellini, Characterization of biodegradable composite films prepared from blends of poly(vinyl alcohol), cornstarch, and lignocellulosic fiber, *Journal of polymer and the environment*, 13, 47-55, 2005.
57. V. T. Breslin, Degradation of starch-calcium carbonate disposable packaging in a solid waste composting facility, *Journal of environmental polymer degradation*, 6, 9-21, 1998.
58. N. Cazaurang-Martínez; S. Peraza-Sánchez; C.A. Cruz-Ramos, Dissolving-grade pulps from henequén Cellulose, *Chemistry and technology*, 24, 629-638, 1990.
59. R. Kizil; J. Irudayaraj; K. Seetharaman, Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy, *J. Agric. Food Chem.*, 50, 3912-3918, 2002.
60. An-Jian Xie, Chun-Yan Zhang, Yu-Hua Shen, Ling-Guang Qiu, Pei-Pei Xiao, and Zhao-Yang Hu. Morphologies of calcium carbonate crystallites grown from aqueous solutions containing polyethylene glycol. *Cryst. Res. Technol.* 41, 10, 967 – 971, 2006.

61. D.O. Kevin, A Guide to Identifying Common Inorganic Fillers and Activators Using Vibrational Spectroscopy. Jackson T.A.R.R.C. Brickendonbury, Hertford SG13 8NL United Kingdom, *The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy*, descargado el 15 de Julio de 2009.
62. J. Coates, Interpretation of infrared spectra, a practical approach, *Encyclopedia of analytical Chemistry*. Jhon Wiley & Sons Ltd, Chichester, 10815-10837, 2000.
63. N. Lucas; C. Bienaime; C. Belloy; M. Queneudec; F. Silvestre; J. E. Nava, Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques, *Chemosphere*, 73, 429-442, 2008.
64. E. Smidt; K.U Eckhardt; P. Lechner; H. R. Schulten; P. Leinweber, Characterization of different decomposition stages of biowaste using FT-IR spectroscopy and pyrolysis fiel ionization mass spectrometry, *Biodegradation*,16, 67-79, 2005.
65. E. Smidt; K. Meissl, The applicability of fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management, *Waste management*, 27, 268-276, 2007.
66. T. Carballo; M. V. Gil; X. Gómez; F. Gonzalez Andres; A. Moran, Characterization of different compost extracts using fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis, *Biodegradation*, 2008.