



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

**ESTUDIO DE LA RETROGRADACIÓN EN MEZCLAS
DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO DE YUCA (TPS) Y
POLICAPROLACTONA (PCL)**

Tesis que presenta:

JOSÉ HERMINSUL MINA HERNÁNDEZ

En opción al título de

**MAESTRO EN CIENCIAS EN MATERIALES
POLIMÉRICOS**

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO
Agosto, 2011



Mérida, Yucatán, México, a 09 de Agosto de 2011

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

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



Firma: _____
Nombre: JOSE HERMUSUL MINA HERNANDEZ

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA DE YUCATAN A.C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

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

ESTUDIO DE LA RETROGRADACIÓN EN MEZCLAS DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO DE YUCA (TPS) Y POLICAPROLACTONA (PCL)

perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias en Materiales Poliméricos del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del Dr. Alex Valadez González.

Atentamente,

Dr. Oscar A. Moreno Valenzuela

Director Académico

Centro de Investigación Científica de Yucatán, AC.

EL PRESENTE TRABAJO FUE REALIZADO EN LA UNIDAD DE MATERIALES
DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A.C. BAJO LA
DIRECCIÓN DEL DR. ALEX VALADEZ GONZÁLEZ.

DEDICATORIA

A Dios por la fortaleza para salir adelante, a mis padres por una vida de dedicación, a mis hermanos y demás familiares por su apoyo incondicional, y a Tanit por que fue mi complemento cuando me encontré lejos de casa, y lo continúa siendo aunque regresé a ella.

AGRADECIMIENTOS

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

- El Doctor Alex Valadez González quien con su calidez humana y amplio conocimiento, me facilitó el proceso de ejecución de la Tesis de Maestría; además de dejarme enseñanzas importantes en el campo personal y profesional.
- El Doctor Pedro Herrera, quien fue mi primer contacto en el CICY y en general en México, porque gracias a su colaboración pude consolidar mis estudios de Maestría.
- El Centro de investigación Científica de Yucatán (CICY), por aceptarme en el programa de Maestría en Ciencias en Materiales Poliméricos.
- El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo financiero otorgado durante la Maestría.
- Los investigadores y los técnicos de la Unidad de Materiales del CICY, especialmente al Doctor Manuel Cervantes Uc, por su apoyo científico y tecnológico, lo cual fue fundamental durante la ejecución de los experimentos y el análisis de los resultados.
- La empresa Industrias del Maíz de Cali - Colombia, especialmente al Dr. Álvaro Figueroa y al MsC. Alejandro Valderrama, por facilitarme las muestras de almidones de yuca utilizadas en esta investigación.
- Los Doctores Lucién Veleza del Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV-Mérida), Departamento de Física Aplicada,

Fernando Hernández y Manuel Cervantes Uc, del Centro de Investigación Científica de Yucatán, y Emilio Pérez del Instituto Tecnológico de Calkiní, por los valiosos aportes hechos a partir de la revisión y evaluación del documento de tesis elaborado.

- El personal de la sub-dirección de Postgrado, encabezado por la Licenciada Gilma Michell, por su asesoría y colaboración.
- La Doctora Patricia Quintana del Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV-Mérida), por facilitarme el acceso a las pruebas de difracción de rayos-X.
- La Q.I. Tanit Toledano Thompson, del CICY, por las micrografías del SEM.
- La Q.I. María Verónica Moreno Chulim, del CICY, por su ayuda en el trabajo experimental hecho.
- El personal de la biblioteca y del departamento de cómputo, por su siempre buena disposición y colaboración.
- El M.C. Daniel H. Aguilar Treviño del Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV-Mérida), por los difractogramas de rayos-X.
- A mis amigos y compañeros, por el apoyo y los ratos de esparcimiento que quedarán en la memoria.

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN	5
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE	8
1.1 ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO (TPS)	8
1.2 GLICEROL COMO PLASTIFICANTE DEL ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO (TPS)	11
1.3 PRODUCCIÓN DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO	14
1.4 RETROGRADACIÓN DEL ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO	16
1.5 MEZCLAS DE TPS CON POLICAPROLACTONA	18
OBJETIVOS	21
OBJETIVO GENERAL	21
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS	22
2.1 MATERIALES	22
2.1.1 Almidón de yuca (<i>manihot sculenta Crantz</i>)	22
2.1.2 Glicerol	22
2.1.3 Policaprolactona (PCL)	22
2.2 PREPARACIÓN DEL ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO (TPS)	23
2.3 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO Y POLICAPROLACTONA (TPS-PCL)	24
2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL	25
2.4.1 Caracterización físico-química	25
2.4.1.1 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	25
2.4.1.2 Absorción de humedad	25
2.4.1.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	26
2.4.1.4 Difracción de Rayos-X (DRX)	26
2.4.2 Caracterización mecánica (ensayo de tensión)	27
2.4.3 Análisis Mecánico-dinámico (DMA)	28
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
3.1 PREPARACIÓN DEL ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO Y ANÁLISIS DEL	

PROCESO DE RETROGRADACIÓN	29
3.1.1 Caracterización físico-química, térmica y mecánica del almidón termoplástico (TPS)	29
3.1.1.1 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	29
3.1.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	34
3.1.1.3 Difracción de Rayos-X (XRD)	36
3.1.1.4 Isotermas de Absorción de Humedad	43
3.1.1.5 Análisis mecánico-dinámico (DMA)	45
3.1.1.6 Propiedades mecánicas (ensayo de tensión)	49
3.2 INFLUENCIA DE LA POLICAPROLACTONA EN LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS Y TÉRMICAS DE LA MEZCLA BINARIA TPS - PCL	55
3.2.1 Caracterización físico-química, térmica y mecánica de la mezcla binaria TPS-PCL	55
3.2.1.1 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	55
3.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	58
3.2.1.3 Absorción de humedad	60
3.2.1.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)	62
3.2.1.5 Propiedades mecánicas (ensayo de tensión)	63
3.2.1.6 Difracción de Rayos-X (XRD)	67
CONCLUSIONES	72
TRABAJO A FUTURO	75
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
ANEXOS	84
1. CURVA DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS PARA EL ALMIDÓN DE YUCA SIN PLASTIFICAR	84
2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL ALMIDÓN DE YUCA CON Y SIN PLASTIFICANTE	85
3. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE LA POLICAPROLACTONA (PCL)	86

LISTADO DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1 Contenidos de amilosa y amilopectina en almidones, según su origen botánico.	9
Tabla 3.1. Bandas típicas de un espectro FTIR para un almidón sin plastificar.	31
Tabla 3.2. Ángulos de difracción 2θ del almidón de yuca, antes y después del proceso de plastificación.	37
Tabla 3.3. Porcentaje de cristalinidad de los almidones con y sin plastificante, acondicionados a 29 y 54% de humedad relativa.	41
Tabla 3.4. Absorción de humedad de almidones termoplásticos a diferentes condiciones de almacenamiento.	45
Tabla 3.5. Propiedades mecánicas a tensión de diferentes muestras de almidón termoplástico, a diferentes condiciones de almacenamiento.	54
Tabla 3.6. Bandas típicas en espectros FTIR, de las mezclas binarias PCL-TPS	57
Tabla 3.7. Propiedades mecánicas a tensión para almidón termoplástico, policaprolactona y mezclas ternarias con 40, 50 y 60% de PCL, acondicionados a 54 % de humedad relativa y 25°C durante 17 días.	64
Tabla 3.8. Porcentaje de cristalinidad de las mezclas binarias TPS-PCL, acondicionadas a 54% de humedad relativa.	69

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1. Estructura de la amilosa.	8
Figura 1.2. Estructura de la amilopectina.	8
Figura 1.3. Estructura, apariencia y organización de la amilopectina (a-e) dentro del gránulo de almidón.	9
Figura 1.4. Estructuras cristalinas sub-tipo A y B en almidones.	10
Figura 1.5. Enlaces de hidrógeno entre el glicerol y el almidón.	13
Figura 2.1. Estimación de las áreas amorfa y cristalina en un difractograma de rayos-X.	27
Figura 3.1. Espectros de infrarrojo en transmitancia, para el almidón sin plastificar y un TPS acondicionado a 17 días y 54% de humedad relativa. Intervalos de: (a) 4000 – 2400 cm^{-1} y (b) 1400 – 850 cm^{-1} .	30
Figura 3.2. Espectros de infrarrojo en absorbancia del almidón sin plastificar y tres TPS acondicionados a 54% de humedad relativa.	32
Figura 3.3. Índices de cristalinidad del TPS medidos a diferentes tiempos de acondicionamiento, a 29 y 54% de humedad relativa.	34
Figura 3.4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM de: (a) partículas de almidón sin plastificar y (b) superficie de fractura en tensión del TPS a 54% de humedad relativa y 17 días de almacenamiento.	35
Figura 3.5. Difracción de rayos-X del almidón de yuca sin plastificar y los TPS, acondicionados a 5 y 26 días de almacenamiento (54% humedad relativa).	36
Figura 3.6. Difracción de rayos-X del almidón de yuca sin plastificar y los TPS, acondicionados a 5 y 26 días de almacenamiento (29% humedad relativa).	39
Figura 3.7. Áreas cristalina y amorfa del almidón sin plastificar.	40
Figura 3.8. Áreas cristalina y amorfa del TPS, acondicionado a 5 días y 54% de humedad relativa.	41
Figura 3.9. Áreas cristalina y amorfa del TPS, acondicionado a 26 días y 54% de humedad relativa.	42
Figura 3.10. Áreas cristalina y amorfa del TPS, acondicionado a 5 días y 29% de humedad relativa.	42
Figura 3.11. Áreas cristalina y amorfa del TPS, acondicionado a 26 días y 29% de humedad relativa.	43
Figura 3.12. Isotermas de absorción, a diferentes tiempos de almacenamiento, para muestras de almidón termoplástico acondicionadas a 29 y 54% de humedad relativa.	44

Figura 3.13. Análisis mecánico-dinámico para muestras de almidón termoplástico a diferentes tiempos, acondicionadas a 54% de humedad relativa.	46
Figura 3.14. Análisis mecánico-dinámico para muestras de almidón termoplástico acondicionadas por 70 días, a humedades relativas de (a) 29 y (b) 54%.	48
Figura 3.15. Curvas Esfuerzo Vs deformación del TPS para diferentes tiempos de almacenamiento.	49
Figura 3.16. Resistencia máxima a tensión del TPS en función del tiempo de almacenamiento, para 29 y 54% de humedad relativa.	52
Figura 3.17. Deformación máxima del TPS en función del tiempo de almacenamiento, para 29 y 54% de humedad relativa.	52
Figura 3.18. Módulo de elasticidad del TPS en función del tiempo de almacenamiento, para 29 y 54% de humedad relativa.	53
Figura 3.19. Espectros de infrarrojos en transmitancia para: (a) policaprolactona PCL; (b) almidón termoplástico TPS; (c) mezcla TPS40 - PCL60; (d) mezcla TPS50 - PCL50 y (e) mezcla TPS60 - PCL40, acondicionados al 54% de humedad relativa.	56
Figura 3.20. Espectros de infrarrojos en transmitancia para: (a) policaprolactona PCL; (b) almidón termoplástico TPS; (c) mezcla TPS40 - PCL60; (d) mezcla TPS50 - PCL50 y (e) mezcla TPS60 - PCL40, acondicionados al 29% de humedad relativa.	58
Figura 3.21. Microscopías electrónicas de barrido tomadas a 500X en la superficie de ruptura en tensión para: (a) mezclas TPS 40 - PCL 60; (b) mezclas TPS 50 - PCL 50 y (c) mezclas TPS 60 - PCL 40.	59
Figura 3.22. Absorción de humedad de: (a) almidón termoplástico; (b) mezcla TPS60-PCL40; (c) mezcla TPS50-PCL50 y (d) mezcla TPS40-PCL60, acondicionados a 54% de humedad relativa.	61
Figura 3.23. Absorción de humedad de: (a) almidón termoplástico; (b) mezcla TPS60-PCL40; (c) mezcla TPS50-PCL50 y (d) mezcla TPS40-PCL60, acondicionados a 29% de humedad relativa.	61
Figura 3.24. Análisis termogravimétrico (TGA) de: (a) policaprolactona (PCL); (b) mezcla TPS40 - PCL60; (c) mezcla TPS50 - PCL50; (d) mezcla TPS60 - PCL40 y (e) almidón termoplástico (TPS).	62
Figura 3.25. Derivada del análisis termogravimétrico (DTG) de: (a) mezcla TPS40 - PCL60; (b) mezcla TPS50 - PCL50 y (c) mezcla TPS60 - PCL40.	63
Figura 3.26. Módulo de elasticidad a tensión del almidón termoplástico y las mezclas binarias TPS-PCL a contenidos de 40, 50 y 60% de policaprolactona, en función del tiempo de acondicionamiento a 54% de humedad relativa y 25°C.	65

Figura 3.27. Resistencia máxima a tensión del almidón termoplástico y las mezclas binarias TPS-PCL a contenidos de 40, 50 y 60% de policaprolactona, en función del tiempo de acondicionamiento a 54% de humedad relativa y 25°C.	66
Figura 3.28. Áreas cristalina y amorfa de la policaprolactona.	67
Figura 3.29. Áreas cristalina y amorfa de la mezcla binaria TPS60-PCL40 acondicionadas a 5 días y 54% de humedad relativa.	69
Figura 3.30. Áreas cristalina y amorfa de la mezcla binaria TPS60-PCL40 acondicionadas a 26 días y 54% de humedad relativa.	69
Figura 3.31. Áreas cristalina y amorfa de la mezcla binaria TPS50-PCL50 acondicionadas a 5 días y 54% de humedad relativa.	70
Figura 3.32. Áreas cristalina y amorfa de la mezcla binaria TPS50-PCL50 acondicionadas a 26 días y 54% de humedad relativa.	70
Figura 3.33. Áreas cristalina y amorfa de la mezcla binaria TPS40-PCL60 acondicionadas a 5 días y 54% de humedad relativa.	71
Figura 3.34. Áreas cristalina y amorfa de la mezcla binaria TPS40-PCL60 acondicionadas a 26 días y 54% de humedad relativa.	71

RESUMEN

En este documento se presentan los resultados de una investigación basada en el estudio de las propiedades físico-químicas y mecánicas de un almidón termoplástico (TPS) de yuca, plastificado con glicerol, y el efecto de la incorporación de policaprolactona (PCL) en el desarrollo de tres mezclas binarias TPS-PCL a proporciones 60-40, 50-50 y 40-60, con respecto a la masa total. El estudio inició con la preparación del TPS, siguiendo la vía de fusión a partir del empleo de un equipo de extrusión monohusillo. Con el almidón termoplástico obtenido, se efectuó la mezcla manual con la policaprolactona y posteriormente se realizó la mezcla en caliente, por extrusión. El análisis de los resultados se enfocó principalmente a la identificación y seguimiento del cambio estructural, o retrogradación, que se dio en el almidón termoplástico para diferentes tiempos de acondicionamiento, a dos humedades relativas (29 y 54%), manteniendo la temperatura constante (25°C).

Con el proceso de plastificación del almidón se generó una masa predominantemente amorfa, evidenciada por los resultados obtenidos con SEM, XRD y FTIR. Así mismo, con XRD se revelaron vestigios de cristalinidad residual tipo C en el material y la formación de una nueva fase cristalina tipo V_H. Al principio del acondicionamiento la resistencia mecánica a tensión disminuyó y la deformación en el punto de ruptura aumentó, mientras que en una etapa posterior el comportamiento mecánico del material se invirtió. Durante todo el almacenamiento se encontraron aumentos graduales del índice de cristalinidad, estimado por FTIR, y del porcentaje de cristalinidad relativa, determinado por DRX. Los resultados sugirieron que coexistieron simultáneamente dos procesos opuestos: la re-cristalización (retrogradación) que rigidizó el material y la plastificación que lo ablandó, predominando este último mecanismo a edades cortas e invirtiéndose para tiempos mayores. Los cambios estructurales fueron mayores para las muestras acondicionadas al 54% de humedad relativa.

Con la incorporación de la PCL se obtuvieron mezclas inmiscibles, en las cuales el TPS se constituyó en la fase dispersa. Las propiedades mecánicas y térmicas de estas mezclas incrementaron como una función directa de la cantidad de policaprolactona añadida al material; de igual manera la absorción de humedad se vio reducida.

Con respecto al cambio de las propiedades con el tiempo de acondicionamiento, las mezclas binarias conservaron una tendencia similar a la observada en el TPS solo. Este hecho indicó que las interacciones físico-químicas generadas entre el almidón termoplástico y la policaprolactona no fueron lo suficientemente fuertes, como para incidir en la variación estructural del TPS, la cual se dio independiente del contenido de PCL. Finalmente, se pudo concluir que desde el punto de vista del fenómeno de retrogradación, la humedad relativa del acondicionamiento fue más importante, que la cantidad de PCL en la mezcla binaria.

Palabras clave: Almidón termoplástico, almidón de yuca, retrogradación, polímeros biodegradables.

ABSTRACT

In this work the physico-chemical and mechanical properties of 60-40, 50-50 and 40-60 blends of cassava thermoplastic starch (TPS) and polycaprolactone (PCL) were studied. The TPS-PCL blends were obtained through extrusion process: First the TPS was extruded and pelletized. The TPS pellets were mixed with PCL ones and then extruded in order to obtain the blends. The study of the TPS-PCL blends retrogradation was achieved conditioning it at 29 and 54% R.H. at 25°C and monitoring the change in their physico-chemical (SEM, XRD, FTIR) and tensile mechanical properties.

It was found that predominantly amorphous phase was generated from the starch plasticization process, as evidenced from the SEM, XRD y FTIR findings. The results from XRD analysis showed vestiges of residual C type crystallinity and the formation of a new crystalline phase type V_H. At the beginning of the conditioning time the tensile break strength drops while the elongation at break increases. In a second stage the mechanical behavior was turned up. Throughout storage it was found that crystallinity index increases gradually as indicated by the FTIR and XRD findings. These results suggested that two opposed processes they coexisted simultaneously: The re-crystallization (retrogradation) that made rigid the material and the plasticization that softening it, this last mechanism predominates at short ages and the former at longer times. Structural changes were more pronounced for the samples conditioned at 54% of relative humidity.

It was found that the TPS-PCL blends were immiscible, when the PCL was the continuous phase the mechanical and thermal properties increased as the PCL fraction increases, in the other hand, the moisture absorption drops as PCL increases.

Regarding the change of the properties with the time of conditioning, the TPS-PCL blends preserved a similar tendency to the TPS, this indicated that the physico-chemical interactions between the thermoplastic starch and the polycaprolactone were not strong enough to influence the retrogradation of TPS. This behavior seems to indicate that the aging of TPS was independent of the contents of PCL. At last, it could be concluded that from the point of view of the phenomenon of retrogradation the relative humidity of the conditioning was most important than the quantity of PCL in the binary blend.

Keywords: Thermoplastic Starch, Cassava Starch, Retrogradation, Polycaprolactone, Biodegradable Polymers.

INTRODUCCIÓN

El almidón termoplástico (TPS) se proyecta como una alternativa amigable con el medio ambiente, en aplicaciones de productos de alta rotación que actualmente se hacen, en su mayoría, con plásticos sintéticos convencionales. Además de la disminución de la contaminación por el empleo de este tipo de polímeros, el otro valor agregado se relaciona con el carácter renovable de su materia prima que no lo hace dependiente del petróleo.

A pesar de las ventajas comentadas, la aplicación masiva de los TPS se ve limitada por sus bajas propiedades mecánicas y alta absorción de humedad, aunado esto a la inestabilidad estructural que implica cambios en dichas propiedades en función del tiempo y la humedad relativa a la que estén expuestos. Estos cambios se fundamentan en la tendencia a la recristalización de la amilosa y la amilopectina que experimenta el almidón termoplástico, después del estado predominantemente amorfo conseguido previamente con el proceso de plastificación.

De acuerdo a lo anterior, una de las primeras estrategias de los investigadores consistió en el estudio de nuevos plastificantes, en su mayoría nitrogenados, buscando incrementar la estabilidad de las interacciones secundarias con el almidón; esto en comparación con el glicerol, que genera un proceso de recristalización del TPS con el tiempo. Es importante resaltar que aunque en principio estos aditivos nitrogenados parece que conducen a un material más estable, actualmente no se tiene mucho conocimiento acerca de su influencia en la biodegradación del TPS.

Otra estrategia que se ha llevado a cabo es la incorporación de fibras y nanofibras, con el fin de atacar simultáneamente el problema de la retrogradación y la deficiencia en las propiedades mecánicas del material. Esta metodología es

dependiente de la naturaleza interfacial TPS - refuerzo y de las posibilidades tecnológicas de manufactura en compuestos de fibra discontinua, donde se dificulta alcanzar altas incorporaciones de refuerzos con relaciones de aspecto importantes.

Por último, se han hecho mezclas de TPS con polímeros igualmente biodegradables, pero más estables. Destacándose entre éstos la policaprolactona, la cual por sus propiedades mecánicas y afinidad con el almidón ha sido seleccionada para el desarrollo de investigaciones que normalmente se enfocan a la caracterización física, térmica y mecánica o a la biodegradación de la mezcla.

Debido a la importancia de ampliar el conocimiento relacionado con las variaciones en las propiedades que sufre el TPS con el tiempo y, a su vez, cuantificar el posible mejoramiento de su desempeño al ser mezclado con un polímero biodegradable más estable, en este proyecto se presentan los resultados obtenidos a partir de la preparación y caracterización físico-química, térmica y mecánica de un almidón termoplástico de yuca. El análisis del proceso de retrogradación que exhibió el material durante su almacenamiento, fue enfocado a dos valores de humedad relativa (54 y 29%), manteniendo la temperatura constante (25°C). De igual manera, se hicieron mezclas de este almidón termoplástico (TPS) con policaprolactona (PCL) a proporciones TPS/PCL de 60/40, 50/50 y 40/60, y se efectuaron ensayos físico-químicos, térmicos y mecánicos en función del tiempo, acondicionando los materiales a las humedades comentadas previamente.

Para la recopilación y sistematización de la información, obtenida con el desarrollo experimental de la investigación, el capítulo de resultados y discusiones se manejó a partir de dos secciones principalmente. En la primera sección se presentan los resultados correspondientes al proceso de plastificación, llevado a cabo para la obtención del almidón termoplástico y se discute el efecto del acondicionamiento

a dos humedades relativas, sobre las propiedades físico-químicas, térmicas y mecánicas del material, haciendo énfasis en el cambio de su comportamiento en el tiempo, como una aproximación hacia la tendencia al fenómeno de la retrogradación. En la segunda sección se comentan los resultados obtenidos a partir de la preparación y caracterización de la mezcla binaria TPS-PCL y se analizan sus propiedades a diferentes tiempos, manteniendo las dos humedades relativas trabajadas con el almidón termoplástico puro.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

1.1 ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO (TPS)

El almidón es un carbohidrato compuesto de dos diferentes polisacáridos: la amilosa, la cual tiene una estructura lineal formada a partir de la unión de D-glucosa mediante enlaces α 1-4, y la amilopectina, donde la D-glucosa además de estar unida por enlaces α 1-4, presenta ramificaciones unidas por enlaces α 1-6 [1]. En las Figuras 1.1 y 1.2 se muestran las estructuras de la amilosa y la amilopectina, respectivamente. En la Tabla 1.1 se pueden ver los contenidos de amilosa y amilopectina, según la fuente botánica del almidón.

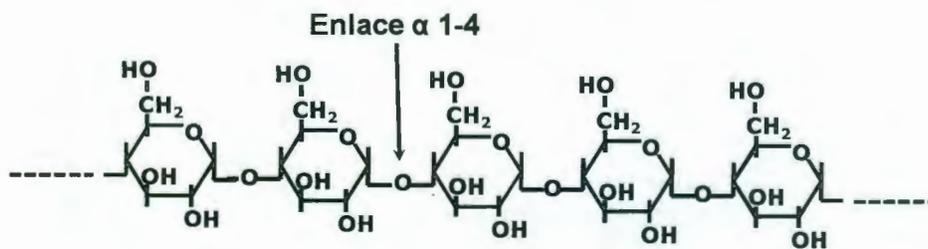


Figura 1.1. Estructura de la amilosa.

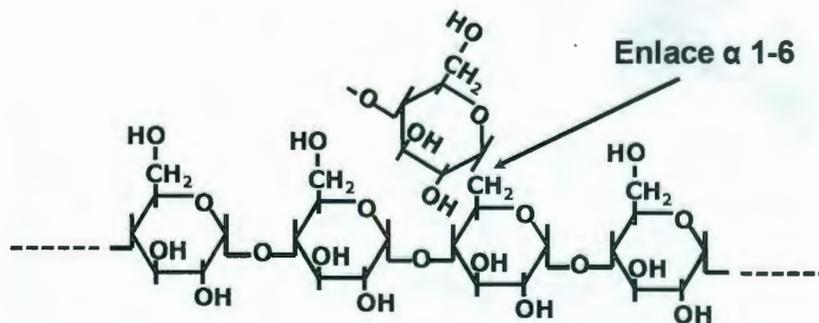


Figura 1.2. Estructura de la amilopectina.

Después de la celulosa, el almidón es el segundo polímero renovable más abundante en la naturaleza. El almidón nativo presenta una estructura granular (Fig. 1.3), cuyo tamaño se encuentra en un intervalo de 2 a 100 μm . Anualmente en el mundo son producidos dos millones de toneladas de almidón y este material es la mayor fuente de energía para la humanidad [2].

Tabla 1.1. Contenidos de amilosa y amilopectina en almidones, según su origen botánico (reportados por Villada [3]).

FUENTE	CONTENIDO DE AMILOSA (%)	CONTENIDO DE AMILOPECTINA (%)
Maíz	28	72
Trigo	26-28	74-72
Arroz	17	83
Papa	23	77
Yuca	17	83

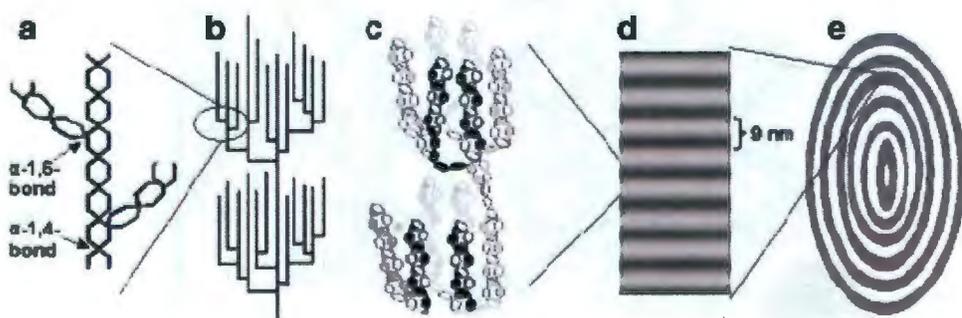


Figura 1.3. Estructura, apariencia y organización de la amilopectina (a-e) dentro del gránulo de almidón (Zeeman *et al.* [4]).

Para convertir un almidón nativo en un material bioplástico, es necesario romper y fundir la estructura granular semicristalina del mismo [5]. De aquí se deduce que el almidón sin los aditivos adecuados (plastificantes) no tiene las propiedades necesarias para trabajar como un termoplástico, caracterizándose por ser

susceptible al envejecimiento y la recristalización, además de presentar alta absorción de agua. Los plastificantes incrementan la flexibilidad del almidón, debido a su habilidad para reducir la interacción de los enlaces de hidrógeno internos en la cadena del polímero, además de aumentar el volumen libre [6].

Dos tipos de cristalinidad se pueden distinguir en el almidón termoplástico después de su procesamiento: la cristalinidad que incluye los sub-tipos A, B y C, causados por la fusión incompleta durante su transformación, y la cristalinidad inducida durante el procesamiento denominada V_H^∞ , V_A^∞ o E_H^∞ [7]. De acuerdo a Sandoval *et al.* [8], el tipo A es común en almidones de cereales, el tipo B en tubérculos y el tipo C en ciertas raíces y semillas. En la figura 1.4 se muestran las fases cristalinas A y B, donde se dan arreglos hexagonales a partir de perfiles paralelos, conformados por cadenas de amilosa en acomodamientos de dobles hélices. La estructura C se obtiene de la combinación de las anteriores.

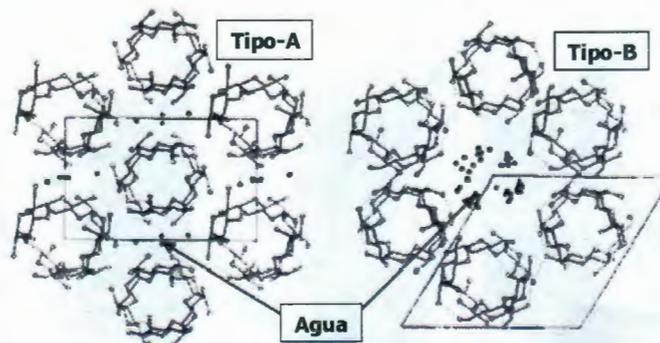


Figura 1.4. Estructuras cristalinas sub-tipo A y B en almidones (adaptada de Tester *et al.* [9]).

La cantidad de cristalinidad residual está relacionada con la temperatura y el esfuerzo de corte, aplicado durante el procesamiento. De igual manera, la composición de la mezcla de alimentación también influye indirectamente en la cantidad de cristalinidad residual.

1.2 GLICEROL COMO PLASTIFICANTE DEL ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO (TPS)

Myllymaki *et al.* [10], trabajaron con almidón de cebada y emplearon como plastificante mezclas agua-glicerol, estudiando la depolimerización del almidón debida a su transformación por extrusión. Estos autores concluyeron que la amilopectina es más sensible al procesamiento que la amilosa y llegaron a la producción de almidón termoplástico con resistencias a tensión entre 4.5 y 16 MPa. El valor de la resistencia fue predominantemente influenciado por el contenido de glicerol en la mezcla de plastificantes empleada. Los investigadores no estudiaron el problema de retrogradación del almidón y solamente lo citaron para hacer referencia a que estos cambios estructurales se dan en presencia del glicerol y que no se ha investigado ampliamente. En este sentido, Van Soest *et al.* [11] obtuvieron TPS a partir de almidón de papa y utilizando las mezclas glicerol-agua como plastificante evaluaron la influencia del contenido de cristalinidad en el comportamiento esfuerzo-deformación. Estos autores reportaron también que pequeños aumentos en la cristalinidad, por retrogradación, se vieron reflejados en incrementos de la rigidez y de la resistencia a tensión de estos materiales. Aunque a tiempos cortos de almacenamiento a humedades relativas altas (70 y 90%) las propiedades mecánicas disminuyeron rápidamente, con estos resultados concluyeron que el uso del glicerol como plastificante generó limitaciones para el almacenamiento del TPS a éstas humedades relativas.

De igual manera, Forsell *et al.* [12] trabajaron con estos mismos materiales y evaluaron el efecto de la concentración de los plastificantes en la temperatura de transición vítrea. Encontraron que la cristalización de la amilopectina se dio para las mezclas de plastificantes con alto contenido de agua y que en los tratamientos estudiados, para los cuales los contenidos de agua fueron bajos, el glicerol inhibió o retardó la cristalización de la amilopectina. La plastificación del almidón con mezclas glicerol-agua también fue estudiada por Follain *et al.* [13], pero a diferencia de Forsell *et al.* [12] ellos incluyeron un cuarto componente al sistema

almidón-glicerol-agua. Para efectos del estudio, como cuarto componente emplearon diferentes materiales: maltosa (co-plastificante), polímeros polares (polietilenglicol, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico), rellenos inorgánicos (dióxido de titanio, carbonato de calcio) y fibras de celulosa. Ellos encontraron que la incorporación de la maltosa condujo a un efecto de co-plastificación eficiente, así mismo la adición de polímeros polares al almidón incrementó la deformación de ruptura. De manera complementaria, Mali *et al.* [6] estudiaron el efecto de la incorporación de glicerol en un almidón de yuca, e incluyeron el sorbitol como un plastificante adicional, trabajado solo y en mezclas con el glicerol (1:1). Con el análisis de los resultados se encontró que el biopolímero plastificado con glicerol absorbió agua en mayor cantidad y rapidez, en comparación con el mismo almidón plastificado con sorbitol. Así mismo, los investigadores comentaron que la presencia de los plastificantes generó una resistencia a tensión y un módulo de Young bajos en el material, obteniéndose con el glicerol la mayor disminución en estos parámetros mecánicos. Por esta razón indicaron que este plastificante fue el que ejerció una plastificación más efectiva.

A diferencia de otros investigadores (Mali *et al.* [6]; Forsell *et al.* [12] y Follain *et al.* [13]), Da Róz *et al.* [14] estudiaron el efecto de la incorporación de algunos plastificantes, diferentes al glicerol (etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenoxydiglicol y D-sorbitol), en las propiedades térmicas, mecánicas y de absorción de agua en un almidón de maíz. Encontraron que los alcoholes monohidroxílicos y los glicoles de alta masa molecular fallaron como plastificantes del almidón, mientras que los glicoles pequeños y el sorbitol les generaron mejores propiedades mecánicas. En la Figura 1.5 se presenta de manera esquemática la estructura del glicerol y la forma como se asocia con los hidroxilos de los carbonos 2 y 3 del almidón, representados al interior del cuadro.

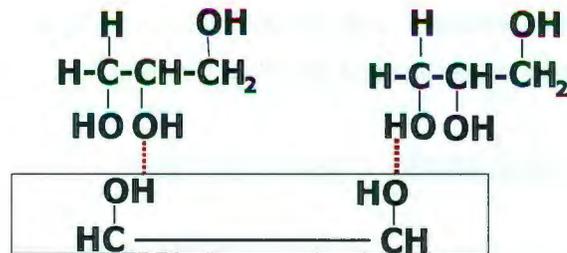


Figura 1.5. Enlaces de hidrógeno entre el glicerol y el almidón (adaptada de Da Róz *et al.* [14]).

Yu *et al.* [15] emplearon ácido cítrico para mejorar las propiedades de almidones termoplásticos plastificados con glicerol. Los autores encontraron que con incorporaciones de hasta 3 partes de ácido cítrico por 100 de almidón, manteniendo 30 partes de glicerol constantes, se retuvo la retrogradación del almidón termoplástico a la vez que disminuyó la absorción de humedad y mejoró la fluidez al disminuirse la viscosidad de corte. Aunque por otro lado, la resistencia a la tensión se redujo a valores de 1.45 MPa para 3 partes de ácido cítrico con respecto a 4.81 MPa del almidón plastificado solamente con glicerol. Los autores resaltaron que la incorporación del ácido cítrico fue una mejor opción que la plastificación con sustancias que presentan grupos amida (formamida, urea, formamida/urea, etc.), debido a que aunque igualmente detienen la retrogradación, podrían ser perjudiciales para la salud, sobre todo en aplicaciones donde el material se encuentre en contacto con alimentos.

A pesar de que el glicerol ha sido el aditivo más empleado para la plastificación de almidón, Ma & Yu [16] investigaron la producción de almidón termoplástico a partir del uso de plastificantes con grupos amida. En su trabajo utilizaron urea, formamida y acetamida, teniendo glicerol como patrón de comparación para estos otros plastificantes. Encontraron que la urea y la formamida pudieron suprimir efectivamente la retrogradación del TPS por tener mayor capacidad para formar

enlaces de hidrógeno estables con las moléculas de almidón, seguido por la acetamida y por último, el glicerol que no evitó la retrogradación del material.

1.3 PRODUCCIÓN DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO

Van Der Burgt *et al.* [17] produjeron almidón termoplástico a partir de almidón de maíz y mezclas agua-glicerol como plastificantes. El proceso lo llevaron a cabo en un extrusor de doble husillo co-rotacional, donde la velocidad de extrusión la dejaron constante en 110 RPM y evaluaron cuatro diferentes relaciones almidón/glicerol (80/20, 82/18, 84/16 y 88/12). A partir de los resultados del trabajo encontraron que tanto el glicerol como el agua protegieron al almidón de la degradación inducida por las altas fuerzas de corte durante el proceso de extrusión. Usando un proceso similar, Myllymaki *et al.* [10] plastificaron almidón de cebada con mezclas de glicerol y agua, en un extrusor doble husillo co-rotacional, equipada con tres zonas de calentamiento y un cabezal. El glicerol y el agua fueron alimentados en la primera zona a través de una bomba peristáltica y el almidón se incorporó mediante un extrusor alimentador de doble husillo. Las variables de estudio fueron: los flujos de alimentación de los materiales, la rapidez y la temperatura de extrusión en el cabezal. Encontraron que hubo un grado de depolimerización en el TPS, el cual fue influenciado principalmente por el contenido de agua y glicerol, mientras que la rapidez de extrusión afectó la energía mecánica específica (SME).

En una metodología diferente para la producción de un almidón termoplástico, Ma & Yu [16] y Huang *et al.* [1] mezclaron inicialmente un almidón de maíz con los plastificantes (glicerol, etanolamina) a 3000 RPM por 2 minutos, usando un mezclador de alta velocidad (GH-100Y). El material previamente mezclado lo dejaron en reposo durante 48 horas, tiempo después lo alimentaron manualmente a un extrusor de tornillo simple (SJ-25) con una relación L/D de 25:1. La rapidez de giro en el tornillo la mantuvieron en 20 RPM y trabajaron un perfil de

temperaturas de 130, 135, 140 y 120°C desde la zona de alimentación hasta el dado. En un proceso similar, Da Róz *et al.* [14] evaluaron un almidón de maíz con diferentes plastificantes. Durante el proceso de manufactura del TPS realizaron inicialmente una premezcla manual del almidón y el plastificante de interés, hasta que el material quedó homogéneo. Posteriormente llevaron a cabo una mezcla a 150°C en un mezclador por Batch (Haake Rheomix 600), equipado con rodillos que mantuvieron a una rapidez de giro de 60 RPM. El tiempo de la mezcla lo fijaron en 6 minutos y las muestras para ensayo las conformaron mediante compresión en caliente a 160°C, para llegar a la forma de placas con espesores entre 1 y 2 mm.

Siguiendo un proceso diferente, Forsell *et al.* [12] plastificaron almidón de cebada con agua y glicerol en un cabezal de mezclado para masa fundida (Plasticorder Brabender). Durante el proceso primero premezclaron el almidón y los plastificantes y los dejaron reposar 24 horas, luego realizaron la mezcla en caliente a 170°C y 80 RPM por 15 minutos. Finalmente fragmentaron la mezcla plastificada, después de enfriar previamente con nitrógeno líquido.

A través de un proceso por vía húmeda, Mali *et al.* [6] fabricaron películas de almidón termoplástico, usando almidón de yuca plastificado con glicerol, sorbitol y mezclas sorbitol-glicerol a contenidos de 0, 20 y 40 partes por 100 de almidón. Las muestras se conformaron como películas por evaporación del disolvente, caracterizándose este material, según los investigadores, como transparente y presentando espesores entre 0.08 ± 0.01 mm. Así mismo, Follain *et al.* [13] mediante un moldeo en disolución prepararon suspensiones acuosas al 4% en masa de almidón de trigo. Dichas suspensiones fueron calentadas dentro de un reactor de alta presión, a 120°C por 20 minutos. Posteriormente las disoluciones obtenidas fueron esparcidas en un molde con recubrimiento anti-adherente y mantenidas a 60°C. De acuerdo a los investigadores este proceso aceleró la evaporación del agua y retardó la retrogradación del almidón. Las películas de

TPS que obtuvieron fueron transparentes y con un espesor promedio de 80 μm . En la misma investigación, Follain *et al.* [13] fabricaron almidón termoplástico mediante el proceso de extrusión. Este método fue seguido en muestras que fueron mezcladas con rellenos inorgánicos, y que no se pudieron llevar a cabo por el método de disolución debido a la tendencia a la sedimentación del material usado como carga. El almidón hidratado (13% en masa de agua) y el glicerol, que actuó como plastificante, fueron premezclados y calentados durante 45 minutos a 170°C, buscando la absorción del plastificante y la evaporación del agua. El material seco fue mezclado con el relleno y procesado en un extrusor de tornillo simple, manejando un perfil de temperaturas de 110, 115, 120 y 120°C, para las tres zonas de calentamiento y el cabezal respectivamente. La rapidez empleada en la operación fue de 40 RPM.

1.4 RETROGRADACIÓN DEL ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO

Cuando son calentados los gránulos de almidón en presencia de un exceso de agua, éstos experimentan una transición de fase orden-desorden llamada gelatinización. Esta transición se da por encima de un intervalo de temperaturas que es característico de la fuente botánica del almidón. Dependiendo de algunas condiciones de procesamiento y almacenamiento, como son la temperatura y la humedad, el almidón amorfo sufre cambios estructurales después del enfriamiento, que incluyen: recristalización de la amilosa y la amilopectina en diferentes estructuras cristalinas, separación de fase y reorientación del polímero. Las interacciones moleculares (principalmente enlaces de hidrógeno entre las cadenas de almidón) que ocurren después del enfriamiento son llamadas retrogradación [5]. Esta retrogradación hace referencia igualmente a los cambios que tienen lugar en el almidón gelatinizado desde un estado amorfo inicial a uno cristalino más ordenado. Este proceso ocurre porque los geles de almidón no son termodinámicamente estables. De acuerdo a Gudmundsson [18] las cadenas de amilopectina son responsables de los fenómenos de retrogradación que se

generan a largo plazo, mientras que la amilosa se relaciona con los cambios a tiempos más cortos.

En cuanto al efecto de los cambios estructurales en el almidón termoplástico, Delville *et al.* [19] estudiaron la influencia del entrecruzamiento de un TPS de trigo sobre la retrogradación del material, evaluada a diferentes tiempos de acondicionamiento manteniendo la humedad relativa constante. Los autores reportaron que la variación en las propiedades mecánicas a tensión fue menor para las muestras reticuladas, así mismo determinaron que después de 6 semanas de almacenamiento las muestras sin entrecruzar estaban opacas, mientras que las reticuladas conservaban la transparencia obtenidas con la plastificación. Con base en los análisis anteriores, los investigadores plantearon que el tratamiento de reticulación repercutió en la disminución de la retrogradación del material. En un trabajo similar, Wu *et al.* [20] incorporaron polifenoles en un almidón de arroz, obteniendo disminuciones en la retrogradación que se evidenciaron a partir de estudios de DSC y DRX. Dicha reducción en la recristalización fue atribuida a la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de los fenoles y el almidón, de tal manera que se disminuyó la posibilidad de re-asociación intramolecular entre las cadenas del almidón.

Iturriaga *et al.* [21] evaluaron el proceso de retrogradación en cinco muestras de almidón de maíz para su aplicación en alimentos. Mediante la caracterización del pico endotérmico, que se formó durante el almacenamiento del material, cuantificaron el incremento de la retrogradación. Fue encontrado que únicamente la variedad de almidón con alto contenido de amilopectina (waxy) es la que no presentó incrementos en la cristalinidad, mientras que el material con mayor porcentaje de amilosa fue el que tuvo cambios estructurales más marcados. Igualmente, para almidón de maíz Frost *et al.* [22] emplearon la difracción de rayos-X para la determinación de los cambios de cristalinidad en muestras con diferentes contenidos de amilosa. El análisis de los resultados mostró que las

películas de almidón tienen una alta rapidez de retrogradación después de las primeras 12 h de almacenamiento.

1.5 MEZCLAS DE TPS CON POLICAPROLACTONA

La poli(ϵ -caprolactona) (PCL) es uno de los poliésteres alifáticos más atractivos, debido tanto a su capacidad de biodegradación, como a su buena compatibilidad con un amplio número de polímeros. Puede ser fácilmente polimerizada por apertura de anillos de la ϵ -caprolactona durante calentamiento o usando catalizadores [23]. La PCL es un polímero parcialmente cristalino que tiene una moderada temperatura de fusión de 60°C. El material es susceptible al crecimiento de hongos y bacterias. Su biodegradación ha sido ampliamente estudiada y se ha encontrado que se degrada por el ataque de enzimas, como las lipasas, generándose el daño predominantemente en las regiones amorfas del material [24].

Wang *et al.* [25] realizaron una revisión de la literatura, concerniente a las propiedades de diversas mezclas de almidón con poliésteres alifáticos de diferente naturaleza. En su revisión bibliográfica incluyeron el análisis de mezclas de almidón con: policaprolactona, ácido poliláctico, polihidroxicanoatos, polibutilsuccinato-co-butilenadipato y polialcohol vinílico, siendo este último el único polímero diferente a la familia de los poliésteres, entre los que fueron estudiados. Los autores comentaron que la velocidad de degradación depende de la constitución de la mezcla y que las propiedades, en todos los casos, son similares a las de polímeros tradicionales, como el polietileno y el poliestireno. De igual manera concluyeron que a pesar de los resultados positivos, los materiales termoplásticos basados en el almidón se encuentran en una etapa temprana de desarrollo y que hay que profundizar en la compatibilización de los diferentes polímeros, el incremento en el contenido de almidón de las mezclas y el conocimiento de los mecanismos de degradación en estos materiales.

Averous *et al.* [26] evaluaron propiedades mecánicas, térmicas y termo-mecánicas en mezclas de almidón termoplástico con policaprolactona (PCL), sin agentes compatibilizadores. En su estudio trabajaron con almidón de trigo, plastificado con mezclas glicerol/agua a cuatro proporciones diferentes. La mezcla binaria fue realizada con PCL de $M_n=69000$ g/mol a porcentajes de 0, 10, 25 y 40% en masa. Para la plastificación introdujeron el almidón en un turbomezclador e incorporaron el glicerol, manteniendo el proceso en condiciones controladas hasta conseguir un material homogéneo. Después la mezcla fue llevada a un horno a 170°C por 45 min, para la evaporación del agua y la difusión del glicerol dentro del gránulo de almidón. Al finalizar el enfriamiento, la mezcla fue nuevamente llevada al turbomezclador, ajustaron la cantidad de agua y luego realizaron la extrusión y peletización del material. Encontraron que cuando la matriz de almidón tenía un comportamiento rígido, la mezcla con PCL generaba una disminución en el módulo de elasticidad del material y un pequeño incremento en la resistencia al impacto. Por otro lado, cuando la matriz de almidón presentó un comportamiento cauchoso, la incorporación de la PCL incrementaba el módulo del material. De la misma manera determinaron que se presentaron separaciones de fases y la mezcla se pudo considerar como inmiscible.

Derval *et al.* [27] trabajaron con almidón de maíz en estado gelatinizado y sin gelatinizar, mezclados con ϵ -Policaprolactona a contenidos de 25, 50 y 75% en masa de almidón. Encontraron que la incorporación del almidón redujo el valor del índice de fluidez, la resistencia a la tensión y la elongación en el punto de ruptura, aunque incrementó el módulo de elasticidad del material. De igual manera, observaron que las reducciones obtenidas fueron más marcadas en el caso del almidón gelatinizado y que con el almidón no gelatinizado se llegaron a buenas dispersiones, aunque con propiedades interfaciales deficientes.

Matzinos *et al.* [28] evaluaron mezclas de policaprolactona con almidón termoplástico de maíz, plastificado con 20% de glicerol. El análisis de los resultados mostró que la incorporación del almidón generó disminuciones en la resistencia a tensión y la deformación en el punto de ruptura del material, aunque repercutió en un aumento del módulo de elasticidad. Así mismo, encontraron que la temperatura de fusión de la policaprolactona disminuyó ligeramente con la incorporación del almidón.

Shin *et al.* [29] estudiaron las propiedades mecánicas, térmicas, morfológicas y reológicas de mezclas de policaprolactona y almidón de maíz, plastificado con glicerol. Encontraron que la mezcla fue termodinámicamente inmisible, aunque presentó un buen grado de compatibilidad debido a la naturaleza de los enlaces característicos de los componentes. De igual manera, concluyeron que el aumento en la proporción del almidón termoplástico incrementó la biodegradabilidad del material.

Sarazin *et al.* [30] trabajaron con mezclas binarias y terciarias de PLA, almidón termoplástico y PCL. El resultado de las pruebas mecánico-dinámicas mostró que la temperatura de transición vítrea en el PLA fue independiente del contenido de almidón termoplástico, y que la PCL en la mezcla terciaria no tuvo inferencia en las transiciones del material. Así mismo, resaltaron la incidencia del contenido de glicerol en la capacidad de deformación, tanto del almidón como de la mezcla ternaria elaborada. Finalmente, concluyeron que el resultado de las propiedades mecánicas de la mezcla ternaria, indicó un efecto sinérgico entre el TPS, el PLA y la PCL, que redundó en mejores resultados con respecto a las mezclas binarias TPS-PLA, TPS-PCL y PLA-PCL.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el fenómeno de retrogradación en un almidón termoplástico de yuca y evaluar la influencia de la incorporación de policaprolactona en el comportamiento físico-químico, térmico y mecánico de la mezcla TPS-PCL a tres diferentes proporciones.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Encontrar las condiciones más adecuadas para la obtención de almidón de yuca termoplástico, utilizando glicerol como plastificante y empleando la tecnología de extrusión.
- Evaluar los cambios estructurales del almidón termoplástico a partir de su caracterización, en función del tiempo de acondicionamiento a humedad controlada.
- Efectuar un proceso tendiente a la generación de mezclas homogéneas de almidón termoplástico de yuca y policaprolactona a diferentes proporciones, por la vía de fusión.
- Estimar los posibles cambios estructurales de la mezcla de almidón termoplástico y policaprolactona, a partir de la medición de algunas propiedades físicas, térmicas y mecánicas.
- Analizar la influencia de la humedad en la tendencia a la retrogradación del almidón de la mezcla, a partir del estudio de dos humedades relativas diferentes.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 MATERIALES

2.1.1 Almidón de yuca (*manihot sculenta Crantz*)

El almidón de yuca utilizado (*manihot sculenta Crantz*) para la obtención del almidón termoplástico (TPS) fue un carbohidrato exento de sustancias tóxicas o nocivas, obtenido por el proceso de molienda húmeda de yuca para aplicación en alimentos. Perteneció a la variedad CM 4919 con un contenido de amilosa entre 22 – 26% y de amilopectina de 78 – 74%. Este material fue suministrado por la empresa Industrias del Maíz de Cali, Colombia y se trabajó en forma de partículas semicristalinas con geometría esférica y un diámetro promedio de 14.44 μm . En el Anexo 1 se presenta una curva de distribución de tamaños de partícula para este material y en el anexo 2 los resultados de la caracterización térmica por TGA.

2.1.2 Glicerol

El glicerol utilizado como plastificante fue un alcohol de funcionalidad tres, en presentación de líquido incoloro de viscosidad media. Este material presentó una pureza del 98% y fue adquirido grado industrial en Farmacias Comercio de Mérida Yucatán. México.

2.1.3 Policaprolactona (PCL)

La policaprolactona empleada para la preparación de la mezcla binaria fue de la referencia CAPA 6800 de la empresa *Perstorp UK Limited* de Inglaterra. Este poliéster contó con una masa molecular de 80000 g/mol, una temperatura de transición vítrea (T_g) de -45°C , una temperatura de fusión (T_m) de 56°C , un

máximo en la rapidez de pérdida de masa a una temperatura de 453°C, y fue adquirido en forma de *pellets* de color blanco opaco. En el Anexo 3 se presentan los resultados de la caracterización físico-química, térmica y mecánica efectuada a la PCL.

2.2 PREPARACIÓN DEL ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO (TPS)

De manera similar al proceso reportado por Huang *et al.* [1] y Ma *et al.* [31] el almidón de yuca, después de ser sometido a un proceso de secado por 24 h a 80°C, fue premezclado con glicerol a una relación 70:30 en masa. Este proceso se llevó a cabo por 5 min, hasta que el material no presentó grumos, usando un mezclador de alta velocidad marca *Black and Decker*. Posteriormente, la mezcla se almacenó en recipientes cerrados de polipropileno durante 72 horas. Finalmente, el material se plastificó en un equipo de extrusión mono husillo, acoplado a un *Plasticorder* marca *Brabender* modelo PLE-330, provisto con un tornillo de un diámetro de 19 mm, una relación de compresión 4:1 y una relación L/D de 25. La rapidez de giro se mantuvo en 45 RPM y el perfil de temperaturas fue de: 115, 125, 130 y 135°C para las tres zonas del tornillo y el cabezal respectivamente.

El almidón termoplástico (TPS) obtenido fue peletizado y luego molido hasta pasar por un tamiz con una abertura promedio de 1 mm. Los especímenes de ensayo se conformaron en una prensa semiautomática marca *Carver*, provista de platos calefactores y sistema de enfriamiento por circulación de agua. Para el conformado se utilizaron moldes de acero inoxidable, con el fin de generar placas cuadradas de TPS con un ancho y un espesor de 120 y 1 mm, respectivamente. El moldeo se realizó a una temperatura de 160°C, una fuerza de cierre de 7000 libras y un ciclo de trabajo de 50 min, que comprendió 30 min de calentamiento y 20 min de enfriamiento bajo presión. Finalmente, las placas fueron desmoldadas y ajustadas a las dimensiones estandarizadas, según la norma para ensayos de

tensión ASTM D-638 [32], con ayuda de una prensa neumática provista con un troquel normatizado.

Las muestras de almidón termoplástico obtenidas fueron secadas a 60°C por un período de 12 h y posteriormente acondicionadas a dos humedades relativas diferentes, mediante el empleo de desecadores de vidrio provistos de sales de nitrato de magnesio hexahidratado ($54 \pm 2\%$) y acetato de potasio ($29 \pm 2\%$), manteniendo constante las muestras a una temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Los especímenes de ensayo se fueron extrayendo a diferentes tiempos de acondicionamiento, para ser sometidos a ensayos físico-químicos, térmicos y mecánicos.

2.3 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO Y POLICAPROLACTONA (TPS-PCL)

Después de secar previamente a 50°C en un horno con presencia de vacío, el almidón termoplástico peletizado se mezcló manualmente con los gránulos de PCL a proporciones de 40, 50 y 60% en masa, estos valores se seleccionaron tomando como base trabajos similares reportados en la literatura [26-28]. Posteriormente este material fue extruido en el mismo equipo que se describió previamente para la obtención del TPS a partir del almidón de yuca. En este caso las condiciones de procesamiento fueron: una rapidez de giro de 45 RPM y un perfil de temperaturas de 115, 125, 130 y 130°C para las tres zonas del tornillo y el cabezal respectivamente. Al final la mezcla TPS-PCL fue peletizada y dispuesta para ser empleada en un proceso posterior de moldeo, por compresión en caliente a 160°C con un ciclo total de 50 min, constituido por 30 min de calentamiento y 20 min de enfriamiento, a una carga de 7000 libras, con lo que se formaron placas cuadradas de 120 mm, con 1 mm de espesor. Estas placas se troquelaron para tener especímenes de ensayo, basados en la norma ASTM D-638 [32] para la realización de pruebas de tensión.

Al igual que con las muestras de almidón termoplástico, las mezclas binarias con policaprolactona se acondicionaron a 29 y 54% de humedad relativa, realizando ensayos físico-químicos, térmicos y mecánicos a diferentes tiempos de almacenamiento.

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL

2.4.1 Caracterización físico-química

2.4.1.1 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se empleó un equipo de espectro-fotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), marca Nicolet modelo Protege 460 magna IR. Para el análisis del almidón sin plastificar se utilizó la técnica de la pastilla de KBr, mientras que en el caso de las muestras de TPS y la mezcla binaria con PCL, se empleó un microscopio Inspect IR Plus, provisto del accesorio para reflectancia total atenuada (ATR). El análisis fue realizado a 100 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹.

2.4.1.2 Absorción de Humedad

Las muestras de los almidones termoplásticos y las mezclas con policaprolactona, se secaron en un horno a 60°C durante 12 h y posteriormente se acondicionaron a 54% ± 2 y 29% ± 2 de humedad relativa, usando desecadores que contenían sales de nitrato de magnesio hexahidratado y acetato de potasio, respectivamente. Se fueron tomando datos de la ganancia de masa en función del tiempo (P_t), a una temperatura de 25 ± 2°C. La absorción de humedad (H) se calculó en forma de porcentaje, tomando como valor de la masa inicial el obtenido después del secado en horno (P_s), tal como se especifica en la ecuación 2.1.

$$H_{(\%)} = \left(\frac{P_t - P_s}{P_s} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

Finalmente, con la realización de curvas de absorción de humedad contra tiempo se obtuvieron las isotermas de absorción correspondientes al almidón termoplástico y las mezclas binarias.

2.4.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de las partículas del almidón de yuca sin plastificar, la superficie de fractura del almidón termoplástico y las mezclas binarias TPS-PCL, se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL SEM Modelo LV 5400 operado a 20 keV. Las muestras fueron recubiertas previamente con oro. Antes del análisis los especímenes de ensayo fueron acondicionados en un desecador, a una humedad relativa del 54% y una temperatura de 25°C, siendo evaluados cuando la absorción de humedad llegó a un valor de equilibrio.

2.4.1.4 Difracción de Rayos-X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos-X del almidón de yuca sin plastificar, el TPS y las mezclas binarias de almidón termoplástico y policaprolactona, se obtuvieron en un equipo Siemens D-5000 con geometría Bragg-Bentano, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) generada a 34 kV y 25 mA. Los especímenes de ensayo se ubicaron en un portamuestra rotatorio (30 RPM) y se registraron en un intervalo angular de $2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, utilizando un tamaño de paso de 0.02° y tiempo de paso de 3 s. El contenido de cristalinidad relativa de las muestras fue estimado siguiendo el método establecido por Nara & Komiya [33]. Para tal efecto se trazaron líneas base en los difractogramas de rayos-X a un intervalo entre 4 y $30^\circ 2\theta$. Posteriormente se conformaron líneas curvas, tomando como referencia las bases de los picos del difractograma, tal como se observa en la Figura 2.1. El área ubicada entre la línea curva y la línea base se definió como el área amorfa (A_A),

así mismo la porción contenida entre la línea curva y el espacio conformado por los picos correspondió al área de la región cristalina (A_C).

Estas áreas se determinaron mediante el empleo del software Origin® versión 8.0 y el porcentaje de cristalinidad relativa (%C) se calculó de acuerdo a la ecuación 2.2.

$$C_{(\%)} = \left(\frac{A_C}{A_C + A_A} \right) \times 100 \quad (2.2)$$

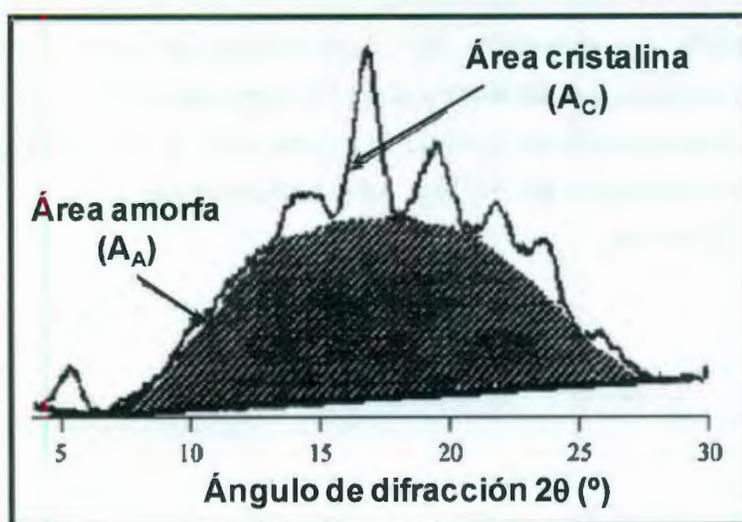


Figura 2.1. Estimación de las áreas amorfa y cristalina en un difractograma de rayos-X (Adaptada de Wang *et al.* [34]).

2.4.2 Caracterización mecánica (ensayo de tensión)

Se determinaron las propiedades mecánicas a tensión de las muestras de almidón termoplástico y de las mezclas binarias con policaprolactona. La evaluación mecánica se llevó a cabo a diferentes tiempos de acondicionamiento, manejando dos humedades relativas correspondientes a 54 y 29%, manteniendo la

temperatura constante en 25°C. Las pruebas se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos mecánicos marca Shimadzu Modelo AG-1 100 kN, equipada con una celda de carga de 500 N. Se utilizaron especímenes tipo IV y se ensayaron con una rapidez de desplazamiento entre mordazas de 5 mm/min, siguiendo el estándar de la norma ASTM D-638 [32].

2.4.3 Análisis Mecánico-dinámico (DMA)

Se utilizó un equipo de Análisis Mecánico-Dinámico Perkin Elmer DMA 7 para la determinación de las transiciones de segundo orden del almidón plastificado. Se empleó el modo de extensión, con especímenes de ensayo de sección transversal rectangular con dimensiones de 2x1 mm y una longitud de 6 mm. Las muestras se analizaron en un intervalo de temperatura de -100 a 60°C, con una rapidez de calentamiento de 5°C/min, una frecuencia de 1 Hz y un flujo de nitrógeno de 20 ml/min.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

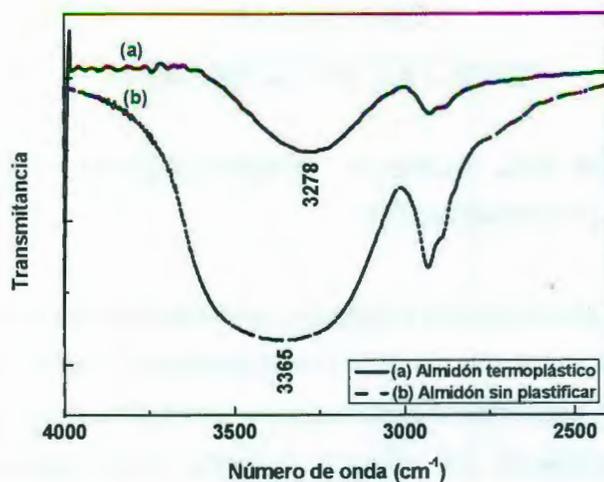
3.1 PREPARACIÓN DEL ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO Y ANÁLISIS DEL PROCESO DE RETROGRADACIÓN

A continuación se presentan los resultados correspondientes a la preparación y caracterización físico-química, térmica y mecánica del almidón termoplástico de yuca. El análisis de esta información se enfoca, principalmente, en el estudio del proceso de retrogradación del material después de su acondicionamiento a humedades relativas de 29 y 54%, manteniendo la temperatura constante (25°C).

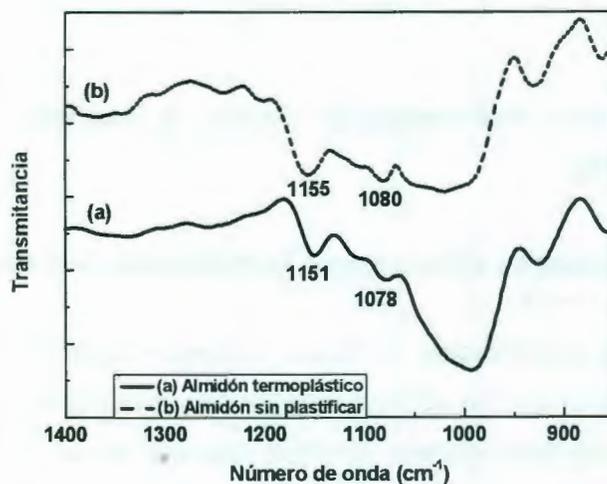
3.1.1 Caracterización físico-química, térmica y mecánica del almidón termoplástico (TPS)

3.1.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Con el proceso de plastificación, la banda correspondiente al estiramiento en tensión de los grupos hidroxilo -OH del almidón de yuca se desplazó desde 3365 hasta 3273 cm^{-1} . De igual manera, la señal asignada al estiramiento C-O del enlace C-O-H también mostró un corrimiento hacia números de onda menores (de 1080 y 1155 a 1078 y 1151 cm^{-1}), tal como se puede apreciar en los espectros de FTIR de las Figuras 3.1 (a) y 3.1 (b).



(a)



(b)

Figura 3.1. Espectros de infrarrojo en transmitancia, para el almidón sin plastificar y un TPS acondicionado a 17 días y 54% de humedad relativa. Intervalos de: (a) 4000 – 2400 cm^{-1} y (b) 1400 – 850 cm^{-1} .

Este comportamiento se debió a que inicialmente las cadenas poliméricas del almidón sin plastificar se encontraban en arreglos semicristalinos que restringían los movimientos, especialmente, en los lugares donde los grupos hidroxilos generan asociaciones intermoleculares secundarias, entre las cadenas del

almidón. Con la incorporación del glicerol, que actuó como plastificante, se modificaron estas interacciones iniciales de los grupos hidroxilos al interior del material y se establecieron nuevas uniones tipo puentes de hidrógeno entre éste y las cadenas de almidón. Dichas uniones generaron mayor flexibilidad en el material debido a que por su tamaño las moléculas de glicerol presentaron menos impedimentos estéricos que las cadenas de almidón y, por tanto, su incorporación repercutió en una mayor separación de las cadenas y un incremento en la capacidad de rotación de la nueva estructura para el TPS formado. Así mismo, esta mayor facilidad de rotación contribuyó a que las vibraciones de los grupos hidroxilo se dieran a frecuencias menores. Resultados similares fueron reportados por Huang *et al.* [1] quienes estudiaron los cambios generados en los espectros obtenidos por FTIR para un almidón de maíz después de su plastificación con etanolamina. Los Autores igualmente concluyeron que las interacciones iniciales de los grupos hidroxilo al interior del almidón se vieron debilitadas por la formación de nuevos enlaces entre el plastificante y el almidón. En la Tabla 3.1 se presentan las asignaciones correspondientes a las bandas típicas para un almidón sin plastificar.

Tabla 3.1. Bandas típicas de un espectro FTIR para un almidón sin plastificar (Mano *et al.* [35]).

Número onda (cm ⁻¹)	Tipo de enlace
3900 – 3250	Estiramiento O–H (intermolecular, intramolecular y agua no asociada)
2920	Estiramiento C–H
1640	Flexión (O–H) (agua)
1462	Deformación C–H del CH ₂
1243	Flexión O–H
1250 – 900	Estiramiento C–O

En la Figura 3.2 se presenta el intervalo de 800 a 1400 cm⁻¹ de los espectros de FTIR para el almidón sin plastificar y almidones termoplásticos, a diferentes tiempos de acondicionamiento. Antes del análisis de estos espectros, vale la pena

comentar que Smits *et al.* [36] señalaron que la banda a 1047 cm^{-1} esta relacionada con la región ordenada (cristalina) del almidón, mientras que la señal a 1022 cm^{-1} tiene que ver con las zonas desordenadas (amorfas). De tal manera, que teniendo en cuenta lo anterior en este trabajo, se trazó una línea base entre 1180 y 880 cm^{-1} y se midieron las alturas de estas bandas, con el fin de calcular la razón H_{1047}/H_{1022} como un índice de cristalinidad. Metodologías de trabajo similares han sido reportadas por Rindlav *et al.* [37], quienes con un índice de cristalinidad obtenido por FTIR estimaron los cambios de cristalinidad que se dieron en un TPS de papa a diferentes tiempos de almacenamiento. Se pudo concluir que existió una correlación entre dicho parámetro y el porcentaje de cristalinidad relativa, determinado con difracción de rayos-X.

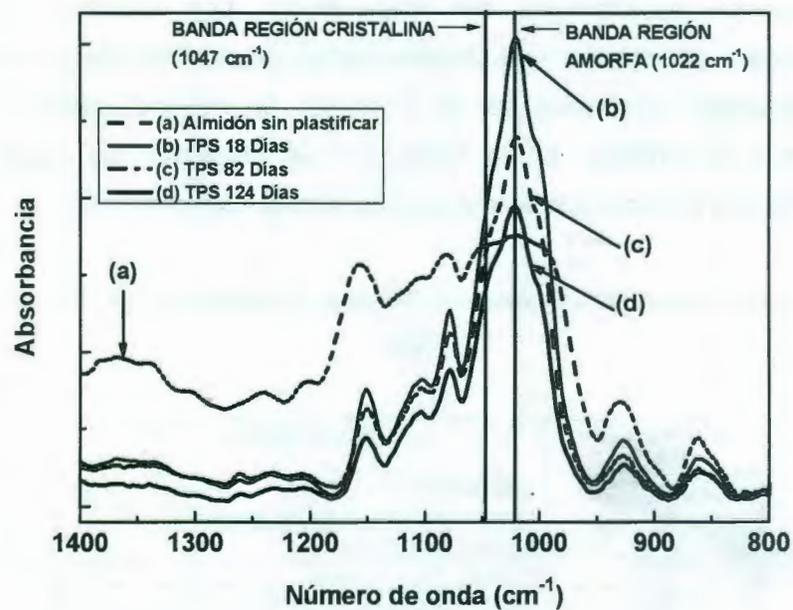


Figura 3.2. Espectros de infrarrojo en absorbancia del almidón sin plastificar y tres TPS acondicionados a 54% de humedad relativa.

Con el análisis de los espectros FTIR de los materiales de estudio, se encontró que el almidón sin plastificar presentó un índice de 0.911, el cual con el proceso de plastificación disminuyó a un valor de 0.574, evaluado a un tiempo de cuatro días de acondicionamiento a 54% de humedad relativa (Fig. 3.3). Estos resultados indicaron, como era de esperarse, que durante el proceso de plastificación por extrusión, los gránulos de almidón se desestructuraron por efecto del cizallamiento y el calor aplicados, de tal manera que las cadenas de amilosa y amilopectina quedaron más expuestas para interactuar con el glicerol mediante la formación de puentes de hidrógeno. El acomodamiento del glicerol entre las cadenas contribuyó a un aumento del volumen libre y la generación de irregularidades estructurales, que conllevaron a la disminución de la cristalinidad del material.

Mediante el incremento relativo de la banda a 1047 cm^{-1} (Fig. 3.3) se evidenció que con el transcurso del tiempo se produjo un aumento en el índice de cristalinidad del TPS, implicando esto que en el material se estuvieron presentando cambios estructurales, que promovieron un reacomodamiento parcial de la estructura inicial de las cadenas, principalmente, de amilopectina. Esta reaparición de zonas cristalinas se fundamentó en el fortalecimiento de las interacciones secundarias que se generan por la retrogradación del material y que dependen del tiempo, tal como se muestra en la Figura 3.3 donde se gráfica el índice de cristalinidad, estimado por FTIR, para diferentes periodos de acondicionamiento.

Por otro lado, cuando el almidón termoplástico se acondicionó al 29% de humedad relativa se encontró que el cambio del índice de cristalinidad, con respecto a las muestras adecuadas al 54%, fue menor para los tiempos evaluados tal como se puede observar en la Figura 3.3. Este fenómeno se debe, principalmente, a que el proceso de retrogradación se vio limitado por la poca movilidad de las cadenas de amilosa y amilopectina, que a su vez estuvieron condicionadas por una baja absorción de humedad, lo cual repercutió en una

mayor dificultad para el reacomodamiento de las cadenas con el tiempo. En este sentido, Gudmundsson [18] planteó que la recristalización en almidones gelatinizados aumenta con el incremento de la humedad por efecto de la mayor movilidad molecular, relacionándose este comportamiento de manera inversa con la temperatura de transición vítrea del material.

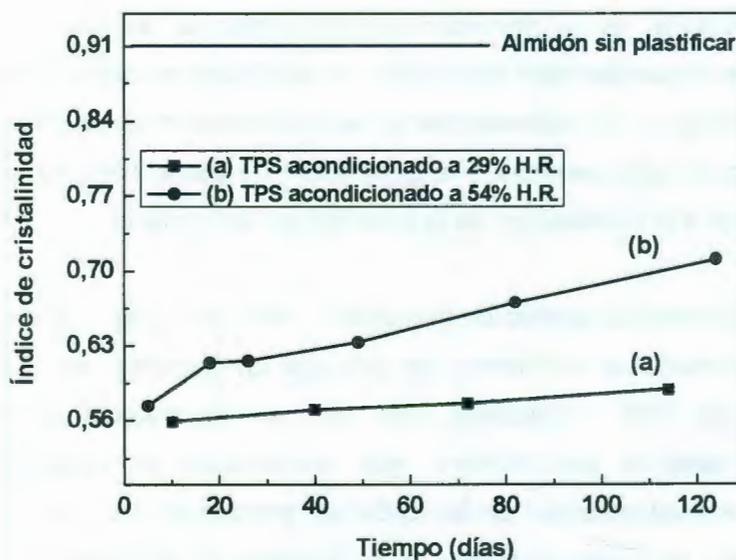
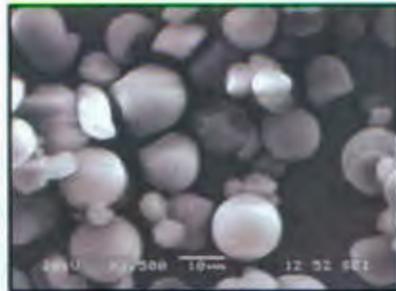


Figura 3.3. Índices de cristalinidad del TPS medidos a diferentes tiempos de acondicionamiento, a 29 y 54% de humedad relativa.

3.1.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 3.4 (a) se presenta una micrografía de la morfología correspondiente a las partículas de almidón de yuca, empleadas en el proceso de plastificación. De acuerdo con lo expresado por Wurzburg [38], la geometría de este tipo de almidones tiende a ser esférica, diferenciándose de otras fuentes botánicas, para las cuales dicha forma puede ser elíptica, ovalada, lenticular ó poligonal.



(a)



(b)

Figura 3.4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM de: (a) partículas de almidón sin plastificar; (b) superficie de fractura en tensión del TPS a 54 % de humedad relativa y 17 días de almacenamiento.

Así mismo, la presencia del plastificante y los esfuerzos de cizallamiento típicos del proceso de plastificación por extrusión condujeron al rompimiento de la estructura granular del almidón. No obstante, de acuerdo a la micrografía de la Figura 3.4 (b), aún se presentan evidencias de algunos pocos gránulos que no fueron totalmente desestructurados, indicando esto que es posible mejorar las condiciones de proceso seguidas en la producción del material. Esta última micrografía fue tomada en la sección transversal de una probeta de TPS, ensayada previamente a tensión, después de 17 días de acondicionamiento a 54% de humedad relativa.

3.1.1.3 Difracción de Rayos-X (XRD)

En la Figura 3.5 (a) se muestra el difractograma de rayos-X para el almidón de yuca sin plastificar. Aquí se pueden ver los principales ángulos 2θ que caracterizan los planos de difracción de la forma cristalina C, típica de los almidones procedentes de raíces como fuente botánica [8]. De igual manera, en la Tabla 3.2 se registran las principales señales encontradas para este material, destacándose los picos a 15.1 , 17.2 , 18.0 y $22.9^\circ 2\theta$ que se generaron con intensidades medias y altas. Algunas de estas bandas también han sido reportadas por Van Soest *et al.* [7], quienes trabajaron con almidones nativos de maíz que presentaron cristalinidad tipo C.

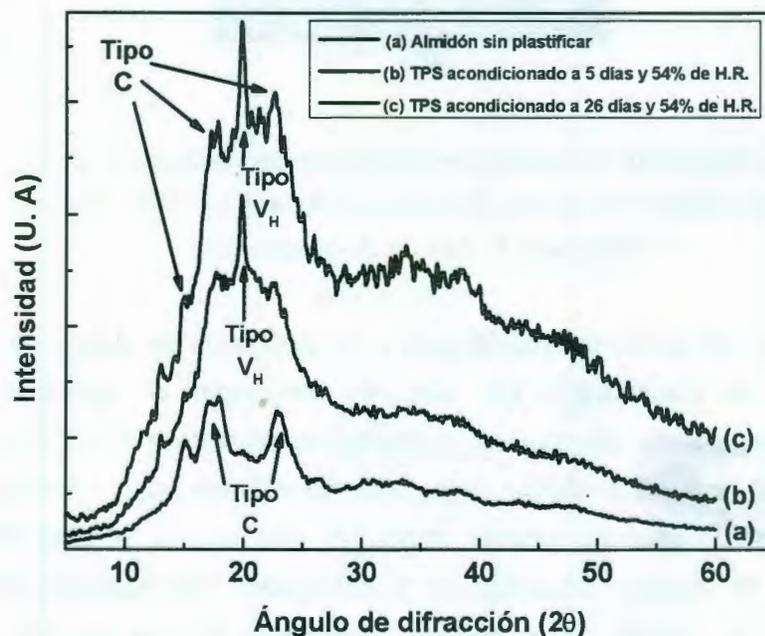


Figura 3.5. Difracción de rayos-X del almidón de yuca sin plastificar y los TPS acondicionados a 5 y 26 días de almacenamiento (54% humedad relativa).

Así como se había establecido previamente con la técnica de FTIR, el difractograma del TPS de la Figura 3.5 (b) indicó que con el proceso de plastificación el material adquirió una estructura predominantemente amorfa, disminuyéndose notablemente la intensidad de las señales correspondientes a los planos de difracción, encontrados en el almidón antes del proceso de plastificación, tal como se puede ver en la Tabla 3.2. Los vestigios de los picos encontrados a 22.79° y $17.7^\circ 2\theta$ se asociaron a cristalinidad residual en el TPS, debiéndose fundamentalmente a las partículas de almidón que no se desestructuraron completamente, cuando se llevó a cabo la extrusión del material, tal y como se observó previamente por SEM en la Figura 3.4.

Tabla 3.2. Ángulos de difracción 2θ del almidón de yuca, antes y después del proceso de plastificación.

Material	Ángulos de difracción (2θ)		Intensidad de la señal	Tipo de forma cristalina
	Valores experimentales	Reportados por Van Soest <i>et al.</i> [7]		
Almidón sin plastificar	15.1	N.R.	Muy fuerte	C
	17.2	17.6	Fuerte	
	18.0	N.R.	Fuerte	
	22.9	22.6	Fuerte	
	30.2	30.2	Débil	
	33.5	33.5	Débil	
Almidón Termoplástico	13.0	13.0	Media	V_H con cristalinidad residual C
	17.7	N.R.	Débil	
	19.8	19.8	Muy fuerte	
	22.7	N.R.	Débil	

N.R. = No reportado.

Después de la plastificación del almidón apareció una nueva señal a $19.8^\circ 2\theta$, revelando que una forma diferente de cristalinidad se generó en el material. Este fenómeno se puede atribuir al re-ordenamiento que surge en las cadenas poliméricas, principalmente de amilosa, por la formación de dobles hélices que se da durante el proceso de plastificación por extrusión. La extrusión induce

dicha orientación a un nuevo arreglo cristalino y por tanto, la formación de planos que difractaron a la señal comentada previamente. Resultados similares han sido reportados por Van Soest *et al.* [7], quienes estudiaron el proceso de retrogradación de un almidón de papa, encontrando que esta nueva fase cristalina correspondía al tipo V_H , asociado a cristales de amilosa con estructura helicoidal simple.

Conforme aumentó el tiempo de almacenamiento, el almidón termoplástico experimentó un incremento en la cristalinidad, tal como se puede observar en el difractograma correspondiente al TPS con 26 días de acondicionamiento (Fig. 3.5 c). Se presentaron cambios estructurales por acomodamientos de las cadenas poliméricas, originando pequeños aumentos en la intensidad de las señales a 22.7 , 15.1 y $17.8^\circ 2\theta$, que a su vez implicaron el incremento en los planos de difracción correspondientes a la forma cristalina C del almidón sin modificar.

Para las muestras almacenadas al 29% de humedad relativa (Fig. 3.6) la tendencia fue similar a la encontrada en las muestras acondicionadas al 54%, con una diferencia fundamental: la intensidad de los picos que exhibió el difractograma tomado a los 26 días, y que se relacionaron con el proceso de retrogradación, fueron menores con respecto a los obtenidos en el material que se acondicionó al 54% de humedad relativa, tal como se puede ver al comparar las Figuras 3.5 (c) y 3.6 (c).

El porcentaje de cristalinidad relativa, para las muestras con y sin plastificante, fue calculado a partir de las áreas de las regiones amorfas y cristalinas siguiendo el método de Nara & Komiya [33].

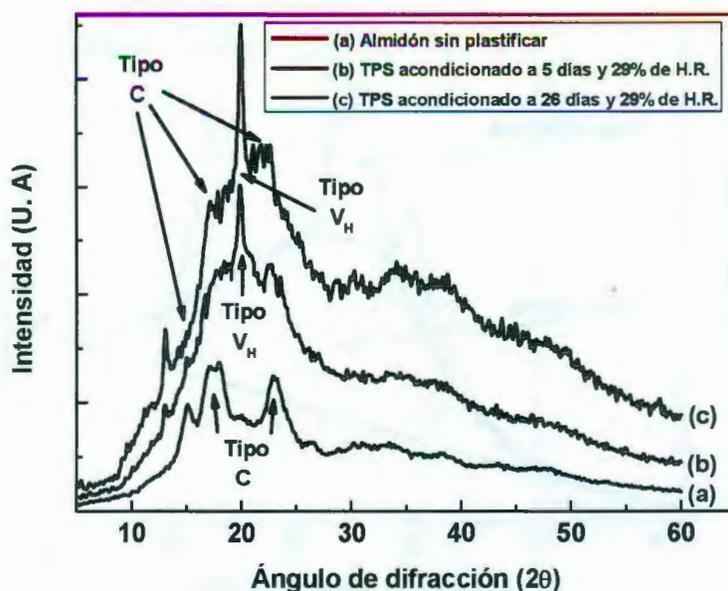


Figura 3.6. Difracción de rayos-X del almidón de yuca sin plastificar y los TPS, acondicionados a 5 y 26 días de almacenamiento (29% humedad relativa).

En la Figura 3.7 se presenta el difractograma de rayos-X para el almidón de yuca sin plastificar. En este caso se resaltan las porciones correspondientes a las zonas amorfas y cristalinas, cuya cuantificación da lugar a un valor de cristalinidad relativa del 32.6%, siendo este porcentaje un poco menor al 38% reportado por Atichokudomchai *et al.* [39] para almidón de yuca. Vale la pena resaltar que este parámetro depende de la variedad de la yuca y a su vez del contenido de amilosa y amilopectina, por lo tanto no necesariamente deberá de ser igual para materiales procedentes de continentes diferentes. Otros valores de cristalinidad que se encuentran reportados en la literatura corresponden a cristalinidad relativa de 36.1% para almidón de ñame [34] y 30.3% para almidón de maíz [40], ambos estimados por el método de Nara & Komiya [33].

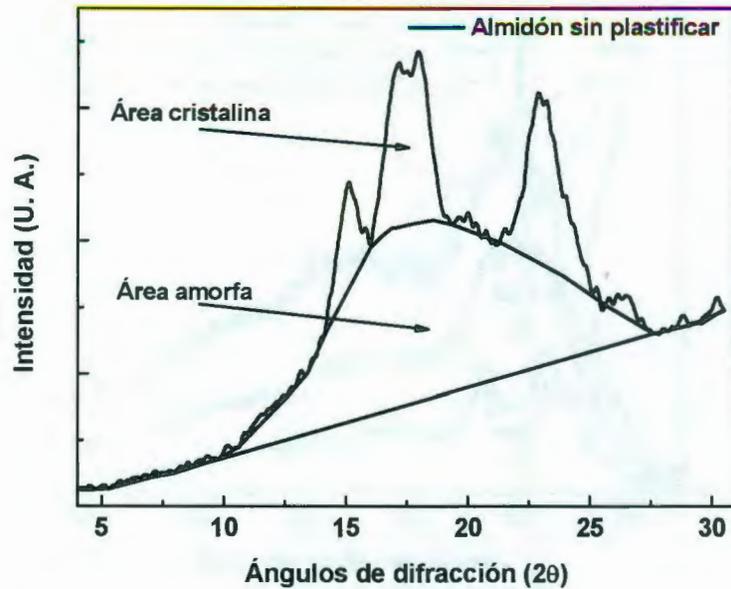


Figura 3.7. Áreas cristalina y amorfa del almidón sin plastificar.

Con el proceso de plastificación el área de la región amorfa del difractograma se incrementó (Fig. 3.8), repercutiendo esto en una disminución de la cristalinidad relativa desde el 32.6% para el almidón nativo, hasta un 12.7% para el TPS con 5 días de acondicionamiento a 54% de humedad relativa (Tabla 3.3). De igual manera, con el aumento del tiempo de almacenamiento a 26 días, se presentó un incremento de la cristalinidad relativa a un valor de 20.2%, debido, como se había comentado previamente con el análisis por FTIR, a que el almidón termoplástico se está retrogradando. Por otro lado, cuando el material se almacenó en el desecador acondicionado al 29% de humedad relativa, igualmente se observó una disminución inicial de la cristalinidad, la cual ocurrió con el proceso de plastificación, seguida de un incremento de la misma para tiempos de acondicionamiento mayores. El resultado fue un aumento menor en la cristalinidad relativa, con respecto a las muestras acondicionadas a la humedad relativa del 54%. En la Figuras 3.8 a 3.11 se presentan los difractogramas correspondientes.

Tabla 3.3. Porcentaje de cristalinidad de los almidones con y sin plastificante, acondicionados a 29 y 54% de humedad relativa.

Material	Área de las fases		Cristalinidad relativa (%)
	Amorfa	Cristalina	
Almidón sin plastificar	2.6×10^3	1.2×10^3	32.6
TPS a 5 días de acondicionamiento y 54% humedad relativa	2.6×10^3	0.4×10^3	12.7
TPS a 26 días de acondicionamiento y 54% humedad relativa	2.4×10^3	0.6×10^3	20.2
TPS a 5 días de acondicionamiento y 29% humedad relativa	2.6×10^3	0.4×10^3	11.9
TPS a 26 días de acondicionamiento y 29% humedad relativa	2.8×10^3	0.5×10^3	15.2

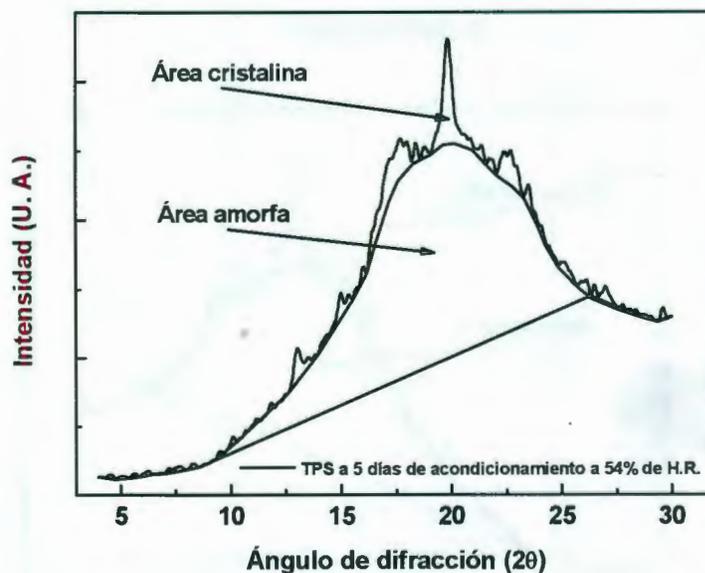


Figura 3.8. Áreas cristalina y amorfa del TPS, acondicionado a 5 días y 54% de humedad relativa.

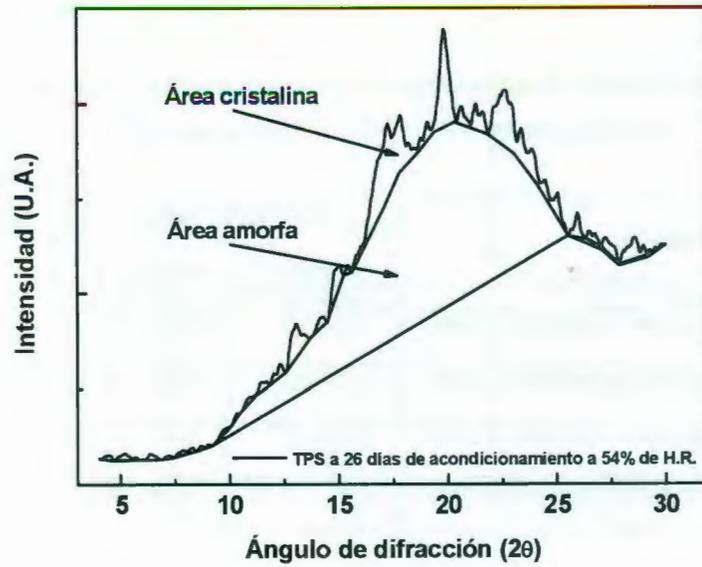


Figura 3.9. Áreas cristalina y amorfa del TPS, acondicionado a 26 días y 54% de humedad relativa.

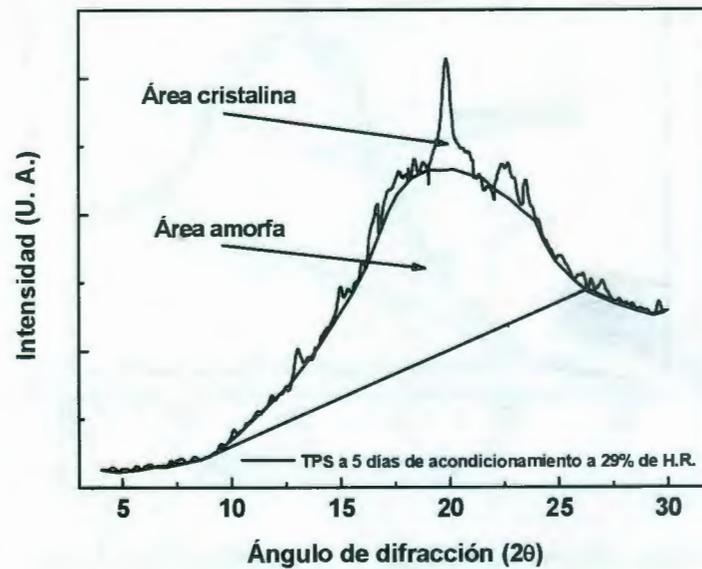


Figura 3.10. Áreas cristalina y amorfa del TPS, acondicionado a 5 días y 29% de humedad relativa.

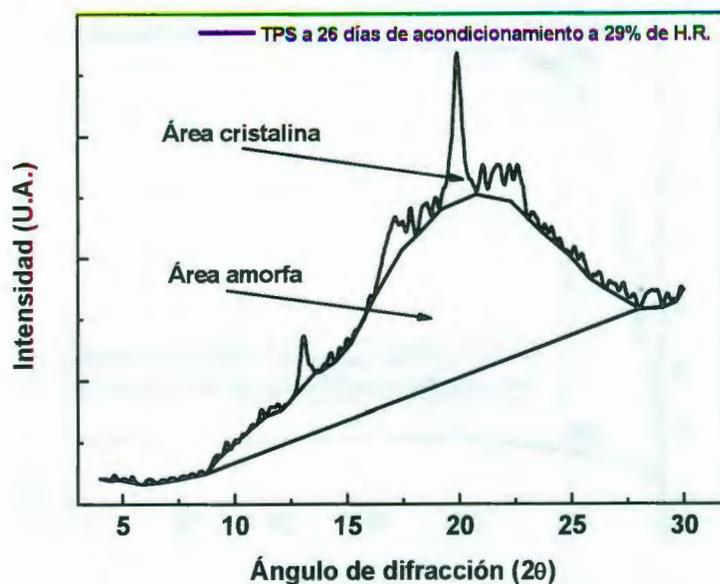


Figura 3.11. Áreas cristalina y amorfa del TPS, acondicionado a 26 días y 29% de humedad relativa.

3.1.1.4 Isotermas de absorción de humedad

En la Figura 3.12 se presentan las gráficas correspondientes a las isotermas de absorción para las muestras de almidón termoplástico acondicionadas a 29 y 54% de humedad relativa, y diferentes tiempos de almacenamiento. En ambos casos, al observar la pendiente de la curva que se asocia al coeficiente de absorción del material, se pudo notar que durante el transcurso de los primeros días de acondicionamiento el aumento de masa por la absorción de humedad ocurrió de manera muy rápida. Posteriormente, dicha rapidez de absorción fue decreciendo hasta que el material alcanzó un valor de absorción de humedad de equilibrio que estuvo del orden del 1 y el 7% para las muestras acondicionadas a 29 y 54% de humedad relativa, respectivamente.

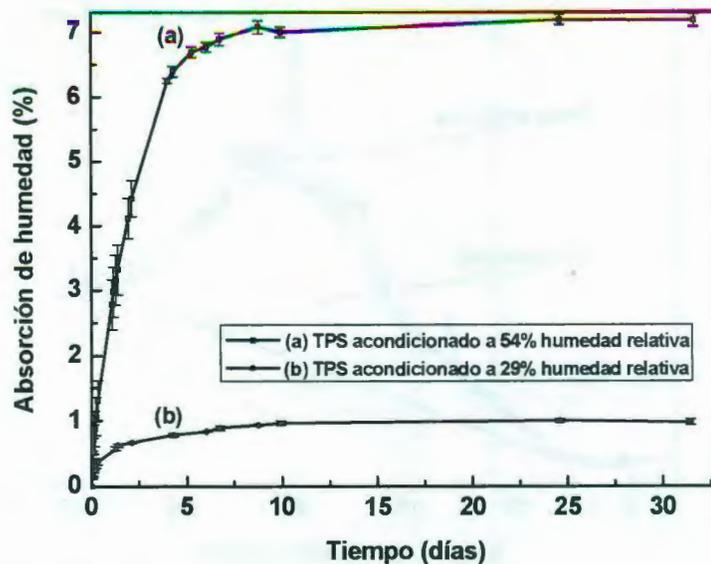


Figura 3.12. Isotermas de absorción a diferentes tiempos de almacenamiento, para muestras de almidón termoplástico acondicionadas a 29 y 54% de humedad relativa.

Los contenidos de humedad en los almidones termoplásticos dependen fuertemente de la naturaleza del almidón empleado, del contenido y tipo de plastificante, de la humedad relativa y el tiempo de acondicionamiento, así como de las condiciones de secado previo a la estabilización del material. Por esta razón en la literatura científica los porcentajes de absorción reportados varían en un intervalo amplio, tal como se puede ver en los datos registrados en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Absorción de humedad de almidones termoplásticos a diferentes condiciones de almacenamientos.

Material Almidón/plast	*Cont. plast. (%)	Condiciones para la determinación de la absorción			Absorción humedad (%)	Referencia
		Temperatura secado (°C)	Tiempo secado (horas)	Humedad relativa		
Maíz / Glicerol	23	105	12	43	9.0	Curvelo <i>et al.</i> [41]
				100	65.0	
Maíz / Glicerol	23	105	12	75	37.0	Ma <i>et al.</i> [42]
Maíz / Urea-etanolamina	23	105	24	25	16.0	Huang & Yu [43]
				50	23.0	
Trigo / Glicerol	30	N.R.	N.R.	90	35.0	Liu <i>et al.</i> [44]
Papa / Glicerol	23	105	N.R.	53	13.0	Thunwall <i>et al.</i> [45]
Maíz / Glicerol	23	105	12	100	46.0	Ma <i>et al.</i> [46]
Yuca / Glicerol	38	N.R.	N.R.	53	11.2	Teixeira <i>et al.</i> [47]
Maíz / Glicerol	23	110	12	53	11.6	Da Róz <i>et al.</i> [48]
				97	60.0	
Maíz / Glicerol	**15	110	36	100	30.7	Zhang <i>et al.</i> [49]
Yuca / Glicerol	30	80	12	54	10.5	Mina <i>et al.</i> [50]

* Porcentaje calculado con respecto a la masa total (plastificante + almidón).

** Porcentaje calculado con respecto a la masa del almidón hidrolizado

N.R.=No reportado

3.1.1.5 Análisis mecánico-dinámico (DMA)

En la Figura 3.13 se presentan los termogramas de la tangente delta contra la temperatura, correspondientes a las muestras de los almidones termoplásticos de yuca, evaluados a diferentes tiempos, después de su almacenamiento a 54% de humedad relativa. Es importante resaltar que antes de introducir el TPS en los desecadores, se hizo la caracterización del material por medio de DMA; de tal manera que a los especímenes de ensayo recién secados a 60°C por 12 h, les correspondió el termograma señalado con la condición de tiempo cero (Fig. 3.13).

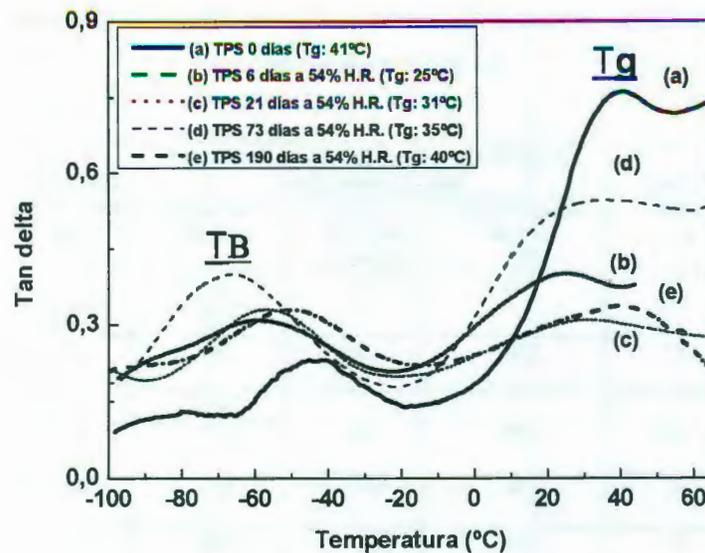


Figura 3.13. Análisis mecánico-dinámico para muestras de almidón termoplástico a diferentes tiempos, acondicionadas a 54% de humedad relativa.

En todos los casos se evidenciaron dos transiciones de segundo orden, que han sido ampliamente reportadas por otros investigadores [51] como β y α , debido a la posición en la que se observan en el termograma $\tan \delta$ contra temperatura. En este caso, el primer pico que se da a temperaturas del orden de -50°C se asocia a movimientos locales, atribuidos a las fases ricas en glicerol. La segunda transición es la comúnmente denominada transición vítrea y está relacionada con la generación de movimientos a mayor escala, en los cuales la energía que tiene el material llega a ser suficiente para que se den cambios conformacionales en segmentos de cadenas.

En un estudio similar, García *et al.* [52] trabajaron con almidón de yuca plastificado con glicerol a un 33% y después de acondicionar a un 58% de humedad relativa obtuvieron temperaturas de -56 y 24°C para las transiciones β y α , calculadas a partir de ensayos de DMA. Así mismo, Da Róz *et al.* [14]

evaluaron diferentes plastificantes (etilenglicol, sorbitol, polietilenglicol, 1-4 butanodiol, etc.) empleados como aditivos para un TPS basado en almidón de maíz, y reportaron transiciones tipo β entre -70 y -40°C , siendo estos resultados similares a los registrados en la Figura 3.13. En este sentido, la poca diferencia en la T_{β} asociada a esta primer transición se debió fundamentalmente al tipo y la cantidad del plastificante incorporado.

Para el material evaluado a tiempo cero se obtuvo una temperatura de transición vítrea de 41°C (Fig. 3.13), lo cual implicó que una vez extraídas del horno las muestras exhibieron un comportamiento predominantemente rígido. Este hecho se fundamentó en la baja humedad que presentaron después de su secado. Al pasar seis días de acondicionamiento al 54% de humedad relativa, se pudo observar una disminución de 16°C en la T_g (Fig. 3.13), indicando esta conducta que el material experimentó un fenómeno de ablandamiento. En este sentido, vale la pena recordar que con el estudio de las isoterms de absorción realizado previamente, se pudo establecer que en este periodo de tiempo el almidón termoplástico aún se encontraba absorbiendo humedad, y por lo tanto esta pérdida de rigidez, como era de esperarse, se debió a un típico caso de plastificación del material.

Conforme aumentó el tiempo de acondicionamiento, se observaron incrementos en la temperatura de transición vítrea del TPS, alcanzando valores de 31 , 35 y 40°C para 21 , 73 y 190 días, respectivamente. Este comportamiento se debió, principalmente, al aumento de la rigidez del almidón termoplástico ocasionado por el fenómeno de retrogradación que promovió la disminución de las regiones amorfas; resaltando que éste fenómeno se dio en el material desde el momento en que se efectuó la plastificación, con glicerol, por la vía de extrusión. Por otra parte, hay que comentar que para estos periodos prolongados de acondicionamiento, el material ya alcanzó un valor de absorción de humedad de equilibrio, tal como se pudo observar en la isoterma de absorción mostrada

anteriormente (Fig. 3.12). Con el fin de establecer la influencia de la humedad relativa en la temperatura de transición vítrea del TPS, en la Figura 3.14 se presentan los termogramas del material para 29 y 54% de humedad relativa y 70 días de acondicionamiento.

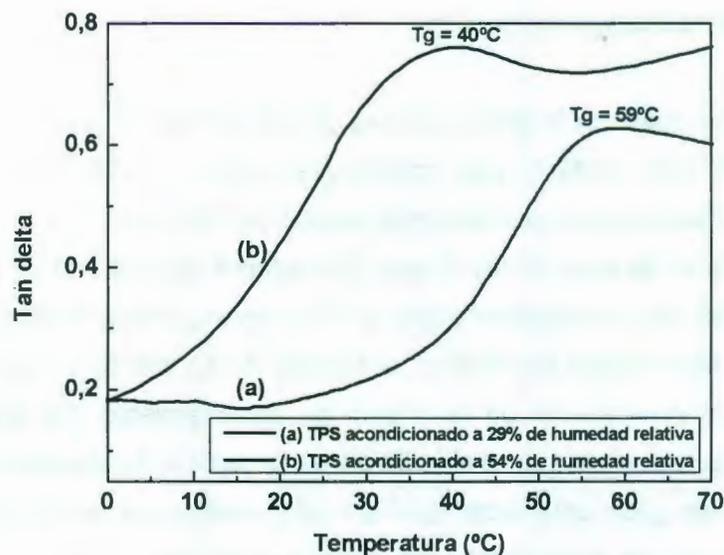


Figura 3.14. Análisis mecánico-dinámico para muestras de almidón termoplástico acondicionadas por 170 días, a humedades relativas de (a) 29 y (b) 54%.

Aquí es claro que hay una relación de proporcionalidad inversa entre la humedad en los desecadores y la Tg generada en el material, siendo este comportamiento coherente con la mayor movilidad a nivel molecular, que se consigue en el TPS para mayores contenidos de agua en su estructura. Este rol importante de la humedad en las propiedades térmicas de los almidones termoplásticos, ha sido igualmente reportado por otros investigadores [11, 12, 14, 18 y 53].

3.1.1.6 Propiedades mecánicas (ensayo de tensión)

El comportamiento mecánico evaluado mediante ensayos de tensión permitió establecer la dependencia de la resistencia, la deformación y el módulo de elasticidad del TPS, en función del periodo de almacenamiento, para una humedad relativa del 54% y temperatura constante (25°C). Esto se puede ver en la Figura 3.15 donde se presentan las curvas correspondientes al esfuerzo a tensión contra la deformación, para diferentes tiempos de acondicionamiento.

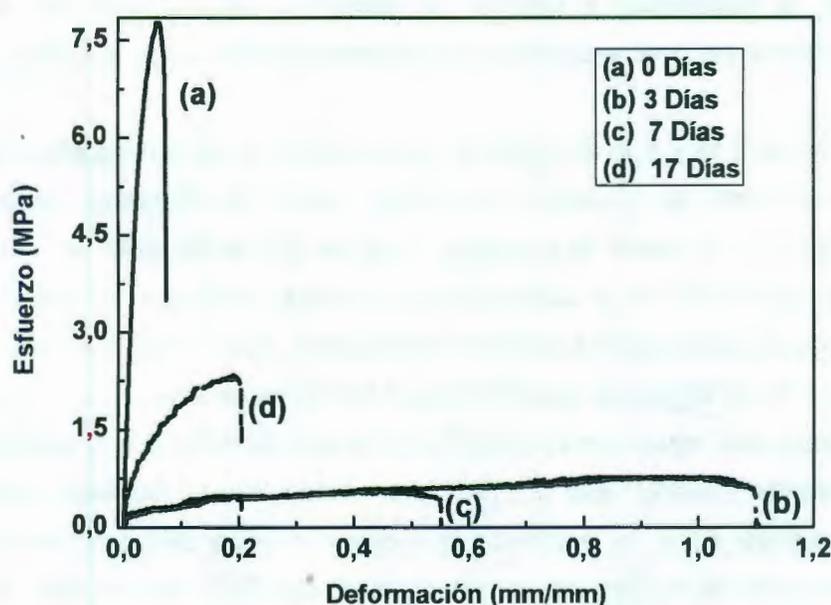


Figura 3.15. Curvas Esfuerzo Vs deformación del TPS para diferentes tiempos de almacenamiento.

El material evaluado a tiempo inicial, es decir inmediatamente después de su secado en el horno, presentó 7.5 MPa que fue la mayor resistencia a tensión de los TPS acondicionados. De manera contraria, la deformación en el punto de ruptura estuvo en el orden del 7.5%, correspondiéndole el menor valor entre los especímenes ensayados a los diferentes intervalos de tiempo. Después de un

periodo de almacenamiento de tres días la resistencia disminuyó a 0.77 MPa y la elongación se incrementó en un factor de diez. Este comportamiento se debió a que las moléculas de agua que se encuentran en el ambiente se integraron al TPS mediante la formación de interacciones secundarias, tipo puentes de hidrógeno. Esta agua absorbida actuó como un agente plastificante en la estructura del material. En este punto vale la pena recordar que en la curva correspondiente a la isoterma de absorción del TPS, presentada previamente en la Figura 3.12, se observó que en el intervalo de tiempo para el cual ocurre esta caída en la resistencia a tensión, la absorción de humedad del almidón termoplástico todavía se encuentra lejos de alcanzar su valor de equilibrio.

En las Figuras 3.16 y 3.17 se ilustra el comportamiento de la resistencia máxima y la deformación en el punto de ruptura, para los diferentes tiempos de almacenamiento. A pesar de su caída inicial de 297 a 43 MPa, el módulo de elasticidad del TPS fue el parámetro que menos varió con el fenómeno de retrogradación, que imperó a tiempos prolongados. Como se puede observar en la Figura 3.18, la tendencia para el módulo fue de incrementarse con el tiempo, pero a una menor rapidez con respecto a la resistencia máxima o la deformación. Es importante resaltar que a partir del índice de cristalinidad, estimado previamente por FTIR, se estableció que desde el inicio del acondicionamiento se presentaron aumentos en la cristalinidad del TPS. Así mismo, con los difractogramas de rayos-X se confirmó que este incremento en el ordenamiento estructural se debió, principalmente, a la re-cristalización de la fase cristalina C del almidón nativo. Por tanto, cabría esperarse que se presentara un aumento de la resistencia del material durante todo el periodo de almacenamiento, por la mayor rigidez asociada a una estructura más ordenada. No obstante, la disminución inicial en el desempeño mecánico, resultante de los ensayos experimentales, pareciera contradecir lo especificado previamente. Esto implicó que necesariamente la explicación a este comportamiento se basó en la competencia de dos fenómenos opuestos: por un lado se tuvo la re-cristalización

(retrogradación), que tendió a rigidizar el material y por otra parte, la plastificación por humedad que trató de suavizarlo, siendo mayor la influencia de este último mecanismo, que prevaleció a tiempos inferiores a aproximadamente 7 días. Posterior a esto, cuando se acercó el material a su absorción de equilibrio, comenzaron a presentarse incrementos en la resistencia mecánica del material, que indicaron que a este nivel la retrogradación se convirtió en el fenómeno dominante. Van Soest & Knooren [54] encontraron un comportamiento mecánico, similar al estudiar un almidón termoplástico de papa a diferentes tiempos. Los autores atribuyeron los cambios en las propiedades a la formación de estructuras helicoidales y cristales, que reforzaron el TPS a partir del establecimiento de una especie de entrecruzamiento de tipo físico.

Al no presentarse cambios significativos en la señal de difracción de rayos-X, correspondiente a la fase cristalina V_H , que como ya se mencionó antes se debió a la formación de estructuras helicoidales de amilosa influenciadas por la extrusión, el incremento en las propiedades mecánicas del TPS se atribuyó exclusivamente a los reajustes estructurales conducentes a la re-cristalización de la forma nativa C. En un trabajo similar, Van Soest *et al.* [11] concluyeron que el cambio en el desempeño mecánico del TPS de papa se debió a la re-cristalización a la forma B del almidón nativo, mientras que igualmente verificaron que la cristalinidad inducida por la extrusión se mantuvo invariante.

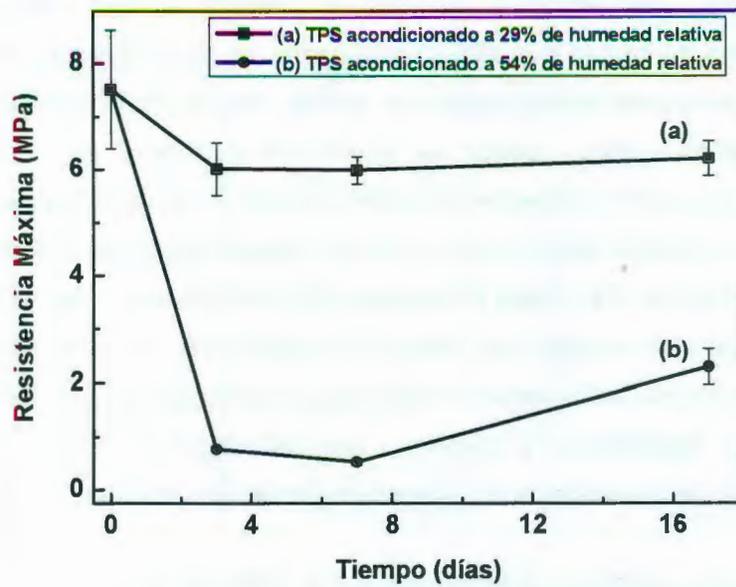


Figura 3.16. Resistencia máxima a tensión del TPS en función del tiempo de almacenamiento, para 29 y 54% de humedad relativa.

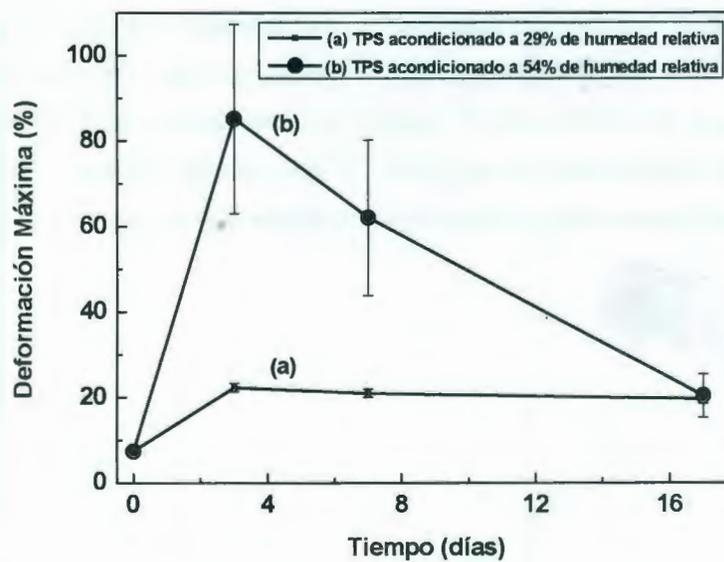


Figura 3.17. Deformación máxima del TPS en función del tiempo de almacenamiento, para 29 y 54% de humedad relativa.

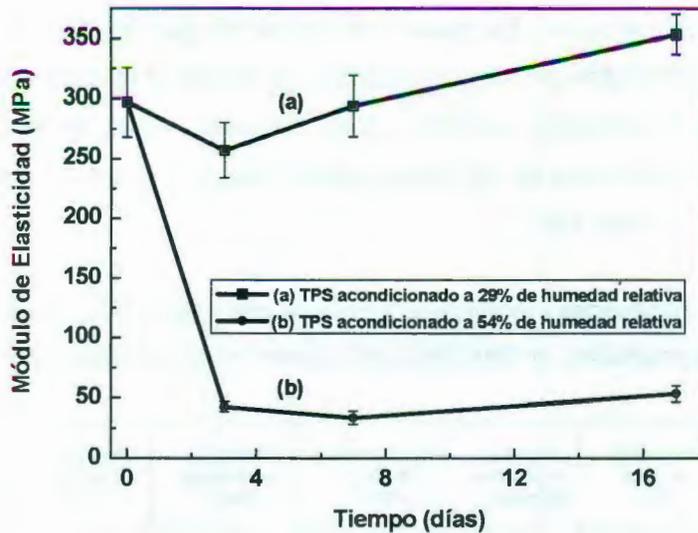


Figura 3.18. Módulo de elasticidad del TPS en función del tiempo de almacenamiento, para 29 y 54% de humedad relativa.

En el caso de las muestras de almidón termoplástico almacenadas a 29% de humedad relativa, se encontraron mayores resistencias y módulos que los obtenidos en los especímenes de ensayo acondicionados al 54%. Este comportamiento, como era de esperarse, se fundamentó en que el efecto plastificador que ejerció el agua fue inferior, debido a que su abundancia es una función directa de la humedad relativa que se manejó en los desecadores. No obstante, el desempeño de las muestras en función del tiempo fue similar a las de las acondicionadas a mayor humedad: el descenso inicial en la resistencia máxima y el módulo de elasticidad a tensión para los primeros días de acondicionamiento, mientras que se produjo un aumento en la deformación en el punto de ruptura en el material. La diferencia fundamental se dio en que la magnitud del cambio, de la resistencia y la deformación máxima, experimentado por los especímenes ajustados al 29% de humedad relativa fue menor, tal como se observa en las Figuras 3.16 y 3.17, debido a que hay poca humedad para influenciar el proceso de plastificación, así como una movilidad reducida que hace poco significativo el

proceso de retrogradación. Es importante comentar que es muy difícil comparar los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas a tensión, con los valores reportados en la literatura científica. Esta dificultad radica en la variación tan dispersa de los datos que se han registrado en diversas investigaciones, tal como se muestra en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Propiedades mecánicas a tensión de diferentes muestras de almidón termoplástico, a diferentes condiciones de almacenamiento.

Material almidón/plastif.	Humedad relativa (%)	Rapidez mordazas (mm/min)	Resistencia máxima (MPa)	Módulo de elasticidad (MPa)	Deformación máxima (%)	Referencia
Maíz / 23% Glicerol	50 (14 días)	10.0	5.5	38.1	7.0	Huang <i>et al.</i> [1]
Maíz / 23% Glicerol	60 (14 días)	50.0	5.0	125.0	N.R.	Curvelo <i>et al.</i> [41]
Papa / 23% Glicerol	70 (14 días)	10.0	5.4	38.0	27.0	Van Soest <i>et al.</i> [11]
Maíz/ Agua	17 (7 días)	50.0	16.7	830.0	3.3	Shogren [55]
Papa/ 29% Glicerol	57 (2 días)	2.0	5.0	N.R.	4.0	Lourdin <i>et al.</i> [51]
Maíz/23% Urea-Etanolamina	50 (14 días)	10.0	6.4	124.7	116.7	Huang y Yu [43]
Yuca/30% Glicerol	N.R.	N.R.	0.4	N.R.	68.9	Ruiz [56]
Maíz/ 23% Urea	33 (7 días)	10.0	12.6	1664.0	5.7	Ma <i>et al.</i> [31]
Maíz/ 23% Etanolamina	33 (7 días)	10.0	3.1	57.0	61.6	
Maíz/ 23% Urea-Etanolamina	33 (7 días)	10.0	9.0	236.0	34.4	
Maíz/20% Glicerol	50 (7 días)	10	4.8	N.R.	85.0	Yu <i>et al.</i> [15]
Maíz/ **15% Glicerol	100 (N.R.)	10	2.1	N.R.	16.2	Zhang <i>et al.</i> [49]
Maíz/ 23% Glicerol	N.R. (7 días)	10	4.5	80.0	N.R.	Ma <i>et al.</i> [46]
Yuca/ 38% Glicerol	53 (10 días)	50	1.8	16.8	29.8	Teixeira <i>et al.</i> [47]

* Porcentaje calculado con respecto a la masa total (plastificante + almidón).

** Porcentaje calculado con respecto al almidón hidrolizado

N.R.=No reportado

Como se ha venido discutiendo, a lo largo del trabajo, estas variaciones dependen de: el tipo de almidón, el contenido de plastificante, la humedad relativa, el tiempo de acondicionamiento, las condiciones de ensayo (longitud inicial, rapidez de desplazamiento de las mordazas, temperatura, etc.), entre otros aspectos.

3.2 INFLUENCIA DE LA POLICAPROLACTONA EN LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS Y TÉRMICAS DE LA MEZCLA BINARIA TPS - PCL

La incorporación de la policaprolactona en la mezcla binaria, a las tres proporciones trabajadas, repercutió en el incremento de las propiedades mecánicas y térmicas, en comparación con el almidón termoplástico solo. Esto ha sido igualmente reportado por diversos investigadores [26, 28 y 57], quienes han encontrado que este mejoramiento es una función directa de la cantidad de PCL incorporada. No obstante, vale la pena recordar que el TPS estudiado contiene un 30% de plastificante y que posiblemente para otros almidones termoplásticos con incorporaciones menores de glicerol, los roles se podrían invertir llegando a ser el TPS la fase con mayor módulo y resistencia mecánica a tensión, en comparación con la PCL. A continuación se presentan los resultados de la caracterización físico-química, térmica y mecánica en las mezclas trabajadas.

3.2.1 Caracterización físico-química, térmica y mecánica de la mezcla binaria TPS-PCL

3.2.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.19 se presentan los espectros de FTIR para el almidón termoplástico y la mezcla binaria TPS – PCL a 40, 50 y 60% en masa de policaprolactona. Este material se acondicionó por 3 días a una humedad relativa del 54%. Es de resaltar el incremento gradual de la banda a 3330 cm^{-1}

correspondiente a los grupos hidroxilos $-OH$, conforme se fue aumentando el contenido del TPS en el material.

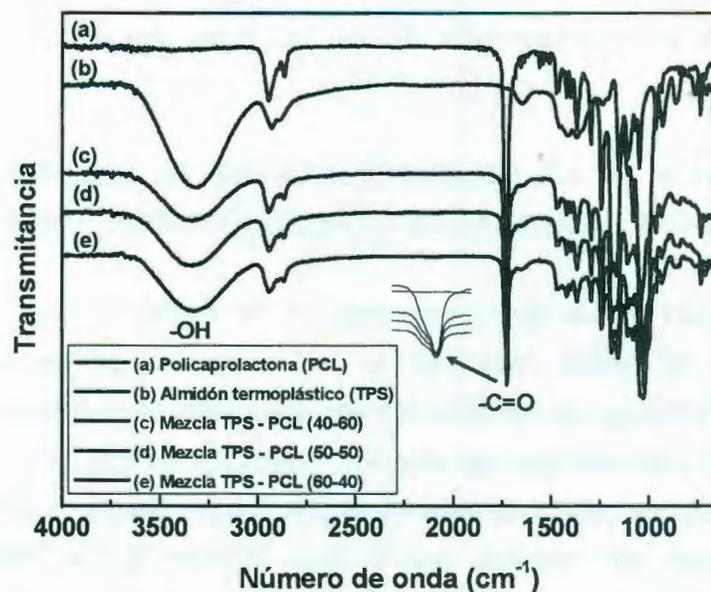


Figura 3.19. Espectros de infrarrojo en transmitancia para: (a) policaprolactona PCL; (b) almidón termoplástico TPS; (c) mezcla TPS40 - PCL60; (d) mezcla TPS50 - PCL50 y (e) mezcla TPS60 - PCL40, acondicionados al 54% de humedad relativa.

En la Tabla 3.6 se muestra la asignación de bandas de FTIR correspondiente: al estiramiento en tensión de los hidroxilos O-H del almidón a 3331 cm^{-1} , el estiramiento del enlace C-H de la policaprolactona a 2945 cm^{-1} , el estiramiento en tensión del carbonilo C=O perteneciente al grupo éster de la policaprolactona a 1724 cm^{-1} , el estiramiento del enlace C-O-C de la policaprolactona a 1242 cm^{-1} y el estiramiento del enlace glicosídico C-O-C del almidón a 1043 cm^{-1} . Estas son algunas de las bandas con mayor intensidad encontradas en el espectro de FTIR correspondiente a la mezcla TPS-PCL (50-50% en masa). Las señales encontradas coinciden en alto grado con los resultados reportados por Balmayor *et al.* [58] para una mezcla de almidón de maíz-PCL (30-70% en masa), caracterizada por FTIR empleando la técnica de la pastilla de KBr.

Tabla 3.6. Bandas típicas en espectros FTIR, de las mezclas binarias PCL-TPS.

Tipo de enlace	Número de onda (cm ⁻¹)	
	Valores experimentales	Balmayar <i>et al.</i> , [58]
Estiramiento O-H del almidón	3331	3362
Estiramiento asimétrico/simétrico CH ₂ de la policaprolactona	2945/2866	2944/2864
Estiramiento C=O (éster policaprolactona)	1724	1724
Estiramiento asimétrico C-O-C de la policaprolactona	1242	1244
Estiramiento enlace glicosídico C-O-C del almidón	1043/1029	1048/1021

Debido a que el almidón termoplástico cuenta con grupos hidroxilos, que se pueden considerar como donadores de protones, y la policaprolactona tiene grupos carbonilos clasificados como aceptores de protones, en principio se podría esperar que la mezcla binaria de estos materiales presentará puentes de hidrógeno que implicarán la posible formación de una mezcla miscible. No obstante, en la Figura 3.19 se puede observar que la banda correspondiente a la vibración en tensión de los carbonilos C=O no se desplazó en ninguno de los tres espectros de las mezclas binarias TPS-PCL, identificados en las curvas (c), (d) y (e), con relación a la policaprolactona pura. Esta falta de corrimientos indicó que no se formaron los enlaces de hidrógeno y por tanto, el sistema se caracterizó por ser predominantemente inmiscible. Vale la pena resaltar que para sistemas de mezclas binarias similares, Cesteros [59] planteó igualmente una relación entre la miscibilidad de mezclas poliméricas y los desplazamientos de la banda de los carbonilos a números de onda menores.

En el caso del material acondicionado a 29% de humedad relativa se observaron las mismas bandas que en las muestras que se mantuvieron al 54%. La única diferencia se constituyó en la disminución de la altura de la banda correspondiente a los hidroxilos en las mezclas binarias, debiéndose esto a la menor agua absorbida por el TPS a esta humedad relativa. De igual manera que en los especímenes ajustados al 54%, no hay desplazamientos en las bandas de

los carbonilos de la mezcla binaria, por lo cual a esta humedad tampoco hay evidencias del establecimiento de puentes de hidrógeno entre las fases que componen el material. En la Figura 3.20 se presentan los espectros FTIR para el TPS de yuca acondicionado a 3 días y 29% de humedad relativa.

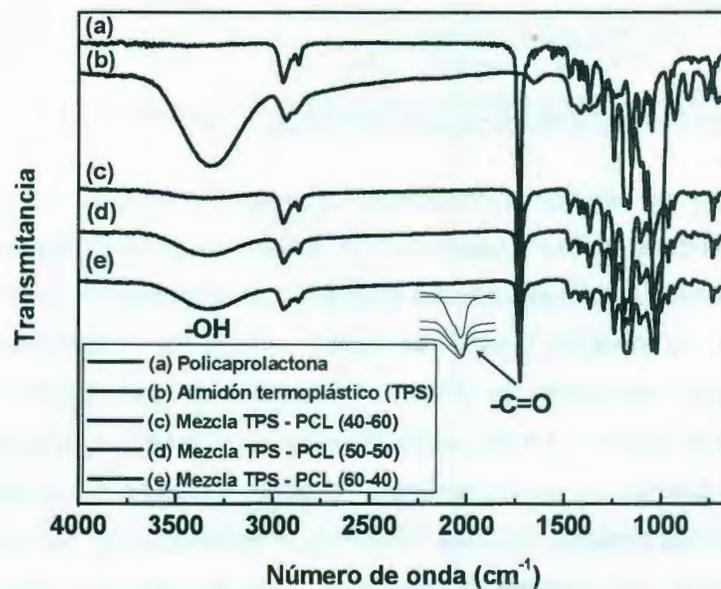


Figura 3.20. Espectros de infrarrojo en transmitancia para: (a) policaprolactona PCL; (b) almidón termoplástico TPS; (c) mezcla TPS40 - PCL60; (d) mezcla TPS50 – PCL50 y (e) mezcla TPS60 – PCL40, acondicionados al 29% de humedad relativa.

3.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), presentadas en la Figura 3.21, hacen referencia a la superficie de ruptura en tensión de especímenes de ensayo fabricados con la mezcla binaria TPS – PCL, a los tres porcentajes trabajados. Aquí se pudo observar, para todas las composiciones, la formación de una fase continua de policaprolactona y una fase dispersa de TPS, distribuida aleatoriamente, que dejaron claro la naturaleza predominantemente inmiscible del material. Cabe aclarar que para la relación TPS60 – PCL40, la

policaprolactona resultó ser la matriz aunque se encontraba en menor proporción que el almidón termoplástico, esto se debió a que por su baja temperatura de fusión (56°C), a las condiciones de procesamiento seguidas la PCL presentaba una mayor fluidez que el TPS y la tendencia durante la mezcla, fue la de rodear las partículas de almidón termoplástico, constituyéndose en la fase continua. El efecto de la viscosidad y la rapidez de corte en la morfología de mezclas binarias, ha sido estudiado por Tsuji *et al.* [60] quienes indicaron en su estudio, que no necesariamente el componente de mayor proporción resulta ser la fase continua.

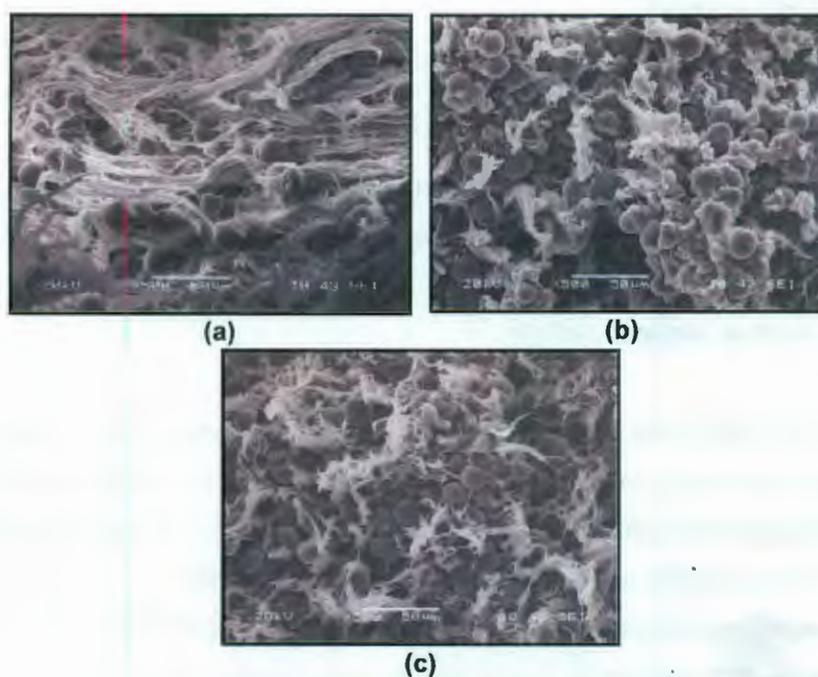


Figura 3.21. Microscopias electrónicas de barrido tomadas a 500X en la superficie de ruptura en tensión para: (a) mezclas TPS 40 – PCL 60; (b) mezclas TPS 50 – PCL 50 y (c) mezclas TPS 60 – PCL 40.

Para mezclas de almidón de *sago*-PCL, a proporciones similares a las trabajadas en el presente estudio, Ishiaku *et al.* [57] encontraron, mediante imágenes tomadas por SEM, igualmente la formación de dos fases a partir de la mezcla

binaria. Así mismo, los investigadores indicaron que en la superficie de ruptura de una muestra previamente ensayada a tensión, se presentaron huecos o surcos que fueron evidencias de desprendimientos o arrancamientos de la fase dispersa compuesta por el almidón. Se presentaron morfologías similares a las que se muestran en la Figura 3.21 y se planteó que con el calentamiento prolongado entre el almidón y la PCL durante el moldeo, se formó vapor de agua que a su vez generó espacios vacíos alrededor de las partículas de almidón, reduciendo la adhesión interfacial y repercutiendo en el detrimento de las propiedades mecánicas del material.

3.2.1.3 Absorción de humedad (%)

En las figuras 3.22 y 3.23 se presentan las gráficas correspondientes a las isotermas de absorción para las muestras de las mezclas binarias TPS-PCL a las tres proporciones trabajadas después de ser acondicionadas a 29 y 54% de humedad relativa, respectivamente.

Como era de esperarse, en ambos casos se pudo observar que la absorción de humedad en el equilibrio disminuyó como una función directa de la cantidad de policaprolactona incorporada. Este hecho tuvo que ver con la mayor capacidad de absorción de humedad que exhibe el almidón termoplástico, al contar con grupos hidroxilo en su estructura que actúan como aceptores y/o donadores de protones. Estos grupos incrementan la potencialidad para interactuar con la humedad del ambiente en un grado mucho mayor, al que se tiene con la policaprolactona, que cuenta con grupos carbonilo en su estructura. Por otro lado, las mezclas binarias en todas las composiciones evaluadas presentaron una mayor cantidad de absorción de humedad, cuando fueron acondicionadas al 54%, siendo esto coherente con la más alta abundancia de agua para interactuar con el material, en comparación con las muestras que se acondicionaron al 29% de humedad relativa.

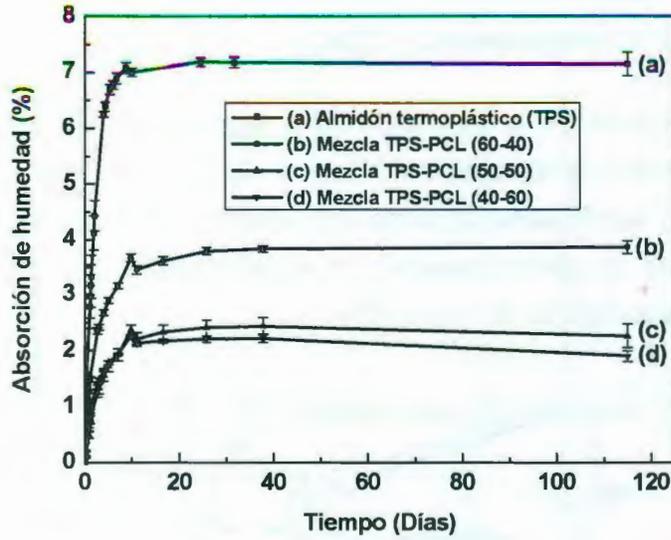


Figura 3.22. Absorción de humedad de: (a) almidón termoplástico; (b) mezcla TPS60-PCL40; (c) mezcla TPS50-PCL50 y (d) mezcla TPS40-PCL60, acondicionados a 54% de humedad relativa.

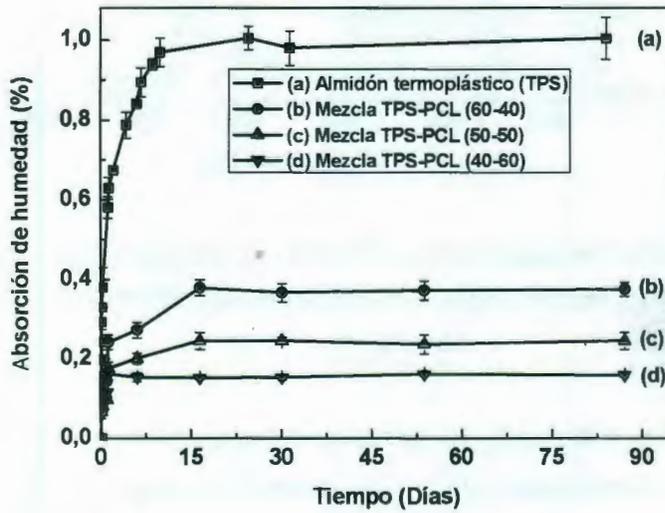


Figura 3.23. Absorción de humedad de: (a) almidón termoplástico; (b) mezcla TPS60-PCL40; (c) mezcla TPS50-PCL50 y (d) mezcla TPS40-PCL60, acondicionados a 29% de humedad relativa.

3.2.1.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Con la incorporación de la policaprolactona para la preparación de la mezcla binaria, el inicio de la pérdida de masa (*onset*) se desplazó hacia valores mayores de temperatura, siendo dicho aumento una función directa del porcentaje de PCL introducido. Esto se puede observar en el termograma de masa residual Vs. temperatura presentado en la Figura 3.24.

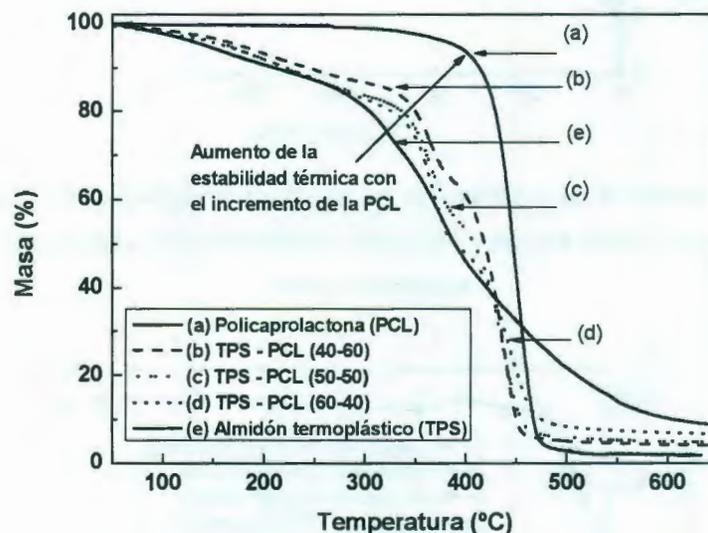


Figura 3.24. Análisis termogravimétrico (TGA) de: (a) policaprolactona (PCL); (b) mezcla TPS40 - PCL60; (c) mezcla TPS50 - PCL50; (d) mezcla TPS60 - PCL40 y (e) almidón termoplástico (TPS).

Con el estudio de la derivada del análisis termogravimétrico del TPS y la PCL se encontró que la temperatura a la que se presentó la mayor rapidez de pérdida de masa para cada material fue de 373 y 453°C, respectivamente. En la Figura 3.25 se presentan los termogramas, correspondientes a la primera derivada del análisis termogravimétrico (DTG), para las mezclas binarias TPS-PCL a las tres proporciones trabajadas. Se puede deducir que la PCL fue el material más estable

térmicamente, presentando la mayor temperatura en el punto donde es máxima la rapidez de pérdida de masa. De igual manera, en el termograma de la mezcla binaria se alcanzan a identificar por separado los picos correspondientes a la fase del TPS y la PCL, observándose únicamente ligeros desplazamientos, lo cual termina de evidenciar la naturaleza predominantemente inmisible de los materiales constituyentes, que previamente ya se había establecido a partir del análisis de los resultados obtenidos mediante la caracterización por FTIR y SEM. Así mismo, en otros trabajos [26 y 61] también se ha reportado el carácter inmisible de esta mezcla TPS-PCL.

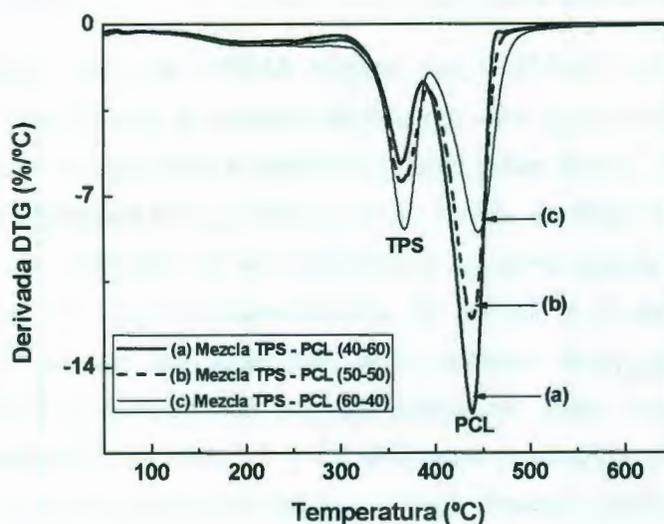


Figura 3.25. Derivada del análisis termogravimétrico (DTG) de: (a) mezcla TPS40 - PCL60; (b) mezcla TPS50 - PCL50 y (c) mezcla TPS60 - PCL40.

3.2.1.5 Propiedades mecánicas (ensayo de tensión)

En todos los casos la incorporación de la policaprolactona generó incrementos en el módulo de elasticidad y la resistencia mecánica a tensión de las mezclas binarias, siendo este aumento una función directa de la cantidad de PCL incorporada. Los valores obtenidos en la caracterización mecánica se presentan en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Propiedades mecánicas a tensión para almidón termoplástico, policaprolactona y mezclas binarias con 40, 50 y 60% de PCL, acondicionados a 54% de humedad relativa y 25°C durante 17 días.

Material	Resistencia máxima a tensión (MPa)	Módulo de elasticidad (MPa)
Policaprolactona (PCL)	23.9	383.0
Mezcla TPS – PCL (40-60)	7.6 ± 1.0	235.3 ± 23.8
Mezcla TPS – PCL (50-50)	6.9 ± 0.1	187.0 ± 3.6
Mezcla TPS – PCL (60-40)	5.5 ± 0.4	138.0 ± 8.5
Almidón Termoplástico (TPS)	2.3 ± 0.3	53.5 ± 6.6

Para una mezcla TPS-PCL a una relación 40-60% en masa, Ishiaku *et al.* [57] reportaron un módulo y una resistencia máxima a tensión de 213 y 9 MPa respectivamente, siendo estos valores similares a los encontrados en la presente investigación. No obstante, vale la pena resaltar que los investigadores emplearon una rapidez de desplazamiento de mordazas de 50 mm/min y no indicaron ni la humedad relativa ni el tiempo de acondicionamiento de los especímenes de ensayo. Por otra parte, Averous *et al.* [26] para una mezcla TPS-PCL a una relación 60-40 en masa, acondicionada por dos semanas a 23°C y 50% de humedad relativa, obtuvieron valores de 5.2 y 71 MPa, en la resistencia máxima y el módulo en tensión, estando estos datos del mismo orden que los encontrados en el presente trabajo (5.5 y 138 MPa), reportados en la Tabla 3.3.

El módulo de elasticidad obtenido en las mezclas binarias presentó una disminución inicial para los tres primeros días de acondicionamiento, tal como se puede observar en la Figura 3.26.

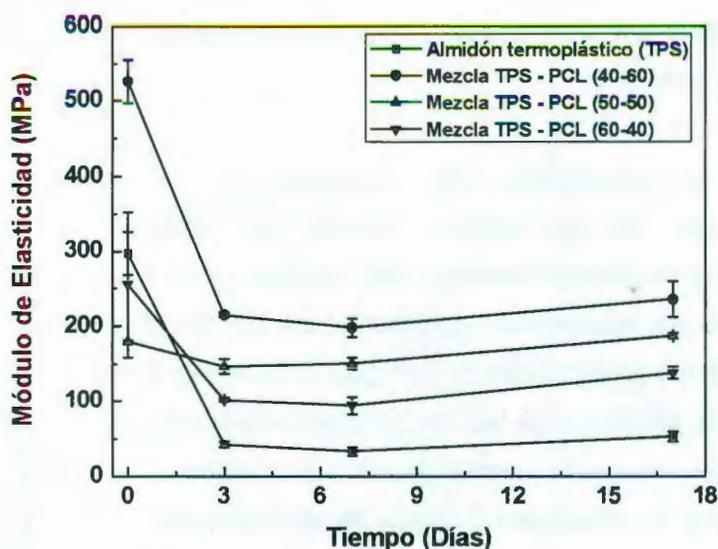


Figura 3.26. Módulo de elasticidad a tensión del almidón termoplástico y las mezclas binarias TPS-PCL a contenidos de 40, 50 y 60% de policaprolactona, en función del tiempo de acondicionamiento a 54% de humedad relativa y 25°C.

Posteriormente, a tiempos de acondicionamiento mayores se presentaron incrementos ligeros en este parámetro mecánico, siguiendo una tendencia parecida a la exhibida por el almidón termoplástico puro. De acuerdo a los resultados obtenidos, se podría pensar que los fenómenos de plastificación por humedad y posterior rigidización por retrogradación, que se presentaron anteriormente en el TPS puro, se siguen manteniendo en la mezcla binaria, siendo un comportamiento que se presentó independientemente de la cantidad de PCL incorporada. Esto se puede relacionar con la morfología observada en las imágenes de SEM presentadas en la Figura 3.21, donde es claro que el TPS constituye una fase dispersa embebida en una matriz de policaprolactona, lo cual finalmente implica que las interacciones físico-químicas almidón termoplástico – policaprolactona se dan únicamente en la periferia de las partículas de TPS y, por tanto, hay una autoasociación que prima al interior del almidón termoplástico, continuando el proceso de retrogradación sin que se presente una influencia

significativa de la policaprolactona, como para que se pueda evitar estos cambios estructurales en el TPS.

De manera complementaria, con el análisis por FTIR previo ya se había constatado que no se formaron enlaces de hidrógeno entre el almidón termoplástico y la policaprolactona, que hubieran podido contribuir a una mayor compatibilidad y/o miscibilidad. Igualmente, las curvas de la derivada del análisis termogravimétrico presentadas en la Figura 3.25, reafirmaron la inmiscibilidad del material con la presencia de las transiciones correspondientes a cada una de las fases que constituyeron la mezcla binaria. La variación de la resistencia máxima a la tensión para los diferentes tiempos de acondicionamiento se presenta en la Figura 3.27, se puede observar una tendencia similar a la mostrada por el módulo de elasticidad, obedeciendo dicho cambio a las mismas razones comentadas anteriormente.

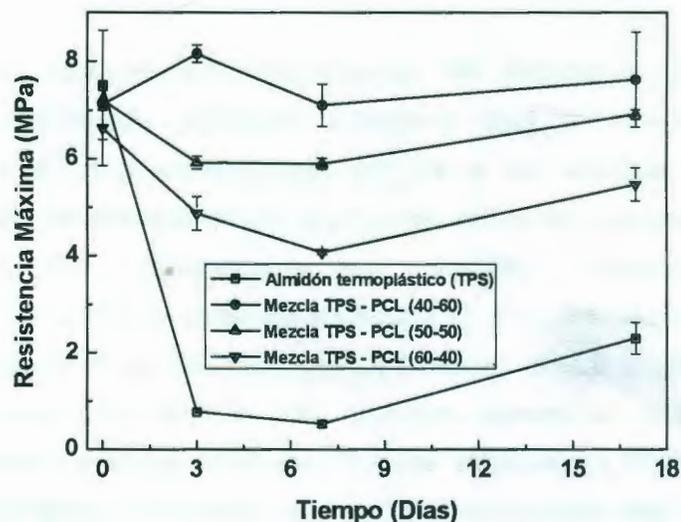


Figura 3.27. Resistencia máxima a tensión del almidón termoplástico y las mezclas binarias TPS-PCL a contenidos de 40, 50 y 60% de policaprolactona, en función del tiempo de acondicionamiento a 54% de humedad relativa y 25°C.

3.2.1.6 Difracción de rayos-X (XRD)

Para la policaprolactona pura se estimó un porcentaje de cristalinidad relativa del 50% mediante el empleo del método de Nara & Komiya [33], el cual fue utilizado previamente en el estudio del almidón termoplástico. Este valor en la cristalinidad resultó ser similar al 54% reportado por Choi *et al.* [62] y al 46% referenciado por Rosa *et al.* [63], quienes lo determinaron a partir de la aplicación de ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC). A su vez, este valor se puede considerar alto en comparación con el TPS que presentó una cristalinidad relativa del 12%, para 5 días de acondicionamiento a 54% de humedad relativa. En la Figura 3.28 se presenta el difractograma de rayos-X correspondiente a la policaprolactona.

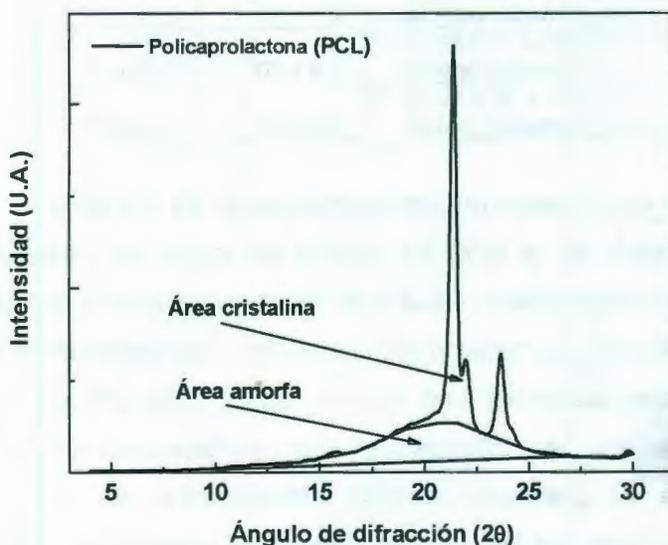


Figura 3.28. Áreas cristalina y amorfa de la policaprolactona.

Al realizar la mezcla binaria con el almidón termoplástico, se presentó una disminución en la cristalinidad con respecto a la policaprolactona pura. Dicho descenso fue mayor en la medida que la mezcla tenía un porcentaje de PCL menor, pasando desde 41.7 hasta 34.2% de cristalinidad relativa, para

contenidos de policaprolactona de 40 y 60% respectivamente. Estos datos se presentan en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Porcentaje de cristalinidad de las mezclas binarias TPS-PCL a 5 y 26 días de acondicionamiento, a 54% de humedad relativa.

Material	Área de las fases		Cristalinidad (%)
	Amorfa	Cristalina	
Policaprolactona (PCL)	4.1×10^3	4.0×10^3	49.6
TPS a 5 días de acondicionamiento y 54% humedad relativa	2.6×10^3	0.4×10^3	12.7
Mezcla binaria TPS60-PCL40 a 5 días de acondicionamiento y 54% humedad relativa	2.9×10^3	1.5×10^3	34.2
Mezcla binaria TPS60-PCL40 a 26 días de acondicionamiento y 54% humedad relativa	2.7×10^3	1.6×10^3	37.8
Mezcla binaria TPS50-PCL50 a 5 días de acondicionamiento y 54% humedad relativa	2.5×10^3	1.5×10^3	36.7
Mezcla binaria TPS50-PCL50 a 26 días de acondicionamiento y 54% humedad relativa	2.7×10^3	1.8×10^3	39.7
Mezcla binaria TPS40-PCL60 a 5 días de acondicionamiento y 54% humedad relativa	2.6×10^3	1.9×10^3	41.7
Mezcla binaria TPS40-PCL60 a 26 días de acondicionamiento y 54% humedad relativa	2.3×10^3	1.9×10^3	44.2

Con el aumento en el tiempo de acondicionamiento de 5 a 26 días, manteniendo la humedad relativa en el 54%, se apreció en todas las mezclas binarias un incremento de la cristalinidad (Tabla 3.8), tal como revelaron los difractogramas (Fig. 3.29 - 3.34). Este aumento osciló en el 3% y fue ligeramente superior para las muestras que contenían una mayor cantidad de almidón termoplástico. Debido a que en las condiciones de almacenamiento empleadas la policaprolactona no presenta cambios estructurales, las variaciones en la cristalinidad exhibidas por las mezclas binarias se atribuyeron exclusivamente a los reajustes estructurales que sufre el TPS y que ya se habían evidenciado con los datos de cristalinidad relativa registrados en la Tabla 3.3. De igual manera, vale la pena recordar que con FTIR no se detectaron interacciones entre el almidón termoplástico y la policaprolactona, lo cual demuestra que la incorporación de la PCL no afectó apreciablemente el comportamiento del TPS en la mezcla binaria.

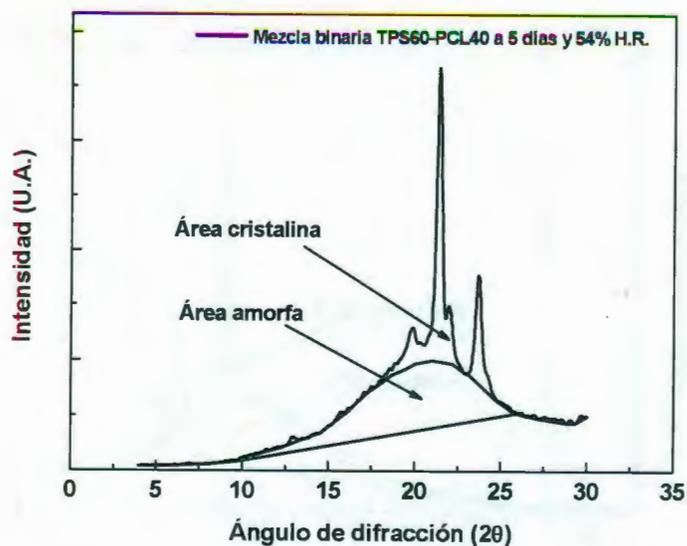


Figura 3.29. Áreas cristalina y amorfa de la mezcla binaria TPS60-PCL40 acondicionadas a 5 días y 54% de humedad relativa.

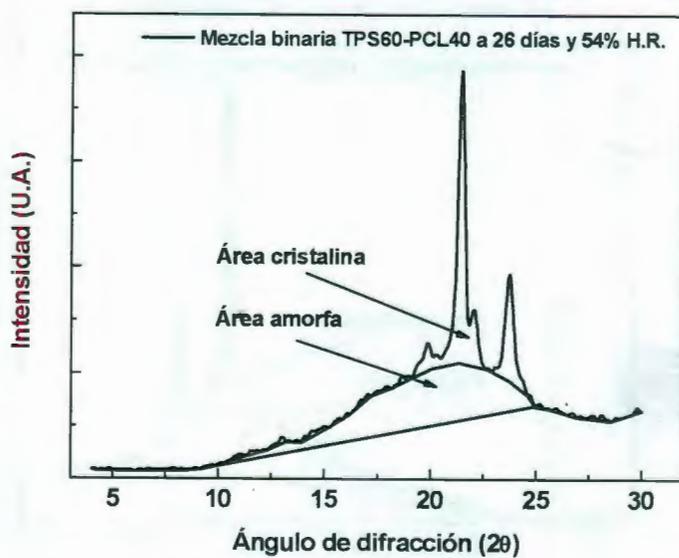


Figura 3.30. Áreas cristalina y amorfa de la mezcla binaria TPS60-PCL40 acondicionadas a 26 días y 54% de humedad relativa.

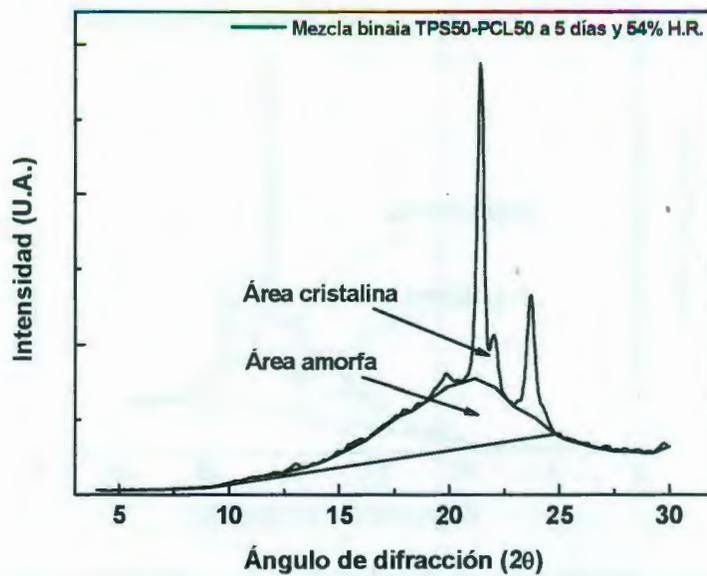


Figura 3.31. Áreas cristalina y amorfa de la mezcla binaria TPS50-PCL50 acondicionadas a 5 días y 54% de humedad relativa.

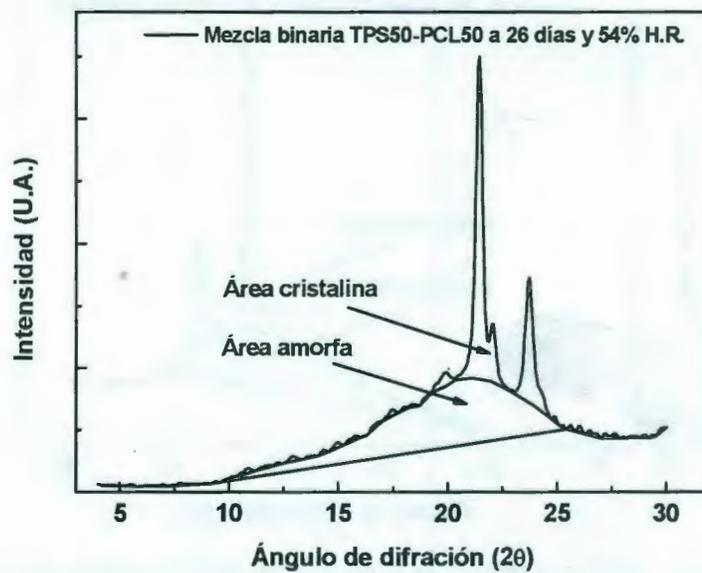


Figura 3.32. Áreas cristalina y amorfa de la mezcla binaria TPS50-PCL50 acondicionadas a 26 días y 54% de humedad relativa.

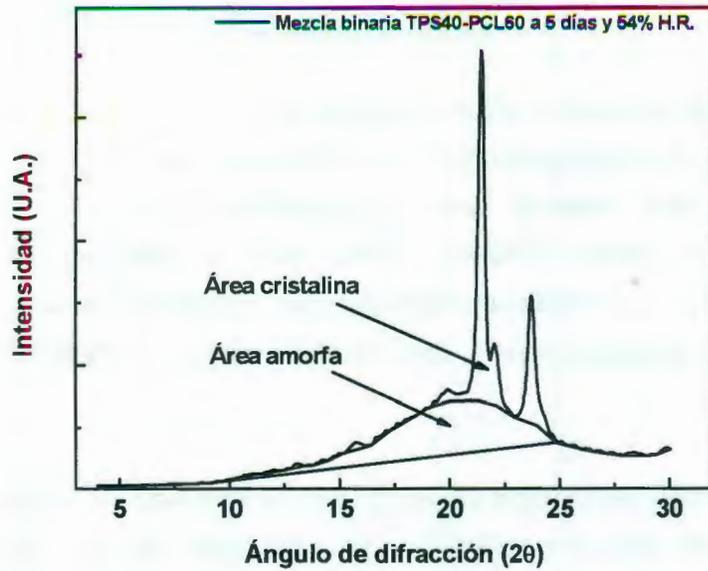


Figura 3.33. Áreas cristalina y amorfa de la mezcla binaria TPS40-PCL60 acondicionadas a 5 días y 54% de humedad relativa.

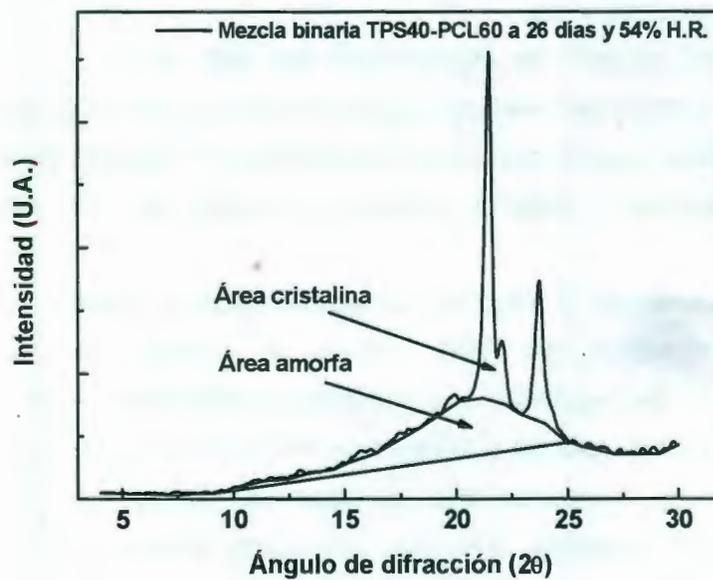


Figura 3.34. Áreas cristalina y amorfa de la mezcla binaria TPS40-PCL60 acondicionadas a 26 días y 54% de humedad relativa.

CONCLUSIONES

En este trabajo fue posible obtener almidón termoplástico (TPS) de yuca a partir de un proceso de plastificación por la vía de extrusión, así mismo se logró efectuar mezclas de este material con policaprolactona (PCL), a tres diferentes proporciones de masas: TPS/PCL: 60/40, 50/50 y 40/60. Se ha estudiado el cambio de algunas propiedades físico-químicas, térmicas y mecánicas en función del tiempo de almacenamiento, para dos humedades relativas diferentes (29 y 54%).

Se estableció una metodología experimental a nivel laboratorio, para la producción del almidón de yuca termoplástico y la preparación de las mezclas binarias, siguiendo métodos convencionales de transformación.

Los resultados de la caracterización físico-química y mecánica del almidón termoplástico mostraron que:

- i) Después del proceso de plastificación del TPS se mantuvo un pequeño porcentaje de cristalinidad residual, evidenciado por el análisis de rayos-X, FTIR y SEM. Este hecho sugiere que es posible optimizar el proceso para disminuir la cristalinidad residual y llegar a obtener un material con una fracción amorfa mayor.
- ii) A pesar que desde el inicio del almacenamiento se debiera incrementar el desempeño mecánico del TPS, debido al proceso de re-cristalización (retrogradación), los resultados experimentales confirmaron un descenso de un factor de diez para el valor de la resistencia mecánica en los tres primeros días de acondicionamiento, indicando esto la presencia de un fenómeno típico de plastificación por humedad, que tuvo una mayor influencia que el efecto de rigidización por la retrogradación del material. No obstante, a tiempos mayores se invirtió el comportamiento, implicando que aparentemente el fenómeno de re-

cristalización se impuso cuando la absorción de humedad del almidón termoplástico se acercó a su valor de equilibrio.

iii) El reacondicionamiento de la estructura del TPS pareció ser gobernado por la forma cristalina tipo C, correspondiente al almidón sin plastificar, lo que evidenció con los resultados de los difractogramas de rayos-X, donde se pudo observar que aumentó la intensidad de la señal para los planos de difracción asociados a esta fase cristalina. Por otra parte, el tipo de cristales V_H , inducidos durante la extrusión del material, no variaron apreciablemente con el tiempo.

iv) Cuando las muestras de TPS se acondicionaron al 54% de humedad relativa, fue más notorio el cambio de la resistencia y la deformación mecánica a tensión para los diferentes tiempos evaluados; lo anterior fue debido a la mayor movilidad de las cadenas, que facilitó la retrogradación con respecto a las mismas muestras acondicionadas al 29% de humedad relativa.

Se prepararon y caracterizaron tres mezclas binarias de almidón termoplástico de yuca y policaprolactona. Los resultados de la caracterización físico-química, térmica y mecánica mostraron que:

i) La policaprolactona en la mezcla binaria TPS-PCL generó un incremento en la estabilidad térmica del material, lo que se dedujo a partir del análisis termogravimétrico, observándose un desplazamiento de la curva de pérdida de masa de las mezclas binarias hacia temperaturas mayores, cuando se aumentó dicho contenido de PCL a las tres proporciones estudiadas.

ii) Con el análisis de los difractogramas de rayos-X hechos para las mezclas binarias, se encontró que con la incorporación de la policaprolactona se generaron aumentos en la cristalinidad relativa del material.

iii) Se determinó, mediante los resultados de la caracterización por FTIR y TGA, que las mezclas binarias TPS-PCL fueron predominantemente inmiscibles, a pesar de que por la estructura química del almidón termoplástico y de la policaprolactona se podrían haber esperado la formación de enlaces de hidrógeno, que repercutieran en un incremento de la miscibilidad.

iv) La influencia de la incorporación de la policaprolactona en el proceso de retrogradación de las mezclas binarias fue despreciable, indicando esto que las interacciones secundarias entre las fases TPS y PCL no fueron lo suficientemente significativas para que amortiguaran los cambios estructurales, que continuaron dándose al interior del almidón termoplástico.

v) La variación de las propiedades mecánicas de las mezclas binarias, en función del tiempo, mantuvo una tendencia similar a la que presentó el almidón termoplástico puro a las dos humedades relativas trabajadas.

TRABAJO A FUTURO

Es importante que se pueda estudiar el efecto del empleo de agentes acoplantes en la retrogradación de mezclas binarias de almidón termoplástico con policaprolactona, lo anterior con el fin de incrementar la interacción entre los constituyentes de la mezcla buscando que el efecto de la policaprolactona sea más marcado en el material.

Vale la pena preparar las mezclas binarias empleando almidones químicamente modificados, buscando con esto disminuir la cristalinidad nativa del material y por tanto la tendencia a la retrogradación después del proceso de plastificación.

Con un trabajo más extenso a nivel del procesamiento del almidón termoplástico y de la preparación de la mezcla ternaria, se podría repercutir en la generación de otro tipo de fases diferentes a las obtenidas en el presente trabajo, quizás con estas nuevas fases se podría llegar a promover mayores interacciones secundarias al interior del material.

Por el comportamiento mecánico obtenido en las mezclas binarias valdría la pena estudiar un poco más la relevancia del material en aplicaciones como empaque y embalaje, en este sentido un siguiente paso implica el uso de aditivos dentro de la composición del material.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Huang, M., Yu, J., & Ma, X. (2005). Ethanolamine as a novel plasticizer for thermoplastic starch. *Polymer Degradation and Stability* 90, 501-507.
2. Guan, J., Eskridge, K., & Hanna, M. (2005). Acetylated starch-poly(lactic acid) loose-fill packaging materials. *Industrial Crops and Products* 22, 109-123.
3. Villada, H. (2005). Influencia de mezclas de almidón agrio, perfil de temperatura y velocidad de tomillo de un extrusor sencillo en la producción de almidón termoplástico, su caracterización fisicoquímica, mecánica, microestructural y comportamiento durante el almacenamiento, Tesis Doctoral, Escuela de Ingeniería de Alimentos, Universidad del Valle, Cali, Colombia.
4. Zeeman, S., Smith, S., & Smith, A. (2004). The breakdown of starch in leaves. *New Phytologist* 163, 247-261.
5. Thire, R., Simao, R., & Andrade, C. (2003). Investigation of the Surface Morphology of Plasticized Corn starch Films. *Acta Microscopica* 12, 175-179.
6. Mali, L., Sakanaka, F., & Yamashita, M. (2005). Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers* 60, 283-289.
7. Van Soest, J., Hulleman, S., De Wit, D., & Vliegthart, J. (1996). Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products* 5, 11-22.
8. Sandoval, A., Rodríguez, E., & Fernández, A. (2005). Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón. *Dyna* 72, 45-53.

9. Tester, R., Karkalas, J., & Qi, X. (2004). Starch-composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science* 39, 151-165.
10. Myllymaki, O., Eerikainen, T., Suortti, T., Forssell, P., Linko, P., & Poutanen, K. (1997). Depolymerization of Barley Starch during Extrusion in Water Glycerol Mixtures. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol* 30, 351-358.
11. Van Soest, J., Hulleman, S., De Wit, D., & Vliegenthart, J. (1996). Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Carbohydrate Polymers* 29, 225-232.
12. Forsell, P., Mikkila, J., Moates, G., & Parker, R. (1997). Phase and glass transition behavior of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers* 34, 275-282.
13. Follain, Joly, C., Dole, P., Roge, B., & Mathlouthi, M. (2006). Quaternary starch based blends: Influence of a fourth component addition to the starch/water/glycerol systems. *Carbohydrate Polymers* 63, 400-407.
14. Da Róz, A., Carvalho, A., Gandini, A., & Curvelo, A. (2006). The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers* 63, 417-424.
15. Yu, J., Wang, N., & Ma, X. (2005). The Effects of Citric Acid on the Properties of Thermoplastic Starch Plasticized by Glycerol. *Starch/Stärke* 57, 494-504.
16. Ma, X. & Yu, J. (2004). The plasticizer containing amide groups for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers* 57, 197-203.

17. Van Der Burgt, M.C., Van Der Woude, M.E., & Janssen, L.P. (1996). The Influence of Plasticizers on Extruded Thermoplastic Starch. *Journal of Vinyl & Additive Technology* 2, 170-174.
18. Gudmundsson, M. (1994). Retrogradation of starch and the role of its components. *Thermochimica Acta* 246, 329-341.
19. Delville, J., Jolly, C., Dole, P., & Bliard, C. (2003). Influence of photocrosslinking on the retrogradation of wheat starch based films. *Carbohydrate Polymers* 53, 373-381.
20. Wu, Y., Chen, Z., Li, X., & Li, M. (2009). Effect of tea polyphenols on the retrogradation of rice starch. *Food Research International* 42, 221-225.
21. Iturriaga, L., Lopez de Mishima, B., & Añon, M. (2010). A study of the retrogradation process in five argentine rice starches. *Food Science and Technology* 43, 670-674.
22. Frost, K., Kaminski, D., Kirwan, G., Lascaris, E., & Shanks, R. (2009). Crystallinity and structure of starch using wide angle X-ray scattering. *Carbohydrate Polymers* 78, 543-548.
23. Wang, Y., Onozawa, S-Y., & Kunioka, M. (2003). Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone with yttrium triflate. *Green Chemistry* 5, 571-574.
24. Wang, X-L., Yang, K-K., & Wang, Y-Z. (2002). Studies on Biodegradable Poly(Hexano-6-Lactone) Fibers. Part 3. Enzymatic Degradation in Vitro. *IUPAC, Pure and Applied Chemistry* 74, 869-880.

25. Wang, X-L., Yang, K-K., & Wang, Y-Z. (2003). Properties of Starch Blends with Biodegradable Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C* 43, 385-409.
26. Averous, L., Moro, L., Dole, P., & Fringant, C. (2000). Properties of thermoplastic blend: starch-polycaprolactone. *Polymer* 41, 4157-4167.
27. Derval, R., Guedes, C., & Pedroso, A. (2004). Gelatinized and Nongelatinized Com Starch/Poly(ϵ -Caprolactone) Blends: Characterization by Rheological, Mechanical and Morphological Properties. *Polímeros: Ciencia y Tecnología* 14, 181-186.
28. Matzinos, P., Tserki, V., Kontoyiannis, A., & Panayiotou, C. (2002). Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. *Polymer Degradation and Stability* 77, 17 – 24.
29. Shin, B.Y., Lee, S.I., Sub Shin, Y., Balakrishnan, S., & Narayan, R. (2004). Rheological, Mechanical and Biodegradation Studies on Blends of Thermoplastic Starch and Polycaprolactone. *Polymer Engineering and Science* 44, 1429-1438.
30. Sarazin, P., Li, G., Orts, W., & Favis, B. (2008). Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer* 49, 599-609.
31. Ma, X., Yu, G., & Wan, J. (2006). Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers* 64, 267-273.
32. American Society Testing for Materials – ASTM. (2008). Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM D-638.

33. Nara, S., & Komiya, T. (1983). Studies on the Relationship Between Water-saturated State and Crystallinity by the Diffraction Method for Moistened Potato Starch. *Starch/Stärke* 35, 407-410.
34. Wang, X., Gao, W.Y., Zhang, L., Xiao, P., Yao, Liping., Liu, Y., & Li, K. (2008). Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yam starch acetates with different degrees of substitution. *Science in China Series B: Chemistry* 51, 859-865.
35. Mano, J., Koniarova, D., & Reis, R. (2003). Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 14, 127-135.
36. Smits A., Ruhnau, F., Vliegenthert, J., & Van Soes, J. (1998). Ageing of Starch Based Systems as Observed with FT-IR and Solid State NMR Spectroscopy. *Starch/Stärke* 50, 478-483.
37. Rindlav, A., Hulleman, S., & Gatenholm, P. (1997). Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydrate Polymers* 34, 25-30.
38. Wurzburg, O. (2000). *Modified Starches: Properties and Uses*, CRC Press.
39. Atichokudomchai, N., Shobsngob, S., Chinachoti, P., & Varavinit, S. (2001). A Study of Some Physicochemical Properties of High-Crystalline Tapioca Starch. *Starch/Stärke* 53, 577-581.
40. Cheetham, N., & Tao, L. (1998). Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. *Carbohydrate Polymers* 36, 277-284.

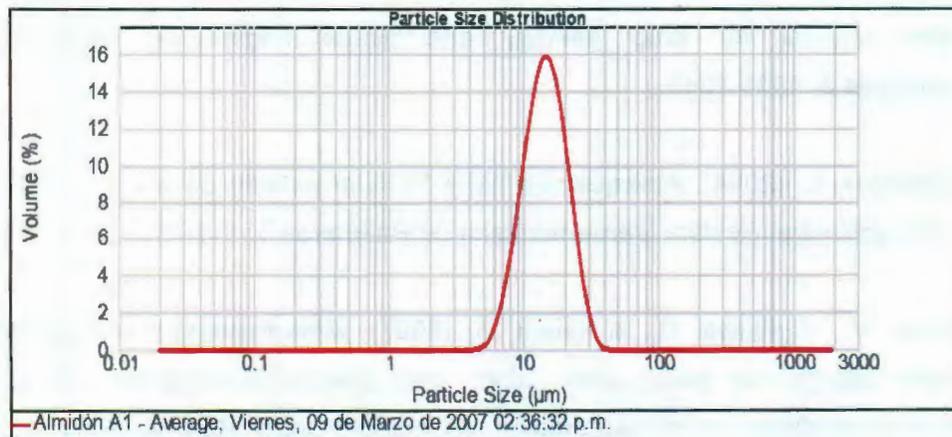
41. Curvelo, A., Carvalho, A., & Agnelli, J. (2001). Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymers* 45, 183-188.
42. Ma, X., Yu, J., & Kennedy, J. (2005). Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydrate Polymers* 62, 19-24.
43. Huang, M., & Yu, J. (2006). Structure and Properties of Thermoplastic Corn Starch/Montmorillonite Biodegradable Composites. *Journal of Applied Polymer Science* 99, 170-176.
44. Liu, Z., Yi, X., & Feng, Y. (2001). Effects of glycerin and glycerol monostearate on performance of thermoplastic starch. *Journal of Materials Science* 36, 1809-1815.
45. Thunwall, M., Kuthanová, V., Boldizar, A., & Rigdahl, M. (2008). Film blowing of thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers* 71, 583-590.
46. Ma, X., Yu, G., & Wan, N. (2007). Fly ash-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydrate Polymers* 67, 32-39.
47. Teixeira, E., Pasquini, D., Curvelo, A. & Corradini, E. (2009). Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers* 78, 422-431.
48. Da Róz, A., Zambon, M., Curvelo, A., & Carvalho, A. (2011). Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties. *Industrial Crops and Products* 33, 152-157.

49. Zhang, Y., Zhang, S., Wang, X., Cen, R., & Wang, Y. (2009). Effect of carbonyl content on the properties of thermoplastic oxidized starch. *Carbohydrate Polymers* 78, 157-161.
50. Mina, J., Valadez-González, A., Herrera-Franco, P., Zuluaga, F., & Delvasto, S. (2011). Physicochemical Characterization of Natural and Acetylated Thermoplastic Cassava Starch. *Dyna* 78, 185–193.
51. Lourdin D., Bizot, H., & Colonna, P. (1997). Antiplasticization in Starch-Glycerol Films?. *Journal of Applied Polymer Science* 63, 1047-1053.
52. Garcia, N., Famá, L., Dufresne, A., Aranguren, M., & Goyanes, S. (2009). A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. *Food Research International* 42, 976-982.
53. Russo, M., Strounina, E., Waret, M., Nicholson, T., Truss, R., & Halley, P. (2007). A Study of Water Diffusion into a High-Amylose Starch Blend: The Effect of Moisture Content and Temperature. *Biomacromolecules* 8, 296-301.
54. Van Soest, J. & Knooren, N. (1996). Influences of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging. *Carbohydrate Polymers* 29, 1411-1422.
55. Shogren, R. (1992). Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of cornstarch. *Carbohydrate Polymers* 19, 83-90.
56. Ruiz, G. (2007). Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Ingeniería y Ciencia* 2, 5-28.

57. Ishiaku, U.S., Pang, K.W., Lee, W.S., & Mohd, Z.A. (2002). Mechanical properties and enzymic degradation of thermoplastic and granular sago starch filled poly(ϵ -caprolactone). *European Polymer Journal* 38, 393-401.
58. Balmayor, E., Tuzlakoglu, K., Azevedo, H., & Reis, R. (2009). Preparation and characterization of starch-poly- ϵ -caprolactone microparticles incorporating bioactive agents for drug delivery and tissue engineering applications. *Biomaterialia* 5, 1035-1045.
59. Cesteros, L. (2004). Aplicaciones de la FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 5, 111-132.
60. Tsuji, H., Horikawa, G., & Itsuno, S. (2007). Melt-processed biodegradable polyester blends on poly(L-lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone): effects of processing conditions on biodegradation. *Journal of Applied Polymer Science* 104, 831-841.
61. Ghosh, I. (1998). Blends of biodegradable thermoplastics with lignin esters, Master of Science, Wood Science & Forest Products, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, U.S.A.
62. Choi, E., Kim, Ch., & Park, J. (1999). Structure–Property Relationship in PCL/Starch Blend Compatibilized with Starch-g-PCL Copolymer. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 37, 2430–2438.
63. Rosa, D.S., Lopes, D.R., & Calil, M.R. (2005). Thermal properties and enzymatic degradation of blends of poly(3-caprolactone) with starches. *Polymer Testing* 24, 756–761.

ANEXOS

1. CURVA DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA PARA EL ALMIDÓN DE YUCA SIN PLASTIFICAR

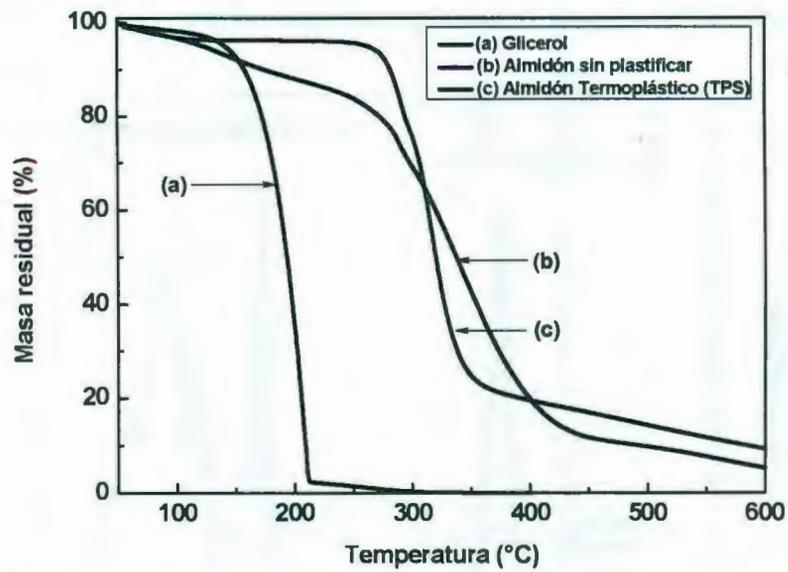


Diámetro promedio de partícula: 14.44 µm

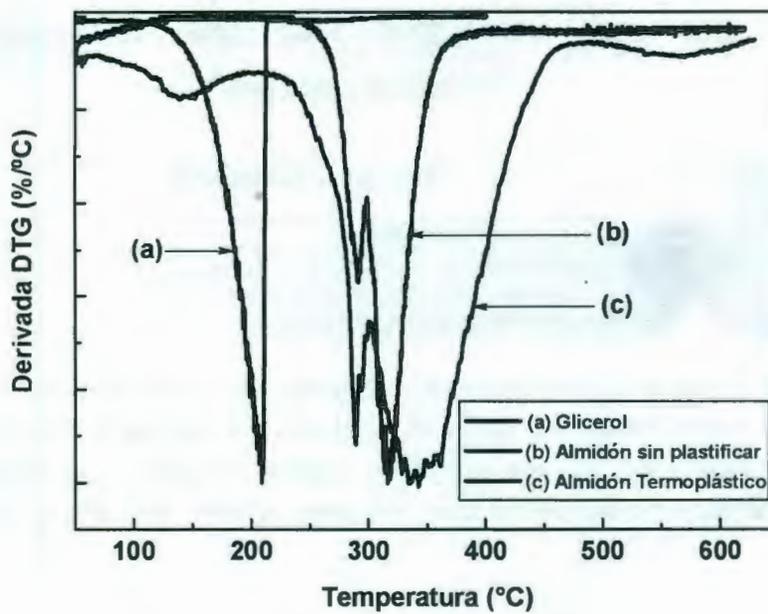
Tomado en un equipo de medición de distribución de tamaños por laser, marca Malvern Instrument modelo MASTERZISER 2000. El medio dispersante fue agua.

2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL ALMIDÓN DE YUCA CON Y SIN PLASTIFICANTE

(a) Análisis Termogravimétrico (TGA)

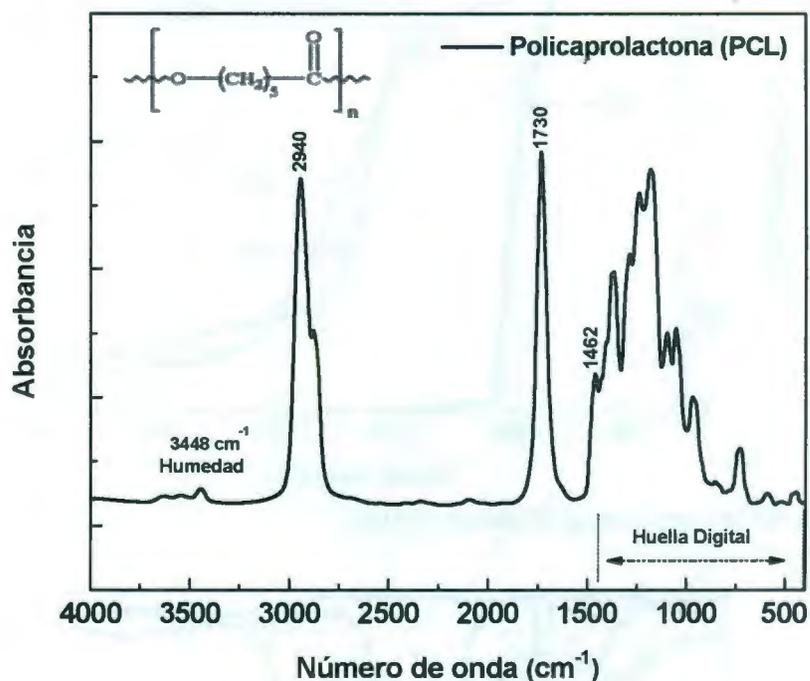


(b) Derivada del Análisis Termogravimétrico (DTGA)



3. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE LA POLICAPROLACTONA (PCL)

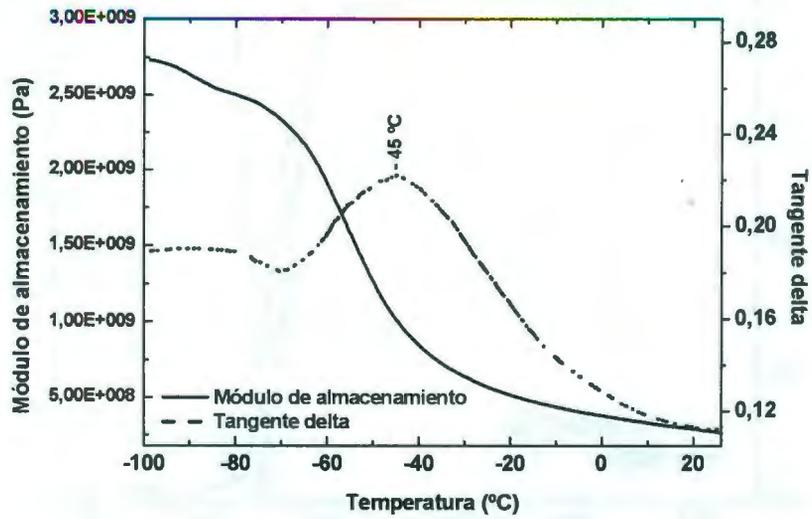
(a) Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)



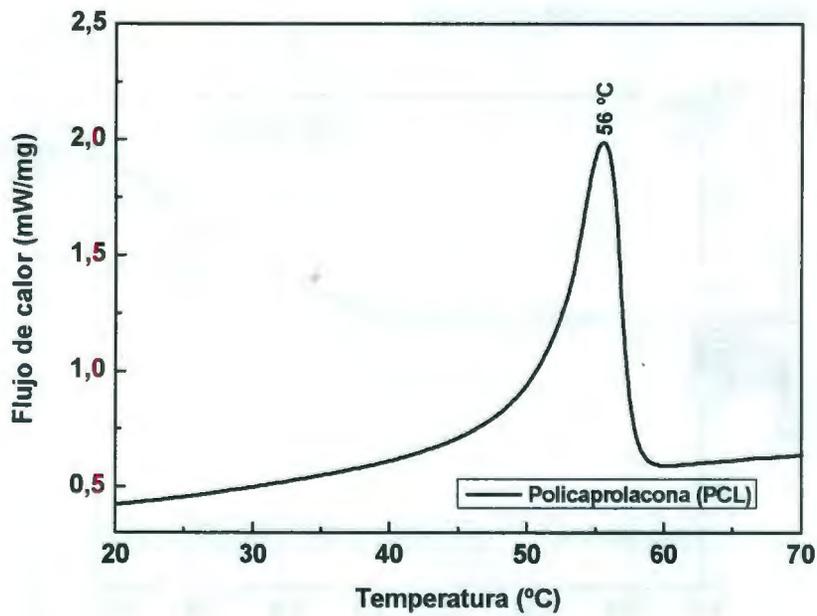
Banda (cm ⁻¹)	Enlace correspondiente
3448	Estiramiento O-H (humedad)
1485-1445	Flexión Metileno C-H del (-CH ₂ -)
1730	Estiramiento del enlace carbonilo (νC=O)
2940-2915	Estiramiento Metileno C-H del (-CH ₂ -)

Se empleó un equipo de espectro-fotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) marca Nicolet modelo Protege 460 magna IR. El análisis fue realizado a 100 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹. Para la preparación de la muestra, se disolvió la policaprolactona en cloroformo y se conformó una película sobre una placa de teflón, ésta película se evaluó por transmisión.

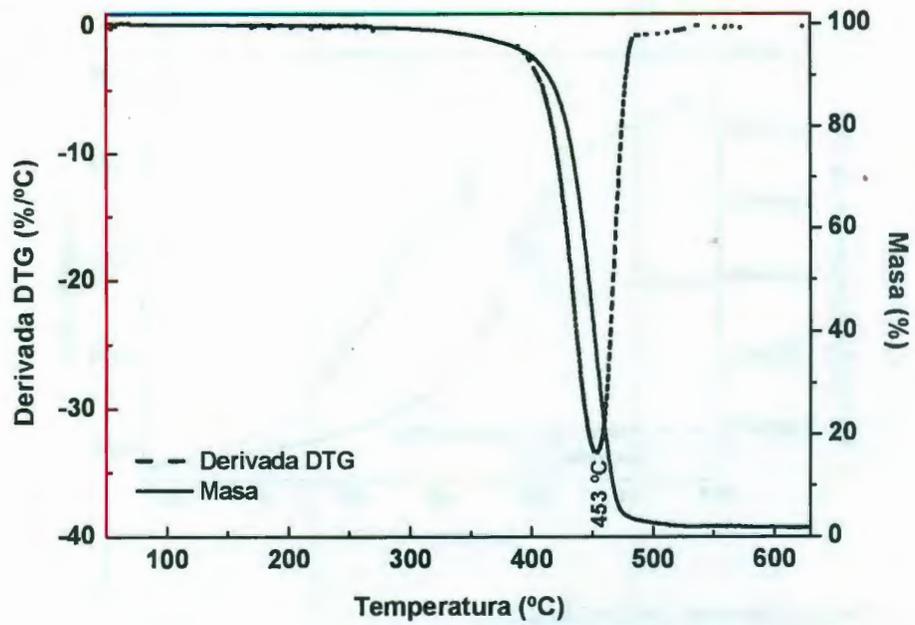
(b) Análisis Mecánico-Dinámico (DMA)



(C) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)



(d) Análisis Termogravimétrico (TGA y DTG)



(e) Curva esfuerzo Vs deformación en Tensión

