

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL
TERMOPLÁSTICO A PARTIR DE POLIVINIL ALCOHOL Y
ALMIDÓN DE ACHIRA (*Canna edulis*)**

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

KATHERINE STEPHANIE ENCALADA FLORES
(katho_ec@hotmail.com)

DIRECTOR: ING. VLADIMIR VALLE
(vladimir.valle@epn.edu.ec)

Quito, mayo 2016

© Escuela Politécnica Nacional (2016)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

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

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

Katherine Encalada

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Katherine Encalada, bajo mi supervisión.

Vladimir Valle
DIRECTOR DE PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

A la Escuela Politécnica Nacional y a mis profesores, por haber sido actores fundamentales en mi formación profesional y humana.

A mis padres y hermano, por su incondicional apoyo a lo largo de toda mi carrera.

A mi director de tesis Ing. Vladimir Valle, quien me supo guiar con paciencia y dedicación para la realización de este trabajo, pero sobretodo me brindó su amistad y apoyo incondicionales.

DEDICATORIA

A mis queridos padres Manuel y Mariana, quienes han sabido apoyarme a lo largo de toda mi carrera estudiantil con su incondicional amor y me han enseñado que únicamente mediante el esfuerzo se alcanzan las metas.

A mi querido hermano Santiago, quien siempre me ha sabido alentar a seguir adelante.

A mis amigas Valeria y Katherine, en compañía de quienes recorrí en medio de alegrías esta etapa maravillosa de la vida.

A Diego, por su apoyo, paciencia y cariño en mi proceso de aprendizaje.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
RESUMEN	xi
INTRODUCCIÓN	xiii
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1. Almidón termoplástico	1
1.1.1. Plastificantes	5
1.1.2. Almidón de Achira (<i>Canna edulis</i>)	8
1.2. Polivinil Alcohol como polímero sintético	11
1.3. Mezcla PVA/almidón	12
1.3.1. Métodos de obtención de mezclas	13
1.3.2. Caracterización de las mezclas	14
1.3.2.1. Evaluación morfológica y estructural	14
1.3.2.2. Evaluación del comportamiento mecánico	16
1.3.2.3. Evaluación del comportamiento térmico	16
1.3.2.4. Evaluación de la biodegradabilidad	17
1.3.3. Aplicaciones y futuras perspectivas	18
2. PARTE EXPERIMENTAL	20
2.1. Metodología del diseño experimental	20
2.2. Obtención de materiales termoplásticos con diferentes proporciones de polivinil alcohol, glicerol y almidón de achira (<i>Canna edulis</i>)	23
2.2.1. Acondicionamiento de polivinil alcohol	24
2.2.2. Formulación de mezclas	24
2.3. Evaluación de la morfología estructural de los materiales termoplásticos obtenidos	27
2.4. Análisis del comportamiento mecánico y de permeabilidad al oxígeno de los materiales termoplásticos obtenidos	28
2.4.1. Análisis del comportamiento mecánico	28
2.4.2. Análisis de permeabilidad al oxígeno	29
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
3.1. Propiedades Generales de los materiales termoplásticos obtenidos	30
3.2. Evaluación de la morfología estructural	32
3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico	32
3.2.2. Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier por reflexión total atenuada	46

3.3. Análisis del comportamiento mecánico y de permeabilidad al oxígeno	52
3.3.1. Ensayos tracción-deformación	54
3.3.2. Ensayos de desgarre	60
3.3.3. Evaluación de la permeabilidad al oxígeno	64
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	67
4.1.1. Conclusiones	67
4.1.2. Recomendaciones	68
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
ANEXOS	78

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1.	Contenido de amilosa determinado por calorimetría diferencial de barrido modulada, yodometría y cromatografía de permeación en gel para tres variedades de <i>Canna edulis</i>	10
Tabla 1.2.	Clasificación comercial del PVA según su grado de hidrólisis	12
Tabla 2.1.	Composición porcentual de las formulaciones del diseño obtenidas mediante el software <i>Minitab 17</i>	22
Tabla 2.2.	Contenido en peso de los componentes de las formulaciones del diseño para 70 g de mezcla	25
Tabla 3.1.	Temperatura de transición vítrea para cada una de las réplicas por formulación ensayada	36
Tabla 3.2.	Entalpía de fusión de cada una de las réplicas por formulación ensayada	38
Tabla 3.3.	Temperatura de fusión de cada una de las réplicas por formulación ensayada	41
Tabla 3.4.	Espesores de cada una de las réplicas por formulación ensayada	53
Tabla 3.5.	Módulo de Young de cada una de las réplicas por formulación ensayada	55
Tabla 3.6.	Resistencia a la tensión de cada una de las réplicas por formulación ensayada	57
Tabla 3.7.	Porcentaje de elongación a la rotura de cada una de las réplicas por formulación ensayada	59
Tabla 3.8.	Máxima extensión de cada una de las réplicas por formulación ensayada	61
Tabla 3.9.	Máxima carga al desgarre de cada una de las réplicas por formulación ensayada	63
Tabla 3.10.	Tasa de trasmisión de oxígeno para las formulaciones seleccionadas	65

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1.	a) Configuración helicoidal de la amilosa b) Sección de amilosa formada por repetidas unidades de glucosa.	2
Figura 1.2.	Sección de amilopectina con cadenas laterales	3
Figura 1.3.	Categorización del almidón en función de su contenido de agua y desestructurización	4
Figura 1.4.	Etapas de los gránulos de almidón ceroso a través de su proceso de hinchamiento bajo fuerzas de cizallamiento observadas al microscopio con a) luz normal b) luz polarizada	5
Figura 1.5.	Estructura química del glicerol	7
Figura 1.6.	<i>Canna edulis</i> a) planta b) rizoma	9
Figura 1.7.	Gránulos de <i>Canna edulis</i> observados por microscopía electrónica de barrido ($\times 500$ aumentos)	10
Figura 1.8.	Síntesis de PVA a partir de acetato de polivinilo	11
Figura 1.9.	Superficie de la mezcla PVA/almidón sin plastificante observada por microscopía electrónica de barrido	15
Figura 1.10.	Capacidad de producción global de bioplásticos 2014 (por material)	19
Figura 2.1.	Ejemplos de subporciones de estudio en diagramas ternarios	20
Figura 2.2.	Diagrama de vértices extremos para las formulaciones estudiadas dentro del área delimitada por los límites porcentuales	23
Figura 2.3.	Desprendimiento de la lámina de pre-material del rodillo y acercamiento de la superficie del material	26
Figura 2.4.	Proceso de obtención de lámina de material termoplástico	27
Figura 3.1.	Aspecto final del material termoplástico después de (a) homogenización y secado en molino de rodillos y (b) procesamiento en prensa calefactada	30
Figura 3.2.	Termograma obtenido por DSC correspondiente al almidón de achira	32

Figura 3.3.	Termograma obtenido por DSC correspondiente al PVA	33
Figura 3.4.	Termograma obtenido por DSC correspondiente al glicerol	33
Figura 3.5.	Termograma obtenido por DSC de la formulación G30P1.2R5 en el rango de 0 °C a 250 °C	34
Figura 3.6.	Zona del termograma obtenido por DSC de la formulación G30P1.2R5 en el rango de 60 °C a 150 °C	35
Figura 3.7.	Temperatura de transición vítrea por formulación ensayada	37
Figura 3.8.	Gráfica de contorno de la temperatura de transición vítrea promedio	38
Figura 3.9.	Entalpía de fusión por formulación ensayada	39
Figura 3.10.	Gráfica de contorno de la entalpía promedio asociada al proceso endotérmico	40
Figura 3.11.	Temperatura de fusión asociada al proceso endotérmico por formulación ensayada	41
Figura 3.12.	Gráfica de contorno de la temperatura de fusión promedio	42
Figura 3.13.	Termograma obtenido por TGA del almidón de achira	43
Figura 3.14.	Termograma obtenido por TGA de PVA	44
Figura 3.15.	Termograma obtenido por TGA de glicerol	44
Figura 3.16.	Termograma obtenido por TGA para la formulación G30P1.2R5	45
Figura 3.17.	Espectro IR del almidón de achira	47
Figura 3.18.	Espectro IR de PVA con 88% de grado de hidrólisis	48
Figura 3.19.	Espectro IR de glicerol	49
Figura 3.20.	Espectros IR del grupo de la formulación G30P1.2R5	50
Figura 3.21.	Espectros IR del grupo de formulaciones con 15% de glicerol en peso	51
Figura 3.22.	Espectros IR del grupo de formulaciones con relación PVA:almidón=1	52
Figura 3.23.	Espesores de lámina por formulación ensayada	53

Figura 3.24.	Gráfica de contorno de espesores promedio de las formulaciones ensayadas	54
Figura 3.25.	Módulo de Young de las formulaciones ensayadas	55
Figura 3.26.	Gráfica de contorno de módulo de Young promedio	56
Figura 3.27.	Resistencia a la tensión de las formulaciones ensayadas	57
Figura 3.28.	Gráfica de contorno de resistencia a la tensión promedio	58
Figura 3.29.	Porcentaje de elongación a la rotura de las formulaciones ensayadas	59
Figura 3.30.	Gráfica de contorno de porcentaje de elongación a la rotura promedio	60
Figura 3.31.	Máxima extensión al desgarre por formulación ensayada	61
Figura 3.32.	Gráfica de contorno de máxima extensión promedio	62
Figura 3.33.	Máxima carga al desgarre	63
Figura 3.34.	Gráfica de contorno de máxima carga al desgarre promedio	64
Figura AI.1.	Ventana para la selección del tipo de diseño de mezcla	79
Figura AI.2.	Ventana para la selección de los límites tanto máximos como mínimos de los componentes y del valor total de la mezcla sobre la unidad	79
Figura AI.3.	Ventana para el ingreso de las restricciones lineales de PVA y almidón de achira	79
Figura AII.1.	Espectros IR del grupo de formulaciones con 20% de glicerol	80
Figura AII.2.	Espectros IR del grupo de formulaciones con 25% de glicerol	80
Figura AII.3.	Espectros IR del grupo de formulaciones con 30% de glicerol	81
Figura AII.4.	Espectros IR del grupo de formulaciones con 35% de glicerol	81
Figura AII.5.	Espectros IR del grupo de formulaciones con relación PVA:almidón=1.5	82
Figura AII.6.	Espectros IR del grupo de formulaciones con relación PVA:almidón=2.3	82

Figura AIII.1.	Zona de los termogramas del grupo de la formulación G15P1 correspondientes a la Tg	83
Figura AIII.2.	Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G15P1 correspondientes al pico del proceso endotérmico	83
Figura AIII.3.	Zona de los termogramas del grupo de la formulación G15P1.5 correspondientes a la Tg	84
Figura AIII.4.	Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G15P1.5 correspondientes al pico del proceso endotérmico	84
Figura AIII.5.	Zona de los termogramas del grupo de la formulación G15P2.3 correspondientes a la Tg	85
Figura AIII.6.	Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G15P2.3 correspondientes al pico del proceso endotérmico	85
Figura AIII.7.	Zona de los termogramas del grupo de la formulación G20P1.2 correspondientes a la Tg	86
Figura AIII.8.	Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G20P1.2 correspondientes al pico del proceso endotérmico	86
Figura AIII.9.	Zona de los termogramas del grupo de la formulación G20P1.9 correspondientes a la Tg	87
Figura AIII.10.	Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G20P1.9 correspondientes al pico del proceso endotérmico	87
Figura AIII.11.	Zona de los termogramas del grupo de la formulación G25P1 correspondientes a la Tg	88
Figura AIII.12.	Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G25P1 correspondientes al pico del proceso endotérmico	88
Figura AIII.13.	Zona de los termogramas del grupo de la formulación G25P1.5 correspondientes a la Tg	89
Figura AIII.14.	Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G25P1.5 correspondientes al pico del proceso endotérmico	89

Figura AIII.15.	Zona de los termogramas del grupo de la formulación G25P2.3 correspondientes a la Tg	90
Figura AIII.16.	Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G25P2.3 correspondientes al pico del proceso endotérmico	90
Figura AIII.17.	Zona de los termogramas del grupo de la formulación G30P1.8 correspondientes a la Tg	91
Figura AIII.18.	Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G30P1.8 correspondientes al pico del proceso endotérmico	91
Figura AIII.19.	Zona de los termogramas del grupo de la formulación G35P1.correspondientes a la Tg	92
Figura AIII.20.	Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G35P1 correspondientes al pico del proceso endotérmico	92
Figura AIII.21.	Zona de los termogramas del grupo de la formulación G35P1.5correspondientes a la Tg	93
Figura AIII.22.	Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G35P1.5 correspondientes al pico del proceso endotérmico	93
Figura AIII.23.	Zona de los termogramas del grupo de la formulación G35P2.3 correspondientes a la Tg	94
Figura AIII.24.	Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G35P2.3 correspondientes al pico del proceso endotérmico	94
Figura AIV.1.	Termograma obtenido por TGA para la formulación G15P1R2	95
Figura AIV.2.	Termograma obtenido por TGA para la formulación G15P1.5R1	95
Figura AIV.3.	Termograma obtenido por TGA para la formulación G15P2.3R1	96
Figura AIV.4.	Termograma obtenido por TGA para la formulación G20P1.2R2	96
Figura AIV.5.	Termograma obtenido por TGA para la formulación G20P1.9R4	97

Figura AIV.6.	Termograma obtenido por TGA para la formulación G25P1R2	97
Figura AIV.7.	Termograma obtenido por TGA para la formulación G25P1.5R4	98
Figura AIV.8.	Termograma obtenido por TGA para la formulación G25P2.3R2	98
Figura AIV.9.	Termograma obtenido por TGA para la formulación G30P1.8R5	99
Figura AIV.10.	Termograma obtenido por TGA para la formulación G35P1R3	99
Figura AIV.11.	Termograma obtenido por TGA para la formulación G35P1.5R3	100
Figura AIV.12.	Termograma obtenido por TGA para la formulación G35P2.3R2	100

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I. Datos ingresados en el software <i>Minitab 17</i>	79
ANEXO II Espectrogramas obtenidos por FTIR	80
ANEXO III Termogramas obtenidos por DSC	83
ANEXO IV Termogramas obtenidos por TGA	95

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo desarrollar un material termoplástico a partir de polivinil alcohol (PVA) y almidón de achira (*Canna edulis*). La metodología experimental se apoyó en un diseño de mezclas de vértices extremos donde se evaluó diferentes porcentajes de almidón de achira, PVA y glicerol. El proceso de obtención del material termoplástico inició con el acondicionamiento del PVA, seguido de homogenización y secado de la mezcla de sus componentes en un molino de rodillos a 60 °C y 8 rpm. El pre-material fue finalmente prensado a 110 °C y 37,92 MPa hasta la obtención de una lámina, la misma que exhibió características macroscópicas deseables, alta flexibilidad y apariencia visual homogénea.

Dichas láminas fueron caracterizadas en términos de su comportamiento térmico mediante ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), donde los resultados revelaron la presencia de un proceso endotérmico importante alrededor de los 196 °C, el cual se asoció a la fusión de las zonas cristalinas de los componentes de mezcla: PVA y almidón. No obstante, en varios casos los termogramas exhibieron superposición de bandas. El análisis por TGA permitió explicar la dificultad que se presentó en los termogramas obtenidos por DSC para distinguir la temperatura de transición vítrea, debido al proceso de evaporación de agua.

Sobre la base de una selección previa, se estudió la morfología estructural de los materiales termoplásticos obtenidos mediante espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier. Este ensayo evidenció la presencia de enlaces de segundo orden, más aún, no permitió identificar específicamente entre que compuestos se originó.

Adicionalmente, se realizó pruebas mecánicas de tracción-deformación y resistencia al desgarre. Este análisis determinó que con el aumento de almidón se incrementó el módulo de Young; a medida que aumentó el porcentaje de PVA se incrementó también la resistencia a la tensión del material; mientras que el

porcentaje de elongación exhibió una relación directamente proporcional con la presencia de plastificante.

Con base en los resultados de la evaluación térmica y mecánica se seleccionó a las formulaciones con 25 % de glicerol para pruebas de permeabilidad al oxígeno y se determinó que la tasa de transmisión de oxígeno está directamente asociada a la proporción de PVA y almidón presente.

INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos desempeñan un rol fundamental en la industria debido a que brindan propiedades de resistencia, ligereza y flexibilidad que los metales y cerámicos no siempre pueden ofrecer. Sin embargo, el impacto ambiental causado por los plásticos tradicionales ha promovido el desarrollo de materiales sostenibles como es el caso de los biopolímeros y biocomposites (Soruoudi y Jakubowicz, 2013, p. 2840). Dichos materiales se encuentran a la puerta de una extensa difusión en el mercado mundial debido a que su ámbito de aplicabilidad es cada vez más extenso. Proyecciones internacionales estiman que la producción mundial de bioplásticos será superior a 6 millones de toneladas para el 2017 (European Bioplastics, 2013).

Dentro de la investigación y desarrollo de esta temática destaca la formulación de biopolímeros a partir de materias primas biodegradables de bajo costo y de amplia disponibilidad. En este sentido, los materiales con base en almidón constituyen un enfoque viable para obtener productos sustentables y sobretodo de potencial uso masivo (Gironés, et al., 2012, p. 858). Tomando en cuenta esta perspectiva, uno de los componentes de innovación más importante constituye el uso de recursos naturales autóctonos de la región andina, como es el caso del almidón de achira (*Canna edulis*), el cual proviene de una planta de cultivo potencialmente extensible a grandes espacios de producción con reducido desgaste de los suelos. En el Ecuador la producción de almidón de achira es de alrededor de 2,27 ton·ha⁻¹, el mismo que presenta contenido de amilosa similar al de otros tubérculos como papa, mashua, melloco y superior al almidón de camote y yuca (Barrera, Tapia, y Monteros, 2004, p. 19).

Bibliografía especializada evidencia un progresivo desarrollo de biopolímeros que incorporan almidones modificados, almidones termoplásticos (Wang, Yang, y Wang, 2003, p. 387), así como también mezclas de almidón con diferentes polímeros sintéticos tales como: poli(ácido láctico)/almidón, polibutileno succinato/almidón, poli(3-hidroxitirato)/almidón y polivinil alcohol/almidón (Chai , Chow, Chen, Chuang y Lu, 2009, p. 72; Yoon, Park, y Byun, 2012, p. 676).

Específicamente, se ha reportado que la naturaleza hidrofílica del polivinil alcohol (PVA) favorece la compatibilidad con otros materiales biodegradables, proporcionando de esta manera un medio de soporte estable para la formulación de materiales termoplásticos (Resignano, et al., 2014, p. 47). Adicionalmente, el PVA es un material biodegradable ampliamente utilizado en aplicaciones de empaques, biotecnología y biomédica debido a su amplia versatilidad, buenas propiedades de barrera, alta flexibilidad, facilidad de procesabilidad y baja toxicidad (Jayasekara, Harding, Bowater, Christie y Lonergan, 2004, p. 17).

En el caso particular de las mezclas PVA/almidón de maíz, se ha reportado que la presencia de PVA mejora el comportamiento mecánico y la resistencia a la intemperie. No obstante, exhibe deficiencias en su estabilidad dimensional debido a su alta susceptibilidad de absorción de humedad (Priya B. , Kumar Gupta, Pathania y Singh Singha, 2014, p. 179). Es así que la mezcla PVA/almidón puede ser plastificada para convertirse en un material termoplástico, mediante la acción de un plastificante que usualmente es glicerol (Zhou, Cui, Jia, y Xie, 2009, p. 489).

Bajo este contexto, la presente investigación tiene como objetivo obtener y caracterizar un material termoplástico a partir de PVA y almidón de achira (*Canna edulis*) mediante formulaciones con diferentes concentraciones de sus componentes.

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En la actualidad, un significativo porcentaje de los productos que se utilizan cotidianamente son desechables, lo que produce una alta generación de desperdicios alrededor del mundo. En este sentido, los productos plásticos provenientes del petróleo son los más comunes. Es así que, en la búsqueda de nuevas alternativas para minimizar el impacto ambiental negativo causado por la excesiva cantidad de desechos plásticos pos consumo, entendiéndose a éstos como envases, films, materiales de empaque, insumos agropecuarios, etc.; se ha propuesto el uso de materias primas renovables para el desarrollo de materiales plásticos biodegradables a partir de biopolímeros.

Los polímeros biodegradables han adquirido gran fuerza y su crecimiento se ha potenciado y dinamizado. Este tipo de materiales permiten la reducción de la emisión de dióxido de carbono y son una alternativa al uso de derivados del petróleo. A pesar de que las materias primas como tal son de bajo precio comercial y de fácil acceso, el costo de producción de biomateriales aún es elevado. Esto se debe principalmente a que los polímeros naturales o nativos no exhiben propiedades que puedan competir con la de los polímeros tradicionales. Por lo anteriormente expuesto, la comunidad científica destina sus esfuerzos a la mejora de propiedades mediante varios métodos como la modificación, las mezclas y la plastificación (Irme y Pukánszky, 2013, p. 1215).

1.1. ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO

El almidón es un polímero de origen natural perteneciente al grupo de los polisacáridos. Es sintetizado por diversas plantas para ser almacenado como fuente de glucosa principalmente en las semillas y raíces tuberosas de las mismas (Laycock y Halley, 2014, p. 381). Está constituido por gránulos de diferentes tamaños que a su vez contienen cadenas de amilosa y amilopectina.

La amilosa conforma la parte amorfa en tanto que la amilopectina corresponde a la parte cristalina. La amilosa es esencialmente un polímero lineal conformado por glucosas enlazadas mediante un enlace α -D-(1-4), mientras que la amilopectina es un polímero ramificado constituido por glucosas enlazadas mediante enlaces α -D-(1-4) con ramificaciones α -D-(1-6) que se localizan cada 15 - 25 unidades de glucosa; eventualmente se pueden encontrar escasos enlaces α -D-(1-6) en la amilosa (Bertolini, 2009, p. 1).

En términos generales el almidón está constituido mayormente de amilopectina (70 % - 80 %) y de amilosa en menor proporción (20 % - 30 %), aunque éstas proporciones dependen fundamentalmente del origen del almidón. (Xu, Visser y Trindale, 2014, p. 79). La Figura 1.1 y Figura 1.2 muestran la representación microestructural de la amilosa y la amilopectina, respectivamente.

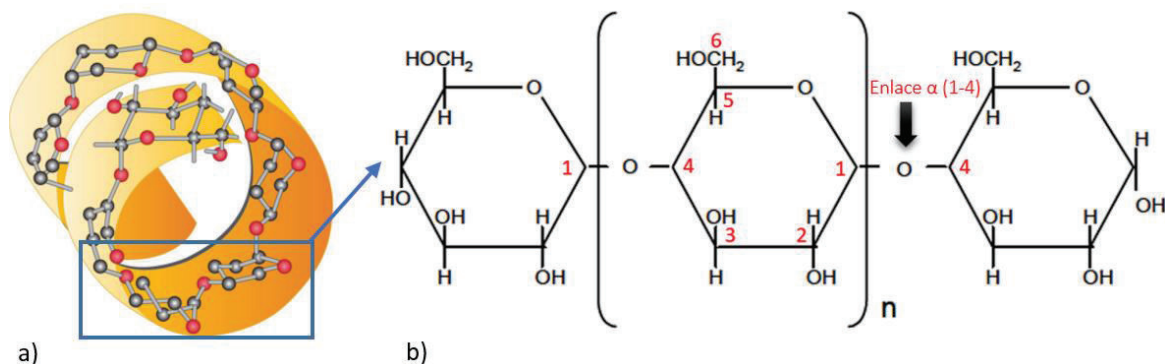


Figura 1.1. a) Configuración helicoidal de la amilosa b) Sección de amilosa formada por repetidas unidades de glucosa.

En los últimos años, el almidón ha ganado importancia como materia prima renovable y su uso se ha extendió más allá de los fines alimenticios; principalmente debido a que es un recurso renovable disponible en casi todo el mundo a bajo costo. Es así que, ha experimentado un significativo rol en la industria del papel y cartón, sector farmacéutico, agroindustrial y en la industria textil (Laycock y Halley, 2014, p. 381). Sin embargo, el almidón nativo presenta ciertas desventajas debido a sus pobres propiedades mecánicas, sensibilidad al agua y dificultad en su procesamiento (Cao, Chen, Chang, y Huneault, 2007, p. 1431; Xu, Visser, y Trindale, 2014, p. 80).

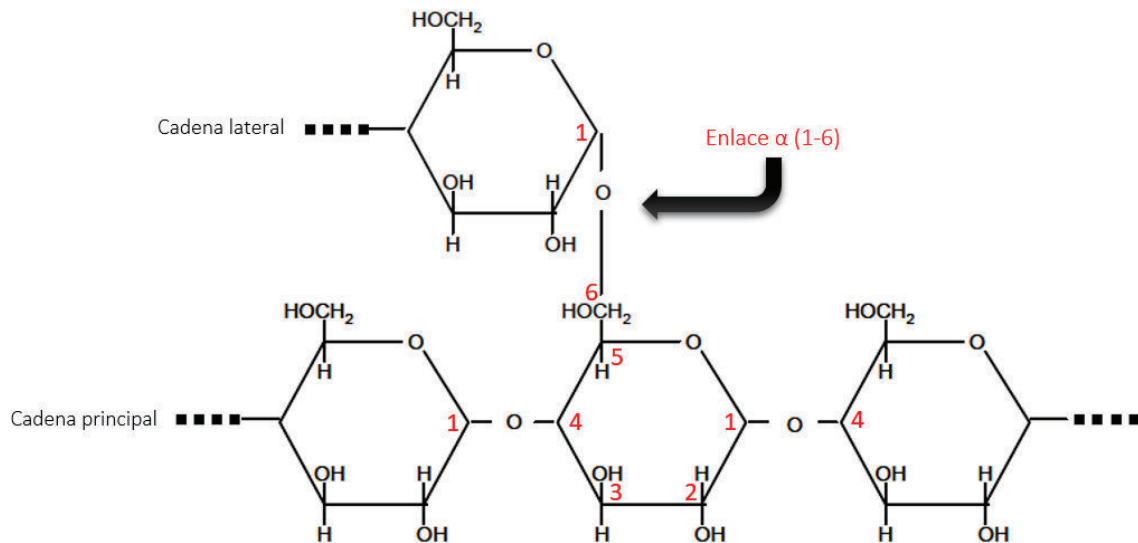


Figura 1.2. Sección de amilopectina con cadenas laterales

La diversificación en el uso de los almidones ha implicado un creciente número de investigaciones tendientes a mejorar principalmente propiedades físicas y químicas. Dentro de los estudios desarrollados, se puede mencionar la modificación de almidones (por método físico, químico, enzimático o genético) (Neelman, Vijay, y Lalit, 2012, p. 25), la plastificación y las mezclas de almidones con otros polímeros biodegradables, siendo esta última la que ha presentado los resultados más promisorios en cuanto a la mejora de propiedades mecánicas y térmicas del material final (Cao et al., 2007, p. 1431; Marjadi y Dharaiya, 2011, p. 160). De igual forma, es destacable mencionar que la incorporación de nano-refuerzos de almidón en diversas matrices ha constituido un importante campo de estudio en el ámbito de la nanotecnología. (Visakh, Aji, Oksman y Sabu, 2012, p. 291).

Otro ámbito de investigación sobresaliente lo constituye la obtención de almidón termoplástico, el cual se obtiene a partir de un proceso de plastificación caracterizado por la desestructuración de la fase cristalina del almidón nativo (Bendaoud y Chalamet, 2013, p. 665). Este proceso se lleva a cabo bajo determinadas condiciones de temperatura, presión, contenido de agua, tiempo, así como también esfuerzos de cizallamientos, de modo que se produzca la destrucción de los gránulos y la posterior fragmentación de las cadenas de almidón debidas tanto al esfuerzo de cizallamiento como al hinchamiento de los gránulos

por efecto del agua. Una vez que ocurre la fase de desestructuración de las cadenas, el almidón está en capacidad de interactuar con el plastificante a través de reordenamientos intramoleculares (Shen, Haufe y Patel, 2009, p. 29). La Figura 1.3 presenta la categorización del almidón en función del contenido de agua y de la desestructuración del que sea sujeto.

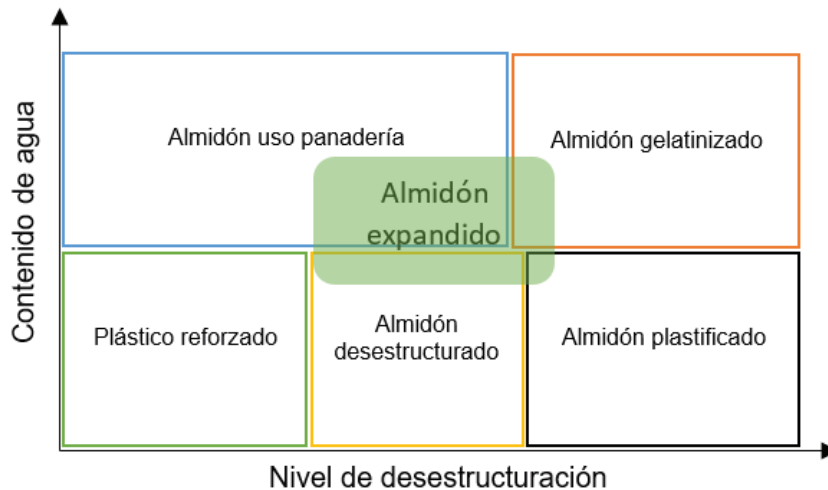


Figura 1.3. Categorización del almidón en función de su contenido de agua y desestructuración (Avérous, 2004, p. 248)

Chen, Yu, Kealy, Cheng y Li (2007), investigaron acerca del proceso de cambio de los gránulos de almidón durante la plastificación para diferentes tipos de almidones. Su estudio concluyó que en general con el incremento de la temperatura, el diámetro de los gránulos aumenta mientras que la birrefringencia desaparece. Sin embargo, el rango de temperatura en el que se produce el primer proceso es mucho más amplio que el correspondiente al segundo. La Figura 1.8 permite visualizar la variación del diámetro y birrefringencia correspondiente un almidón de maíz de 37.4 % de cristalinidad durante el proceso de plastificación en el rango de temperatura entre los 30 °C hasta los 90 °C. Adicionalmente, dicho estudio menciona que el aumento del diámetro debido al hinchamiento no exhibe una tendencia lineal. En tanto que, la pérdida de cristalinidad se produce a temperaturas más bajas que la pérdida del ordenamiento molecular (p. 498).

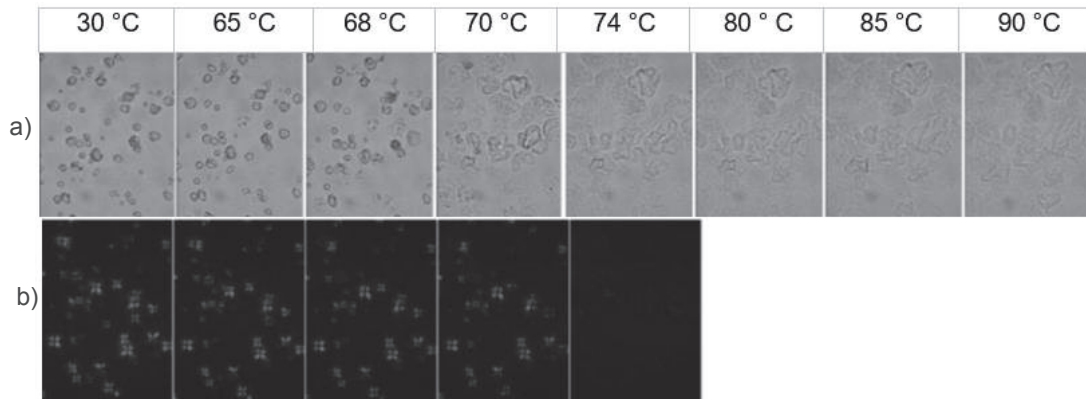


Figura 1.4. Etapas de los gránulos de almidón ceroso a través de su proceso de hinchamiento bajo fuerzas de cizallamiento observadas al microscopio con a) luz normal b) luz polarizada
(Chen et al., 2007, pp. 497-498)

Dependiendo de la naturaleza del plastificante empleado, las propiedades finales del almidón pueden variar. En términos generales, los plastificantes producen un incremento de la flexibilidad y fluidez mediante la reducción de las fuerzas de interacción intramoleculares de la cadena. Adicionalmente, se produce un decremento de la permeabilidad a la humedad, así como también reducción de la dureza, densidad y viscosidad debidas tanto al incremento del volumen libre como al movimiento de las cadenas (Adeodato Vieira, Altenhofen da Silva, Oliveira dos Santos y Beppu, 2011, p. 254; Byun, Zhang y Geng, 2014, p. 88). Sin embargo, no todas estas propiedades pueden ser obtenidas al mismo tiempo y desafortunadamente a pesar de la plastificación, el almidón sigue siendo un material altamente hidrofílico (Schwach y Avérous, 2004, p. 2115).

1.1.1. PLASTIFICANTES

Para este caso de estudio, los plastificantes pueden ser definidos como compuestos no volátiles de bajo peso molecular, que son añadidos al almidón con el objetivo de superar las desventajas que éste presenta en relación a un polímero de origen petroquímico. Debido a que los plastificantes no solo se encargan de modificar las propiedades del polímero sino también de mejorar su procesabilidad, son considerados aditivos (Adeodato Viera et al., 2011, p. 254), (Abdorreza, Cheng

y Karim, 2011, p. 56). En este sentido, el plastificante actúa logrando una reducción de la temperatura de transición vítrea (T_g) del material, lo que facilita su procesabilidad.

Existen diferentes tipos de plastificantes, que pueden ser clasificados en dos categorías, la primera relacionada con el tipo de plastificación que provoca sobre el almidón, la misma que puede ser interna o externa. En el caso de la plastificación interna, es un proceso de modificación química en el cual generalmente el polímero es sintetizado mediante co-polimerización en presencia del plastificante. En la plastificación externa, el plastificante es adicionado al polímero sin la formación de enlaces químicos (Byun et al., 2014, p. 88). La decisión de escoger a uno o a otro dependerá en gran medida del costo y de la variedad de plastificantes compatibles disponibles.

Por otro lado, en el caso de los plastificantes externos, se habla de que son estos responsables de aumentar el volumen libre y facilitar la movilidad de las cadenas del polímero mediante la reducción de las fuerzas intermoleculares, lo que a su vez resulta en una modificación de las propiedades de barrera. Algunos autores mencionan que existe una relación lineal entre el volumen libre y la permeabilidad al oxígeno, estando la primera propiedad relacionada con la cantidad de plastificante que se adicione (Byun et al., 2014, p. 92).

La segunda categoría está relacionada con la compatibilidad existente entre el plastificante y el polímero, la misma que muestra una dependencia importante con la presencia de puentes de hidrógeno, polaridad, constante dieléctrica y solubilidad. Bajo este punto de vista, se puede segmentar a los plastificantes en primarios y secundarios (Adeodato Vieira et al., 2011, p. 255). En el primer caso el plastificante actúa como un medio en el cual el polímero es soluble, mientras que en el segundo caso la compatibilidad es limitada (Nur Hanani, McNamara, Roos y Kerry, 2013, p. 264).

Para el caso de los polisacáridos como el almidón, el glicerol es uno de los plastificantes ampliamente estudiados y con mejores resultados en términos de

compatibilidad. Otros plastificantes como sorbitol, urea, glucosa, ácidos grasos y azúcares, también han presentado buena compatibilidad con el almidón. Específicamente, tanto el glicerol como el sorbitol, exhiben excelente compatibilidad con la amilosa, lo cual reduce la interacción intermolecular de la hélice helicoidal formada por la amilosa, mejorando de esta manera las propiedades mecánicas. (Adeodato Vieira et al., 2011, p. 257). La Figura 1.5 muestra la estructura del glicerol.

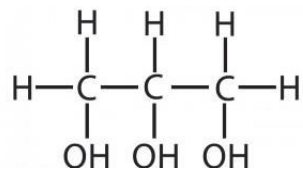


Figura 1.5. Estructura química del glicerol

Investigaciones recientes, consideran a la etanolamina y los líquidos iónicos como excelentes plastificantes para el almidón, ya que ofrecen, una menor tasa de recristalización en la etapa de envejecimiento de la lámina y de absorción de agua, en comparación con el glicerol; no obstante, aspectos como toxicidad y costos limitan su uso industrial (Bendaoud y Chalamet, 2013, p. 665). Debido a que tanto el glicerol como el almidón, son compuestos hidrofílicos, las láminas obtenidas a partir de este almidón termoplástico presentan alta permeabilidad al vapor de agua y excelente resistencia a las grasas y aceites.

Dentro de este contexto es importante mencionar que, el agua también ha sido reportada como un importante plastificante capaz de actuar sobre el almidón. Se menciona que su principal acción corresponde a la reducción de la Tg y al aumento del volumen libre. Sin embargo, cabe recalcar que su rol más relevante se evidencia en el proceso de termo plastificación, donde es responsable del hinchamiento de los gránulos de almidón para su posterior ruptura (Adeodato Vieira et al., 2011, p. 257).

No obstante, el agua es un plastificante volátil, lo cual implica que está intrínsecamente ligado a la humedad ambiental mediante procesos de sorción-desorción. Avérous (2004) considera que a baja humedad relativa el contenido de

plastificante capaz de recibir una mezcla es mayor, debido a que el plastificante ocupará los espacios dejados por el agua que migre hacia el ambiente (p. 250).

La variación en las propiedades del material termoplástico final puede deberse a las interacciones específicas entre las cadenas de almidón y plastificante. El rol del plastificante consiste en la formación de puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo del almidón, produciendo así una reducción de las interacciones intramoleculares en el polisacárido (Tang, Alavi y Herald, 2008, p. 552). En este sentido, se considera que se produce la formación de puentes de hidrógeno entre el plastificante y la amilosa, así como también entre el plastificante y la amilopectina.

No obstante, existe una mayor afinidad para la interacción con la amilopectina y amilosa cristalinas, que con la amilopectina amorfa. Las interacciones se producen cuando se incrementa la temperatura y por consiguiente la movilidad de la matriz del polisacárido (Adeodato Vieira et al., 2011, p. 259).

1.1.2. ALMIDÓN DE ACHIRA (*Canna edulis*)

Ecuador es rico en diversidad de productos nativos únicos de los cuales se puede obtener almidón, como es el caso del tubérculo de achira (*Canna edulis*), el cual en actualidad es subutilizado. El desaprovechamiento de este tubérculo nativo no solo ha mermado la expansión del conocimiento ancestral referido a su cultivo, sino que en cierto modo también ha generado que, la actividad agraria de cultivo de achira deje de ser económicamente atractiva para los habitantes de las zonas potencialmente productoras. La achira es una planta perenne nativa de la zona de los Andes en Sudamérica que ha sido domesticada ampliamente alrededor del mundo, llegando incluso hasta África, Asia y Australia (Gade, 1966, p. 407). La planta puede alcanzar entre 1,0 y 2,5 m de altura y su extendido uso se debe a que sus rizomas son comestibles y pueden ser aprovechados de diversas formas. Los rizomas de la planta de achira alcanzan su madurez entre los 10 y 12 meses, luego de los cuales adquieren un tamaño de entre 10 cm a 15 cm de diámetro y hasta 20

cm de largo (Barrera et al., 2004, p. 9). La Figura 1.6 muestra la planta de achira y su rizoma.

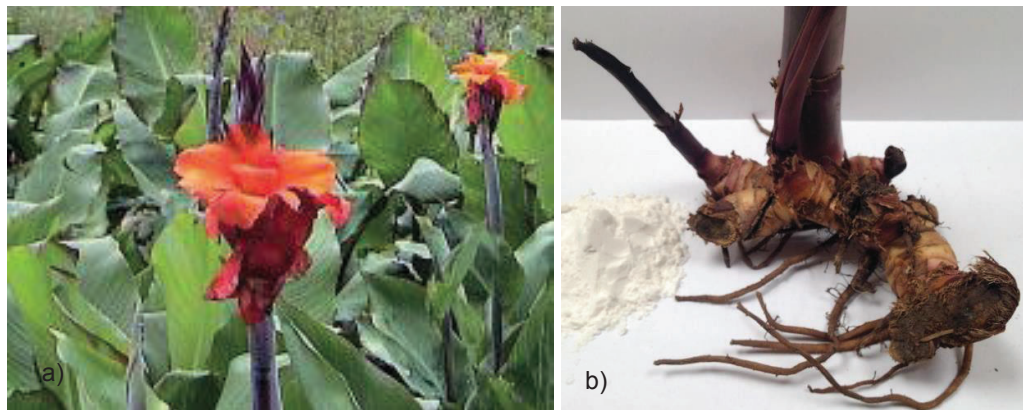


Figura 1.6. *Canna edulis* a) planta b) rizoma

La situación en Ecuador, en cuestión de cultivo y aprovechamiento de este tubérculo, ha tenido una tendencia decreciente en los últimos años quedando su cultivo actualmente relegado a pequeñas parcelas de tierra. Debido a lo anterior, es sin duda complejo mantener una estadística actualizada del cultivo de la achira. Para la obtención del almidón de achira, se debe considerar varios factores como la madurez del rizoma, la exposición de los tubérculos al sol y el tiempo de almacenamiento. Estudios a nivel nacional indican que los cultivos de éste tubérculo generan un rendimiento de alrededor de 2,27 toneladas de almidón por hectárea de planta cultivada (Barrera et al., 2004, p. 19).

En relación a aspectos morfológicos, Santacruz (1995) reporta que el almidón de achira presenta gránulos de forma ovoide con un tamaño que oscila entre los 25,2 μm y 80,3 μm para el diámetro mayor y entre 17,0 μm y 45,5 μm para el diámetro menor (p. 45). En el estudio de Bracho (2004) estos rangos presentan límites máximos ligeramente mayores, donde se menciona que el tamaño de los gránulos oscila entre los 20 μm y 110 μm para el diámetro mayor y entre 10 μm y 70 μm para el diámetro menor (p. 28). La Figura 1.7 muestra la forma ovoide de los gránulos de almidón de achira observados al microscopio.

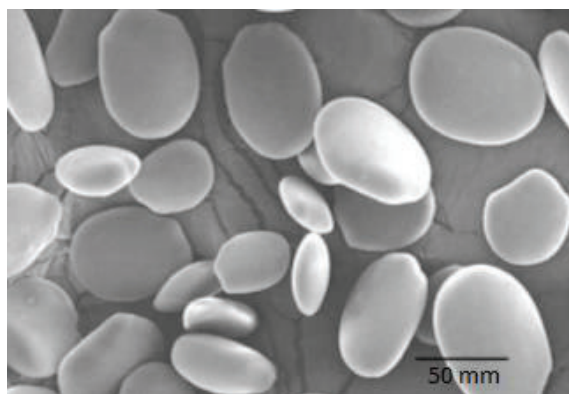


Figura 1.7. Gránulos de *Canna edulis* observados por microscopía electrónica de barrido ($\times 500$ aumentos)
(Thitipraphunkul, Uttapap, Piyachomkwan y Takeda, 2003, p. 320)

El almidón de achira exhibe una distribución no homogénea del tamaño de sus gránulos, de modo que su temperatura de gelatinización oscila en un rango de 54,3 °C a 74,6 °C, con una entalpía asociada al proceso endotérmico de 5,29 J/g (Santacruz, 1995, p. 51). Por otro lado, el porcentaje de amilosa correspondiente al almidón de achira es dependiente en cierto grado de la variedad del tubérculo. Moorthy, Andersson, Eliasson, Santacruz, y Ruales (2006) realizaron un estudio para determinar el contenido de amilosa mediante tres técnicas diferentes: calorimetría diferencial de barrido modulada en presencia de dos tipos de surfactantes: dodecilsulfato sódico (SDS) y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), yodometría y cromatografía de permeación en gel (GPC) tal como se detalla en la Tabla 1.1. (p. 211).

Tabla 1.1. Contenido de amilosa determinado por calorimetría diferencial de barrido modulada, yodometría y cromatografía de permeación en gel para tres variedades de *Canna edulis*

Variedad	ΔH SDS [J/g]	Contenido de amilosa SDS %	ΔH CTAB [J/g]	Contenido de amilosa CTAB %	Contenido de amilosa por yodometría	Contenido de amilosa por GPC	Contenido promedio de amilosa
Blanca	3,4 \pm 0,4	20,6 \pm 2,4	3,6 \pm 0,2	23,5 \pm 1,3	28,2 \pm 1,3	23,8 \pm 0,6	24,0 \pm 3,1
Morada	4,4 \pm 0,4	26,7 \pm 2,2	3,8 \pm 0,1	24,6 \pm 0,9	27,5 \pm 0,3	25,6 \pm 1,3	26,1 \pm 1,3
Morada oscura	4,5 \pm 1,1	27,2 \pm 6,5	4,1 \pm 0,3	26,9 \pm 1,8	27,7 \pm 0,5	26,1 \pm 0,8	27,0 \pm 0,7

(Moorthy et al., 2006, p. 211)

1.2. POLIVINIL ALCOHOL COMO POLÍMERO SINTÉTICO

Dentro del grupo de polímeros biodegradables se encuentra el subgrupo de polímeros sintéticos, el cual contempla materiales que provienen del petróleo, pero que sin embargo después del proceso de polimerización se convierten en materiales biodegradables (Flieger, Kantorová, Prell, Řezanka y Votruba, 2003, p. 28). Dentro de este conjunto se encuentra el polivinil alcohol (PVA), el cual se produce a nivel industrial por medio de una reacción de hidrólisis del acetato de polivinilo, como se muestra en la Figura 1.8.

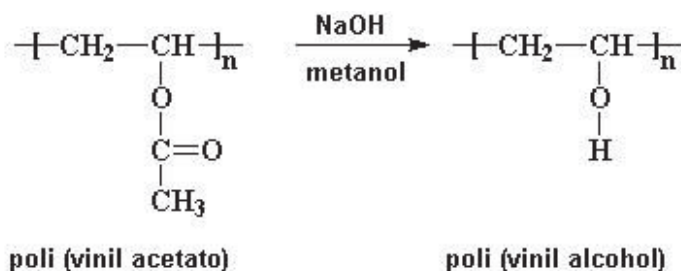


Figura 1.8. Síntesis de PVA a partir de acetato de polivinilo

El grado de hidrólisis del PVA hace referencia al porcentaje molar de grupos oxhidrilos que sustituyeron a los grupos acetato en las unidades de repetición a lo largo de la cadena. A su vez, las diferencias en el grado de hidrólisis del PVA afecta directamente la solubilidad del polímero. La presencia de grupos acetato genera zonas hidrofóbicas en el material y disminuye su solubilidad en agua. Adicionalmente, el grado de hidrólisis determina la capacidad de la sustancia para formar enlaces del tipo puente de hidrógeno, ya que a medida que aumenta el porcentaje de polivinil acetato hidrolizado en la síntesis de PVA, mayor cantidad de grupos hidroxilos disponibles existirán. La Tabla 1.2 presenta la clasificación del PVA según su grado de hidrólisis. Los valores expuestos en esta tabla constituyen datos aproximados.

Tabla 1.2. Clasificación comercial del PVA según su grado de hidrólisis

Grado de hidrólisis	[%]
Alto	99
Medio	88
Bajo	78

(Barrera, Rodríguez, Perilla y Algecira, 2007, p. 100)

El PVA es un polímero que presenta excelentes propiedades de barrera a compuestos hidrofóbicos, alta resistencia mecánica, adhesividad y flexibilidad (Priya et al., 2014, p. 171) Industrialmente es utilizado en la manufactura de films biodegradables y en la producción de adhesivos para la industria de papel cartón y revestimientos. (Flieger et al., 2003, p. 30).

Se ha reportado que el PVA presenta una gran compatibilidad con el almidón, (Azahari, Othman y Ismail, 2011, p. 16). En cuanto a sus propiedades térmicas se conoce que su temperatura de transición vítrea se encuentra entre los 85 °C y 88 °C en tanto que su temperatura de fusión (Tf) se encuentra alrededor de los 209,6 °C con entalpía de fusión asociada de 67,38 J/g (Guirguis y Moselhey, 2012, p. 60).

1.3. MEZCLA PVA/ALMIDÓN

La mezcla de almidón termoplástico con polímeros biodegradables ha constituido uno de los avances más importantes para diversidad de aplicaciones, dentro de las cuales destaca el empaque de alimentos, aplicaciones agrícolas y médicas (Lu, Xiao y Xu, 2009, p. 370). En términos generales, la mezcla de estos polímeros biodegradables permite la reducción de costos de producción, mejora las propiedades mecánicas, y reduce el carácter hidrofílico del almidón (Schwach y Avérous, 2004, p. 2115).

Cuando macromoléculas como el PVA son mezcladas con almidón termoplástico, éstas forman un complejo en forma de hélice simple con la parte del almidón correspondiente a la amilosa. (Shen et al., 2009, p. 32). La gelatinización es el método más común para obtener mezclas PVA/almidón, ya que otros métodos presentan dificultades debido a la corta brecha del PVA entre sus temperaturas de termo-degradación y de fusión (Wang, Cheng y Zhu, 2014, p. 393).

Otro factor importante que merece ser mencionado es que tanto el almidón como el PVA presentan una alta compatibilidad debido a sus grupos hidroxilo permitiendo que se forma una fase continua a la hora del mezclado (Lu et al., 2009, p. 369).

En lo referente a la biodegradabilidad, es importante mencionar que el almidón y el PVA son materiales biodegradables en diversos ambientes microbianos. No obstante, la biodegradabilidad del PVA es fuertemente dependiente de su grado de hidrólisis y su peso molecular (Azahari et al., 2011, p. 17).

La presencia de PVA en la mezcla incrementa la resistencia mecánica, al agua y a la intemperie; adicionalmente, se conoce que la temperatura de transición vítrea de la mezcla es menor que la correspondiente a la del PVA (Lu et al., 2009, p. 369). En esta mezcla tanto el PVA como el almidón pueden ser plastificados y convertidos en un material termoplástico. El plastificante más utilizado para estos fines es el glicerol (Zhou et al., 2009, p. 489).

1.3.1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE MEZCLAS

Se han estudiado diversas técnicas para la elaboración de mezclas PVA/almidón dentro de las cuales las más comunes son: casting y extrusión.

El método de casting implica la preparación de una solución acuosa tanto de PVA como del almidón, las cuales serán llevadas a agitación constante con calentamiento entre 60 °C y 80 °C donde se añadirá el plastificante. Una vez obtenida la mezcla se coloca en un molde y se permite la evaporación del agua

hasta obtener un film fácilmente desprendible (Tudorachi, Cascaval, Rusu y Pruteanu, 2000, p. 786).

Por otro lado, se tiene el método de extrusión, que puede considerarse de los más comunes. Este consiste en primera instancia en mezclar de forma separada el PVA con el plastificante y por otro lado el almidón con el plastificante. Las plastificaciones de estos dos componentes se realizan a aproximadamente 130 °C. Las condiciones de extrusión generalmente implican un perfil de temperatura de entre 120 °C a 150 °C con saltos de 10 °C y velocidad de usillos de alrededor de 300 rpm (Kopčilová, et al., 2012, p. 89).

La selección de un método u otro determinará las propiedades del material final, principalmente debido al hecho de que se pretende alcanzar el mayor grado de interacción entre el PVA y el almidón. Esta interacción se promoverá en la medida en que se ofrezcan mejores condiciones para la correcta homogenización y plastificación de sus componentes.

1.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS

Existen varias técnicas que permiten caracterizar la mezcla PVA/almidón. Algunas están orientadas hacia el estudio de superficie, interacciones a nivel molecular, comportamiento mecánico y finalmente otras destinadas a la caracterización térmica. Sin embargo, para entender el comportamiento del material final se debe realizar una interpretación en conjunto de todas las propiedades que se puedan evaluar.

1.3.2.1. Evaluación morfológica y estructural

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite evaluar la microestructura de los materiales. Particularmente, para el caso de estos materiales

se evalúa la homogeneidad obtenida en la mezcla, así como también los mecanismos de fractura por los cuales atraviesa.

En este orden de ideas, la Figura 1.9 muestra la superficie fracturada del material resultante de la mezcla PVA/almidón sin plastificante. Nakashima, Xu, Bin y Matsuo (2001), comentaron que se observó la clara presencia de esferulitas de almidón que conservan su estructura, aunque no con sus radios originales. Los autores observaron que las fracturas aparecieron alrededor de la superficie de contacto entre los dos componentes, debido a la incompatibilidad de los mismos al ser mezclados solos (p. 649).

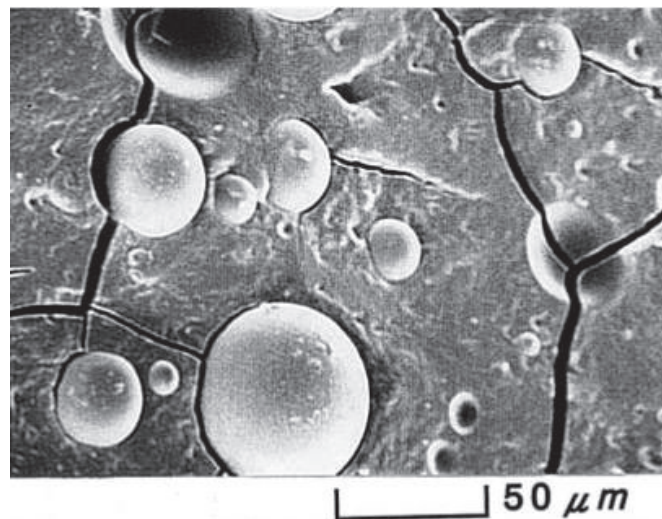


Figura 1.9. Superficie de la mezcla PVA/almidón sin plastificante observada por microscopía electrónica de barrido (Nakashima et al., 2001, p. 649)

Adicionalmente esta técnica es utilizada para el estudio de la biodegradabilidad del material. Cabe mencionar que debido a que los componentes del material son componentes dieléctricos, para el ensayo es necesario cubrir la muestra con metal puro (Tudorachi et al., 2000, p. 788).

En cuanto a la determinación de grupos funcionales característicos de la mezcla es común la evaluación por la técnica de espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR), la cual permite evaluar la presencia, ausencia o variación en

intensidad de bandas correspondientes a los grupos funcionales presentes en el material. (Jayasekara et al., 2004, p. 19)

1.3.2.2. Evaluación del comportamiento mecánico

La evaluación del comportamiento mecánico en este tipo de mezclas es de suma importancia debido a que el material será sometido a diferentes tipos de sollicitaciones mecánicas durante su uso. La importancia de realizar esta evaluación radica en el interés futuro de que el material originado a partir de esta mezcla sea utilizado a nivel industrial.

El ensayo de tensión-deformación es el más comúnmente aplicado para el estudio mecánico de estas mezclas. Azahari et al. (2011) reportaron una tendencia decreciente de la resistencia a la tracción con el aumento de almidón en los films, lo cual se atribuye a la naturaleza amorfa del almidón (p. 26). En otras palabras, a medida que se aumenta la cantidad de almidón en la mezcla, las interacciones almidón-almidón se promueven y se reducen las interacciones almidón-PVA.

Adicionalmente, se produce la reducción del porcentaje de elongación a la rotura y aumento del módulo de Young con el incremento de almidón en la formulación. Por otra parte, se ha reportado que el menor porcentaje de elongación a la rotura se obtiene a menores cantidades de PVA en los films (Azahari et al., 2011, p. 26).

1.3.2.3. Evaluación del comportamiento térmico

Los ensayos más usuales que se realizan dentro de este grupo corresponden a calorimetría diferencial de barrido (DSC) y ensayos de termo gravimetría (TGA). En el primer ensayo fundamentalmente se estudia la Tg y así como los procesos térmicos que se puedan presentar. Por otro lado, la TGA permite estudiar la estabilidad térmica del material asociada a los procesos químicos que se susciten cuando la muestra es sometida a calentamiento.

La compatibilidad de una mezcla de polímeros puede ser evaluada a partir de él o los valores de la temperatura de transición vítrea, mezclas miscibles presentan una sola T_g con un valor intermedio a los valores de transición vítrea de los dos homopolímeros, en tanto que mezclas inmiscibles exhiben normalmente las T_g de cada componente.

Conforme se ha encontrado en literatura especializada, cualquier cambio a nivel estructural que reduzca la movilidad segmentaria o volumen libre, genera un aumento de la T_g y T_f (Ramaraj, 2007, p. 913). Es así que, la presencia del PVA en la formulación genera restricciones a la movilidad segmentaria produciendo cambios en el comportamiento térmico de la formulación.

De igual forma, la proporción de PVA:almidón presente en las mezclas influye también en la T_g , ya que el almidón en elevadas cantidades puede confinarse entre las cadenas de PVA, generando un aumento del volumen libre, y consecuentemente reducción de la T_g (Ramaraj, 2007, p. 913).

En referencia a los ensayos por TGA, Senna, El-Shahat y El-Naggar (2010) mencionan que existe un incremento de la estabilidad térmica conforme se incrementa la cantidad de PVA en la formulación. Los autores explican que esto se debe al incremento de la densidad asociada a los enlaces intramoleculares que presenta el PVA en su estructura. Por otro lado, también se concluyó que la mayor pérdida de peso del material se da entre los 200 °C a 350 °C (p. 766).

1.3.2.4. Evaluación de la biodegradabilidad

La biodegradabilidad de las mezclas PVA/almidón es sin duda otro de los aspectos importantes que se evalúan para este tipo de materiales. Chai et al. (2009) mencionan que existen dos técnicas principales que permiten realizar una aproximación del tiempo de degradación por medio de ensayos acelerados. La primera técnica está relacionada con la hidrólisis enzimática y la segunda

corresponde a la medición de CO₂ generado y el grado de desintegración del material estudiado durante la biodegradación aerobia (pp. 77-78).

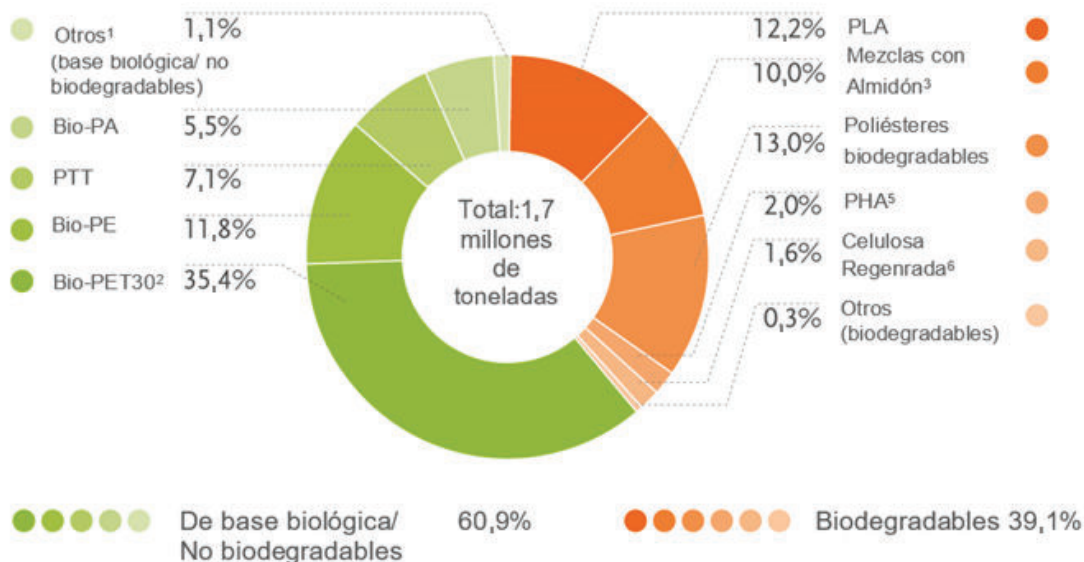
Los resultados de este estudio arrojaron que la técnica de hidrólisis enzimática no es recomendada. Sin embargo, por la técnica de biodegradación aerobia después de 180 días de ensayo, determinó que la mezclas con almidón entre 20 % y 40%, requerirán de alrededor de 16 a 12 años para que el material se biodegrade en un porcentaje mayor al 70 %. En términos generales se puede decir que el crecimiento de microorganismos responsables de la biodegradación aumenta a medida que aumente la cantidad de almidón en las mezclas PVA/almidón. Es decir, se requiere menos tiempo para la biodegradación con el aumento del porcentaje de almidón (Chai et al., 2009, p. 71 y 82).

1.3.3. APLICACIONES Y FUTURAS PERSPECTIVAS

El campo de aplicaciones de las mezclas de almidón con polímeros biodegradables se ha diversificado en los últimos años. No obstante, las principales aplicaciones se destinan a las áreas de empaque y agricultura. En cierto sentido debido a las limitantes en cuestión de biodegradabilidad, ya que no se puede extender las aplicaciones para productos de larga duración. Adicionalmente, la importante solubilidad al agua que presenta el material final PVA/almidón se convierte en otra desventaja al momento de incluirlo en el mercado (Irme y Pukánszky, 2013, p. 1227).

La Figura 1.10 expone la capacidad de producción a nivel mundial de bioplásticos para el año 2014. En primer lugar, se destaca que las mezclas con almidón se encuentran presentes tanto en la categoría de materiales biodegradables como de aquellos no biodegradables pero con base biológica. Dentro del grupo de materiales biodegradables las mezclas con almidón ocuparon el tercer lugar en mayor producción con un valor del 10 %.

Es así que se puede hablar del importante rol que ha desarrollado las mezclas con almidón en los últimos años y se espera que este componente pueda seguir siendo parte de futuras investigaciones debido a su versatilidad y alta disponibilidad a nivel mundial.



¹Contiene mezclas de almidón, Bio-PC, Bio-TPE, Bio-PUR; ²Contenidos de base biológica del 30 %; ³Materiales mezclados incluidos en el material principal; ⁴Contiene PBAT, PBS, PCL de origen fósil; ⁵Incluye tecnologías Newlight; ⁶Láminas de celulosa compostables hidratadas, ⁷éster de celulosa biodegradable

Figura 1.10. Capacidad de producción global de bioplásticos 2014 (por material)
(European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, nova-Institute, 2015)

Por otro lado, se debe tomar en cuenta que la posibilidad de ampliar la producción de materiales que contengan base de almidón, dependerá en gran medida de la posibilidad de reducir costos en comparación con los plásticos tradicionales y por ende del precio del petróleo en los años venideros.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. METODOLOGÍA DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

Tomando en consideración que el material termoplástico en estudio es una mezcla donde sus factores (PVA, almidón y glicerol) son dependientes unos de otros, la formulación de la mezcla PVA/almidón/glicerol se efectuó sobre la base de un diseño experimental de mezcla tipo vértices extremos. Este diseño es adecuado bajo el criterio de que se estudió únicamente una subporción del diagrama ternario de composición en la cual ninguna formulación prescindió de alguno de los componentes. La Figura 2.1, ejemplifica la restricción de una subporción de estudio dentro de un diagrama ternario. Las líneas grises representan los límites establecidos para cada componente según las necesidades y la sección en gris representa el área de diseño que puede tomar variadas formas poligonales.



Figura 2.1. Ejemplos de subporciones de estudio en diagramas ternarios

Los límites superiores e inferiores que determinaron la subporción de estudio fueron: glicerol entre el 15 % y el 35 % en peso de la mezcla total, y la relación PVA:almidón en proporciones comprendidas entre 70:30 y 50:50. Para la determinación de las proporciones PVA y almidón, se mantuvo constante el porcentaje de glicerol y se evaluó diferentes proporciones de los restantes dos componentes hasta hallar los máximos y mínimos. Dichos límites se expresaron como restricciones lineales dentro del modelo del diseño tal como se indica en la inequación 2.1.

$$50:50 \leq \frac{m_{PVA}}{m_{almidón}} \leq 70:30 \quad [2.1]$$

$$1 \leq \frac{m_{PVA}}{m_{almidón}} \leq \frac{7}{3}$$

Donde:

m_{PVA} : masa de PVA

$m_{almidón}$: masa de almidón de achira

La doble inecuación 2.1 se separó en dos inecuaciones que conformaron las restricciones lineales, conforme se presenta a continuación:

$$m_{PVA} - m_{almidón} \geq 0 \quad [2.2]$$

$$-3 \cdot m_{PVA} + 7 \cdot m_{almidón} \geq 0 \quad [2.3]$$

Las inecuaciones 2.2 y 2.3, conjuntamente con los límites del glicerol se ingresaron en el software *Minitab 17* tal como se detalla en el ANEXO I. Es necesario mencionar que adicionalmente a los componentes principales: PVA, almidón y glicerol, se requirió de la acción de un agente desmoldante. Para este caso, el agente desmoldante fue estearato de zinc, cuyo porcentaje en la mezcla se mantuvo constante en 0,5 % w/w. De lo anteriormente expuesto, se debe tomar en cuenta que la base sobre la que se determinaron los porcentajes de los tres componentes restantes fue de 0,995.

Con el fin de otorgarle una denominación específica a cada formulación se planteó una nomenclatura específica por muestra, la misma que se detalla a continuación:

GXPYR α

Donde:

G: Glicerol

X: porcentaje en masa de glicerol en la formulación

P: proporción PVA: almidón

$$Y: \frac{\% \text{ masa de PVA}}{\% \text{ masa de almidón}}$$

R: Réplica

α : número de réplica

El detalle de las composiciones porcentuales en peso, para los 13 puntos de estudio del diseño de mezcla se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición porcentual de las formulaciones del diseño obtenidas mediante el software *Minitab 17*

Formulación	Composición en peso sobre la unidad en base seca*		
	Glicerol	PVA sólido	Almidón de achira
G15P1	0,150	0,423	0,423
G15P1.5	0,150	0,507	0,338
G15P2.3	0,150	0,592	0,254
G20P1.2	0,200	0,435	0,360
G20P1.9	0,200	0,519	0,276
G25P1	0,250	0,373	0,373
G25P1.5	0,250	0,447	0,298
G25P2.3	0,250	0,522	0,224
G30P1.2	0,300	0,385	0,310
G30P1.8	0,300	0,449	0,246
G35P1	0,350	0,323	0,323
G35P1.5	0,350	0,387	0,258
G35P2.3	0,350	0,452	0,194

*Adicionar un porcentaje del 0,005 correspondiente al estearato de zinc para alcanzar la suma de la unidad en cada formulación.

Las formulaciones estudiadas se encuentran equitativamente distribuidas dentro del cuadrilátero formado por las rectas originadas de los límites impuestos para cada componente. La Figura 2.2 presenta la distribución de las diferentes formulaciones sobre el área de estudio. El diagrama ternario tiene la particularidad de que, los vértices no corresponden al componente puro, sino a un máximo porcentual que permita la visualización adecuada del área de interés. Dichos valores no intervienen en el diseño de mezcla propuesto en la presente investigación.

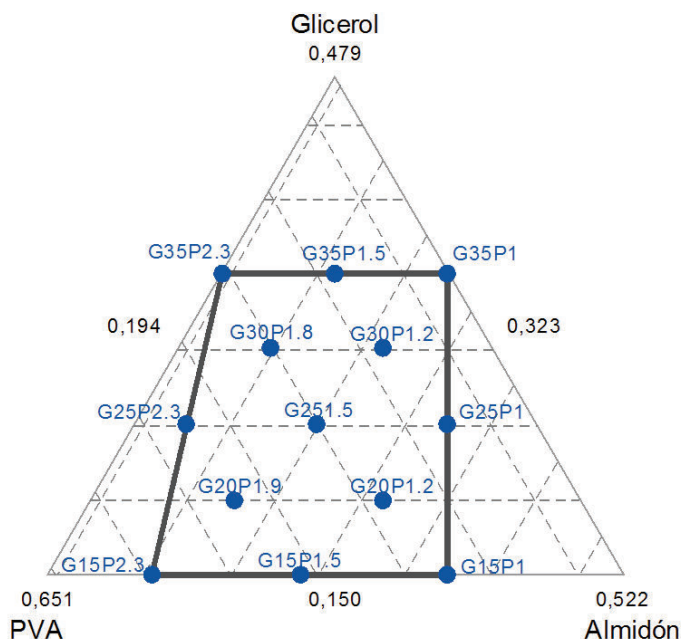


Figura 2.2. Diagrama de vértices extremos para las formulaciones estudiadas dentro del área delimitada por los límites porcentuales

Por otra parte, y con el objetivo de garantizar la fiabilidad de los datos de respuesta, así como también la reproducibilidad de las muestras, se realizó cinco réplicas por cada una de las trece formulaciones propuestas en el diseño.

2.2. OBTENCIÓN DE MATERIALES TERMOPLÁSTICOS CON DIFERENTES PROPORCIONES DE POLIVINIL ALCOHOL, GLICEROL Y ALMIDÓN DE ACHIRA (*Canna edulis*)

En lo referente a los materiales empleados, el almidón de achira, grado alimenticio, se adquirió de la comercializadora Camari del Fondo Ecuatoriano Populorum Progressio. El PVA con grado de hidrólisis del 88 %, fue obtenido de la casa comercial SEKISUI. En tanto que el glicerol fue adquirido de la casa comercial LOBACHEMIE con un grado de pureza de 99 %.

2.2.1. ACONDICIONAMIENTO DE POLIVINIL ALCOHOL

El PVA sólido fue puesto en solución previo a su incorporación con los demás componentes de la mezcla. La solubilización del PVA se realizó en un sistema cerrado de vidrio de 1,5 L de capacidad, constituido por un contenedor de vidrio con tapa de tres bocas acoplado a un refrigerante. Se colocó 750 g de PVA con 250 g de agua destilada para obtener una solución de 25 % en peso. La solución se colocó en un baño termostático a 90 °C durante 2 h con agitación constante a 20 rpm mediante un agitador de hélice completo marca BOHECO Germany incorporado con agitador de paleta modelo OSD-20.

Una vez obtenida la solución de PVA, se procedió a la determinación del porcentaje de sólidos bajo la norma NTE INEN 1024:98 “Pinturas y Productos Afines. Determinación de Materia No Volátil y Volátiles Totales en Pinturas”. Este procedimiento se efectuó puesto que no fue posible garantizar siempre la misma concentración de la solución debido a diferentes variables como la humedad ambiental, cantidad de agua evaporada, generación de cúmulos de PVA e inadecuado diseño de la paleta de agitación. Consecuentemente, la cantidad de solución de PVA añadida a la mezcla final se calculó sobre base seca de PVA, tomando en cuenta el porcentaje de sólidos obtenido en cada lote de solución.

1.1.1. FORMULACIÓN DE MEZCLAS

Se homogenizaron inicialmente de forma manual 70 g de una mezcla que contenía solución de PVA, almidón de achira, glicerol y estearato de zinc. La cantidad en peso de cada componente que se adicionó en las formulaciones se detalla en la Tabla 2.2.

Posteriormente, se procedió a homogenizar la mezcla empleando un molino de rodillos marca COLLIN modelo W 100 T, en el cual se trabajó a velocidad de giro de 8 rpm y temperatura de 60 °C.

Tabla 2.2. Contenido en peso de los componentes de las formulaciones del diseño para 70 g de mezcla

Formulación	Cantidad [g]		
	Glicerol	Almidón de Achira	PVA sólido
G15P1	10,50	29,58	29,58
G15P1.5	10,50	23,66	35,49
G15P2.3	10,50	17,75	41,41
G20P1.2	14,00	25,22	30,43
G20P1.9	14,00	19,30	36,35
G25P1	17,50	26,08	26,08
G25P1.5	17,50	20,86	31,29
G25P2.3	17,50	15,65	36,51
G30P1.2	21,00	21,72	26,93
G30P1.8	21,00	17,20	31,45
G35P1	24,50	22,58	22,58
G35P1.5	24,50	18,06	27,09
G35P2.3	24,50	13,55	31,61

Todas las formulaciones adicionalmente contienen 0,35 g de estearato de zinc

La apertura de rodillos fue de 1,3 mm durante los primeros 6 min y posteriormente de 1,0 mm de apertura hasta que el material se desprenda sin dificultad del rodillo. La variación en la apertura de rodillos se efectuó debido a la disminución del banco de mezclado por la evaporación del agua durante los primeros minutos. Por consiguiente, la disminución en la apertura de rodillos se realizó para garantizar una adecuada homogenización de componentes.

El tiempo de permanencia en el molino fue diferente para cada muestra procesada. Dos razones se asocian a esta variación: el porcentaje de PVA adicionado a cada formulación y la concentración cambiante de cada lote de solución de PVA. En términos generales la adición de agua a la mezcla final fue variable en cada caso particular, lo que influyó de manera directa en el tiempo requerido en el molino para evaporarla. Los tiempos de homogenización total de las diferentes formulaciones estuvieron en un rango de 12 min a 16 min. El indicador de que la lámina debía ser retirada del molino fue la formación de hendiduras superficiales onduladas paralelas

a los rodillos y el desprendimiento con facilidad de la lámina sin residuos adheridos a los rodillos, tal como se evidencia en la Figura 2.3.



Figura 2.3. Desprendimiento de la lámina de pre-material del rodillo y acercamiento de la superficie del material

Una vez que la mezcla fue homogenizada, se procedió a la fase de moldeo por compresión en una prensa calefactada marca CARVER modelo 2112 a temperatura de 110 °C y presión de 37,92 MPa. Se dispuso de un rectángulo de pre-material proveniente del molino de rodillos de aproximadamente 25 g para el prensado. Inicialmente se sometió cada muestra a un precalentamiento sin presión durante 3 min para eliminar el vapor de agua que no pudo ser removido en la fase de homogenización en el molino, seguidamente se aplicó presión durante 7 min. Finalmente se sometió la placa a un proceso de enfriamiento por conducción utilizando agua a 0° C durante 2 min. La Figura 2.4 muestra el proceso completo de la obtención de la lámina.

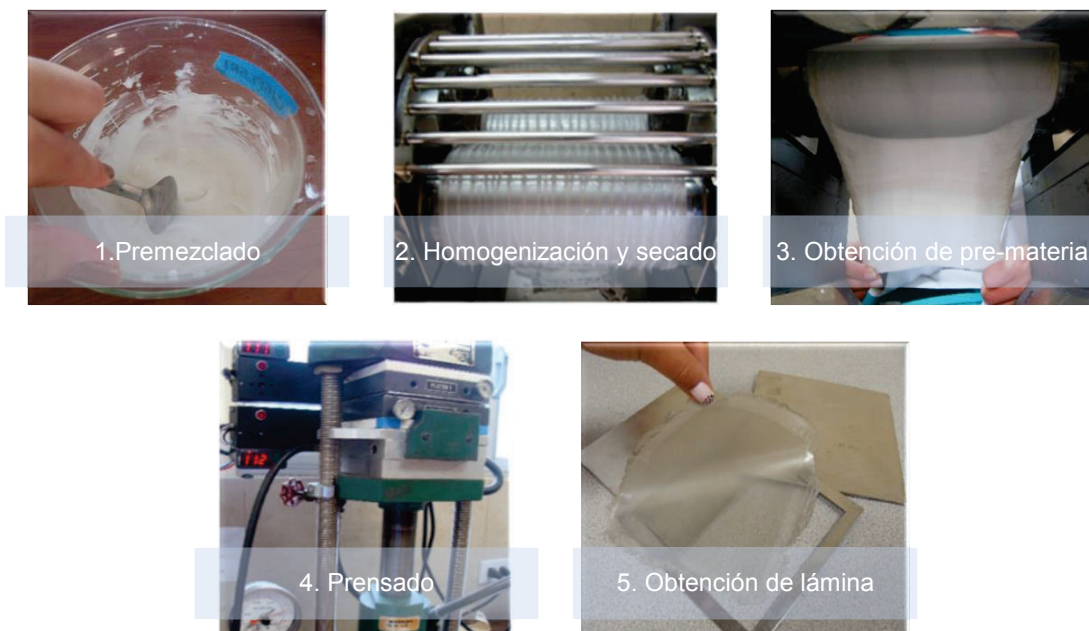


Figura 2.4. Proceso de obtención de lámina de material termoplástico

2.3. EVALUACIÓN DE LA MORFOLOGÍA ESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES TERMOPLÁSTICOS OBTENIDOS

Para estudiar la morfología estructural de los materiales termoplásticos se realizó un análisis mediante la técnica de espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier por reflexión total atenuada. Se utilizó el espectrómetro de infrarrojo marca Perkin Elmer modelo Spectrum One bajo la norma ASTM E1252 “Técnicas Generales para la Obtención de Espectros Infrarrojos para Análisis Cualitativo”. El rango de estudio fue desde los $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ hasta los $650\ \text{cm}^{-1}$ y se realizó 16 escaneadas por espectro para las láminas y 81 escaneadas por espectro para los blancos. Se efectuó un solo análisis por cada una de las trece formulaciones del diseño, es decir sin réplicas. La información obtenida se procesó con el software *Spectrum v3.02*.

Por otro lado, se evaluó el comportamiento térmico de las formulaciones mediante ensayos de calorimetría diferencial de barrido, empleando un calorímetro diferencial de barrido marca Netzsch modelo DSC 204 F1 Phoenix. Los ensayos se

realizaron bajo la norma ASTM D3418 “Método de Prueba Estándar para las Temperaturas de Transición y Entalpías de Fusión y Cristalización de Polímeros por Calorimetría Diferencial de Barrido”; sin embargo, debido a la susceptibilidad a la degradación térmica del material procesado se realizó un barrido de -20 °C a 270 °C con velocidad de calentamiento de 20 °C/min. En cada uno de los contenedores de aluminio se colocó entre 20 mg y 25 mg de muestra. Se realizaron cinco análisis para cada una de las trece formulaciones y adicionalmente un análisis para los blancos de PVA, almidón y glicerol. Tanto el PVA como el almidón de achira fueron secados en la estufa a 100 °C durante 3 h previo a su análisis, para evitar la interferencia del agua. La información obtenida se procesó mediante el software *NETZSCH Proteus® for Thermal Analysis 5.1.0*.

Complementariamente, se analizó la estabilidad térmica de los materiales obtenidos mediante análisis termogravimétrico en una termobalanza marca Shimadzu modelo TGA-50. Se trabajó con base en la normativa ASTM E1131 “Método de Prueba Estándar para el Análisis Composicional por Termogravimetría”, desde temperatura ambiente hasta 650 °C con velocidad de calentamiento de 3 °C/min y flujo de nitrógeno de 50 mL/min. Se realizó un análisis por cada una de las trece formulaciones del diseño. La información obtenida se procesó mediante el software *TA-50WSI Program*.

2.4. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y DE PERMEABILIDAD AL OXÍGENO DE LOS MATERIALES TERMOPLÁSTICOS OBTENIDOS

2.4.1. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO

Se realizaron ensayos de tracción-deformación bajo la norma ASTM D 638 “Método de Prueba Estándar para Propiedades de Tracción de Plásticos” y adicionalmente, ensayos de resistencia al desgarro bajo la norma ASTM D 1004 “Método de Prueba Estándar para Resistencia al Desgarro de Películas Plásticas y Láminas”. Para

dichos ensayos se empleó un equipo de ensayos universales marca INSTRON modelo 3365. Se ejecutó un total de cinco ensayos para cada una de las trece formulaciones del diseño. La información obtenida se procesó mediante el software *Bluehill LE3*.

Para la evaluación del espesor se utilizó un medidor de espesores marca Mitutoyo modelo 547-401, con el cual se registraron cinco medidas por cada una de las réplicas de cada formulación.

2.4.2. ANÁLISIS DE PERMEABILIDAD AL OXÍGENO

Una vez completada la caracterización mecánica y morfológica, se procedió a seleccionar las láminas que presentaron menor dispersión de los valores de las propiedades mecánicas en términos de resistencia a la tensión, porcentaje de elongación a la rotura, módulo de Young, así como también de comportamiento térmico medidas en términos de T_g, T_f y entalpía de fusión, en las diferentes réplicas. Sobre la base de esta información se realizó el análisis de permeabilidad al oxígeno bajo la norma ASTM D 3985 “Método de Prueba Estándar para la Transmisión de Flujo de Oxígeno Gas a Través de Películas Plásticas y Láminas Usando un Sensor Culombimétrico”. Se empleó un medidor de permeabilidad al oxígeno marca Labthink modelo PERME OX2/231. Cada ensayo de permeabilidad requirió tres muestras en paralelo. Previo al ensayo se purgó el oxígeno de las cámaras. La purga tuvo una duración de 24 h y se utilizó nitrógeno para este propósito. Las condiciones del ensayo fueron de 23 °C de temperatura, 60 % de humedad y flujo de oxígeno de 20 mL/min. El tiempo de ensayo fue de 6 h.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. PROPIEDADES GENERALES DE LOS MATERIALES TERMOPLÁSTICOS OBTENIDOS

En términos generales, los materiales termoplásticos obtenidos en la presente investigación exhibieron características macroscópicas deseables, alta flexibilidad, y apariencia visual homogénea. La Figura 3.1 (a) presenta el material obtenido luego del proceso de homogenización y secado en el molino de rodillos.

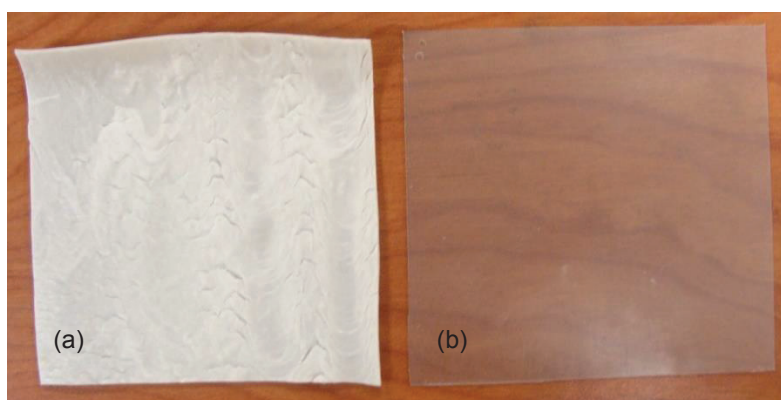


Figura 3.1. Aspecto final del material termoplástico después de (a) homogenización y secado en molino de rodillos y (b) procesamiento en prensa calefactada

El mezclado de los componentes durante la formulación fue un factor determinante en las características finales del material, por lo que se procuró el mayor grado de homogeneidad posible. Según Xie, Liu y Yu (2014), los esfuerzos mecánicos pueden destruir los gránulos de almidón, lo que permite una transferencia más rápida de agua e incluso del plastificante en el almidón (p. 259). Por lo tanto, la pérdida de cristalinidad del almidón fue causada no sólo por la penetración de agua y glicerol, sino también por la ruptura mecánica de los enlaces moleculares debida a las fuerzas de cizallamiento producidas al momento de procesar el material en el molino. Adicionalmente, la temperatura durante el proceso de homogenización coadyuvó a la obtención de almidón termoplástico, tal como refiere la revisión bibliográfica.

Por otro lado en la Figura 3.1 (b), el material obtenido del proceso de moldeo por compresión, sufrió un cambio drástico en sus propiedades ópticas. Así, la lámina de la Figura 3.1 (a) se presentó opaca en tanto que la de la Figura 3.1 (b) exhibió mayor transparencia, producto de haber sido sometida a un proceso de presión y calentamiento. Es importante tomar en cuenta que dicho proceso conllevó la destrucción de la estructura cristalina de los gránulos de almidón, permitiendo obtener una estructura más amorfa.

Adicionalmente, es necesario tomar en cuenta los fenómenos de reordenamiento que se producen en la estructura misma del material. En tal sentido, durante el procesamiento se originaron fuerzas de atracción intermoleculares, las cuales son el producto de una fuerte interacción dipolo-dipolo entre el átomo de hidrógeno del enlace polar de O-H de las cadenas de PVA con el átomo de oxígeno de la glucosa correspondiente a las cadenas de amilosa y/o amilopectina. No obstante, Zhou et al. (2009) plantearon la posibilidad de que los grupos hidroxilo que se encuentran presentes en el glicerol, forman puentes de hidrógeno con el PVA, agua y/o almidón (p. 489). Para el caso de la presente investigación, este comportamiento impidió garantizar una selección específica de moléculas entre cuales se darán éstas fuerzas intermoleculares.

Por otro lado, es importante mencionar que el diseño experimental buscó determinar cuáles de los componentes de la mezcla o interacciones entre ellos tuvieron mayor influencia sobre las propiedades morfológicas, mecánicas y de permeabilidad del material final. En este orden de ideas, el análisis de las diferentes propiedades estudiadas se realizó mediante el uso de gráficas de contorno. Dichas gráficas presentan la influencia de todos los componentes de mezcla sobre la propiedad y despliegan la tendencia del comportamiento sobre el triángulo de composición ternario. Sin embargo, es importante tomar en cuenta que las gráficas de contorno se elaboraron únicamente con base en el valor promedio de cada propiedad a analizar, presentándose de esta manera una limitante en cuanto a la evaluación de la dispersión que esta pueda presentar al tener más de una réplica.

3.2. EVALUACIÓN DE LA MORFOLOGÍA ESTRUCTURAL

3.2.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO Y ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La evaluación por calorimetría diferencial de barrido se efectuó principalmente en función de la temperatura de transición vítrea y de la presencia de procesos endotérmicos. Las Figura 3.2, 3.3 y 3.4 muestran los termogramas obtenidos de los blancos de almidón de achira, PVA y glicerol, respectivamente.

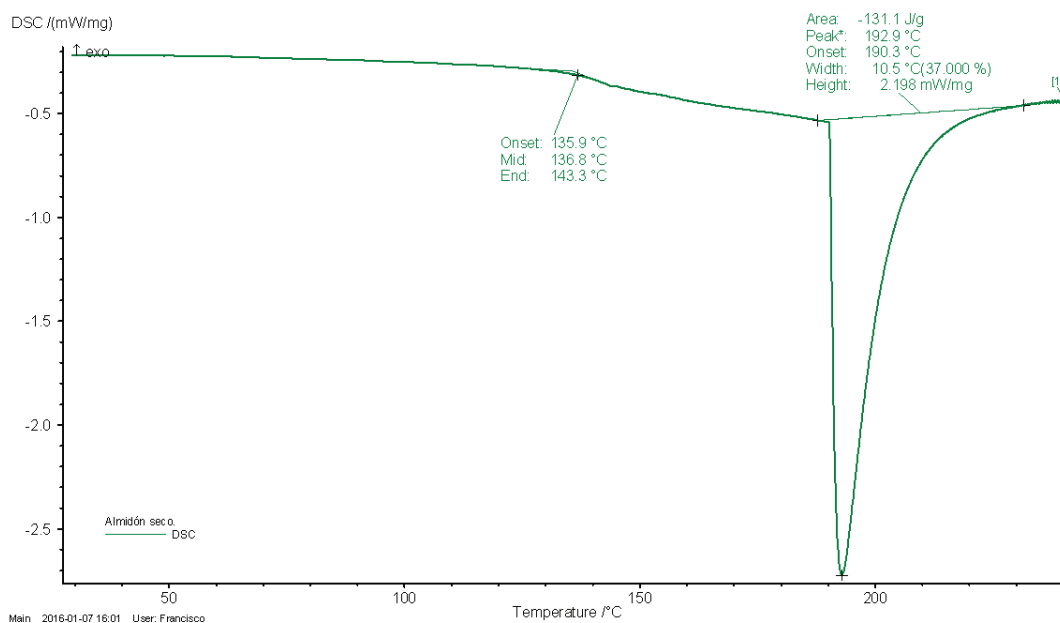


Figura 3.2. Termograma obtenido por DSC correspondiente al almidón de achira

Los resultados de la evaluación térmica por DSC revelaron la presencia de procesos endotérmicos; no obstante, en varios casos los termogramas exhibieron superposición de bandas en la región de análisis. Este comportamiento se debió probablemente a la interacción existente entre cada uno de los componentes de la mezcla.

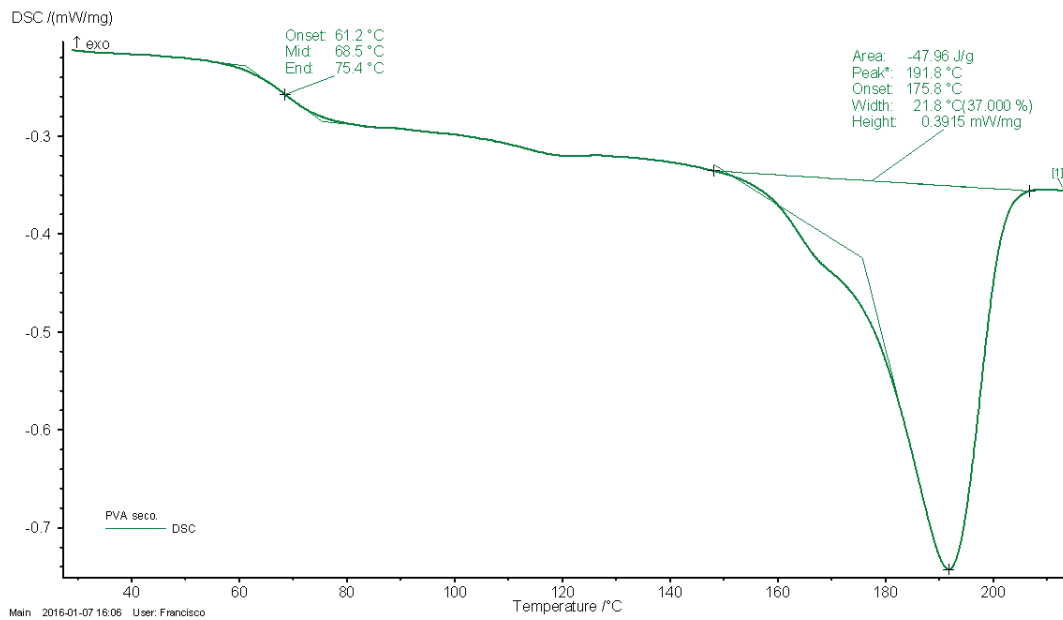


Figura 3.3. Termograma obtenido por DSC correspondiente al PVA

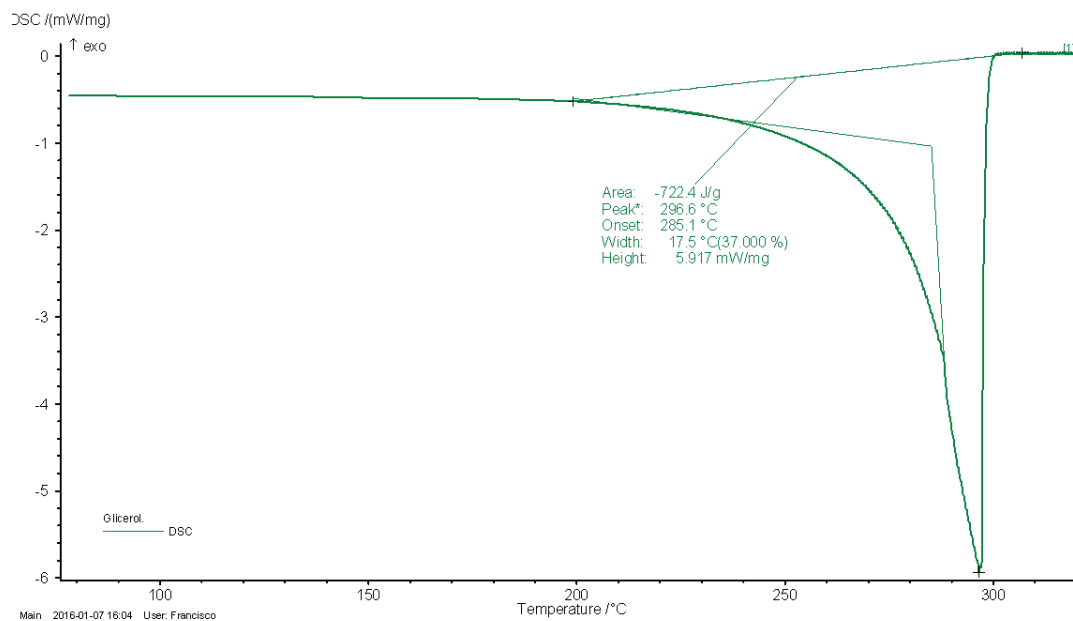


Figura 3.4. Termograma obtenido por DSC correspondiente al glicerol

El estudio del efecto del porcentaje de glicerol en las propiedades térmicas de las formulaciones propuestas en esta investigación, implicó cierto grado de complejidad debido a que la acción plastificante del glicerol se vio fuertemente influenciada por la presencia de agua proveniente de la solución de PVA.

De cada una de las formulaciones estudiadas, se evaluó los siguientes parámetros por la técnica de DSC: temperatura de transición vítrea, entalpía de fusión y temperatura de fusión. Estos datos fueron obtenidos de los termogramas que se detallan en el ANEXO III.

La Figura 3.5 corresponde al termograma obtenido por DSC de la formulación G30P1.2R5 y ejemplifica el comportamiento térmico, que en general, presentaron todas las formulaciones. Sin embargo, las propiedades térmicas de interés antes descritas se evaluaron de forma individual considerando su variación en función de la composición de las formulaciones del diseño.

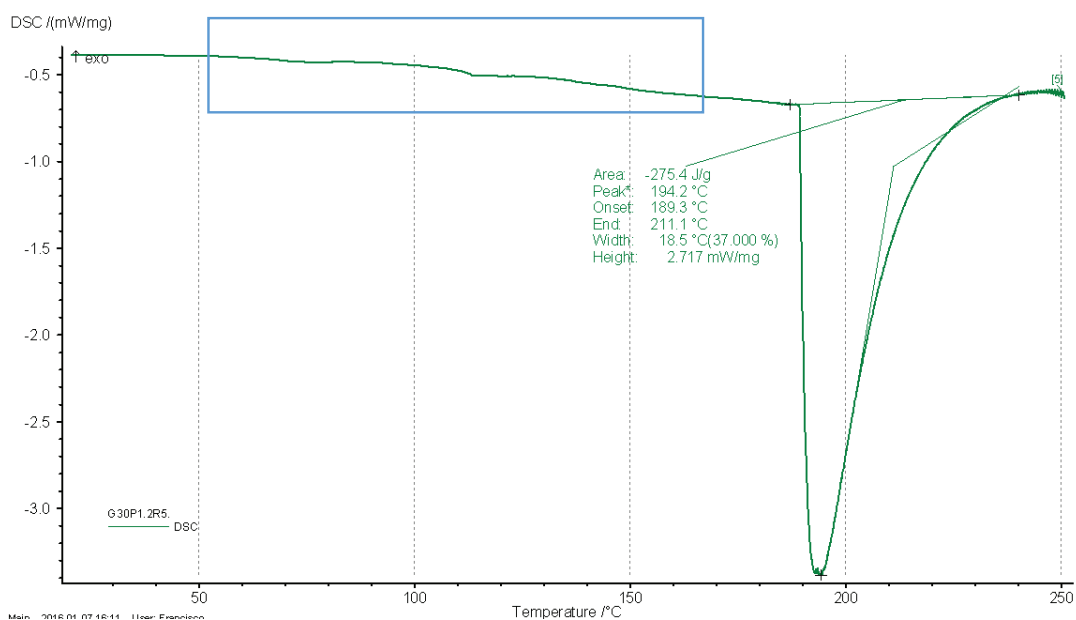


Figura 3.5. Termograma obtenido por DSC de la formulación G30P1.2R5 en el rango de 0 °C a 250 °C

La Figura 3.6 muestra una ampliación del termograma de la Figura 3.5 correspondiente al recuadrado marcado.

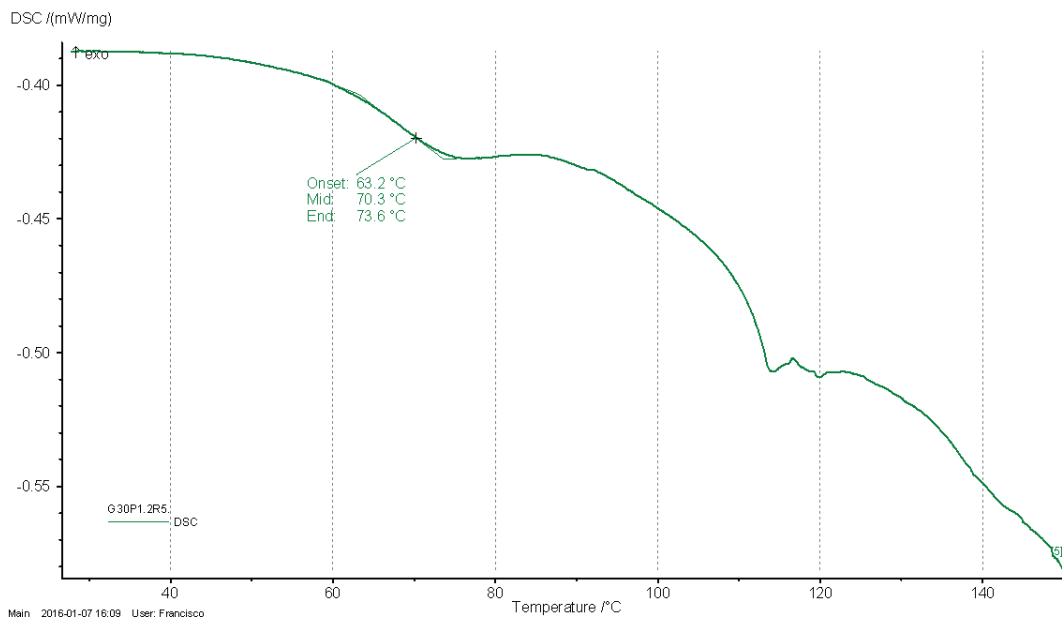


Figura 3.6. Zona del termograma obtenido por DSC de la formulación G30P1.2R5 en el rango de 60 °C a 150 °C

Mediante un análisis en conjunto de las Figuras 3.5 y 3.6 se propone que la zona comprendida entre los 63 °C y 73 °C correspondería a la Tg de la mezcla. Se realizó esta consideración debido a que el proceso se presentó como un descenso de la línea base que seguidamente se estabiliza. Sin embargo, este comportamiento no fue idéntico en todas las réplicas de las diferentes formulaciones. Adicionalmente, se evidenció la superposición de bandas, motivo por el cual se imposibilita determinar que la Tg no se encuentre a mayores temperaturas o que incluso exista más de una Tg, pero estas posibles opciones no pudieron ser descartadas por las limitantes del ensayo.

Consecutivamente, se presentó una banda entre los 110 °C y 130 °C la cual se presume está asociada a la evaporación del agua, la misma que fue incorporada a través de la solución de PVA. Zhou et al. (2009) proponen que en mezclas con puentes de hidrógeno formados entre el agua y el plastificante, la movilidad molecular del agua se verá limitada, lo que se traduce en un proceso de evaporación a temperatura superior a la que presentaría el compuesto puro (p. 490). Cabe mencionar que el porcentaje de PVA en la mezcla se relaciona directamente con el porcentaje de agua presente en el proceso.

Finalmente, la banda comprendida en los 190°C y 210°C, se ha asociado a la fusión de los componentes semicristalinos presentes en la mezcla, es decir, PVA y almidón.

En la Tabla 3.1 se presenta los resultados obtenidos de Tg correspondientes a las formulaciones propuestas en el diseño con sus respectivas réplicas. La variación entre la máxima y la mínima temperatura es de 13,7 °C; no obstante, al analizar la Figura 3.7 se observó que la máxima temperatura presentó también el mayor valor de desviación estándar. La Figura 3.7 evidencia que la mayor dispersión de datos corresponde a las formulaciones G15P1 y G25P1.

Tabla 3.1. Temperatura de transición vítrea para cada una de las réplicas por formulación ensayada

Formulación	Temperatura de transición vítrea [°C]					
	R1	R2	R3	R4	R5	Promedio
G15P1	63,4	56,1	72,4	45,2	76,4	62,7 ± 12,6
G15P1.5	70,4	69,1	72,1	77,6	72,9	72,4 ± 3,3
G15P2.3	62,7	73,1	76,1	73,6	70,1	71,1 ± 5,2
G20P1.2	65,2	66,4	76,7	73,1	74,4	71,2 ± 5,1
G20P1.9	62,8	72,2	65,1	68,7	50,3	63,8 ± 8,4
G25P1	74,4	65,3	65,5	103,4	73,6	76,4 ± 15,7
G25P1.5	67,3	70,2	68,4	73,8	71,5	70,2 ± 2,6
G25P2.3	69,0	62,8	75,3	74,5	70,7	70,5 ± 5,0
G30P1.2	72,6	60,3	56,3	74,1	70,3	66,7 ± 7,9
G30P1.8	63,2	71,4	69,7	73,3	69,3	69,4 ± 3,8
G35P1	75,8	75,3	71,5	71,8	67,1	72,3 ± 3,5
G35P1.5	69,6	76,2	64,5	77,9	72,4	72,1 ± 5,4
G35P2.3	61,7	58,5	76,1	76,8	71,3	68,9 ± 8,4

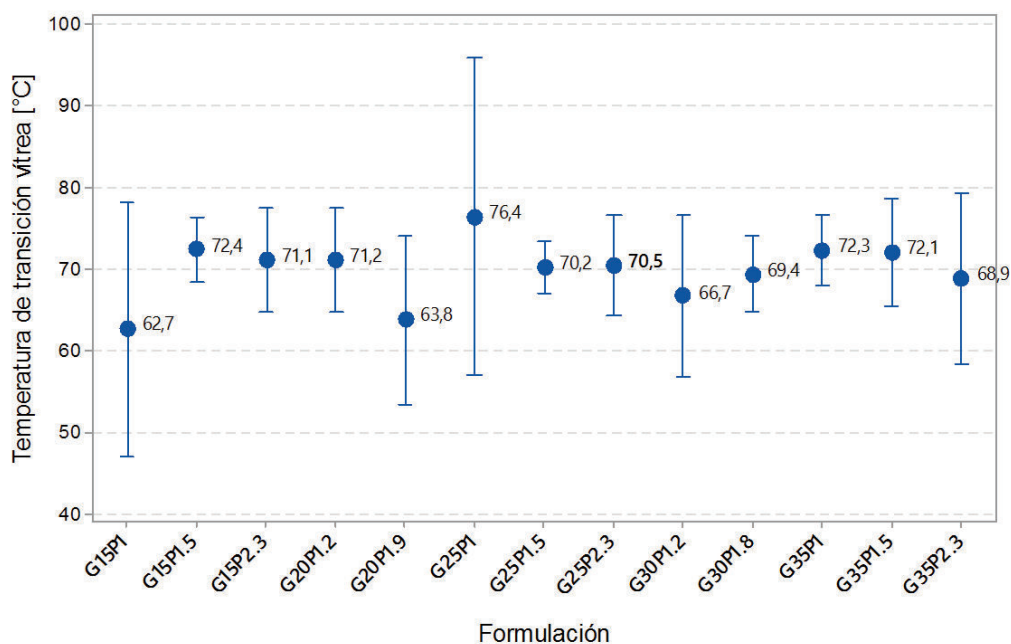


Figura 3.7. Temperatura de transición vítrea por formulación ensayada

La Figura 3.8 muestra una tendencia inversamente proporcional de la Tg con el PVA. Es decir, que a medida que disminuyó la cantidad de PVA aumentó el valor de la Tg. Sin embargo, esta tendencia no está influenciada únicamente por el PVA, sino que se observa una disposición decreciente de la misma hacia los puntos donde confluyen los menores porcentajes tanto de almidón de achira como de glicerol.

Es destacable mencionar que los valores de Tg promedio que se presentaron en las diferentes formulaciones correspondieron a un valor comprendido entre las temperaturas de transición vítrea de los blancos de almidón y PVA. Es decir que, sobre la base de los resultados de esta investigación se logró la reducción de la Tg del almidón que se encontraba inicialmente alrededor de los 140 °C.

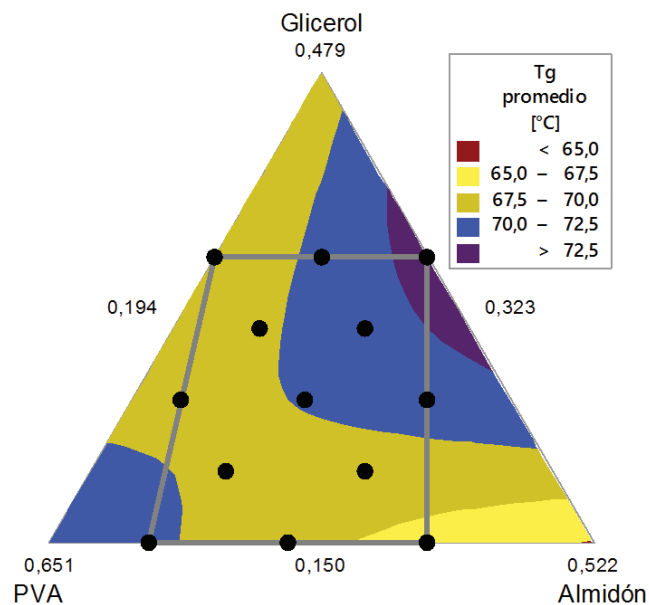


Figura 3.8. Gráfica de contorno de la temperatura de transición vítrea promedio

En la Tabla 3.2 se presenta los resultados de entalpía de fusión de las formulaciones y sus respectivas réplicas.

Tabla 3.2. Entalpía de fusión de cada una de las réplicas por formulación ensayada

Formulación	Entalpía [-J/g]					Promedio
	R1	R2	R3	R4	R5	
G15P1	225,3	236,4	200,0	168,6	171,0	200,3 ± 30,8
G15P1.5	174,6	179,8	179,6	174,1	181,7	178,0 ± 3,4
G15P2.3	241,8	182,4	165,8	158,7	192,1	188,2 ± 32,8
G20P1.2	237,1	183,7	158,8	170,8	183,1	186,7 ± 30,0
G20P1.9	275,4	157,0	288,7	207,8	180,0	221,8 ± 58,1
G25P1	188,6	229,1	241,4	167,1	206,8	206,6 ± 30,0
G25P1.5	254,1	219,8	260,4	250,7	247,1	246,4 ± 15,7
G25P2.3	231,2	249,4	201,3	221,8	249,8	230,7 ± 20,4
G30P1.2	187,8	205,3	209,1	203,9	275,4	216,3 ± 34,0
G30P1.8	279,6	243,3	270,5	196,6	263,6	250,7 ± 33,1
G35P1	232,3	200,3	256,3	225,9	236,3	230,2 ± 20,2
G35P1.5	217,6	216,3	300,4	188,0	199,3	224,3 ± 44,3
G35P2.3	341,0	315,5	207,5	235,0	266,7	273,1 ± 55,2

Complementariamente, la Figura 3.9 exhibe los valores de entalpía asociado al proceso endotérmico. La mayor parte de estos resultados muestran valores de dispersión elevados especialmente los correspondientes a las formulaciones G20P1.9, G35P1.5 y G35P2.3.

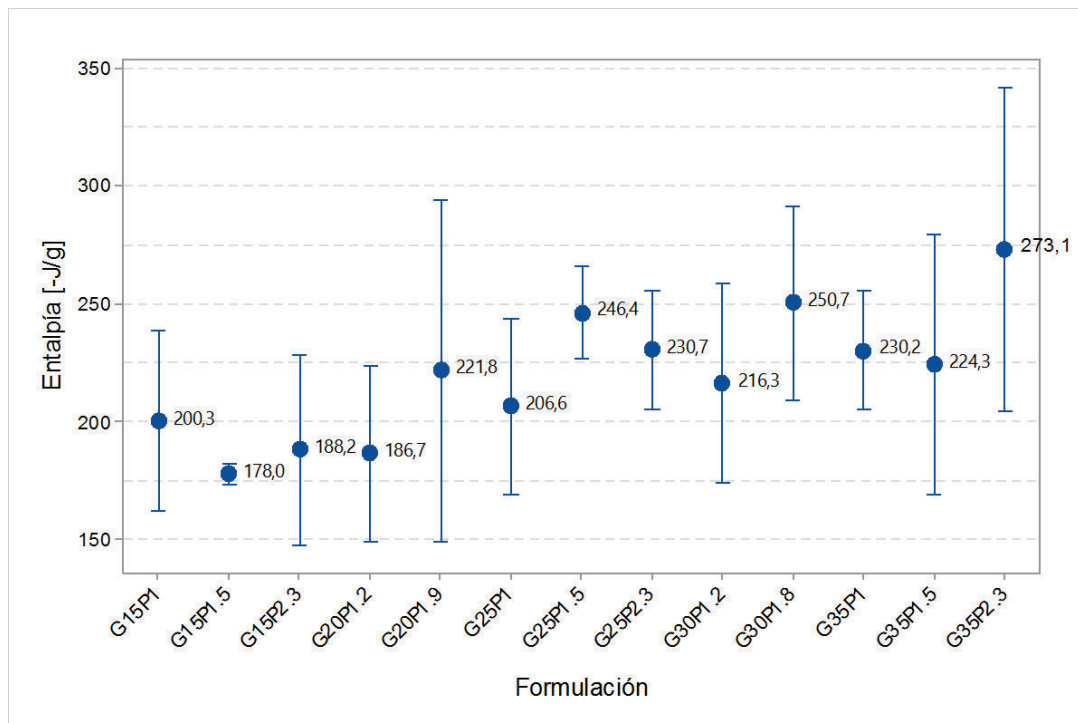


Figura 3.9. Entalpía de fusión por formulación ensayada

La Figura 3.10 permite inferir que los valores de entalpía asociada al proceso endotérmico para todas las formulaciones se encuentran en su mayor parte sobre los 190 J/g. No obstante, debido a la variabilidad que presentan los resultados de la Figura 3.9 se puede identificar cierta dependencia de la propiedad con el porcentaje de almidón, lo cual tiene coherencia si se considera que a medida que exista mayor cantidad de almidón, habrá también mayor cantidad de zonas cristalinas que absorberán energía antes de alcanzar el desorden molecular y fundir.

Adicionalmente, se debe considerar que el mayor porcentaje de la composición del almidón corresponde a la amilopectina, es decir a la zona cristalina que necesitará

fundirse. En la gráfica de contorno se observa que los máximos valores de entalpía se dispusieron alrededor de las formulaciones con un porcentaje de almidón del 30 %.

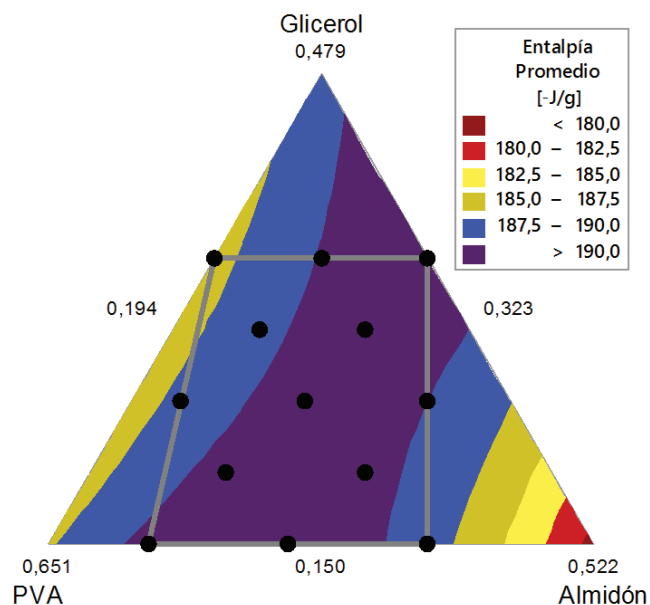


Figura 3.10. Gráfica de contorno de la entalpía promedio asociada al proceso endotérmico

Los resultados de temperatura de fusión de las formulaciones del diseño y sus réplicas se presentan en la Tabla 3.3. Adicionalmente, la Figura 3.11 indica que las formulaciones que presentaron mayor dispersión son G20P1.9 y G35P2.3. Sin embargo, las T_f de las diferentes formulaciones exhibieron valores muy cercanos entre sí, es así que solo existió 6.6 °C de variación entre la máxima y la mínima temperatura. En promedio se habla de una temperatura de fusión de 195,65 °C.

Tabla 3.3. Temperatura de fusión de cada una de las réplicas por formulación ensayada

Formulación	Temperatura de fusión [°C]					
	R1	R2	R3	R4	R5	Promedio
G15P1	193,0	193,3	196,3	198,0	198,0	195,7 ± 2,4
G15P1.5	199,9	195,2	199,1	199,1	199,6	198,6 ± 1,9
G15P2.3	191,8	199,1	197,9	199,8	194,9	196,7 ± 3,3
G20P1.2	197,8	197,2	201,1	202,9	197,9	199,4 ± 2,5
G20P1.9	189,0	199,4	191,8	193,2	198,5	194,4 ± 4,4
G25P1	199,1	192,1	194,6	196,0	196,0	195,6 ± 2,5
G25P1.5	193,2	193,9	194,7	196,8	195,5	194,8 ± 1,4
G25P2.3	196,2	191,0	200,4	194,2	194,8	195,3 ± 3,4
G30P1.2	198,9	196,5	195,4	197,8	194,2	196,6 ± 1,9
G30P1.8	191,8	194,7	191,4	195,5	194,1	193,5 ± 1,8
G35P1	196,1	192,2	193,3	194,2	192,9	193,7 ± 1,5
G35P1.5	198,5	197,6	190,1	199,0	197,0	196,4 ± 3,6
G35P2.3	188,3	187,3	197,7	198,6	192,2	192,8 ± 5,2

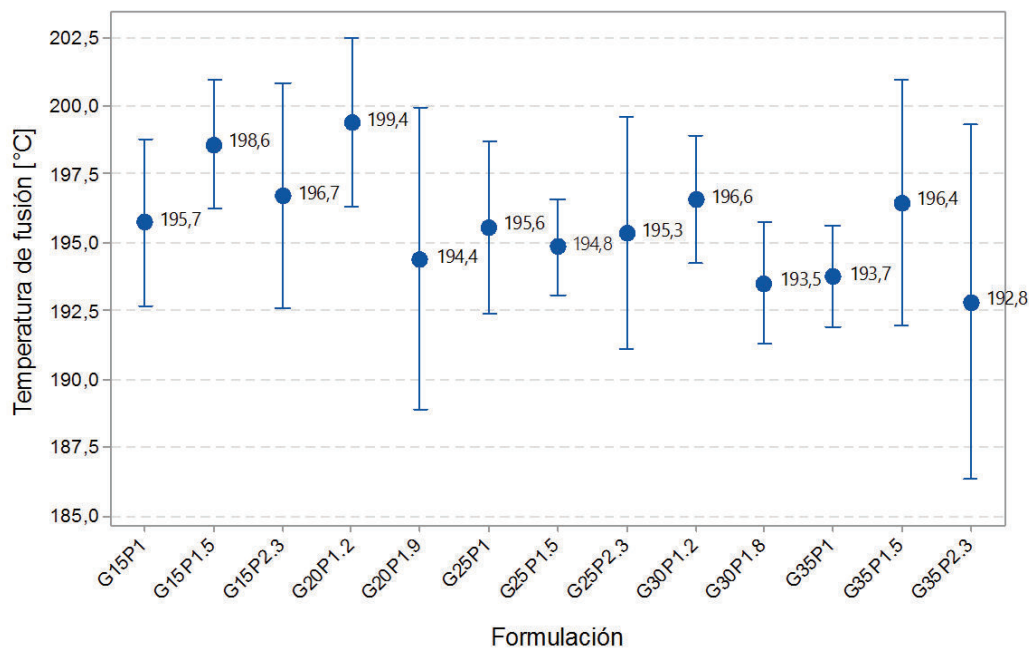


Figura 3.11. Temperatura de fusión asociada al proceso endotérmico por formulación ensayada

La Figura 3.12 presenta una tendencia decreciente de la temperatura de fusión del material hacia los puntos donde confluyen los menores porcentajes tanto de PVA

como de almidón de achira. De igual forma, los valores más bajos también se alcanzaron cuando el porcentaje de plastificante es mayor. Es importante tomar en cuenta que esta temperatura corresponde al valor de temperatura registrado en la banda del termograma.

La temperatura de fusión es un valor referencial ya que la fusión de las zonas cristalinas del material aportadas tanto por el PVA como por el almidón, ocurre en un rango de temperaturas debido a que la distribución cristalina nunca es completamente uniforme, lo que hace que los cristales más pequeños fundan a menor temperatura que los de mayor tamaño.

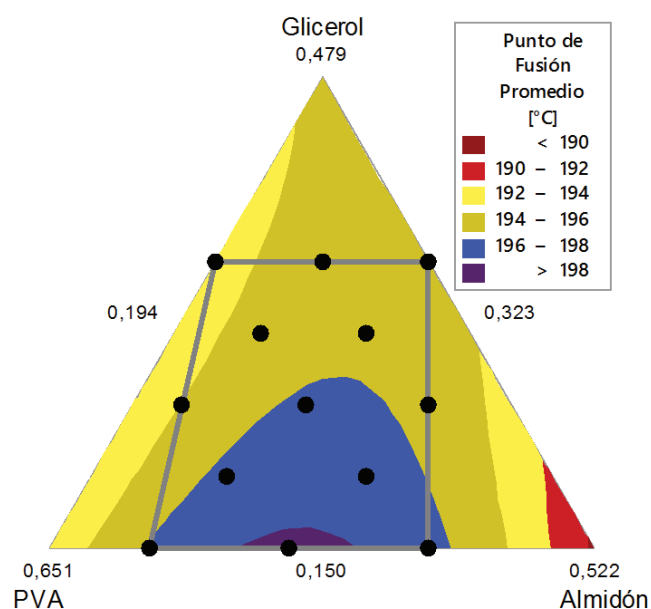


Figura 3.12. Gráfica de contorno de la temperatura de fusión promedio

Para el análisis de las formulaciones por TGA y por FTIR se escogió una sola réplica por formulación. Esta selección se realizó sobre la base de los termogramas que se obtuvieron por DSC tal como se detallan en el ANEXO III. Se seleccionó aquellos que presentaron comportamiento térmico más definido en términos de presencia de banda endotérmica. A continuación, se enlista la réplica de cada formulación que fue sometida a análisis por TGA y por FTIR.

- G15P1R2
- G15P1.5R1
- G15P2.3R1
- G20P1.2R2
- G20P1.9R4
- G25P1R2
- G25P1.5R4
- G25P2.3R2
- G30P1.2R5
- G30P1.8R5
- G35P1R3
- G35P1.5R3
- G35P2.3R2

Las Figuras 3.13, 3.14 y 3.15 muestran el comportamiento térmico por TGA de los blancos de almidón de achira, PVA y glicerol, respectivamente.

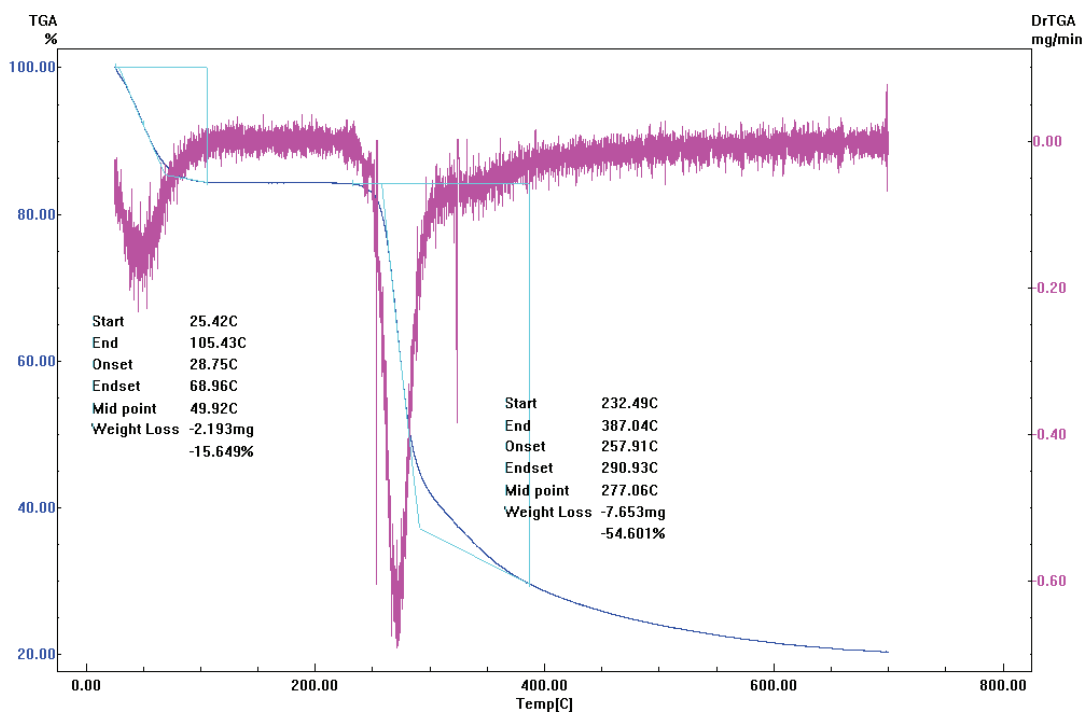


Figura 3.13. Termograma obtenido por TGA del almidón de achira

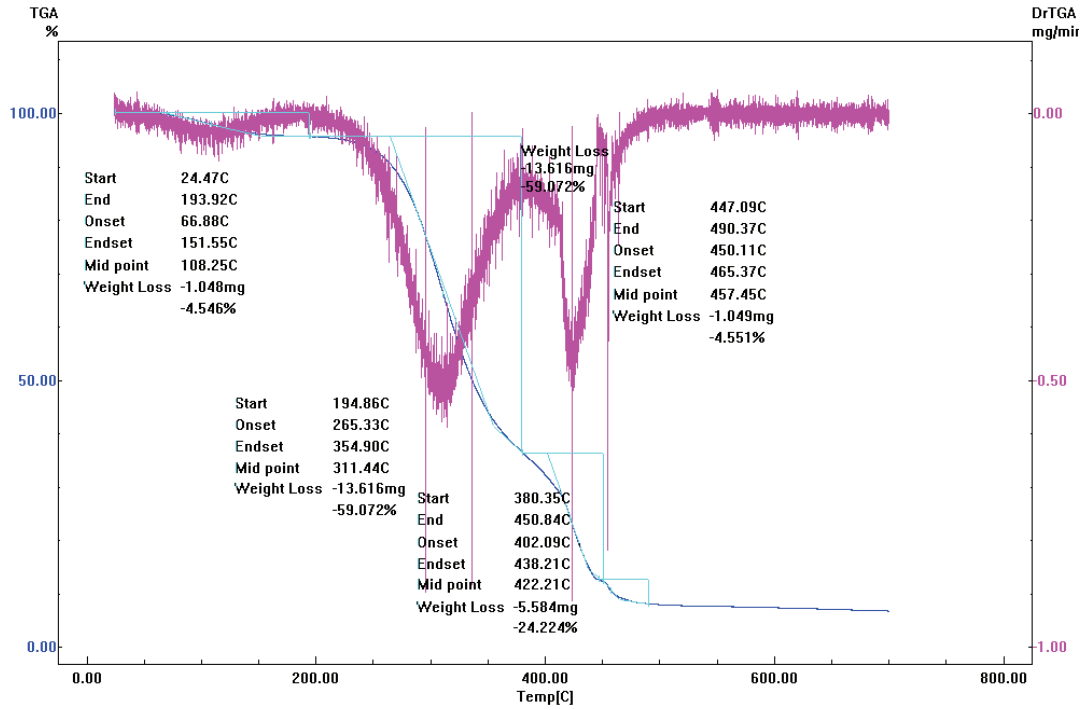


Figura 3.14. Termograma obtenido por TGA de PVA

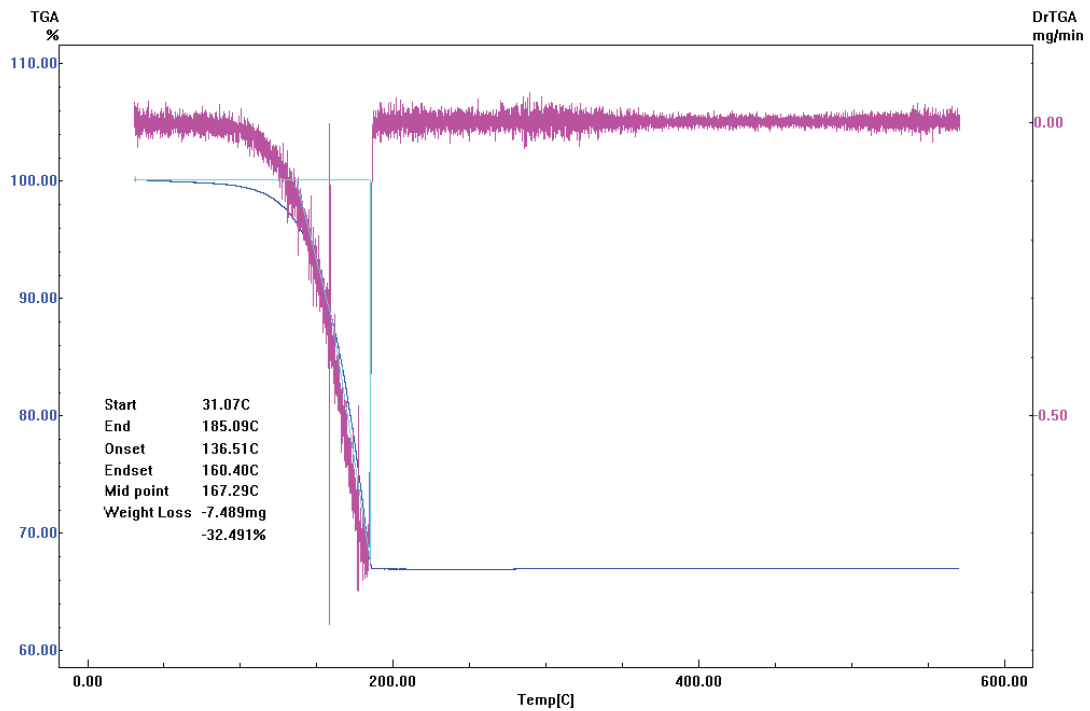


Figura 3.15. Termograma obtenido por TGA de glicerol

En la Figura 3.16 se observan los procesos asociados a la pérdida de peso de la formulación G30P1.2R5. La primera derivada permitió distinguir cinco procesos de pérdida de peso. El primero se encontró entre los 33.4 °C y 91.2 °C y se asocia directamente al proceso de evaporación de agua. Lo cual a su vez explica la dificultad que se presentó en los termogramas obtenidos por DSC para distinguir la Tg. La segunda etapa que va entre los 133 °C y 154 °C, coincidió con la banda endotérmica del termograma obtenido por DSC asociada a la evaporación de agua. El tercer proceso oscila entre los 191 °C y 240 °C y presenta a su vez perfecta concordancia con el proceso endotérmico de la Figura 3.5. El cuarto proceso se encontró en el rango de 253 °C a 337 °C en tanto que el último proceso se localizó entre 380 °C y 450 °C, ambos asociados a la descomposición térmica del PVA en analogía con lo referido a la Figura 3.14.

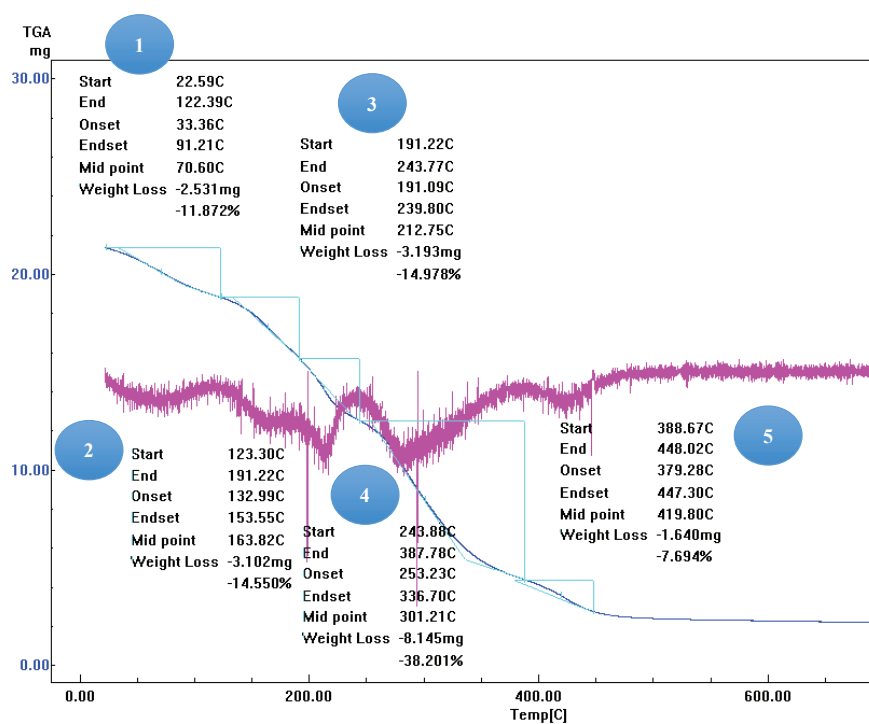


Figura 3.16. Termograma obtenido por TGA para la formulación G30P1.2R5

Se muestra por otro lado que, para todos los casos estudiados y detallados en el ANEXO IV se pierde en promedio 11,45 % de la masa total de cada muestra en una primera etapa. Esta reducción en la masa ha sido atribuida a la evaporación de agua. Bajo esta premisa es necesario mencionar que no se ha hecho un recalcu

del porcentaje de los componentes en la mezcla, debido a que se trabajó en base seca.

Es importante mencionar que, al tener este proceso en un rango de temperatura tan amplio, se presentaron dificultades al momento de identificar la Tg por la técnica de DSC. Es decir que el proceso de evaporación de agua encubrió a la Tg.

3.2.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADAS DE FOURIER POR REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA

Estos ensayos permitieron evaluar las posibles interacciones que se producen entre los componentes de mezcla a través del estudio cualitativo de los grupos funcionales. Este análisis se efectuó en términos de presencia y/o ausencia de bandas funcionales existentes en los espectrogramas.

Cada compuesto exhibe una región específica en el espectro infrarrojo que es conocida como “huella digital”, y es la zona que diferencia un compuesto de otro. Cada compuesto presenta un patrón de absorción único en esta región que lo identifica. La huella digital se ubica entre los $1\ 500 - 600\text{ cm}^{-1}$ (Stuart, 2004, p. 46). Tomando en consideración lo mencionado, se trató de identificar las bandas de los blancos que sean más representativas en esta región para su posterior evaluación y comparación en las formulaciones. Las Figura 3.17, 3.18 y 3.19 presentan los espectrogramas correspondientes a los blancos de almidón de achira, PVA y glicerol respectivamente.

La Figura 3.17 muestra el espectro infrarrojo del almidón de achira, en la cual se observa dos regiones de importancia. La primera (I) presenta una banda alrededor de los $3\ 310\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al grupo hidroxilo, la misma que relaciona la posibilidad de interacción de este componente con el plastificante y con el PVA. En comparación con los correspondientes espectros del PVA y al glicerol, el almidón exhibió baja intensidad en esta banda, lo cual indica que el compuesto no posee gran cantidad de grupos hidroxilo libres capaces de formar puentes de hidrógeno,

en su estado nativo. La segunda región (II) resalta la presencia de una banda a los 923 cm^{-1} , esta banda ha sido asociada al enlace α -D glucosa que se halla presente en la amilosa. La mencionada banda tiene un valor de longitud de onda ligeramente mayor al reportado por Stuart (2004) que es de $915,84\text{ cm}^{-1}$ (p. 50), y concordante con el valor de 946 cm^{-1} reportado por Bartošová, Soldán, Sirotiak, Blinová y Michalíková (2013) para almidones de papa, maíz y arroz (p. 118).

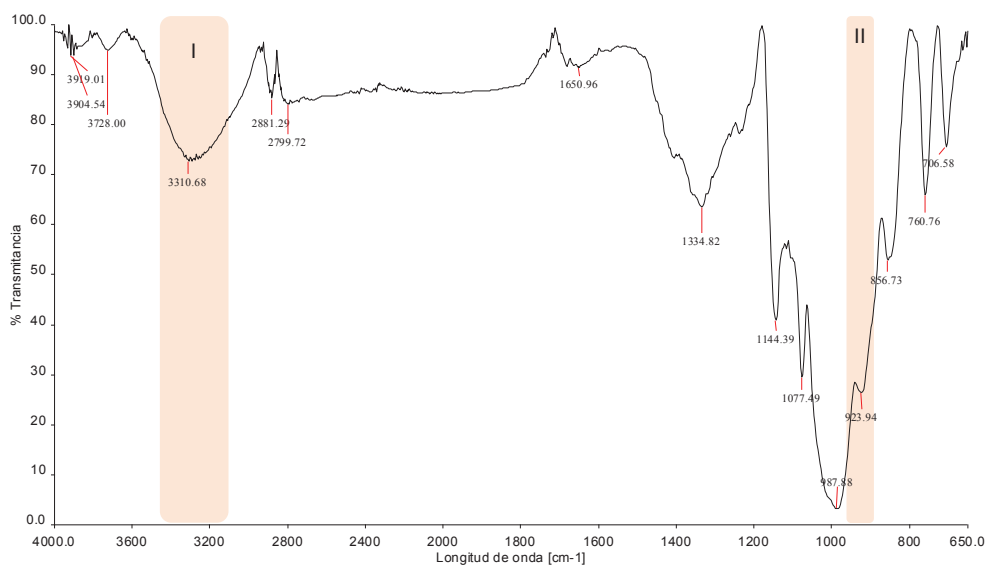


Figura 3.17. Espectro IR del almidón de achira

Del mismo modo, las Figuras 3.18 y 3.19 exhiben espectrogramas similares debido a la naturaleza química que comparte el PVA con el glicerol, ya que ambos son polioles.

La Figura 3.18 exhibe las bandas características del PVA y las tres regiones que se sometieron a análisis en el espectro infrarrojo. La primera zona (I) presenta una banda en los 3300 cm^{-1} y se asocia a la vibración por extensión de los puentes de hidrógeno (O-H) intermoleculares que tiene el PVA en su estructura. La segunda región (II), exhibe una banda de vibración por extensión, que se presenta a los 2917 cm^{-1} y se relaciona con el enlace (C-H) de los grupos alquilo. La tercera zona (III) exhibe una banda a los 1732 cm^{-1} , la cual se relaciona con el estiramiento del enlace (C=O) y (C-O) del grupo acetato que ha quedado remanente, en la parte

que no logró ser hidrolizada. Estos resultados concordaron con los reportados por Mansur, Sadahira, Souza y Mansur (2008) en su trabajo (p. 542).

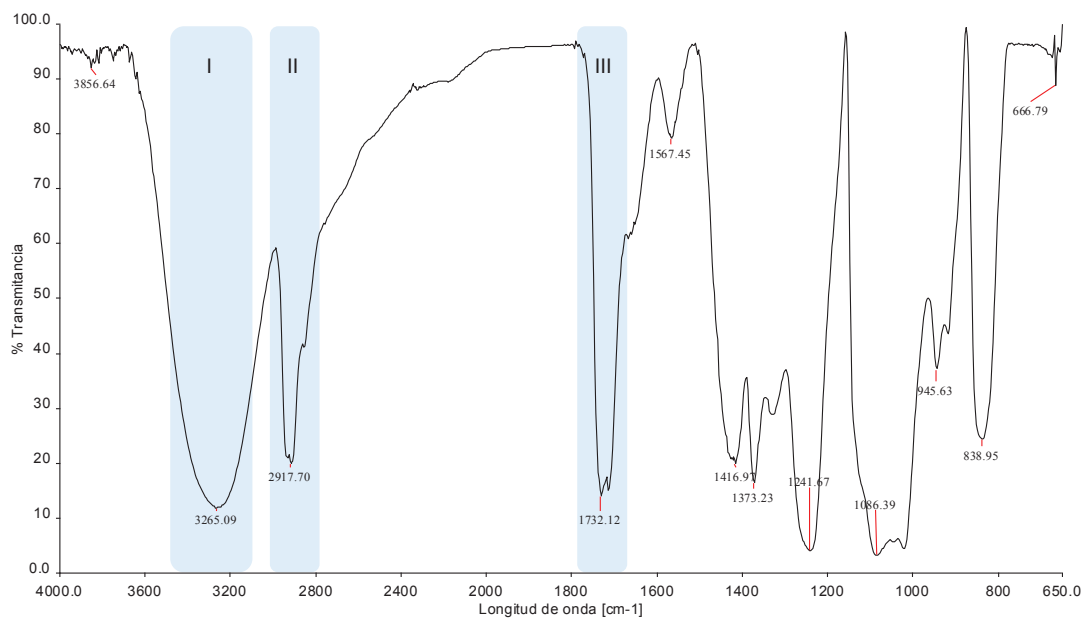


Figura 3.18. Espectro IR de PVA con 88% de grado de hidrólisis

La Figura 3.19 muestra el espectro IR del glicerol en el cual se identifica en la primera región (I) una banda a los $3\ 294\ \text{cm}^{-1}$ y en la segunda región (II) otra de mayor intensidad a los $1\ 107\ \text{cm}^{-1}$. Estos resultados coinciden con lo encontrado en otras investigaciones, en las que se menciona que para el grupo de los alcoholes las bandas más representativas serán las correspondientes a la extensión del grupo alcohol (O-H) en la región de los $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ y a la extensión del grupo (C-O) en la región de los $1\ 300\ \text{cm}^{-1} - 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ (Stuart, 2004, p. 76).

Tal como se mencionó anteriormente, este trabajo propone como mecanismo de enlace químico entre los componentes la formación de puentes de hidrógeno, los cuales tienen una influencia significativa sobre la frecuencia de vibración y rigidez del enlace (O-H).

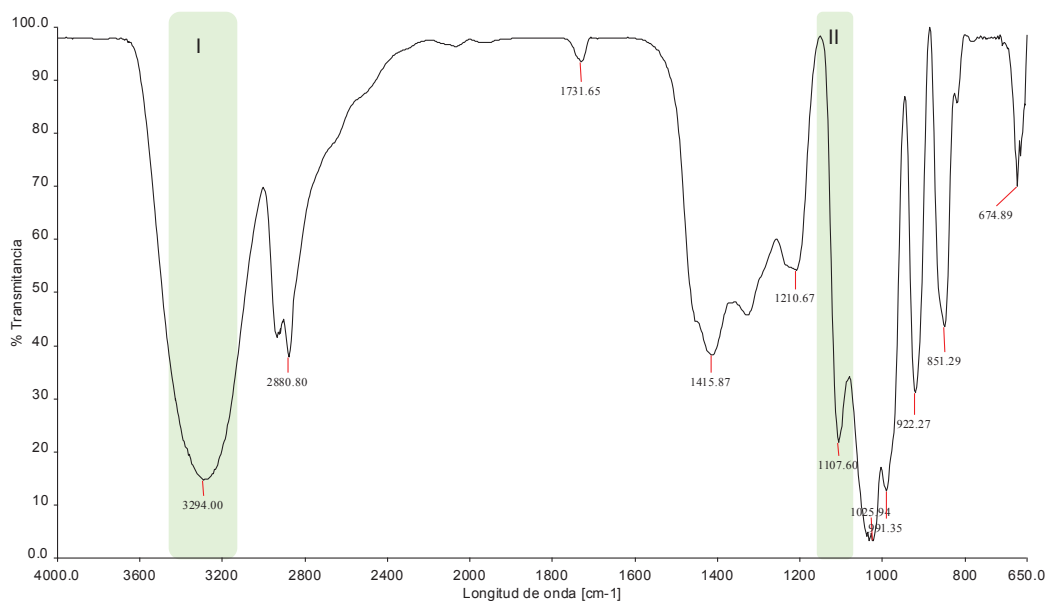


Figura 3.19. Espectro IR de glicerol

Esto se refleja en el espectro IR como un cambio en la banda del grupo hidroxilo. Cuando este grupo se encuentra libre se muestra como una banda estrecha en la región de los 3700 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} , en tanto que cuando se asocia con un enlace puente hidrógeno la banda se ensancha y se desplaza a la región de 3500 cm^{-1} a 3300 cm^{-1} (Stuart, 2004, p. 50).

El análisis por FTIR se realizó únicamente a una de las cinco réplicas de cada formulación, la selección de dichas formulaciones se detalla en la lista de la sección anterior. La Figura 3.20 corresponde al espectro IR de la formulación G30P1.2R5, la cual fue tomada para evaluar las posibles variaciones en las bandas en comparación con las correspondientes a los blancos. En la primera región (I) se observa la banda ensanchada correspondiente al enlace puente hidrógeno en el valor de 3273 cm^{-1} , la cual, si bien indica la presencia de este tipo de enlace de segundo orden, no permitió identificar específicamente entre que compuestos se originó. Adicionalmente, se debe destacar que todos los blancos presentaron una banda alrededor de este valor, incluso el PVA exhibió este enlace dentro de su propia estructura. Por lo tanto, más allá de la existencia indudable de puentes de hidrógeno, no se pudo atribuir a un tipo específico de comportamiento del material termoplástico sujeto a estudio.

La segunda región (II) mostró una banda a los $2\,918\text{ cm}^{-1}$ que se mantiene casi igual a la presentada por el PVA solo. Tal como se expresó con antelación, esta banda corresponde al enlace (C-O) del grupo alquilo, sugiriendo de cierta forma que las cadenas de PVA no sufren una total desestructuración a pesar de que la banda si presentó una disminución en la intensidad en comparación con la expuesta en la Figura 3.18.

La tercera región de interés (III) presentó una banda a los $1\,713\text{ cm}^{-1}$ relacionada con los grupos acetatos del PVA, con una menor intensidad que aquella presentada en el blanco. La región cuarta (IV) exhibió una banda a los $1\,247\text{ cm}^{-1}$, la cual se asocia al glicerol, a pesar de que esta se halló desplazada hacia un mayor valor de longitud de onda, conserva la misma intensidad exhibida en el blanco. Finalmente, la quinta región (V) se relaciona con el almidón, y la presencia de los enlaces α -D glucosa. Para este caso, se observó una banda a los 921 cm^{-1} casi sin variación con respecto al blanco, pero de menor intensidad. Este comportamiento era el esperado en vista de que algunos de los grupos hidroxilos que eran partícipes de este enlace en la estructura del almidón solo, se re-enlazaron con grupos hidroxilos de los demás componentes de mezcla disponibles.

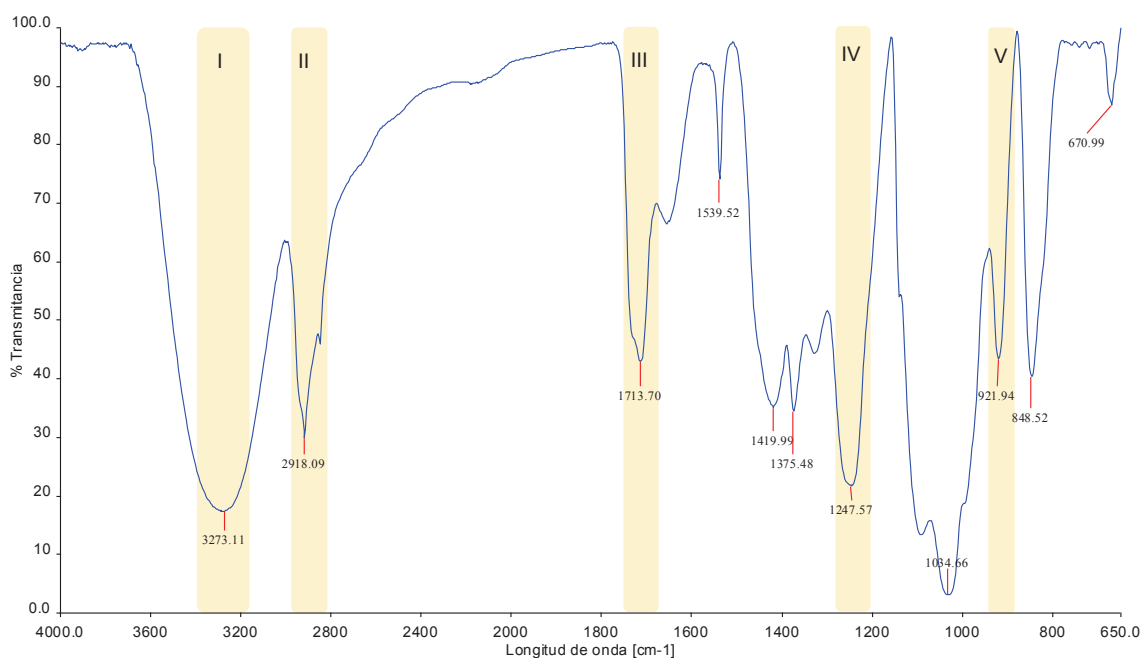


Figura 3.20. Espectros IR del grupo de la formulación G30P1.2R5

En la Figura 3.21 se observa el grupo de espectros de las formulaciones G15 donde se identificó que existe un aumento en la intensidad de la banda correspondiente al grupo (O-H) a medida que disminuyó la relación PVA:almidón; lo que inicialmente se interpreta como una interacción preferencial entre el PVA y el plastificante. Es decir, mientras la formación de enlaces de segundo orden aumente se detectará menos grupos hidroxilos por la técnica de análisis. Sin embargo, este comportamiento no se replicó para el resto de grupos en función del porcentaje de glicol como se puede observar en el ANEXO II. De lo anterior se infiere, que no existe una tendencia específica de asociación de los grupos funcionales capaces de formar puentes de hidrógeno.

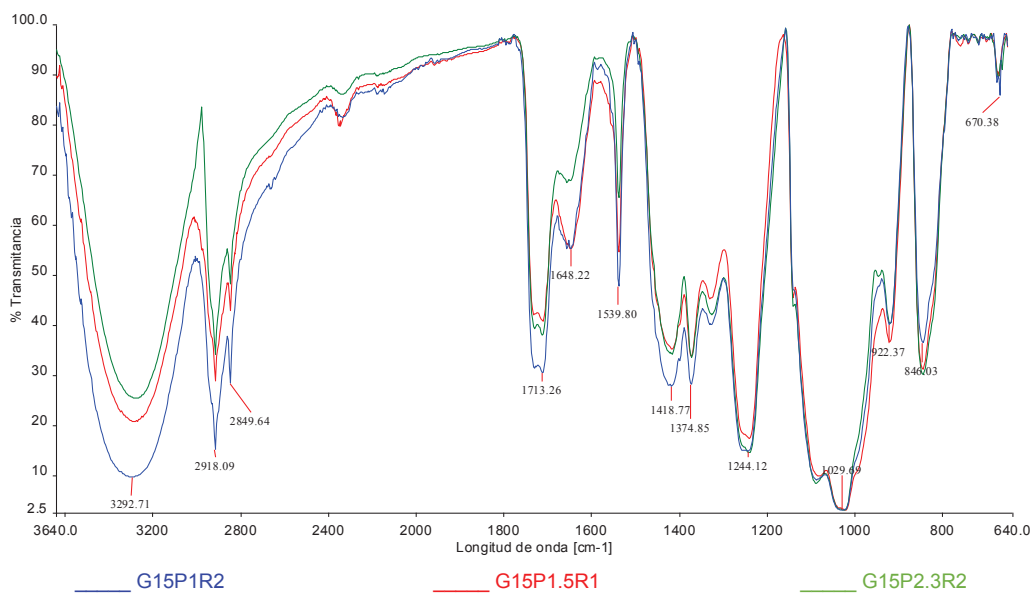


Figura 3.21. Espectros IR del grupo de formulaciones con 15% de glicerol en peso

Por otro lado, se identificó una banda a los 1648 cm^{-1} que confirma la presencia de agua en la muestra, a pesar de que se pretende que ésta disminuya a su mínima cantidad en los procesos de homogenización y prensado. La presencia de humedad confirma la hipótesis de que el agua también actuó como plastificante en la mezcla.

Adicionalmente, y en el afán de buscar otra tendencia de comportamiento se procedió a un análisis en función de la proporción de PVA:almidón. Es así que la

Figura 3.22, muestra el grupo de espectros IR con la proporción PVA:almidón=1. Al cabo del análisis con las gráficas complementarias del ANEXO II, tampoco se pudo llegar a establecer una tendencia clara de la variación en la intensidad de la banda asociada al puente de hidrógeno, en función de la composición de la muestra.

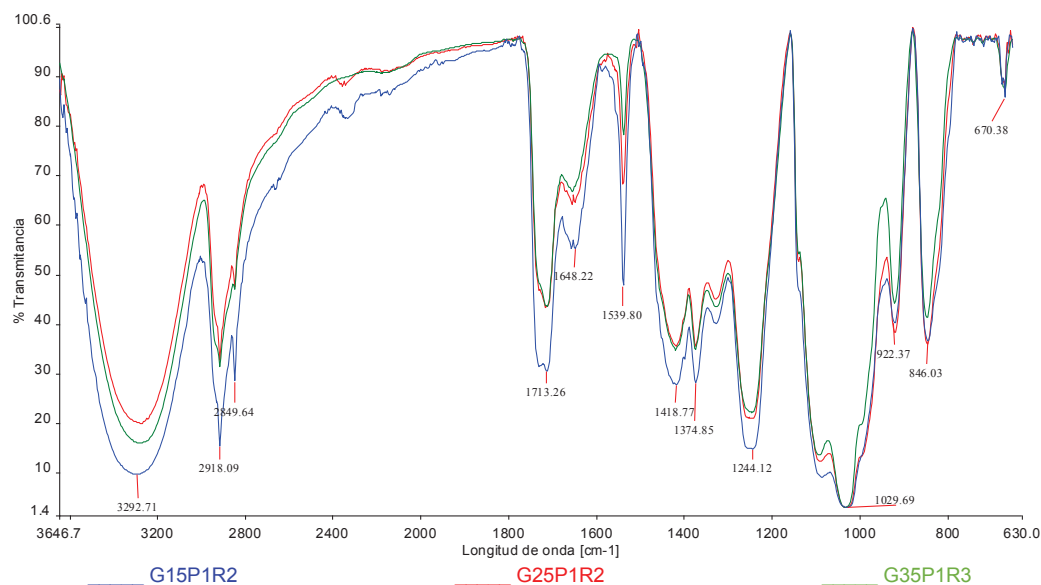


Figura 3.22. Espectros IR del grupo de formulaciones con relación PVA:almidón=1

3.3. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y DE PERMEABILIDAD AL OXÍGENO

Previamente al estudio del comportamiento mecánico se realizó una evaluación del espesor debido a que las láminas mostraron una gran diferencia de este parámetro entre formulación y formulación. Los resultados mostraron una influencia importante del porcentaje de glicerol sobre el espesor de las láminas. Los espesores promedio de cada formulación se reportan en la Tabla 3.4, mientras que en la Figura 3.23 se visualizan las desviaciones estándar asociadas. Estos resultados evidenciaron la existencia de una mayor dispersión de valores de espesor en las formulaciones que contienen menor cantidad de glicerol. Esto se debió a las dificultades físicas que se presentaron a la hora del mezclado cuando la cantidad de plastificante es muy escasa, ya que el glicerol cumple el papel de

aportar plasticidad a la mezcla. Además, cuando hay una mayor facilidad mecánica para el mezclado se puede garantizar de mejor manera la interacción química del plastificante con el PVA y el almidón.

Tabla 3.4. Espesores de cada una de las réplicas por formulación ensayada

Formulación	Espesor [mm]					
	R1	R2	R3	R4	R5	Promedio
G15P1	0,951	0,806	0,783	0,708	0,845	0,818 ± 0,089
G15P1.5	1,022	0,895	0,704	0,871	0,809	0,860 ± 0,117
G15P2.3	1,119	0,916	0,785	0,830	0,733	0,877 ± 0,151
G20P1.2	0,866	0,719	0,810	0,642	0,622	0,732 ± 0,105
G20P1.9	0,912	0,847	0,665	0,578	0,550	0,710 ± 0,162
G25P1	0,709	0,662	0,636	0,577	0,623	0,641 ± 0,049
G25P1.5	0,894	0,812	0,685	0,661	0,741	0,759 ± 0,095
G25P2.3	0,826	0,597	0,840	0,686	0,593	0,708 ± 0,120
G30P1.2	0,650	0,611	0,617	0,607	0,565	0,610 ± 0,030
G30P1.8	0,658	0,589	0,533	0,562	0,508	0,570 ± 0,058
G35P1	0,576	0,529	0,550	0,497	0,406	0,512 ± 0,066
G35P1.5	0,592	0,515	0,579	0,467	0,560	0,542 ± 0,051
G35P2.3	0,600	0,635	0,468	0,538	0,483	0,545 ± 0,072

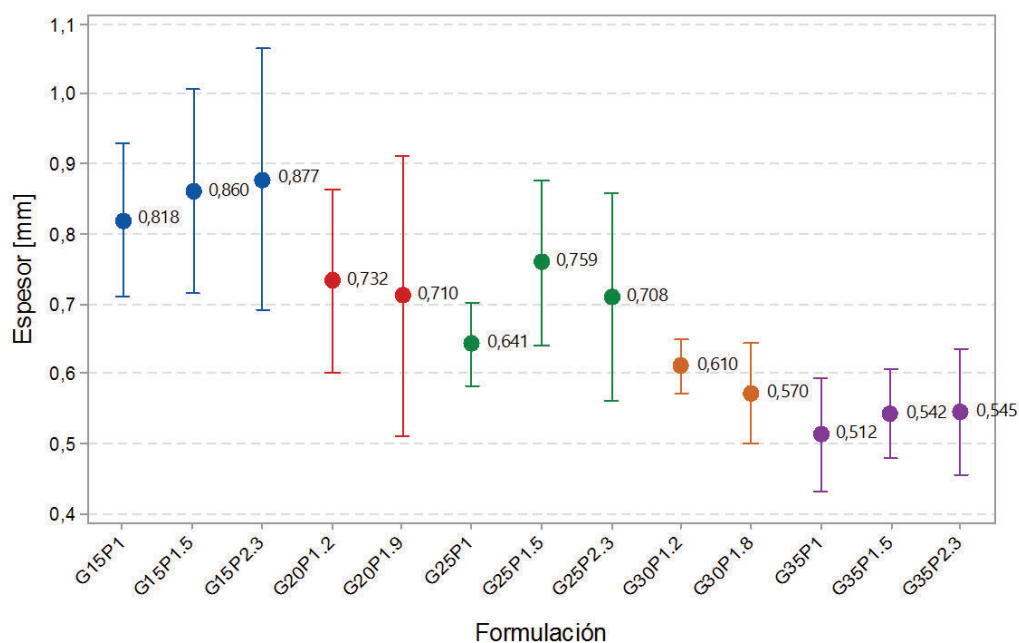


Figura 3.23. Espesores de lámina por formulación ensayada

La Figura 3.24 muestra la disminución del espesor de las láminas a medida que aumenta la cantidad de glicerol. Esto se debe a que, a bajas concentraciones de plastificante la reducción de las fuerzas intramoleculares tanto del PVA como del almidón, es menor y el espesor de la lámina será también mayor. El glicerol aumenta la movilidad de la matriz polisacárida; mientras la cantidad de glicerol aumente este efecto se verá magnificado, permitiendo que bajo la misma presión de procesamiento en la prensa se obtenga un menor espesor.

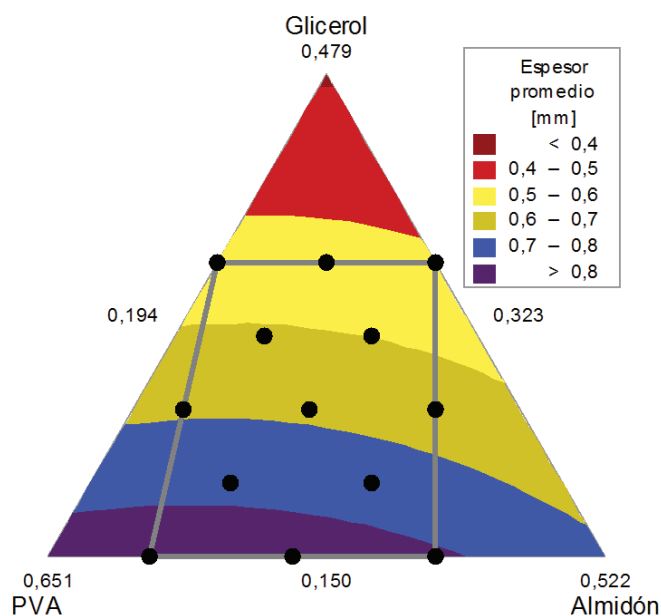


Figura 3.24. Gráfica de contorno de espesores promedio de las formulaciones ensayadas

3.2.1 ENSAYOS TRACCIÓN-DEFORMACIÓN

De cada una de las formulaciones estudiadas, para tracción-deformación se evaluó las siguientes propiedades: módulo de Young, resistencia a la tensión y porcentaje de elongación.

La Tabla 3.5 exhibe los resultados de la medición del módulo de Young de las diferentes formulaciones ensayadas. Los datos expuestos en la Figura 3.25 indican baja dispersión de la propiedad para todas las formulaciones estudiadas, lo que implica a su vez que el comportamiento elástico de cada una de las formulaciones

es estable. Es decir que este proceso, en el cual el material es sometido a un esfuerzo sin deformarse permanentemente, no se ve influenciado significativamente por las variables de procesamiento. La reproducibilidad de este comportamiento fue totalmente viable.

Tabla 3.5. Módulo de Young de cada una de las réplicas por formulación ensayada

Formulación	Módulo de Young [MPa]					
	R1	R2	R3	R4	R5	Promedio
G15P1	42,80	47,50	40,50	46,80	51,20	45,76 ± 4,19
G15P1.5	23,50	29,30	24,60	32,70	24,10	26,84 ± 4,00
G15P2.3	18,80	17,10	17,20	17,20	17,80	17,62 ± 0,72
G20P1.2	21,90	26,00	18,30	23,50	16,30	21,20 ± 3,91
G20P1.9	14,80	17,70	13,20	14,90	22,60	16,64 ± 3,70
G25P1	12,90	17,70	24,10	23,00	17,80	19,10 ± 4,54
G25P1.5	12,30	15,00	11,00	12,10	14,20	12,92 ± 1,64
G25P2.3	3,62	12,30	7,30	8,08	5,96	7,45 ± 3,19
G30P1.2	8,56	13,70	11,40	9,00	10,10	10,55 ± 2,07
G30P1.8	5,99	9,00	8,07	8,16	7,15	7,67 ± 1,15
G35P1	5,07	7,71	7,29	7,70	8,93	7,34 ± 1,41
G35P1.5	4,07	5,81	5,63	4,61	6,27	5,28 ± 0,91
G35P2.3	3,49	5,17	6,75	4,49	4,80	4,94 ± 1,19

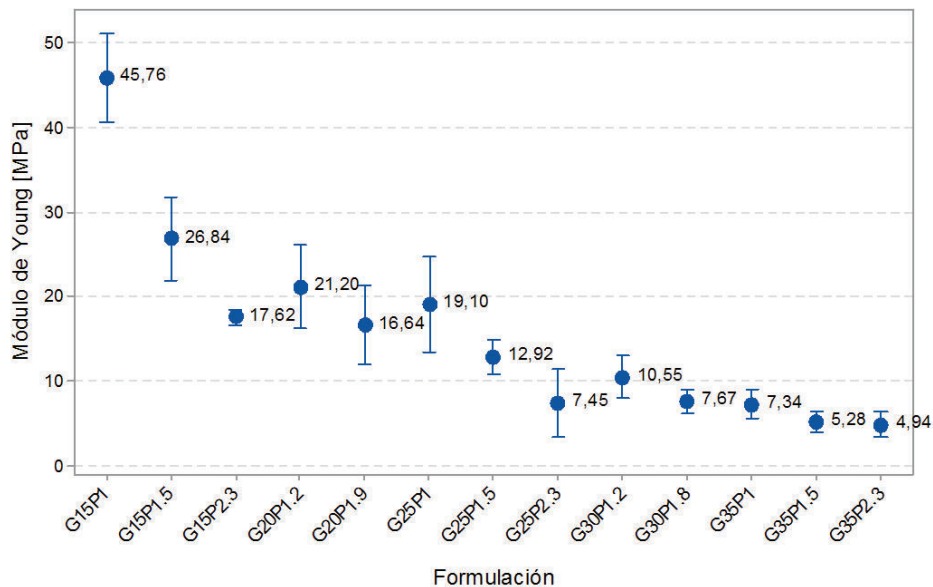


Figura 3.25. Módulo de Young de las formulaciones ensayadas

El módulo de Young en las diferentes formulaciones exhibió una relación directamente proporcional con la cantidad de almidón de achira. Es así que, tal como indica la Figura 3.26, a medida que aumentó la cantidad de almidón de achira también se incrementó la rigidez del material. Esto se debe a que el almidón tiene sus cadenas de amilosa y amilopectina ordenadas de manera muy específica, lo que impide que éstas fluyan libremente, haciendo que el material se vuelva rígido. Evidentemente, también hay una relación inversamente proporcional con el plastificante, cuya función es disminuir la fuerza de interacción de las cadenas de almidón.

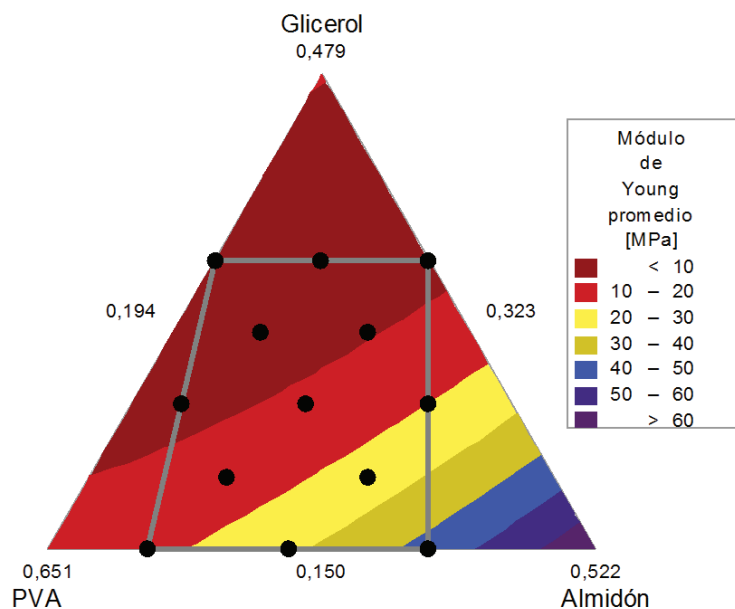
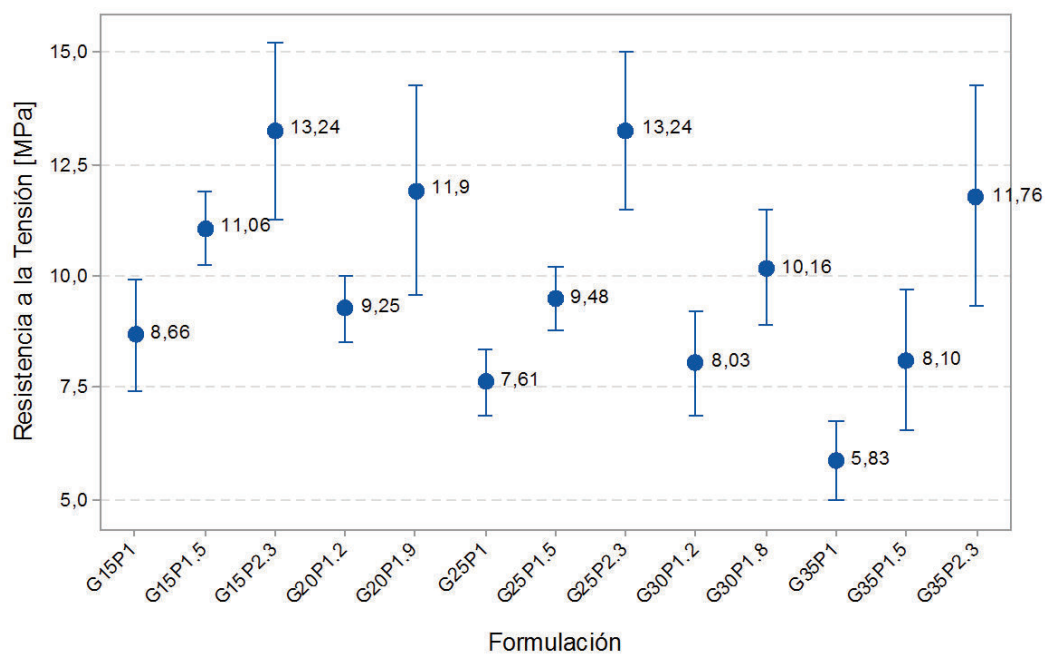


Figura 3.26. Gráfica de contorno de módulo de Young promedio

La Tabla 3.6 exhibe los resultados de la medición de la resistencia a la tensión de las diferentes formulaciones ensayadas. Por otro lado, de la Figura 3.27 se deduce que el comportamiento del material obtenido en la zona plástica presenta una gran variabilidad. Es decir, la deformación plástica es un proceso inestable para casi todos los casos, evidenciando que no existió una gran influencia de la composición sobre este proceso.

Tabla 3.6. Resistencia a la tensión de cada una de las réplicas por formulación ensayada

Formulación	Resistencia a la tensión [MPa]					
	R1	R2	R3	R4	R5	Promedio
G15P1	7,65	8,54	8,56	8,23	10,30	8,66 ± 0,99
G15P1.5	10,10	11,60	10,60	11,40	11,60	11,06 ± 0,68
G15P2.3	11,00	12,60	13,00	14,70	14,90	13,24 ± 1,61
G20P1.2	8,87	9,81	8,42	9,63	9,50	9,25 ± 0,58
G20P1.9	9,90	11,20	11,60	11,80	15,00	11,90 ± 1,88
G25P1	7,35	7,05	8,60	7,41	7,66	7,61 ± 0,59
G25P1.5	8,84	10,10	9,83	8,88	9,73	9,48 ± 0,58
G25P2.3	15,70	12,70	12,80	13,00	12,00	13,24 ± 1,43
G30P1.2	7,11	8,86	8,69	6,91	8,58	8,03 ± 0,94
G30P1.8	8,71	10,20	11,40	9,68	10,80	10,16 ± 1,03
G35P1	4,82	6,08	6,31	5,38	6,56	5,83 ± 0,72
G35P1.5	7,52	7,79	7,82	7,05	10,30	8,10 ± 1,27
G35P2.3	9,62	12,40	14,50	10,00	12,30	11,76 ± 1,99

**Figura 3.27.** Resistencia a la tensión de las formulaciones ensayadas

Adicionalmente, la Figura 3.28 muestra la existencia de una relación directamente proporcional entre la resistencia a la tensión con la cantidad de PVA en la mezcla. En este sentido, a medida que aumentó el porcentaje de PVA se incrementó

también la resistencia a la tensión del material. Este comportamiento es totalmente esperado debido a que es el PVA el componente de mezcla que proporciona la capacidad de elongación al material.

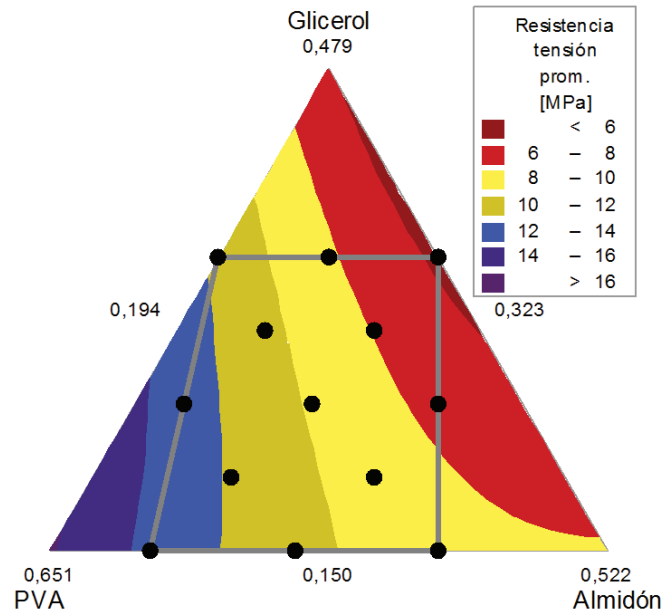


Figura 3.28. Gráfica de contorno de resistencia a la tensión promedio

La Tabla 3.7 hace referencia a los resultados del porcentaje de elongación a la rotura de las muestras ensayadas. Las formulaciones G15P2.3, G30P1.8 y G35P1 presentaron mayor dispersión con valores de desviación estándar de 47, 54 y 81 respectivamente, en relación a las demás formulaciones. En cuanto al porcentaje de elongación a la rotura la Figura 3.29 muestra que no existió un patrón relacionado directamente con el porcentaje de plastificante que rija esta propiedad.

Tabla 3.7. Porcentaje de elongación a la rotura de cada una de las réplicas por formulación ensayada

Formulación	Elongación a la rotura [%]					
	R1	R2	R3	R4	R5	Promedio
G15P1	436	421	399	409	413	416 ± 14
G15P1.5	474	500	477	428	480	472 ± 27
G15P2.3	401	508	501	519	484	483 ± 47
G20P1.2	518	496	522	494	549	516 ± 22
G20P1.9	562	542	579	588	517	558 ± 29
G25P1	535	531	515	467	541	518 ± 30
G25P1.5	574	623	647	606	585	607 ± 29
G25P2.3	603	715	658	632	663	654 ± 42
G30P1.2	572	610	620	573	634	602 ± 28
G30P1.8	597	686	668	691	747	678 ± 54
G35P1	528	674	611	646	481	588 ± 81
G35P1.5	602	625	606	646	676	631 ± 31
G35P2.3	647	722	716	680	709	695 ± 31

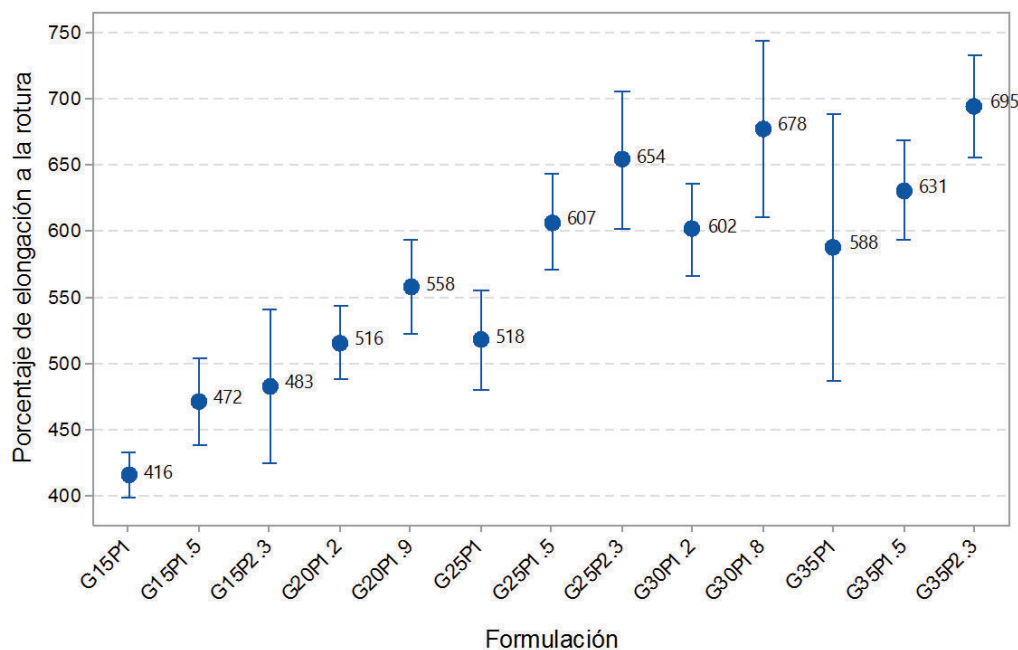


Figura 3.29. Porcentaje de elongación a la rotura de las formulaciones ensayadas

La gráfica de contorno de la Figura 3.30 exhibe la variación del porcentaje de elongación a la rotura con la composición. Se evidenció que existe tanto una relación directamente proporcional con el glicerol como una relación inversamente proporcional con el almidón. Este comportamiento se debió, a que el glicerol al

aumentar el volumen libre del material mediante la plastificación del almidón y del PVA, contribuye a la capacidad de elongación a mayores concentraciones. Por otro lado, tal como se discutió ampliamente en la sección de revisión bibliográfica, el almidón aporta principalmente fragilidad al material y no coadyuva a que éste exhiba un comportamiento elasto-plástico.

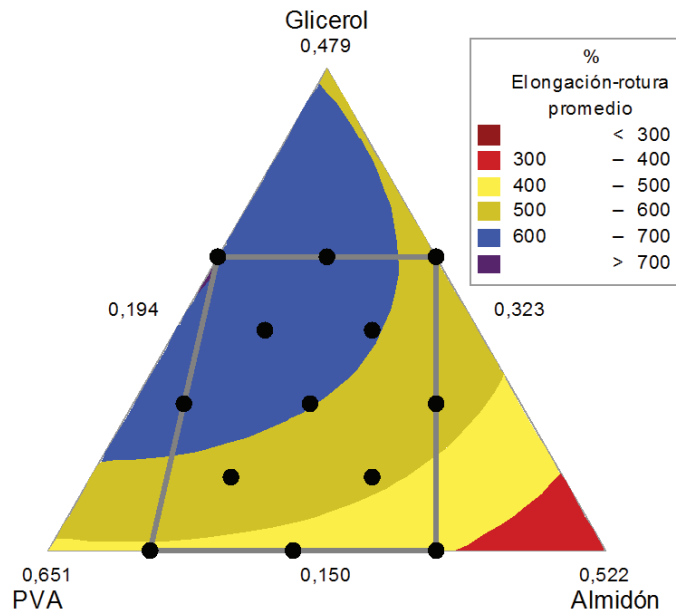


Figura 3.30. Gráfica de contorno de porcentaje de elongación a la rotura promedio

3.2.2 ENSAYOS DE DESGARRE

La evaluación del comportamiento a desgarre del material obtenido se realizó en términos de máxima extensión y máxima carga al desgarre. La Tabla 3.8 presenta los resultados de la máxima extensión promedio de cada una de las formulaciones ensayadas y sus réplicas. La Figura 3.31 muestra que las formulaciones que presentan una mayor variación en la propiedad de máxima extensión tras varias réplicas son GP15P1.5 y G20P1.2.

Tabla 3.8. Máxima extensión de cada una de las réplicas por formulación ensayada

Formulación	Máxima extensión [mm]					
	R1	R2	R3	R4	R5	Promedio
G15P1	37,60	32,71	36,84	37,77	45,33	38,05 ± 4,57
G15P1.5	40,97	44,06	56,40	40,63	45,07	45,43 ± 6,43
G15P2.3	46,50	51,45	57,49	51,76	51,17	51,67 ± 3,91
G20P1.2	47,80	44,28	48,12	51,06	64,08	51,07 ± 7,66
G20P1.9	50,11	49,02	54,43	53,65	55,92	52,63 ± 2,94
G25P1	46,88	43,71	44,21	41,34	54,51	46,13 ± 5,08
G25P1.5	47,71	54,24	55,80	47,95	52,62	51,66 ± 3,68
G25P2.3	69,90	55,58	57,45	59,28	57,53	59,95 ± 5,71
G30P1.2	55,96	48,08	57,91	58,36	61,27	56,32 ± 4,98
G30P1.8	68,20	61,41	64,52	55,59	66,44	63,23 ± 4,96
G35P1	45,50	51,02	52,36	53,47	45,86	49,64 ± 3,72
G35P1.5	55,81	55,73	59,83	51,90	57,22	56,10 ± 2,87
G35P2.3	61,17	56,79	66,63	68,89	59,95	62,69 ± 4,97

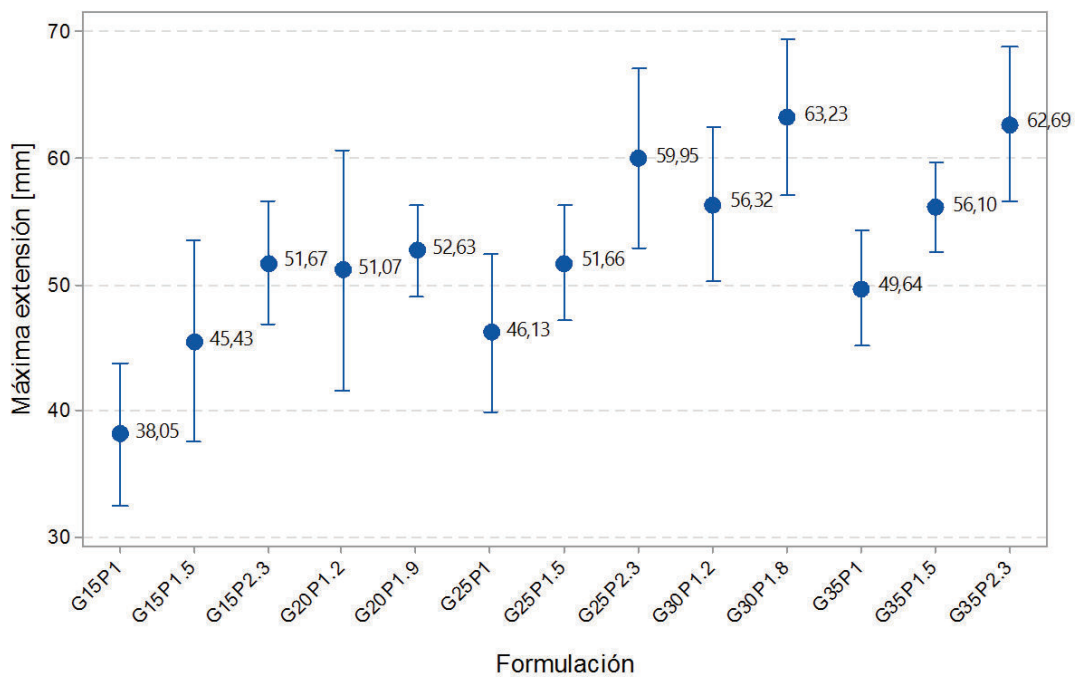


Figura 3.31. Máxima extensión al desgarre por formulación ensayada

La Figura 3.32 exhibe la tendencia de variación de la máxima extensión en función de la composición, estos resultados muestran que se presentan mayores valores

de la propiedad a medida que existe un menor porcentaje de almidón en la muestra. Esta tendencia coincide con la presentada en el porcentaje de elongación del apartado 3.2.1, en donde se discutió los motivos de este comportamiento mecánico.

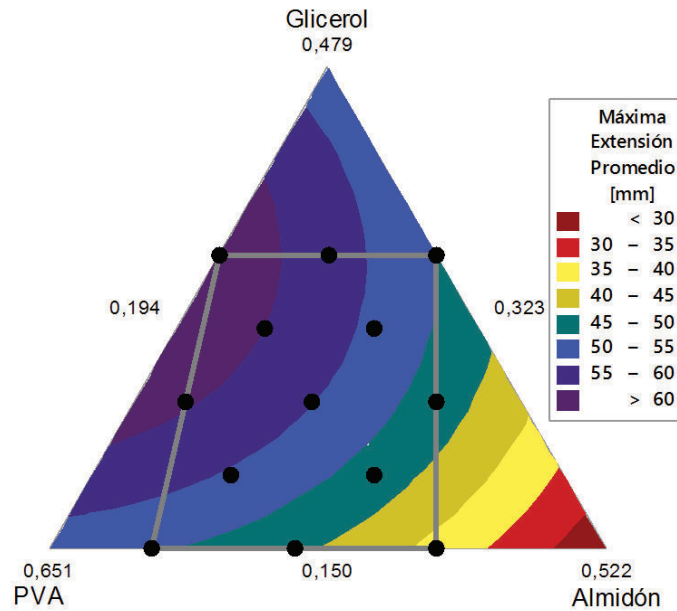


Figura 3.32. Gráfica de contorno de máxima extensión promedio

La Tabla 3.9 despliega los resultados de la máxima carga que pueden soportar las diferentes formulaciones antes del desgarre. Esta información fue dispuesta en la Figura 3.33 donde se muestra que, las formulaciones G30P1.2 y G35P2.3 presentaron mayor dispersión de valores tras varias réplicas.

Tabla 3.9. Máxima carga al desgarre de cada una de las réplicas por formulación ensayada

Formulación	Máxima carga al desgarre [N]					
	R1	R2	R3	R4	R5	Promedio
G15P1	26,30	24,13	25,61	30,44	31,93	27,68 ± 3,33
G15P1.5	31,67	37,58	30,45	37,39	35,76	34,57 ± 3,31
G15P2.3	35,87	36,98	34,85	38,14	37,12	36,59 ± 1,26
G20P1.2	19,90	26,82	24,61	23,01	21,26	23,12 ± 2,73
G20P1.9	26,44	25,69	24,47	23,42	25,90	25,18 ± 1,22
G25P1	13,58	17,57	19,27	20,28	15,09	17,16 ± 2,81
G25P1.5	20,97	21,89	18,22	15,95	20,56	19,52 ± 2,41
G25P2.3	29,39	23,42	27,12	26,97	20,94	25,57 ± 3,35
G30P1.2	11,09	20,44	25,49	16,13	17,29	18,09 ± 5,33
G30P1.8	13,04	16,38	16,38	13,58	15,27	14,93 ± 1,56
G35P1	7,03	10,32	13,59	7,58	13,54	10,41 ± 3,14
G35P1.5	10,55	15,36	14,06	8,70	16,01	12,93 ± 3,17
G35P2.3	10,40	19,71	20,41	14,01	17,53	16,41 ± 4,18

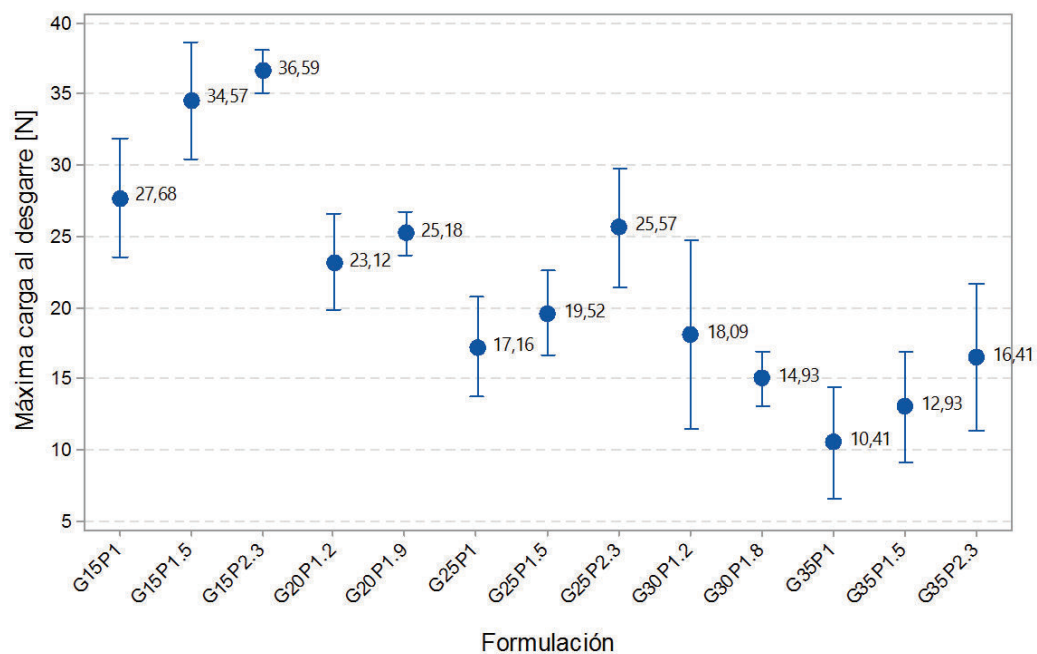


Figura 3.33. Máxima carga al desgarre

La Figura 3.34 permite establecer que no existe una tendencia estrictamente definida de la máxima carga al desgarre en relación con un solo componente, sino más bien presenta la influencia tanto del PVA como del glicerol. Es así que, a medida que aumenta la cantidad de PVA y disminuye la concentración de glicerol se requiere más fuerza para el desgarre de la probeta en el punto inducido.

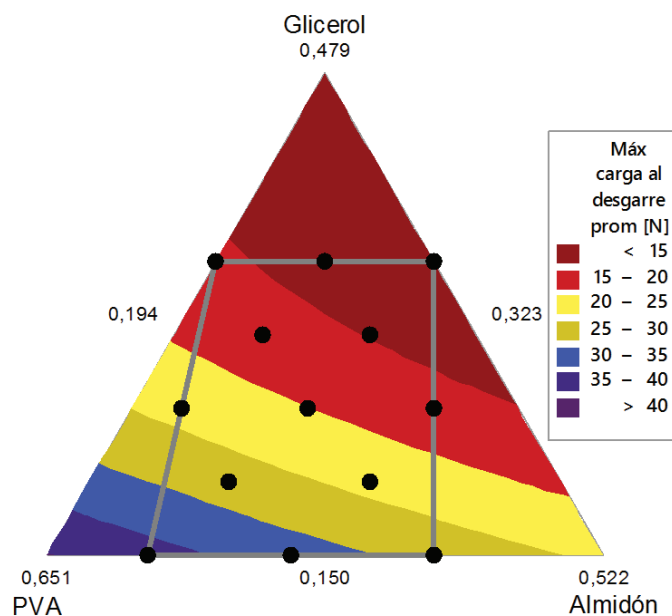


Figura 3.34. Gráfica de contorno de máxima carga al desgarre promedio

3.2.3 EVALUACIÓN DE LA PERMEABILIDAD AL OXÍGENO

Las formulaciones seleccionadas para este estudio fueron G25P1, G25P1.5 y G25P2.3. Estas composiciones se escogieron en función de las pruebas de DSC y de comportamiento mecánico, siendo seleccionadas aquellas que presentaron menor dispersión en las diferentes propiedades estudiadas bajo estos ensayos. Se tomó en consideración este criterio debido a que únicamente en estos estudios se analizaron las cinco réplicas de cada formulación, lo que permitió obtener el dato estadístico de desviación. Estas formulaciones sugieren que el porcentaje de glicerol óptimo fue de 25 % en peso en base seca para que la muestra pueda ser reproducible.

El ensayo de permeabilidad permitió obtener la tasa de transmisión de oxígeno (OTR) por sus siglas en inglés, que corresponde a la cantidad en estado estable de oxígeno que es capaz de atravesar la lámina en un determinado período de tiempo.

La Tabla 3.10 muestra los valores de la tasa de transmisión de oxígeno para las formulaciones que se detallaron anteriormente. Como se observa, todas las muestras poseen el mismo porcentaje de plastificante, por lo cual este componente no tiene ninguna influencia. Sin embargo, se observó que la variación de esta propiedad depende de la proporción PVA:almidón.

Tabla 3.10. Tasa de transmisión de oxígeno para las formulaciones seleccionadas

Formulación	OTR [ml/m ² día]
G25P1	2,88
G25P1.5	19,74
G25P2.3	10,43

Estos resultados sugieren que cuando existen iguales proporciones de almidón y PVA se da la formación de enlaces de segundo orden entre los grupos funcionales que forman una red con muy pocos espacios intermoleculares, que a su vez impiden que el oxígeno atraviese la lámina. Este comportamiento se traduce en bajos valores de OTR.

Por otro lado, cuando se tiene una mayor cantidad de PVA comparada con el almidón (formulaciones G25P1.5 y G25P2.3), se observó que la tasa aumenta significativamente en relación a la formulación G25P1. Sin embargo, este aumento del valor del OTR no se relaciona de forma directamente proporcional con el incremento de PVA. De igual manera se observó que la formulación G25P1.5 presenta un valor de OTR de casi el doble que la formulación G25P2.3.

Este comportamiento se produce debido a que al tener una cantidad de PVA mucho mayor que almidón, las zonas cristalinas del PVA van a permanecer casi intactas, dando como resultado que exista una menor tasa de transferencia del oxígeno de

un lado hacia otro de la lámina, ya que estas zonas tienen la característica de ser impermeables al oxígeno, en concordancia con bibliografía (Labuschagne, Germishuizen, Verryn y Moolman, 2008, p. 2146).

No obstante, existe una proporción PVA:almidón óptima donde se obtiene el mayor OTR, que corresponde a la concentración G25P1.5 donde existe suficiente cantidad de almidón que forme enlaces puentes hidrógeno interdispersos entre las zonas cristalinas del PVA, pero sin que se constituya una red demasiado empaquetada que impida el paso del gas como en el caso de la formulación G25P1.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. CONCLUSIONES

- El aspecto final de las láminas del material termoplástico obtenido en la presente investigación exhibió características macroscópicas deseables, alta flexibilidad y apariencia visual homogénea.
- La evaluación morfológica por medio de FTIR comprobó la presencia de enlaces puente hidrógeno. Sin embargo, no se logró establecer entre qué compuestos se produjeron dichos enlaces, siendo posible uniones entre el almidón y el PVA, y también entre estos dos compuestos de manera individual con el glicerol y el agua.
- El estudio por DSC evidenció la superposición de bandas en la región de análisis, lo cual no permitió realizar una evaluación térmica pormenorizada. No obstante, fue posible identificar que a medida que disminuyó la cantidad de PVA aumentó el valor de la Tg y adicionalmente, hacia los puntos donde confluyeron los menores porcentajes tanto de almidón de achira como de glicerol, la Tg tendió a decrecer.
- El análisis por TGA, estableció que 11,45 % del peso del material final es agua, la cual no pudo ser eliminada tras el procesamiento, debido a que presumiblemente se integró a la composición del material como plastificante.
- El análisis de comportamiento mecánico evidenció el incremento del módulo de Young con el aumento de la cantidad de almidón. A medida que aumentó el porcentaje de PVA se incrementó también la resistencia a la tensión del material, mientras que el porcentaje de elongación exhibió una relación directamente proporcional con la presencia de plastificante.

- En cuanto a las propiedades de desgarre, la máxima extensión se presentó a menores porcentaje de almidón en la muestra. Simultáneamente, a medida que incrementa la cantidad de PVA y disminuye la concentración de glicerol se requiere más fuerza para el desgarre de la probeta en el punto inducido.
- La permeabilidad al oxígeno presentó el mayor valor de OTR para una proporción PVA:almidón de 1:5; proporción en la cual se considera que existe un equilibrio entre los enlaces de segundo orden formados y la cristalinidad propia del PVA.
- La elevada dispersión de algunas propiedades estudiadas en la presente investigación, posiblemente se asocia con las limitantes técnicas durante el procesamiento, debido a que no todas las formulaciones fueron replicadas bajo las mismas condiciones de humedad relativa, siendo esta variable un factor determinante en la plastificación del almidón y consecuentemente en las propiedades finales del material.

4.2. RECOMENDACIONES

- Modificar el almidón de achira previo a su incorporación al material final. Este procedimiento presumiblemente potenciaría las características finales del material y ampliaría su espectro de aplicación.
- Extender el estudio del proceso de plastificación del almidón de achira por medio de otros plastificantes como el sorbitol, la urea, líquidos iónicos o incluso mezclas entre ellos.
- Realizar el análisis de DSC con temperatura modulada para poder distinguir de manera adecuada la Tg, ya que este método permite diferenciar los procesos reversibles de los irreversibles, lo que directamente se traduciría en evitar que el proceso de evaporación del agua enmascare la Tg.

- Implementar un sistema de control de humedad que permita mantener un control sobre el porcentaje final de agua en el material obtenido, debido a la importante influencia de esta sustancia tanto sobre la plastificación del material como sobre su procesamiento,
- Disponer de un mecanismo adecuado de eliminación de vapores durante la etapa de prensado con el objetivo de impedir la formación de depresiones e irregularidades que dañen el aspecto visual de la lámina.
- Extender la evaluación de permeabilidad con CO₂, para poder analizar la viabilidad de utilizar el material en el envasado de productos naturales vivos (hortofrutícolas), que demandan el intercambio tanto de CO₂ y O₂ con la atmósfera.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abdorreza, M. N., Cheng, L., y Karim, A. (2011). Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago. *Food Hydrocolloids*, 25(1), 56-60. doi:10.1016/j.foodhyd.2010.05.005
2. Adeodato Vieira, M. G., Altenhofen da Silva, M., Oliveira dos Santos, L., y Beppu, M. M. (2011). Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, 47(3), 254-263. doi:10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011
3. Avérous, L. (2004). Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *Journal of Macromolecular Science*, C44(3), 231-274. doi:10.1081/MC-200029326
4. Azahari, N. A., Othman, N., y Ismail, H. (2011). Biodegradation Studies of Polyvinyl Alcohol/Corn Starch Blend Films in Solid and Solution Media. *Journal of Physical Science*, 22(2), 15-31. Recuperado de <http://web.usm.my/jps/22-2-11/22.2.2.pdf> (septiembre, 2015)
5. Barrera, J., Rodríguez, J., Perilla, J., y Algecira, N. (2007). Estudio de la Degradación Térmica de poli (alcohol vinílico) mediante termogravimetría y termogravimetría diferencial. *Revista Ingeniería e Investigación*, 27(2), 100-105. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/643/64327215.pdf> (mayo, 2015)
6. Barrera, V., Tapia, C., y Monteros, A. (Eds.). (2004). Raíces y Tubérculos Andinos: Alternativas para la conservación y uso sostenible. Serie: Conservación y uso de la biodiversidad de raíces y tubérculos andinos: Una década de investigación (Vol. 4). Quito, Ecuador- Lima, Perú: Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias, Centro

Internacional la Papa, Agencia Suiza para el Desarrollo y la Cooperación.

7. Bartošová, A., Soldán, M., Sirotiak, M., Blinová, L., y Michalíková, A. (2013). Application of FTIR-ATR Spectroscopy for Determination of Glucose in Hydrolysates of Selected Starches. *Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology.*, 21, 116-121. doi:10.2478/rput-2013-0019
8. Bendaoud, A., y Chalamet, Y. (2013). Effects of relative humidity and ionic liquids on the water content and glass transition of plasticized starch. *Carbohydrate Polymers*, 97, 665-675. doi:10.1016/j.carbpol.2013.05.060
9. Bertolini, A. (2009). *Starches: Characterization, Properties, and Applications*. Boca Ratón, Florida: CRC Press, Taylor y Francis Group.
10. Bracho, M. (2004). *Desarrollo y caracterización de láminas biodegradables y comestibles elaboradas en base de almidones tradicionales: yuca (Manihot esculenta), camote (Ipomoea batatas) y achira (Canna edulis)*. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
11. Byun, Y., Zhang, Y., y Geng, X. (2014). Plasticization and Polymer Morphology. In J. H. Han (Ed.), *Innovations in Food Packaging* (2 ed., pp. 87-108). Qingdao, China: Academic Press.
12. Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., y Huneault, M. A. (2007). Preparation and Properties of Plasticized Starch/Multiwalled Carbon Nanotubes Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(2), 1431-1437. doi:10.1002/app.26799

13. Chai , W., Chow, J., Chen, C., Chuang, F., y Lu, W. (2009). Evaluation of the Biodegradability of Polyvinyl Alcohol/Starch Blends: A Methodological Comparison of Environmentally Friendly Materials. *Polymer Environmental*, 17(2), 71-82. doi:10.1007/s10924-009-0123-1
14. Chen, P., Yu, L., Kealy, T., Cheng, L., y Li, L. (2007). Phase transition of starch granules observed by microscope under shearless and shear conditions. *Carbohydrate Polymers*, 495-501. doi:10.1016/j.carbpol.2006.11.002
15. European Bioplastics. (2013). *European Bioplastics*. Recuperado el Diciembre de 2014, de <http://en.european-bioplastics.org/market/market-development/market-data-methodology/> (agosto, 2015)
16. European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, nova-Institute. (2015). *European Bioplastics*. Recuperado de http://docs.european-bioplastics.org/2016/publications/md/EUBP_share_of_material_types_2014_en.jpg (diciembre, 2015)
17. Flieger, M., Kantorová, M., Prell, A., Řezanka, T., y Votruba, J. (2003). Biodegradable Plastics from Renewable Sources. *Folia Microbiol*, 48(1), 27-44. Recuperado de <http://www.biomed.cas.cz/mbu/foolia/> (junio, 2015)
18. Gade, D. (1966). Achira, the Eddible Canna, Its Cultivation an Use in the Peruvian Andes. *Economic Botany*, 20(4), 407-415. Recuperado de <http://link.springer.com/article/10.1007%2F02904063#page-1> (mayo, 2015)
19. Gironés, J., López, J., Mutjé, P., Carvalho, A., Curvelo, A., y Vilaseca, F. (2012). Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing. *Composites Science and Technology*, 72, 858-863. Recuperado de <https://www.researchgate.net/publication>

/257100340_Natural_fiber-reinforced_thermoplastic_starch_composites_obtained_by_melt_processing (agosto, 2015)

20. Guirguis, O., y Moselhey, M. (2012). Thermal and structural studies of poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends. *Natural Science*, 4(1), 57-67. doi:10.4236/ns.2012.41009
21. Irme, B., y Pukánszky, B. (2013). Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *European Polymer Journal*, 49(6), 1215-1233. doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.01.019
22. Jayasekara, R., Harding, I., Bowater, I., Christie, G., y Lonergan, G. (2004). Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. *Polymer Testing*, 23, 17-27. doi:10.1016/S0142-9418(03)00049-7
23. Kopčilová, M., Hubáčková, J., Růžička, J., Dvořáčková, M., Julinová, M., Koutný, M y Filip, J. (2012). Biodegradability and Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol)-Based Blend Plastics Through extrusion Method. *Journal of Polymers and the Environment*, 21, 88-94. doi:10.1007/s10924-012-0520-8
24. Labuschagne, P., Germishuizen, W., Verryn, S., y Moolman, F. (2008). Improved oxygen barrier performance of poly(vinyl alcohol) films through hydrogen bond complex with poly(methyl vinyl ether- co-maleic acid). *European Polymer Journal*, 44, 2146-2152. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.04.015
25. Laycock, B. G., y Halley, P. J. (2014). Starch Applications: State of Market and New Trends. In P. Halley, y L. Averous (Eds.), *Starch Polymers from Genetic Engineering to Green Applications* (pp. 381-419). Queensland, Australia: Elsevier. doi: 10.1016/B978-0-444-53730-0.00026-9

26. Lu, D., Xiao, C., y Xu, S. (2009). Starch-based completely biodegradable polymer materials. *eXPRESS Polymer Letters*, 3(6), 366-375. doi:10.3144/expresspolymlett.2009.46
27. Mansur, H., Sadahira, C., Souza, A., y Mansur, A. (2008). FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Science & Engineering*, 28(4), 539-548. doi:10.1016/j.msec.2007.10.088
28. Marjadi, D., y Dharaiya, N. (2011). Bioplastic: A Better Alternative for Sustainable Future. *Search & Research*, 2(2), 159-163. Recuperado de <http://journalsar.in/Oct-2010-Jan-2011/Darshan.pdf> (agosto, 2015)
29. Moorthy, S., Andersson, L., Eliasson, A.-C., Santacruz, S., y Ruales, J. (2006). Determination of Amylose Content in Different Starches Using Modulated Differential Scanning. *Starch*, 58(5), 209-214. doi:10.1002/star.200500438
30. Nakashima, T., Xu, C., Bin, Y., y Matsuo, M. (2001). Morphology and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) and starch blends prepared by gelation/crystallization from solutions. *Colloid and Polymer Science*, 279(7), 646-654. doi:10.1007/s003960000466
31. Neelman, K., Vijay, S., y Lalit, S. (2012). Various techniques for the modification of starch and the applications of its derivates. *International Research Journal of Pharmacy*, 3(5), 25-31. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/258835679_Various_techniques_for_modification_of_starch_and_applications_of_its_derivatives (septiembre, 2015)
32. Nur Hanani, Z., McNamara, J., Roos, Y., y Kerry, J. (2013). Effect of plasticizer content on the functional properties of extruded gelatin-

- based. (P. Williams, Ed.) *Food Hydrocolloids*, 31(2), 264-269. doi:10.1016/j.foodhyd.2012.10.009
33. Priya, B., Kumar Gupta, V., Pathania, D., y Singh Singha, A. (2014). Synthesis, characterization and antibacterial activity of biodegradable starch-PVA composite films reinforced with cellulosic fibre. *Carbohydrate Polymers*, 109, 171-179. doi:10.1016/j.carbpol.2014.03.044
34. Ramaraj, B. (2007). Crosslinked Poly(vinyl alcohol) and Starch Composite Films. II. Physicomechanical, Thermal Properties and Swelling Studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 909-916. doi:10.1002/app.25237
35. Resignano, N., Fortunati, E., Montesano, S., Emiliani, C., Kenny, J., Martino, S., y Armentano, I. (2014). PVA bio-nanocomposites: a new take-off using cellulose nanocrystals and PLGA nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 99, 47-58. doi:10.1016/j.carbpol.2013.08.061
36. Santacruz, S. (1995). Estudio de las Características del Almidón de Achira (*Canna edulis*) para su Industrialización. Facultad de Ingeniería Química. Quito: Escuela Politécnica Nacional.
37. Schwach, E., y Avérous, L. (2004). Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties. *Polymer International*, 53, 2115-2124. doi:10.1002/pi.1636
38. Senna, M., El-Shahat, H., y El-Naggar, A. (2010). Characterization of gamma irradiated plasticized starch/poly (vinyl alcohol) (PLST/PVA) blends and their application as protected edible materials. *Journal of Polymer Research*, 18(4), 763-771. doi:10.1007/s10965-010-9473-6

39. Shen, L., Haufe, J., y Patel, M. K. (2009). Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. *Bioproducts and Biorefining*, (4), 25-40. Recuperado de http://www.plastice.org/fileadmin/files/PROBIP2009_Final_June_2009.pdf (junio, 2015)
40. Soruoudi, A., y Jakubowicz, I. (2013). Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review. *European Polymer Journal*, 49(10), 2839-2858. doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.07.025
41. Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Sydney, Australia: John Wiley & Sons.
42. Tang, X., Alavi, S., y Herald, T. (2008). Effects of plasticizers on the structure and properties of starch–clay. (J. Kennedy, & J. Mitchell, Eds.) *Carbohydrate Polymers*, 74(3), 552-558. doi:10.1016/j.carbpol.2008.04.022
43. Thitipraphunkul, K., Uttapap, D., Piyachomkwan, K., y Takeda, Y. (2003). A comparative study of edible canna (*Canna edulis*) starch from different cultivars. Part I. Chemical composition and physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, 317- 324. doi:10.1016/S0144-8617(03)00081-X
44. Tudorachi, N., Cascaval, C., Rusu, M., y Pruteanu, M. (2000). Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polymer Testing*, (19), 785-799. doi:10.1016/S0142-9418(99)00049-5
45. Visakh, P., Aji, M., Oksman, K., y Sabu, T. (2012). Starch-Based bionanocomposites: processing and properties. En H. Youssef, y L. Lucian (Eds.), *Polysaccharide Building Blocks: A Sustainable Approach to the Development of Renewable Biomaterials* (pp. 289-

308), Hoboken, USA: John Wiley & Sons, Inc., doi:10.1002/9781118229484.ch11

46. Wang, J.-I., Cheng, F., y Zhu, P.-x. (2014). Structure and properties of urea-plasticized starch films with different urea contents. *Carbohydrate Polymers*, 101, 1109-1115. doi:10.1016/j.carbpol.2013.10.050
47. Wang, X., Yang, K., y Wang, Y. (2003). Properties of Starch Blends with Biodegradable Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, C43(3), 385-409. doi:10.1081/MC-120023911
48. Xie, F., Liu, P., y Yu, L. (2014). Processing of Plasticized Starch-Based Materials: State of the Art and Perspectives. En L. A. P. Halley (Ed.), *Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications* (pp. 257-289). San Diego: Estados Unidos: Elsevier.
49. Xu, X., Visser, R. G., y Trindale, L. M. (2014). Starch Modification by Biotechnology: State of Art and Perspectives. En P. Halley, y L. Avérous (Eds.), *Starch Polymers from genetic engineering to green applications* (pp. 79-102). San Diego: Estados Unidos: Elsevier
50. Yoon, S., Park, M., y Byun, H. (2012). Mechanical and water barrier properties of starch/PVA composite films by adding nano-sized poly(methyl methacrylate-co-acrylamide) particles. *Carbohydrate Polymers*, 87, 676-686. doi:10.1016/j.carbpol.2011.08.046
51. Zhou, X. Y., Cui, Y. F., Jia, D. M., & Xie, D. (2009). Effect of a Complex Plasticizer on the Structure and Properties of the Thermoplastic PVA/Starch Blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48, 489-495. doi:10.1080/03602550902824275

ANEXOS

ANEXO I

DATOS INGRESADOS EN EL SOFTWARE *MINITAB 17*

Create Mixture Design

Type of Design

Simplex centroid (2 to 10 components)

Simplex lattice (2 to 20 components)

Extreme vertices (2 to 10 components)

Number of components: 3

Display Available Designs...

Figura AI.1. Ventana para la selección del tipo de diseño de mezcla

Create Mixture Design: Components

Total Mixture Amount

Single total: 0,995

Multiple totals (up to 5):

Component Bounds Specified in Amount
(lower and upper are for the first total, if you specified more than one)

Component	Name	Lower	Upper
A	Glicerol	0,15	0,35
B	PVA	0	0,995
C	Almidón	0	0,995

Figura AI.2. Ventana para la selección de los límites tanto máximos como mínimos de los componentes y del valor total de la mezcla sobre la unidad

Create Mixture Design: Components: Linear Constraints

Specify a coefficient for one or more components, and a value for Lower and/or Upper

Component	Lower	Upper
Lower	0	0
A	1	-3
C	-1	7
Upper		

Figura AI.3. Ventana para el ingreso de las restricciones lineales de PVA y almidón de achira

ANEXO II

ESPECTROGRAMAS OBTENIDOS POR FTIR

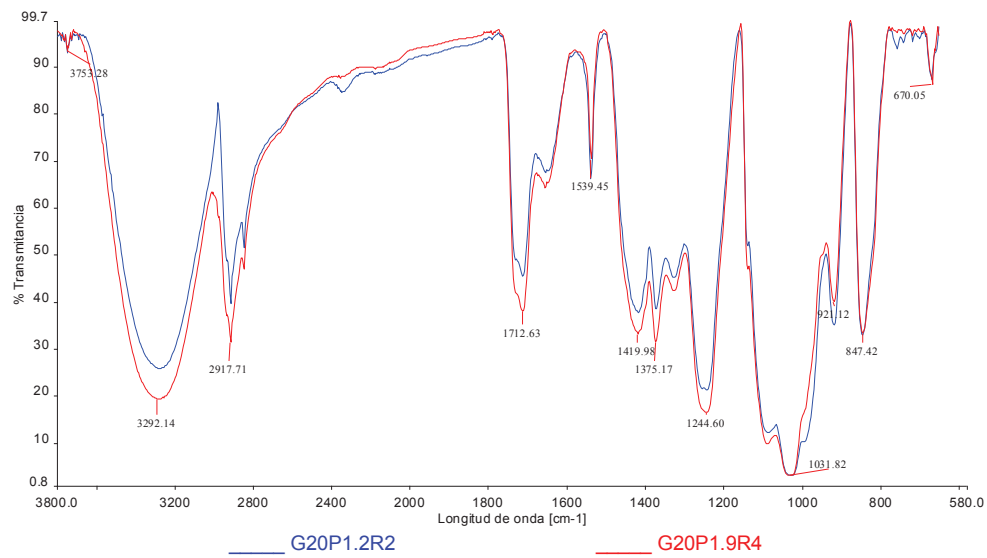


Figura AII.1. Espectros IR del grupo de formulaciones con 20% de glicerol

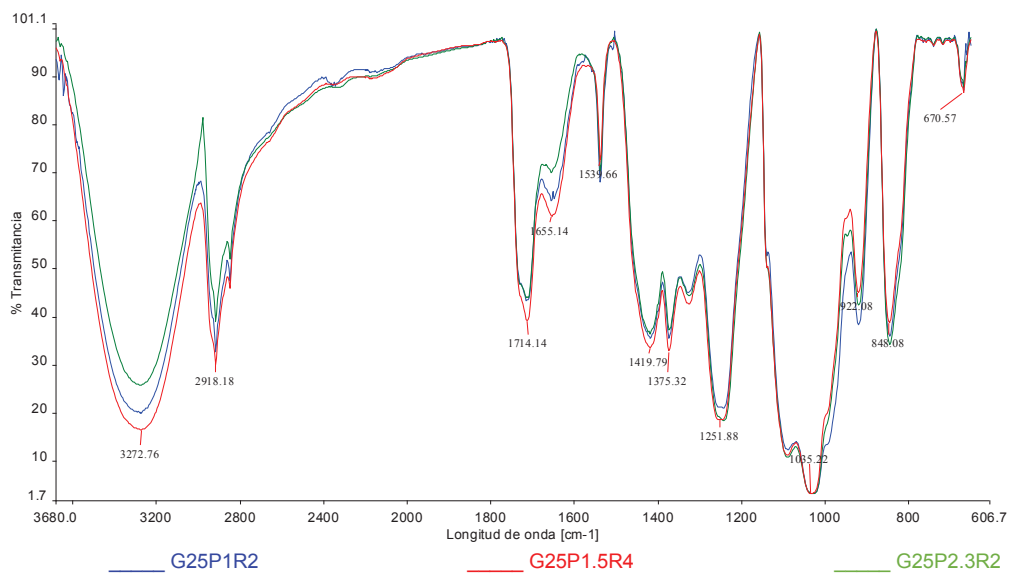


Figura AII.2. Espectros IR del grupo de formulaciones con 25% de glicerol

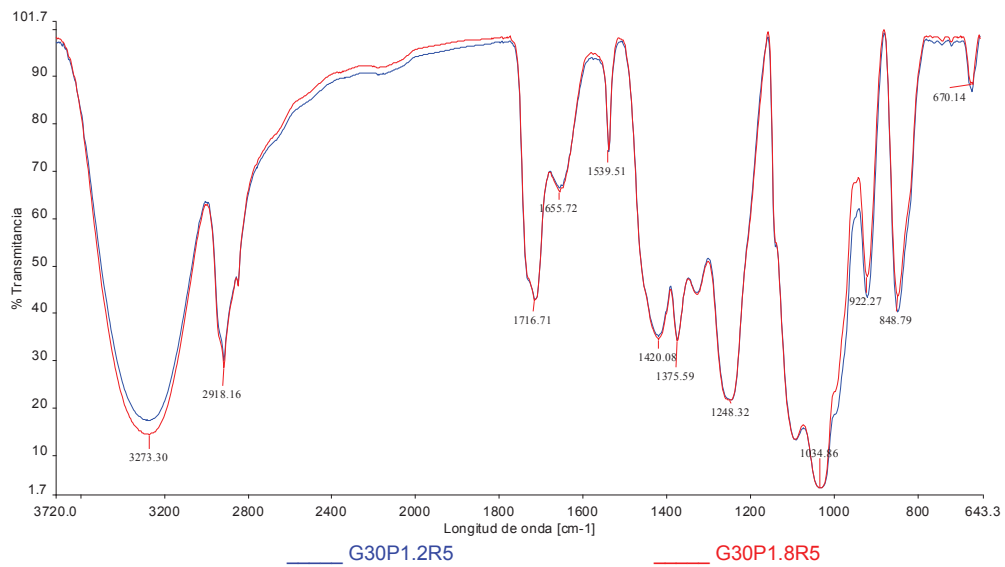


Figura AII.3. Espectros IR del grupo de formulaciones con 30% de glicerol

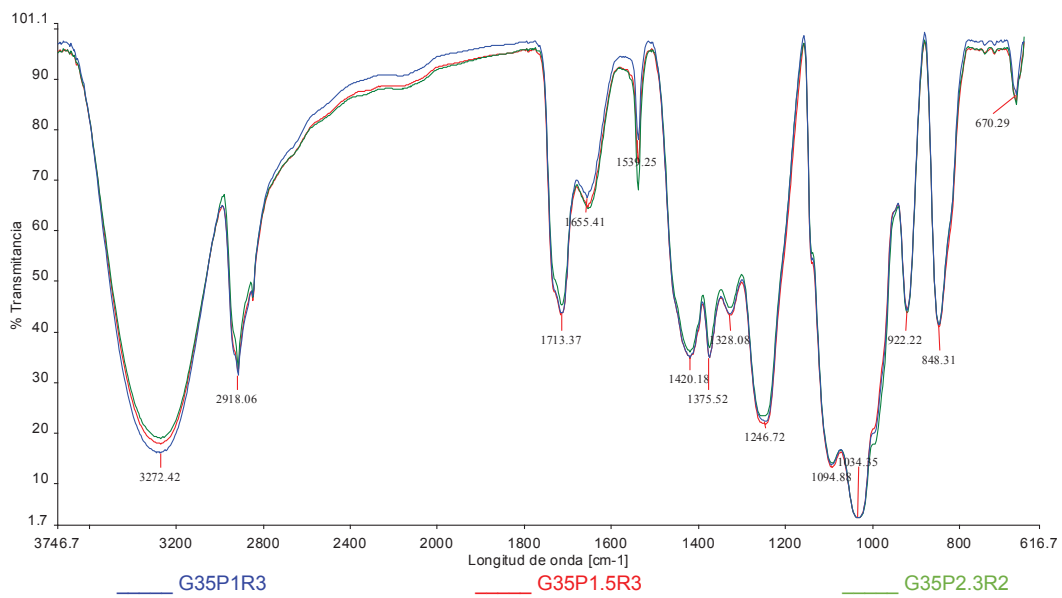


Figura AII.4. Espectros IR del grupo de formulaciones con 35% de glicerol

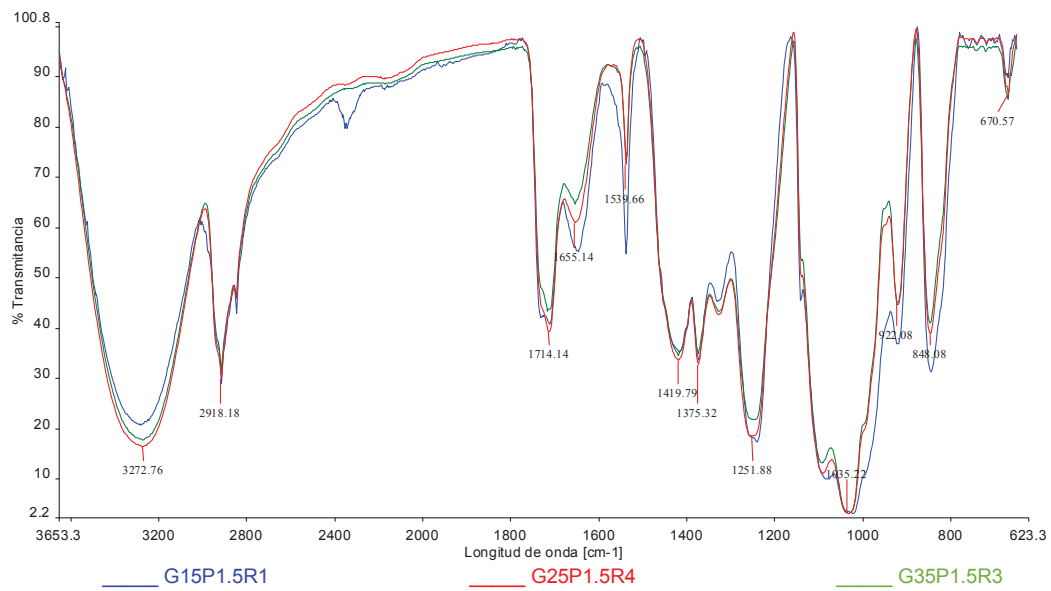


Figura AII.5. Espectros IR del grupo de formulaciones con relación PVA:almidón=1.5

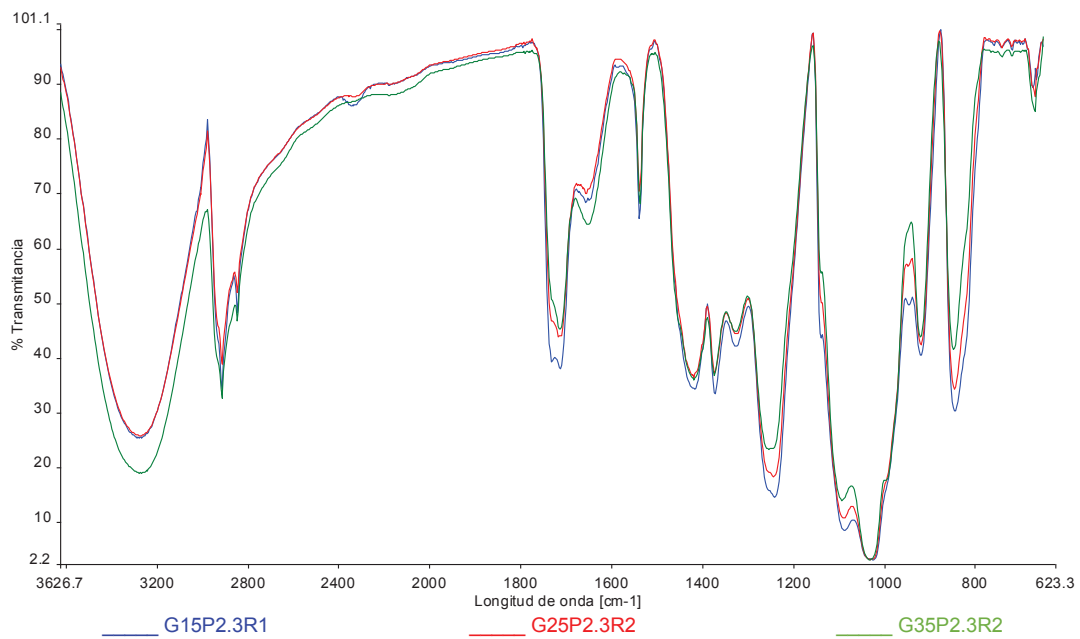


Figura AII.6. Espectros IR del grupo de formulaciones con relación PVA:almidón=2.3

ANEXO III

TERMOGRAMAS OBTENIDOS POR DSC

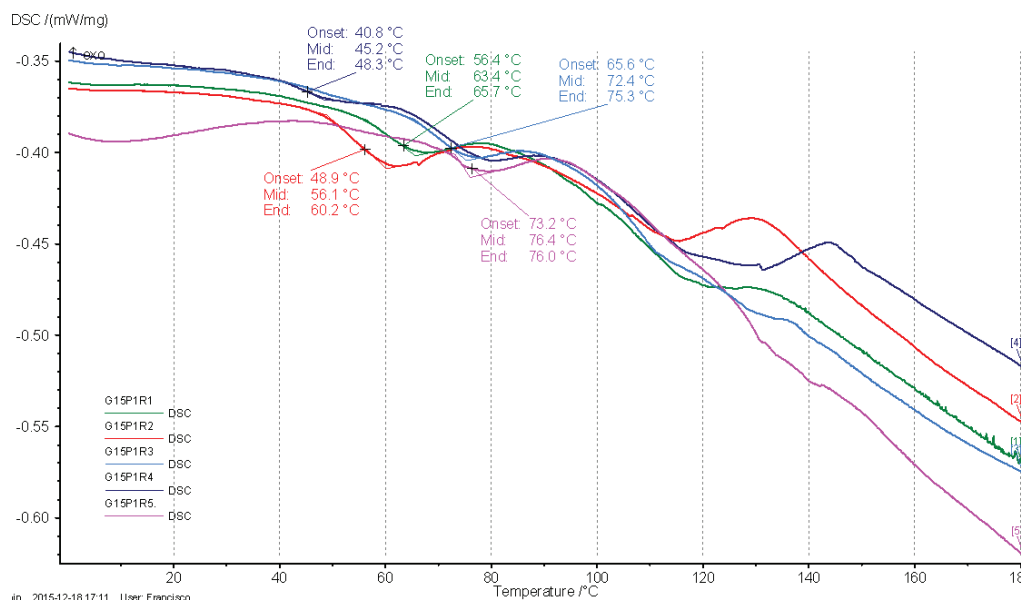


Figura AIII.1. Zona de los termogramas del grupo de la formulación G15P1 correspondientes a la T_g

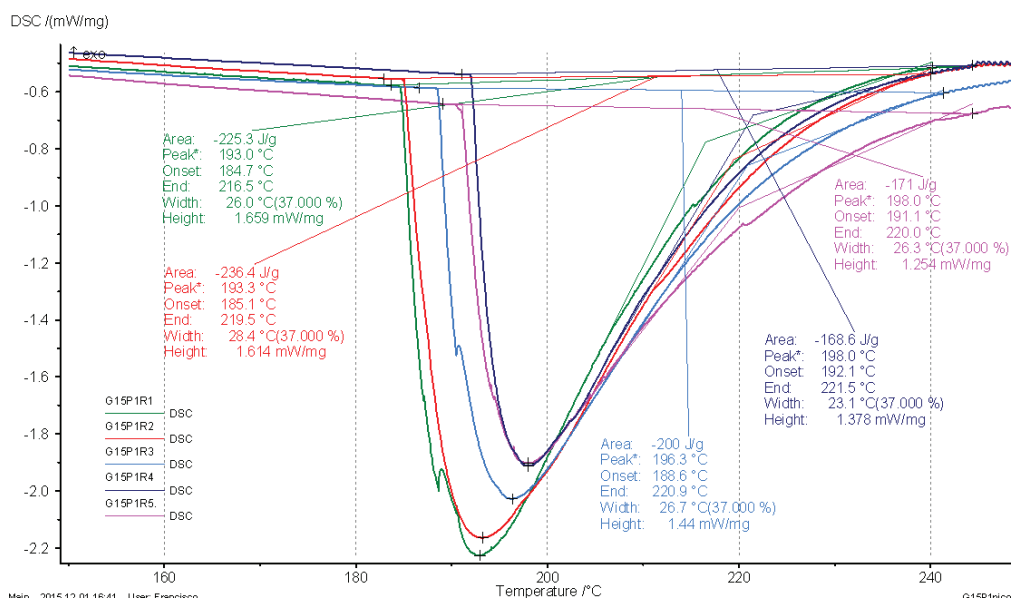


Figura AIII.2. Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G15P1 correspondientes al pico del proceso endotérmico

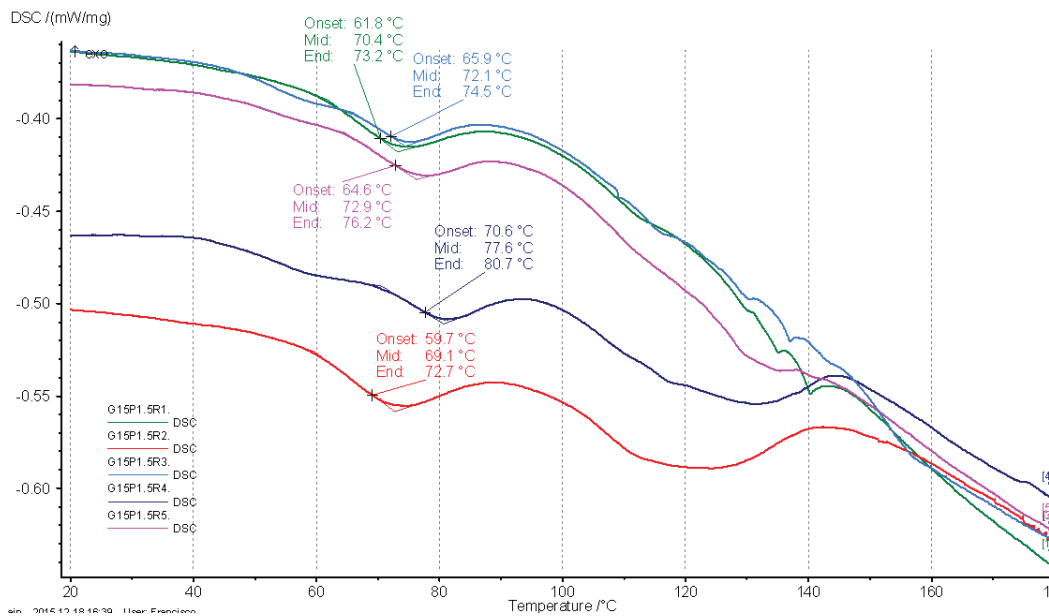


Figura AIII.3. Zona de los termogramas del grupo de la formulación G15P1.5 correspondientes a la Tg

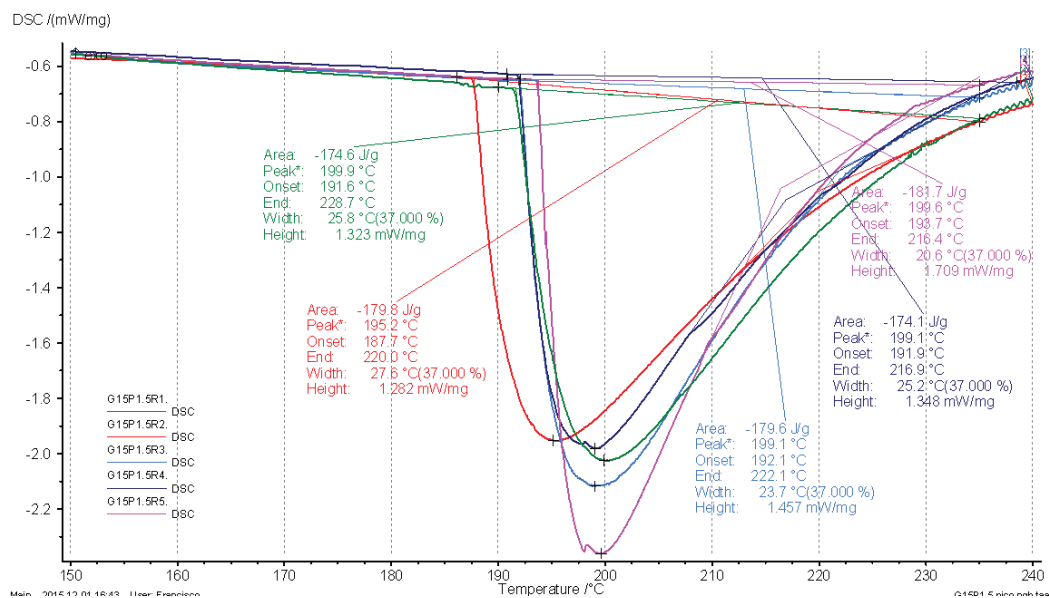


Figura AIII.4. Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G15P1.5 correspondientes al pico del proceso endotérmico

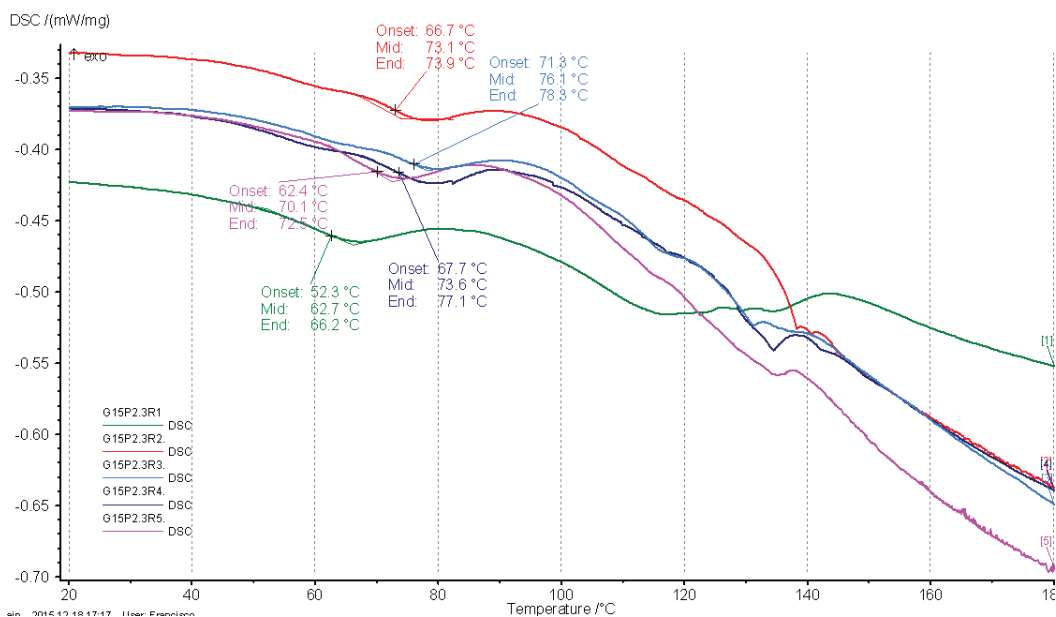


Figura AIII.5. Zona de los termogramas del grupo de la formulación G15P2.3 correspondientes a la Tg

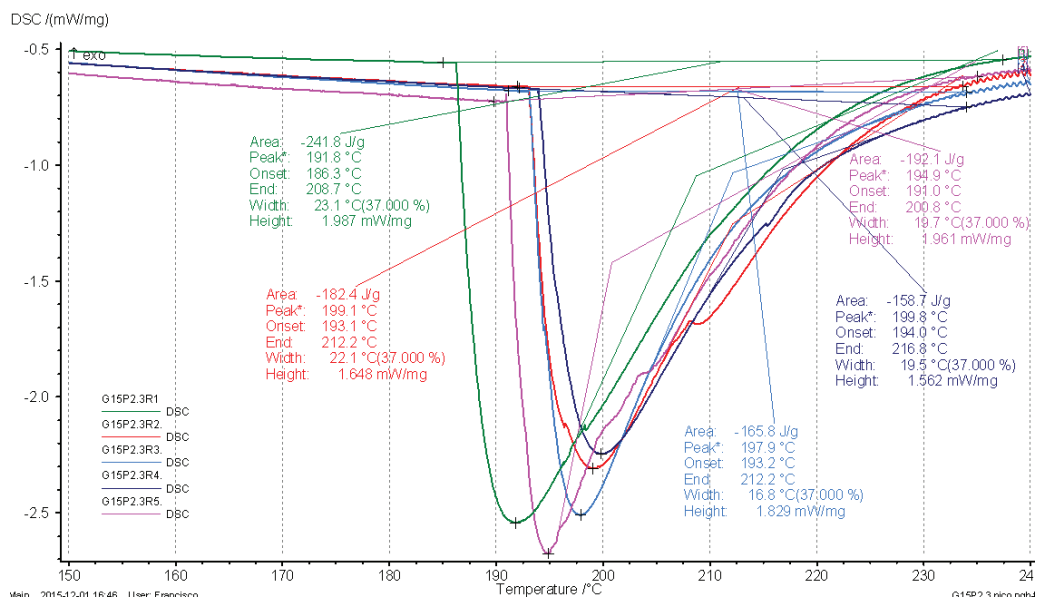


Figura AIII.6. Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G15P2.3 correspondientes al pico del proceso endotérmico

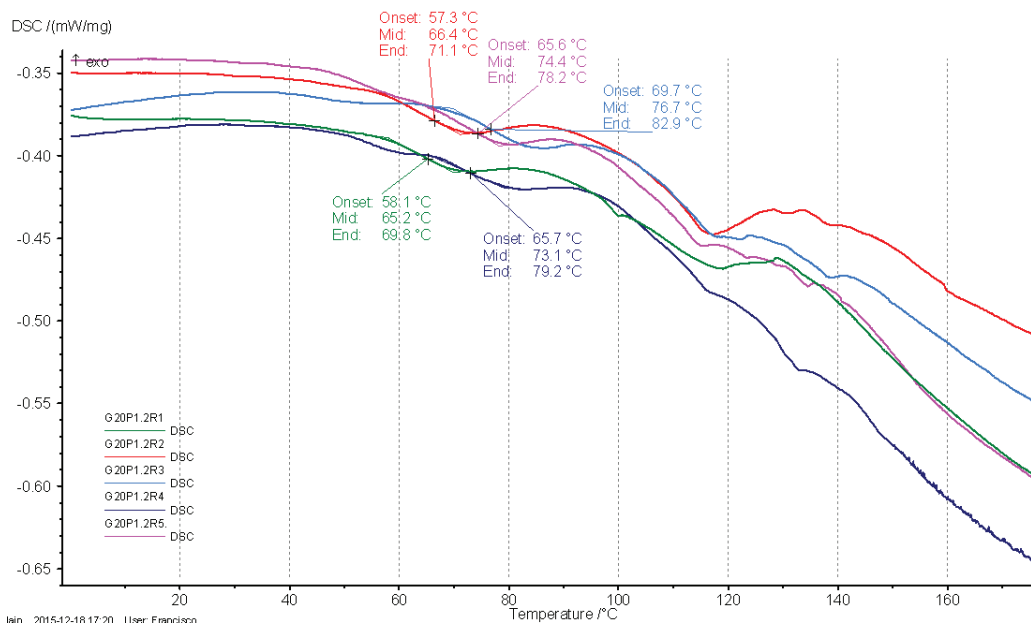


Figura AIII.7. Zona de los termogramas del grupo de la formulación G20P1.2 correspondientes a la Tg

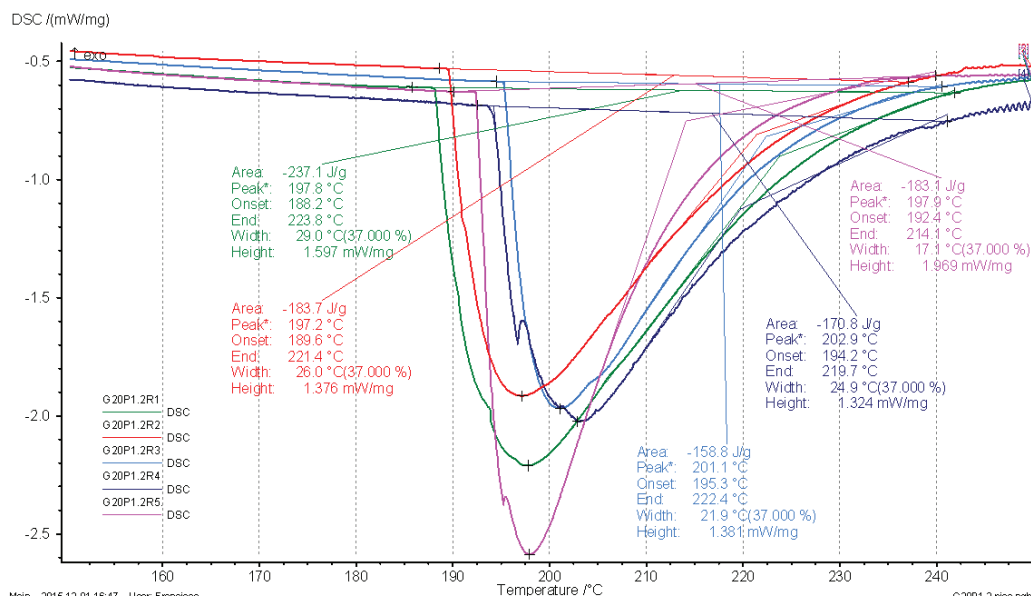


Figura AIII.8. Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G20P1.2 correspondientes al pico del proceso endotérmico

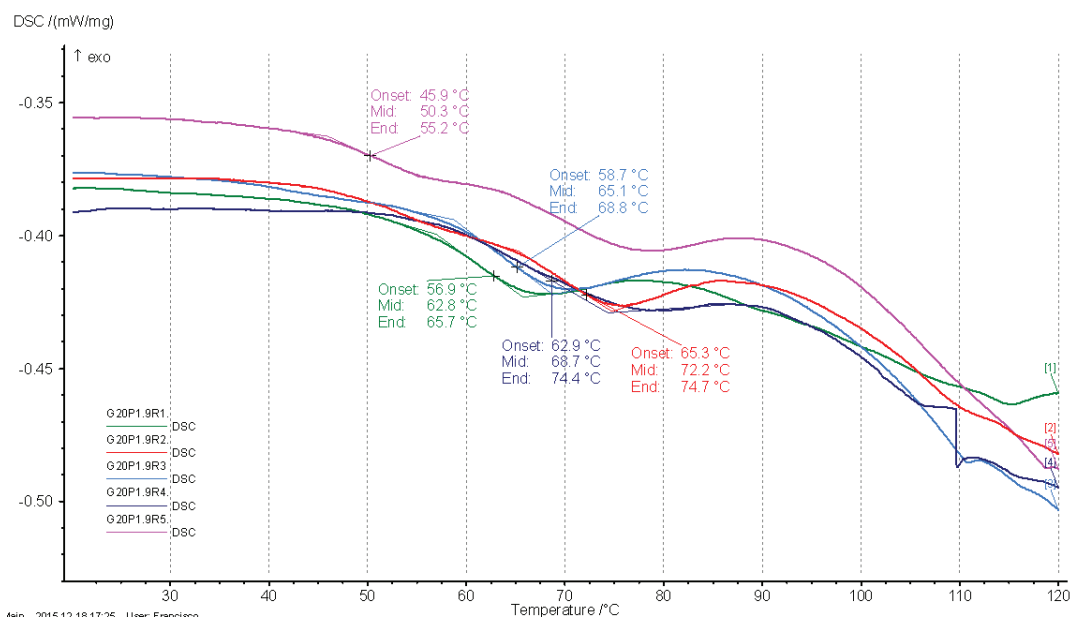


Figura AIII.9. Zona de los termogramas del grupo de la formulación G20P1.9 correspondientes a la T_g

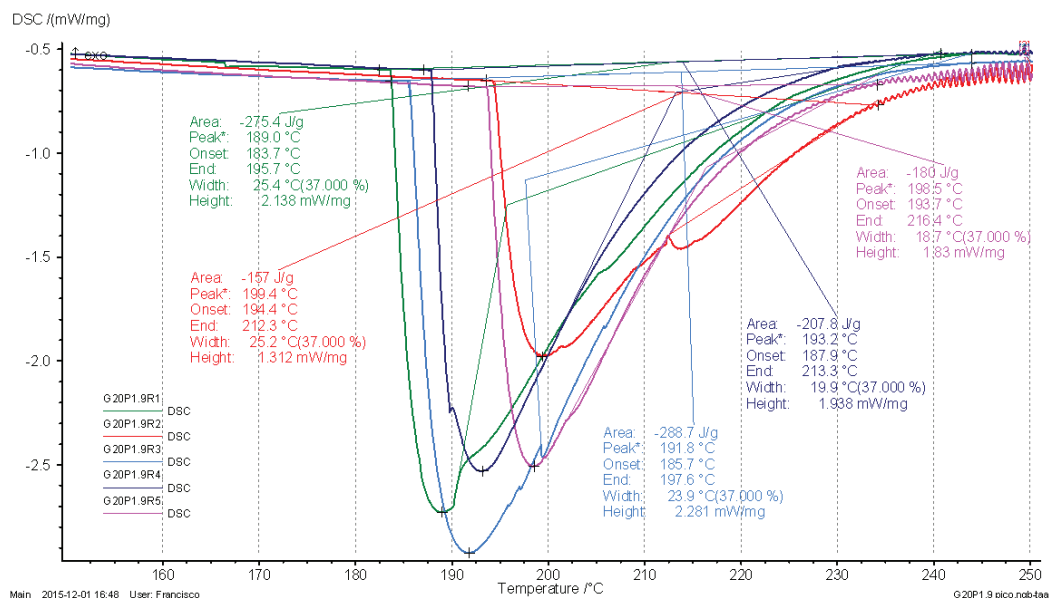


Figura AIII.10. Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G20P1.9 correspondientes al pico del proceso endotérmico

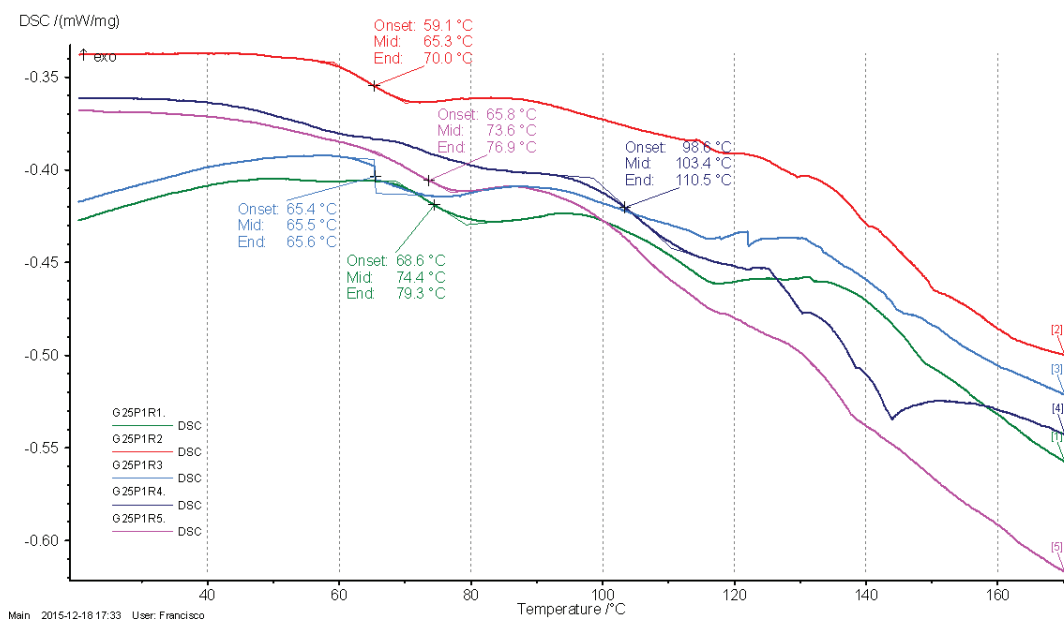


Figura AIII.11. Zona de los termogramas del grupo de la formulación G25P1 correspondientes a la Tg

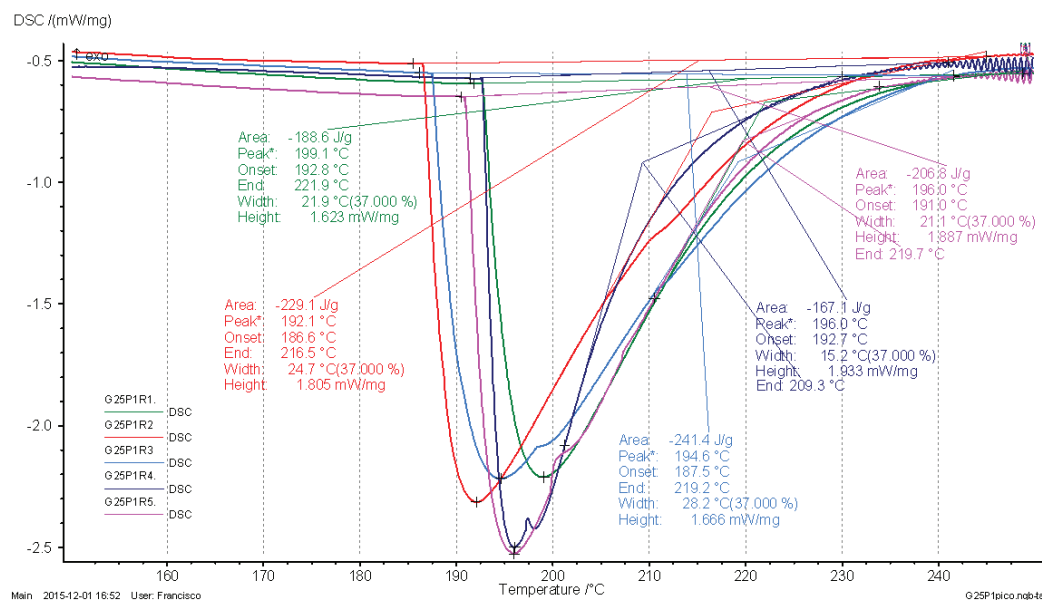


Figura AIII.12. Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G25P1 correspondientes al pico del proceso endotérmico

}

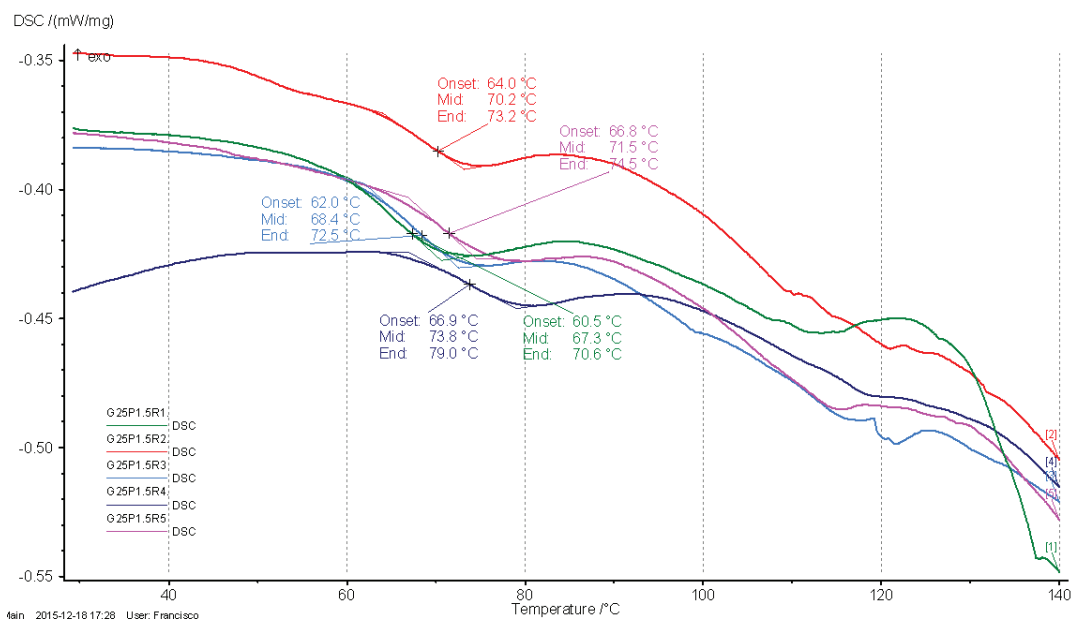


Figura AIII.13. Zona de los termogramas del grupo de la formulación G25P1.5 correspondientes a la Tg

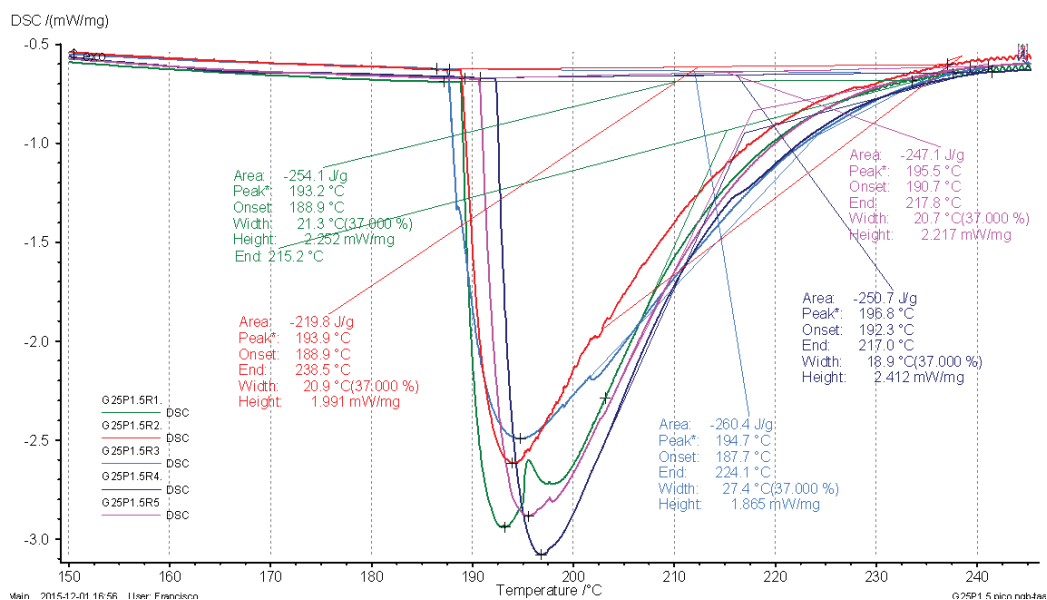


Figura AIII.14. Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G25P1.5 correspondientes al pico del proceso endotérmico

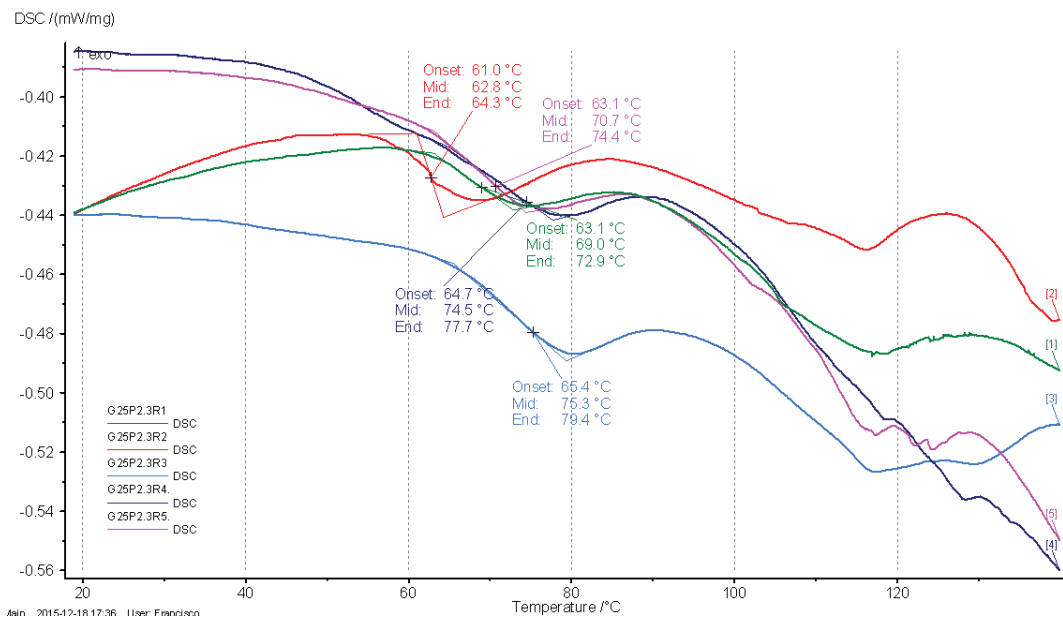


Figura AIII.15. Zona de los termogramas del grupo de la formulación G25P2.3 correspondientes a la T_g

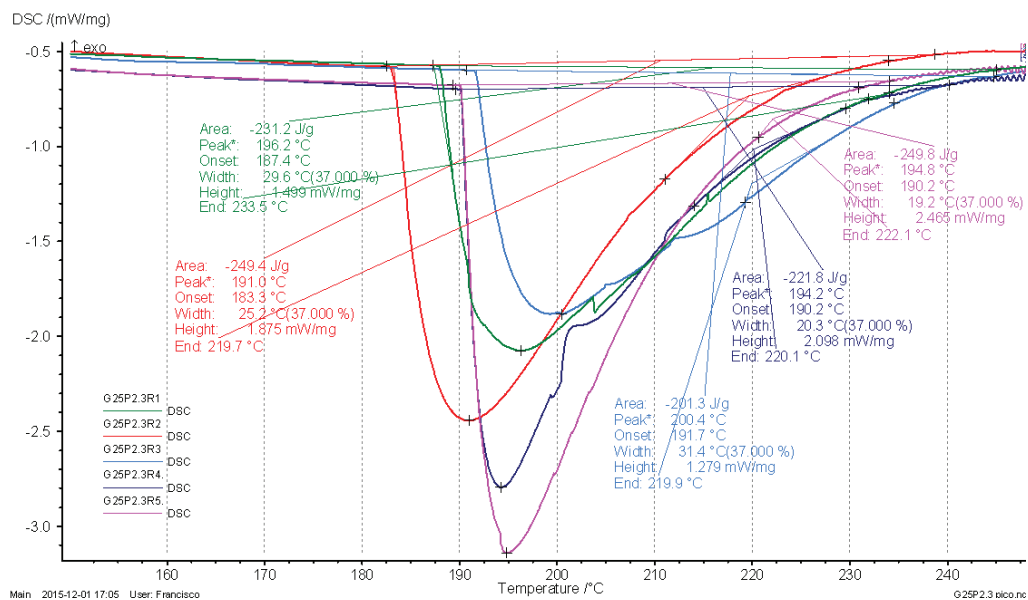


Figura AIII.16. Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G25P2.3 correspondientes al pico del proceso endotérmico

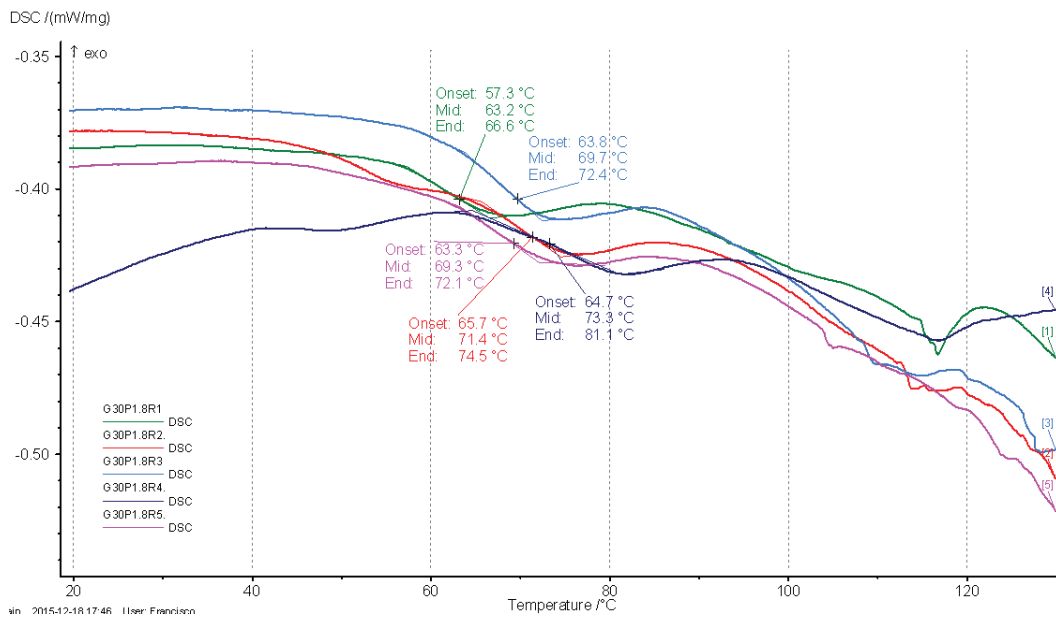


Figura AIII.17. Zona de los termogramas del grupo de la formulación G30P1.8 correspondientes a la Tg

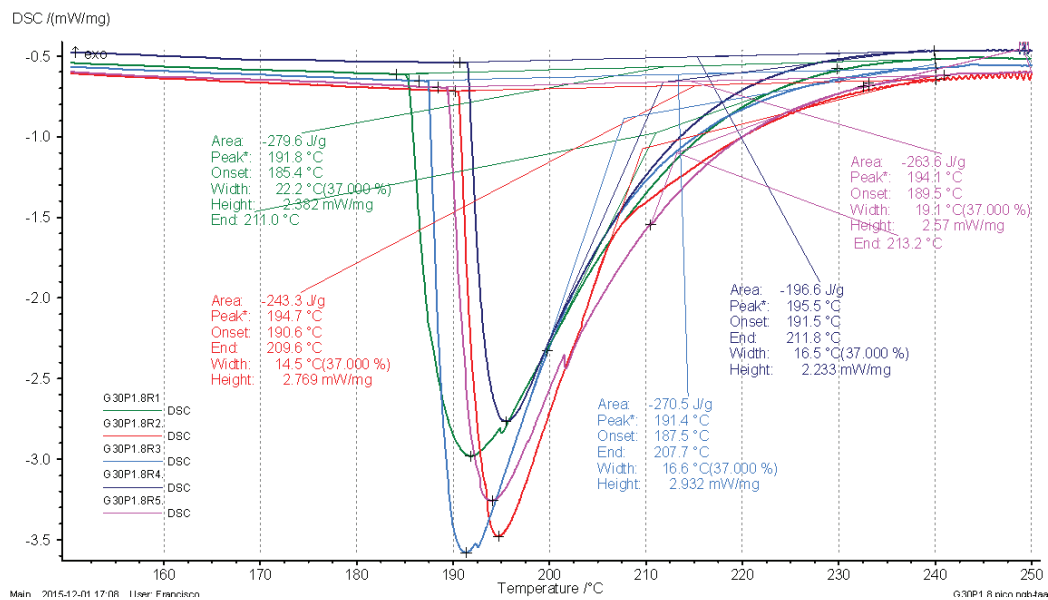


Figura AIII.18. Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G30P1.8 correspondientes al pico del proceso endotérmico

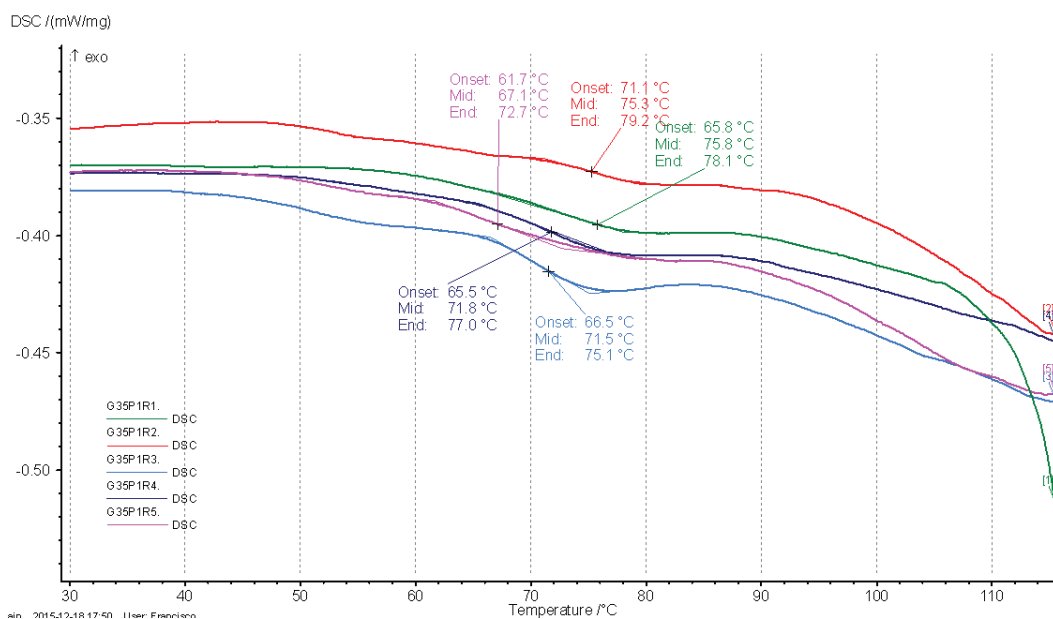


Figura AIII.19. Zona de los termogramas del grupo de la formulación G35P1 correspondientes a la Tg

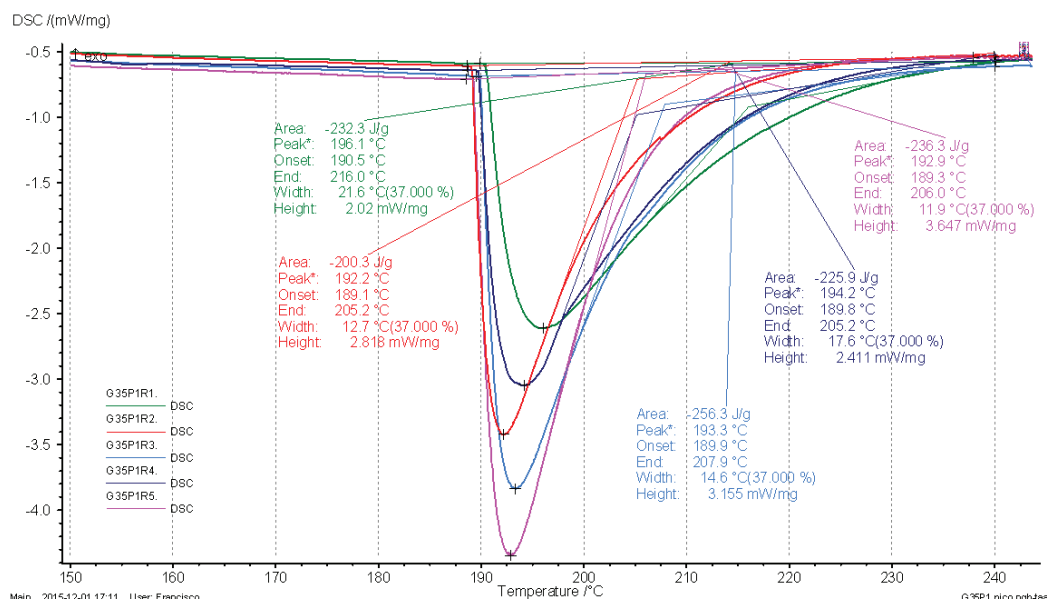


Figura AIII.20. Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G35P1 correspondientes al pico del proceso endotérmico

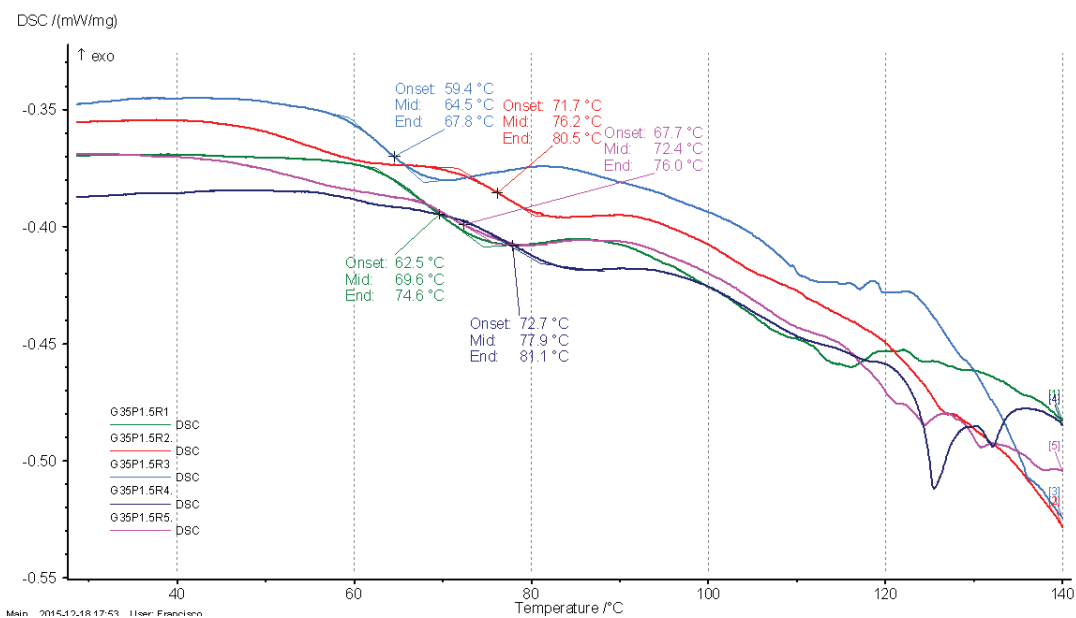


Figura AIII.21. Zona de los termogramas del grupo de la formulación G35P1.5 correspondientes a la Tg

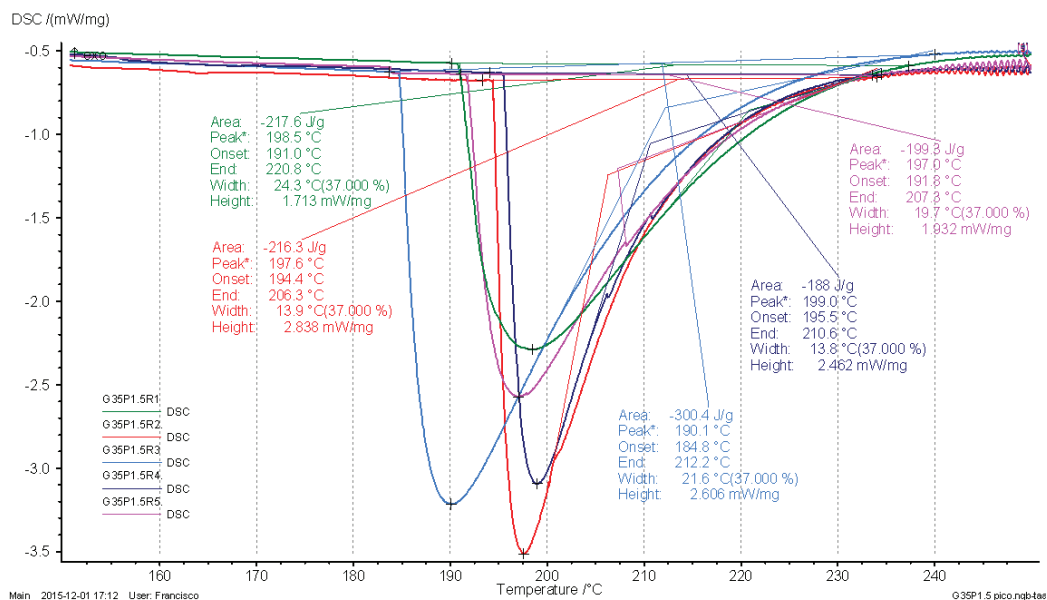


Figura AIII.22. Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G35P1.5 correspondientes al pico del proceso endotérmico

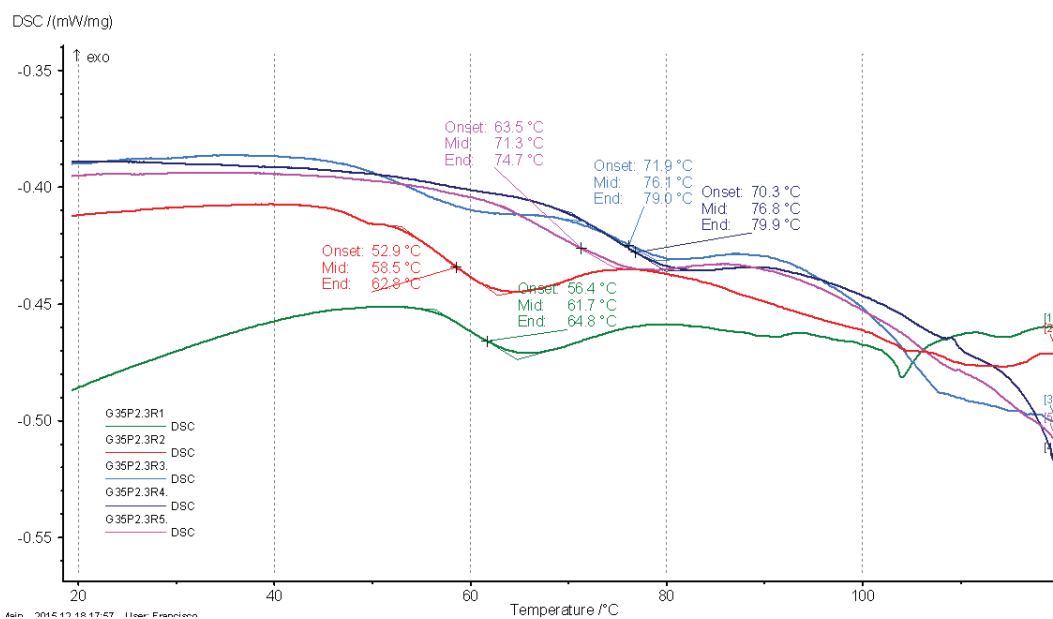


Figura AIII.23. Zona de los termogramas del grupo de la formulación G35P2.3 correspondientes a la T_g

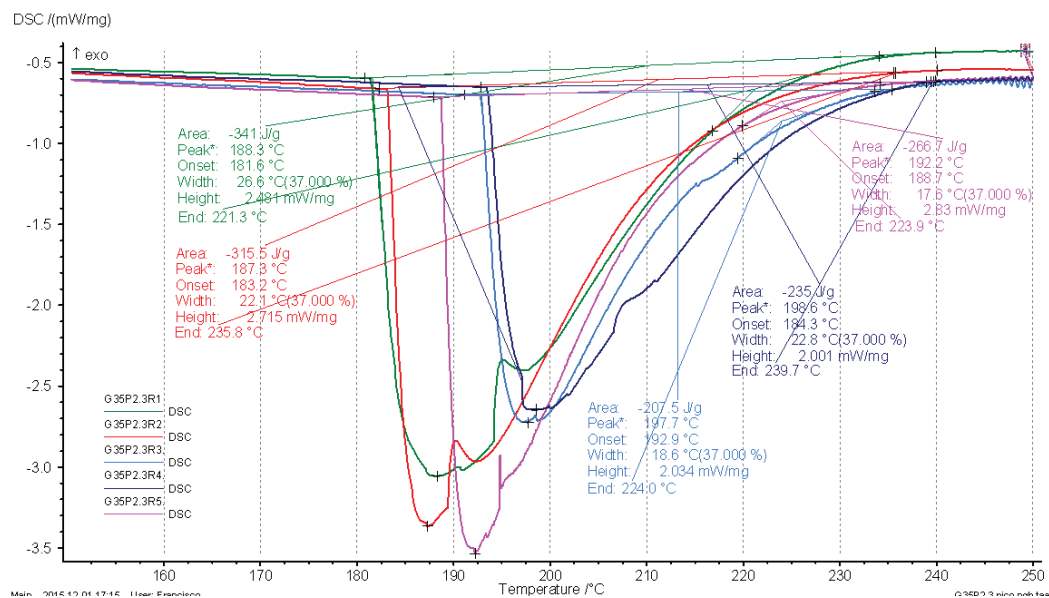


Figura AIII.24. Zona de los termogramas del grupo de réplicas de la formulación G35P2.3 correspondientes al pico del proceso endotérmico

ANEXO IV

TERMOGRAMAS OBTENIDOS POR TGA

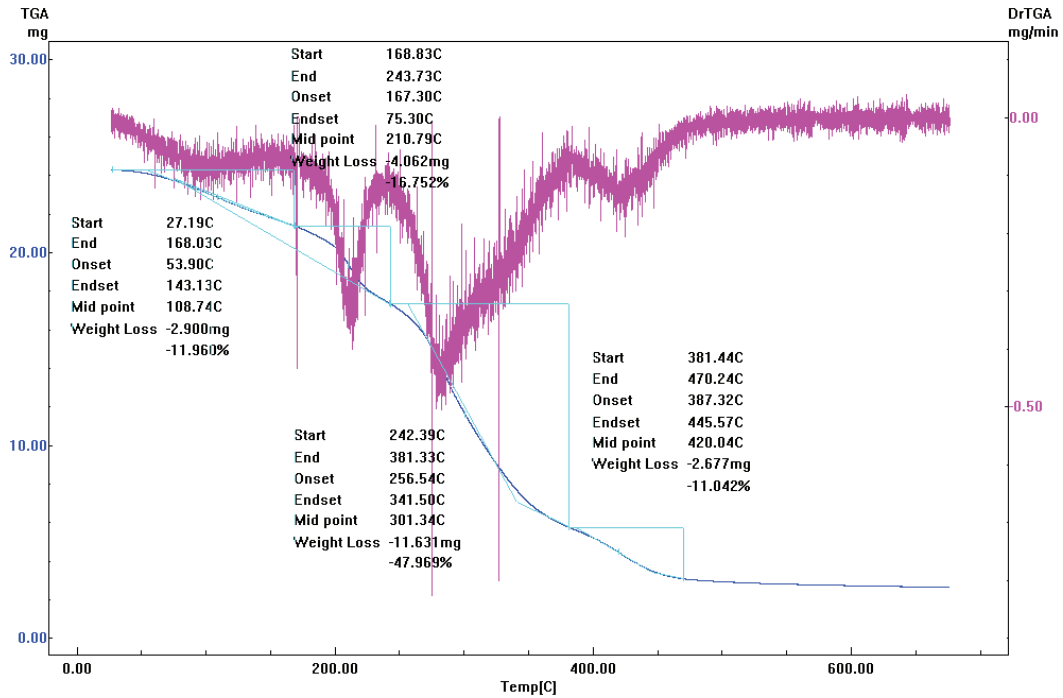


Figura AIV.1. Termograma obtenido por TGA para la formulación G15P1R2

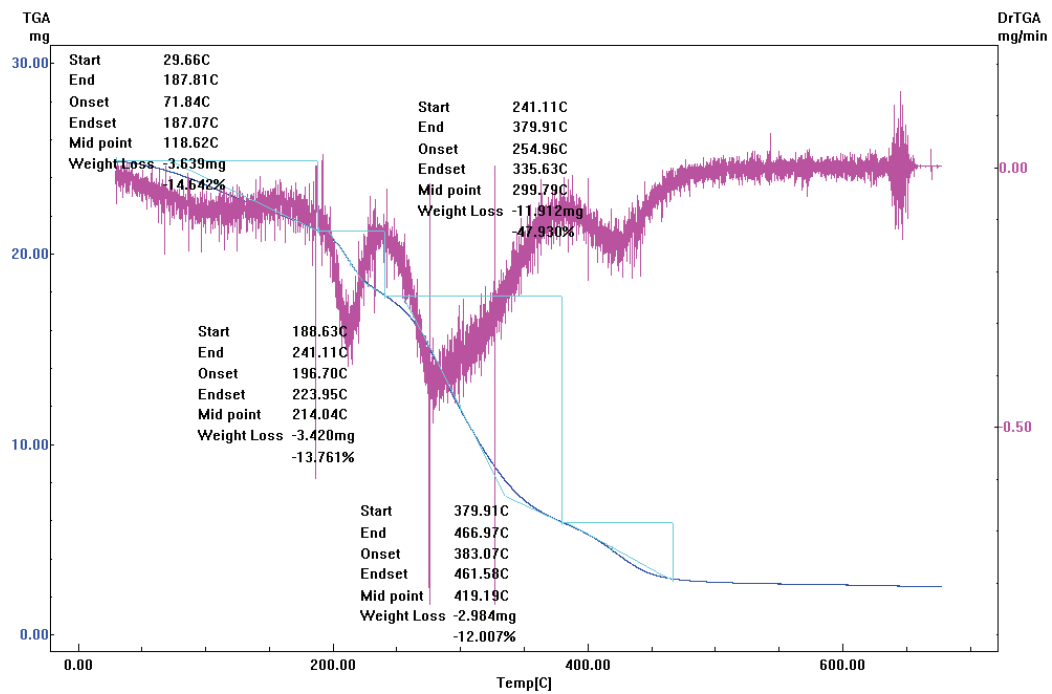


Figura AIV.2. Termograma obtenido por TGA para la formulación G15P1.5R1

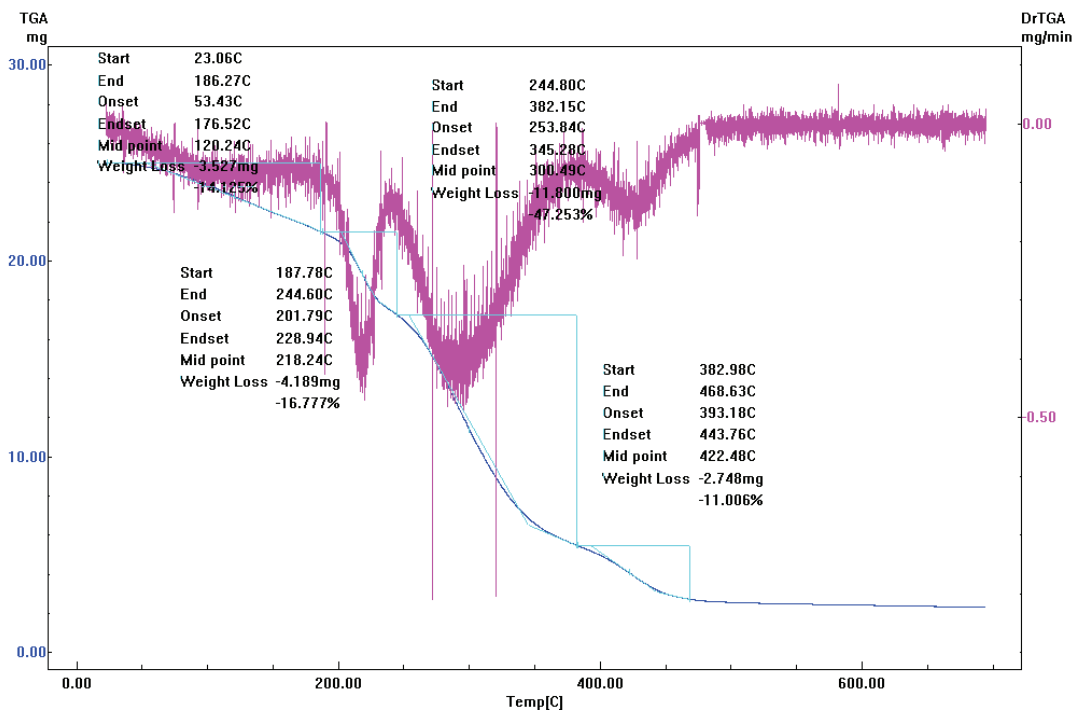


Figura AIV.3. Termograma obtenido por TGA para la formulación G15P2.3R1

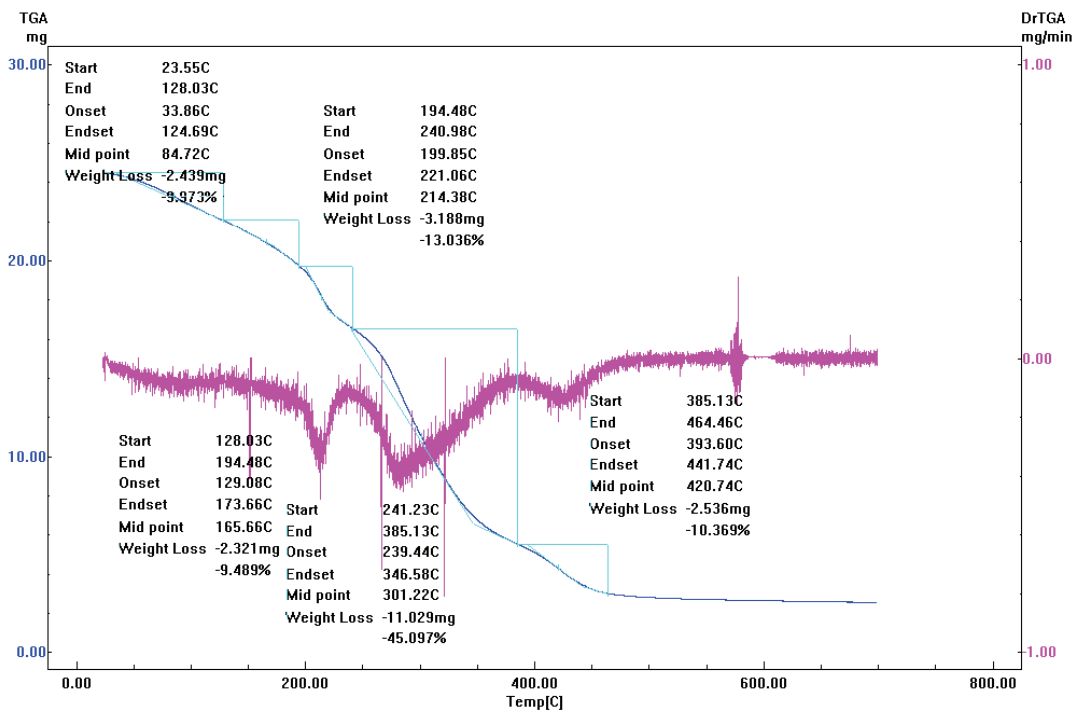


Figura AIV.4. Termograma obtenido por TGA para la formulación G20P1.2R2

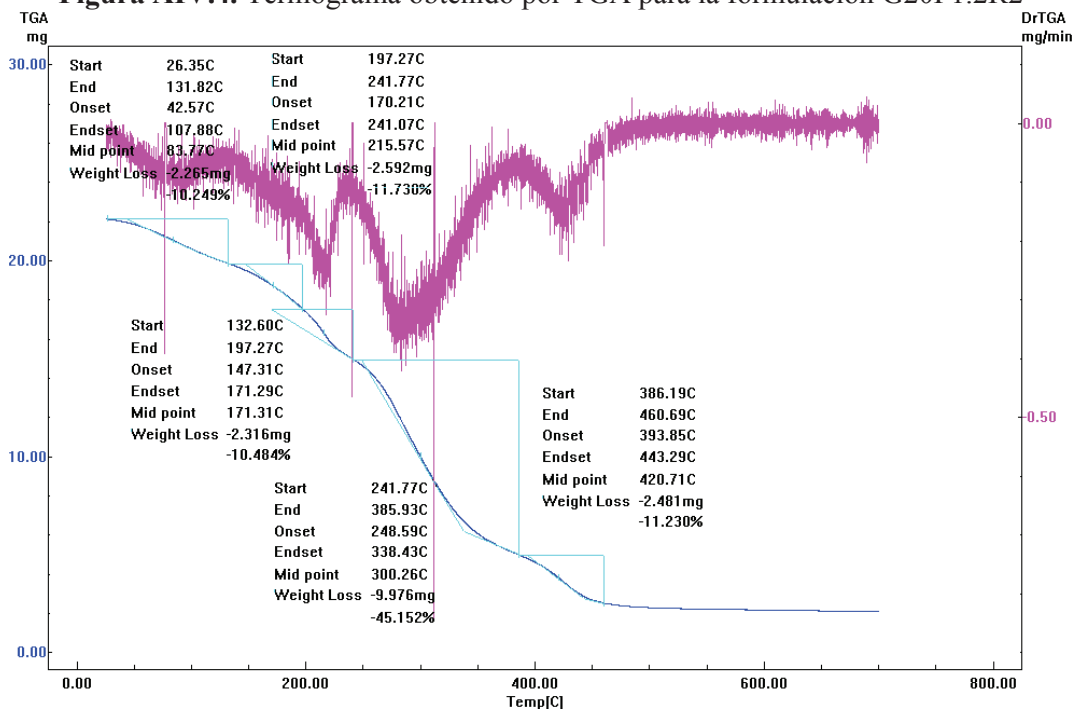


Figura AIV.5. Termograma obtenido por TGA para la formulación G20P1.9R4

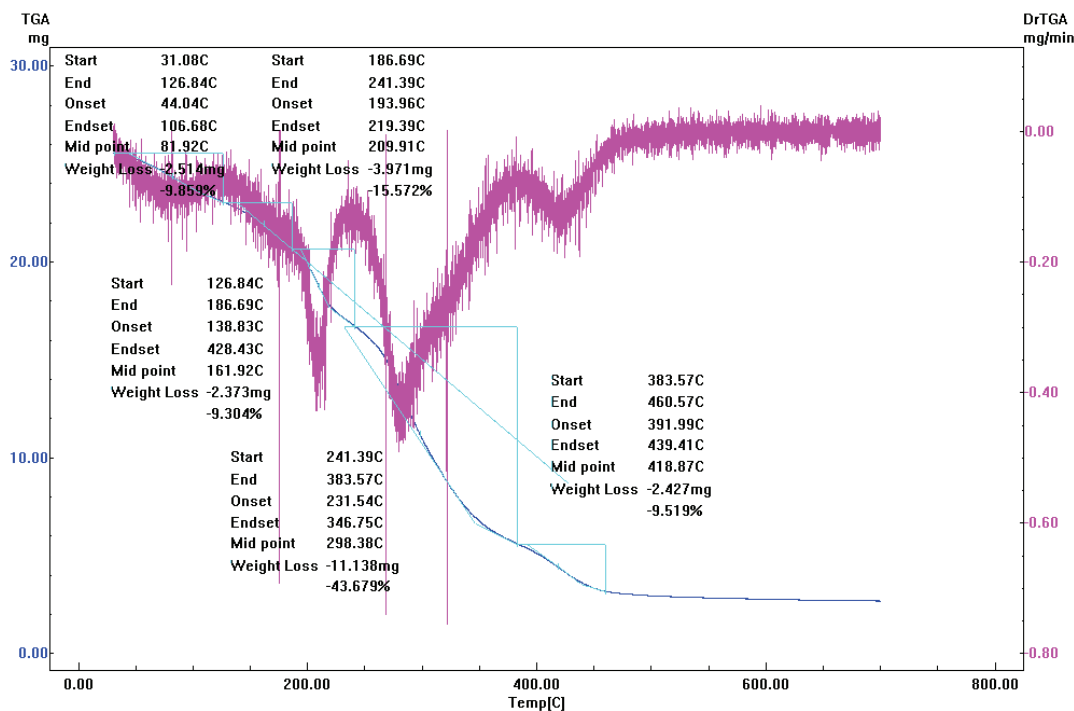


Figura AIV.6. Termograma obtenido por TGA para la formulación G25P1R2

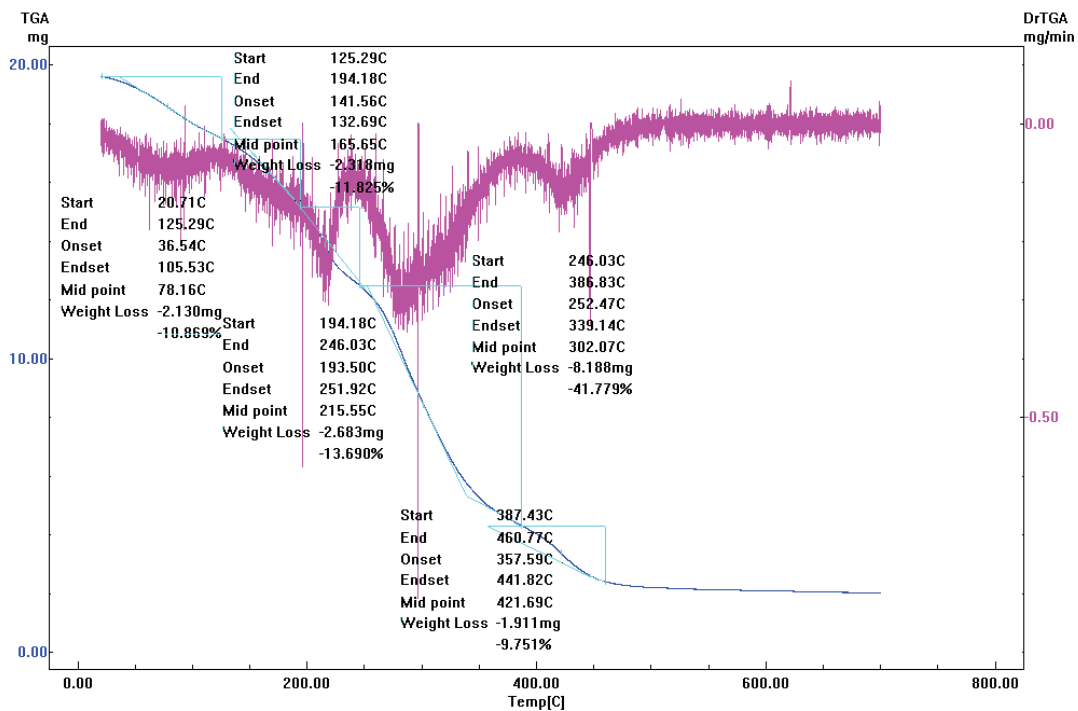


Figura AIV.7. Termograma obtenido por TGA para la formulación G25P1.5R4

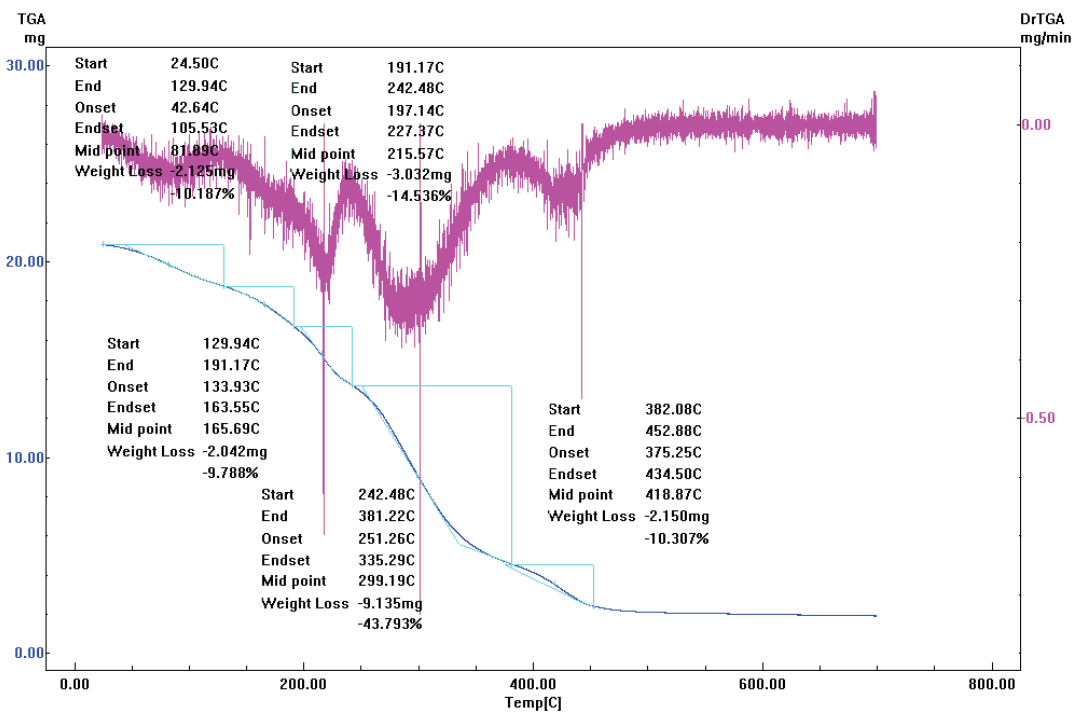


Figura AIV.8. Termograma obtenido por TGA para la formulación G25P2.3R2

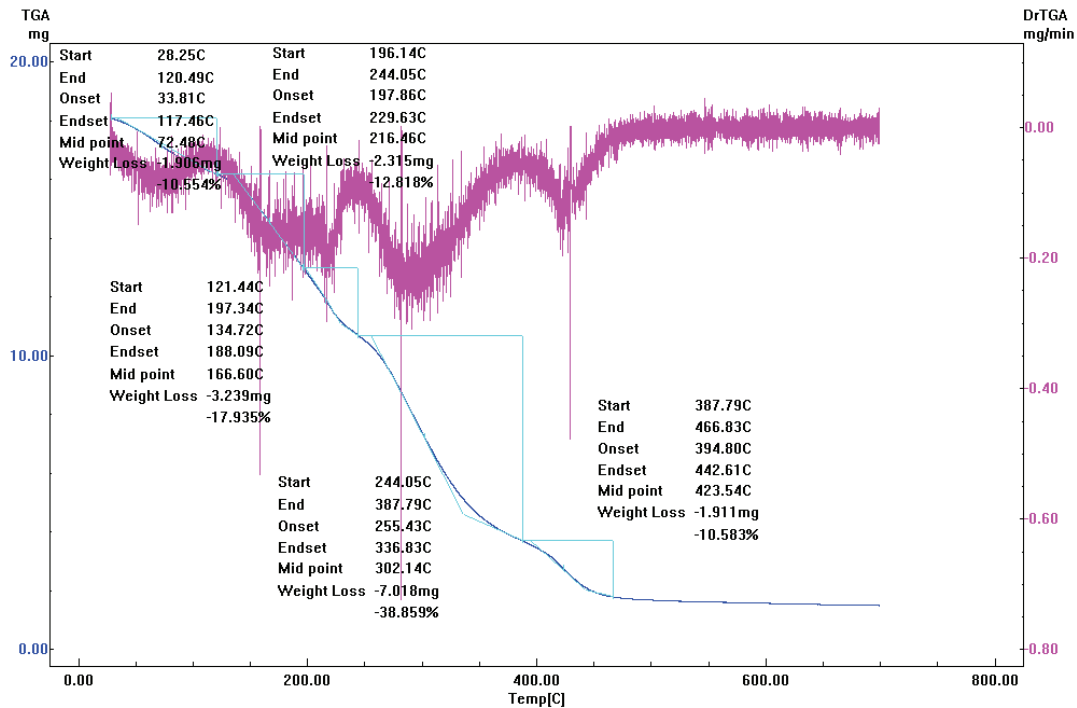


Figura AIV.9. Termograma obtenido por TGA para la formulación G30P1.8R5

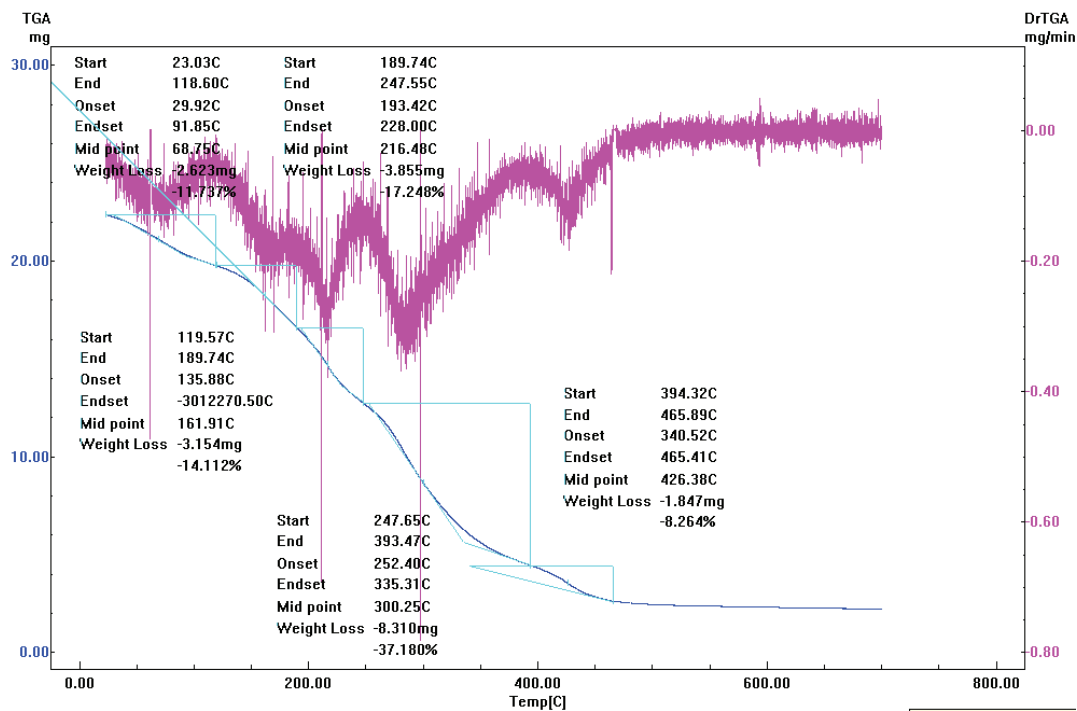


Figura AIV.10. Termograma obtenido por TGA para la formulación G35P1R3

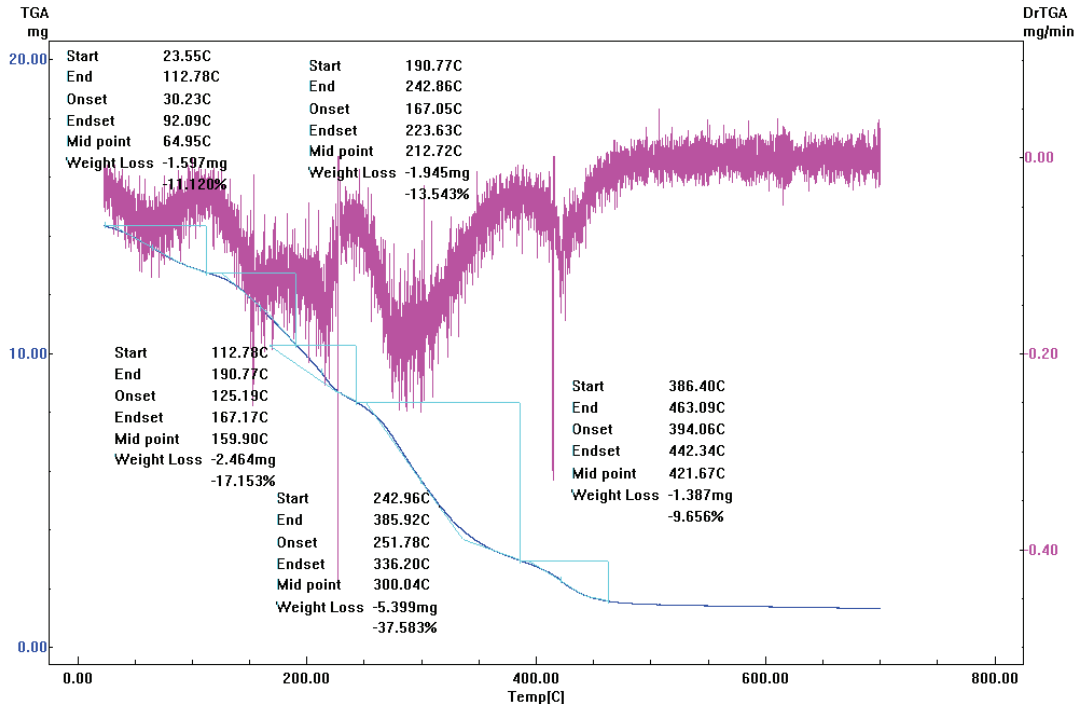


Figura AIV.11. Termograma obtenido por TGA para la formulación G35P1.5R3

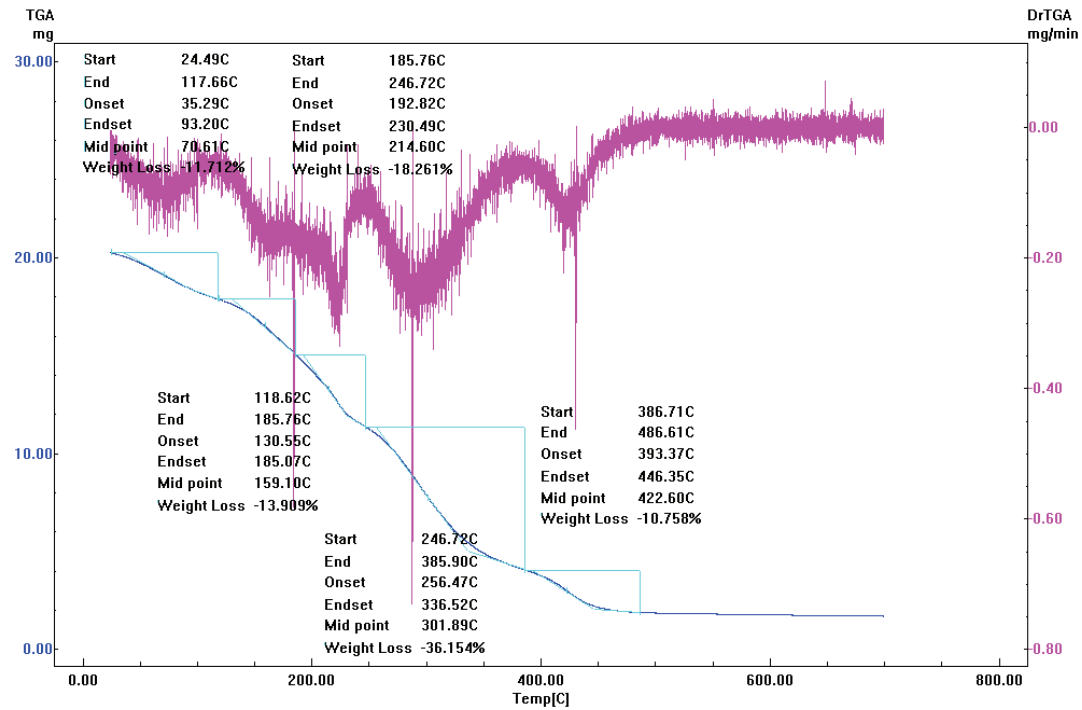


Figura AIV.12. Termograma obtenido por TGA para la formulación G35P2.3R2