

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
AGROINDUSTRIA**

**ESTUDIO DE MEZCLAS BIOPOLIMÉRICAS  
FORMULADAS A PARTIR DE POLIÁCIDO LÁCTICO Y  
ALMIDÓN DE ACHIRA (*Canna edulis*)**

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

**PAMELA YOMAIRA MOLINA SÁNCHEZ**  
(pame\_yms@hotmail.com)

**DIRECTOR: ING. VLADIMIR VALLE, M.Sc.**  
(vladimir.valle@epn.edu.ec)

**Quito, octubre 2017**

© Escuela Politécnica Nacional 2017  
Reservados todos los derechos de reproducción

## **DECLARACIÓN**

Yo, Pamela Yomaira Molina Sánchez 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.

---

Pamela Molina

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Pamela Molina, bajo mi supervisión.

Ing. Vladimir Valle, M.Sc.  
**DIRECTOR DEL PROYECTO**

## **AGRADECIMIENTOS**

La autora agradece el financiamiento otorgado por la Escuela Politécnica Nacional para la realización del proyecto PIS-15-03 *“Obtención, caracterización y evaluación de la biodegradabilidad de biopolímeros formulados a partir de poliácido láctico y almidón termoplástico”*

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
<b>RESUMEN</b>	<b>vii</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>viii</b>
<b>1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>1</b>
1.1. Poliacido láctico como material biopolimérico	1
1.1.1. Biopolímeros	1
1.1.2. Obtención del poliacido láctico	2
1.1.3. Estructura y propiedades del poliacido láctico	3
1.1.4. Nuevas tendencias en el uso del PLA	5
1.2. Mezclas poliacido láctico-almidón	7
1.2.1. Almidón de achira ( <i>Canna edulis</i> )	7
1.2.2. Compatibilizantes	9
1.2.3. Perspectivas de aplicación de mezclas PLA-almidón	10
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>11</b>
2.1. Formulación de mezclas de poliacido láctico, almidón de achira ( <i>Canna edulis</i> ), glicerol y polivinil alcohol	12
2.2. Análisis del comportamiento mecánico de las mezclas biopoliméricas obtenidas	14
2.3. Caracterización de las mezclas biopoliméricas obtenidas mediante la técnica de espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier	14
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>16</b>
3.1. Comportamiento mecánico	19
3.1.1. Resistencia a la tensión	20
3.1.2. Elongación a la rotura	23
3.2. Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier por reflexión total atenuada	26
<b>4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>35</b>
4.1. Conclusiones	35
4.2. Recomendaciones	37
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>38</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>44</b>

**ÍNDICE DE TABLAS**

	<b>PÁGINA</b>
<b>Tabla 2.1.</b> Diseño experimental 3 x 3 x 2 empleado para la formulación	11
<b>Tabla 2.2.</b> Composición de las formulaciones a estudiar	12
<b>Tabla 2.3.</b> Composición másica de cada formulación para 40 g de mezcla	13
<b>Tabla 3.1.</b> Categorización del material resultante de la cámara de mezclado	17
<b>Tabla 3.2.</b> Parámetros evaluados en los ensayos de tracción deformación	19
<b>Tabla AII.1.</b> Análisis de Varianza para resistencia a la tensión	46
<b>Tabla AII.2.</b> Análisis de Varianza para elongación a la rotura	46

## ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
<b>Figura 1.1.</b>	Estereoisómeros del ácido láctico	3
<b>Figura 1.2.</b>	Estructura del poliácido láctico	4
<b>Figura 1.3.</b>	a) Conformación lineal de amilosa; b) Estructura ramificada de la amilopectina	8
<b>Figura 3.1.</b>	Formulación a) 40PL7PV1AG1R homogénea; b) Micrografía de 40PL7PV1AG1R observada a 40X; c) 38PL5PV0,7AG1R heterogénea; d) Micrografía de 38PL5PV0,7AG1R observada a 40X	16
<b>Figura 3.2.</b>	Mezcla biopolimérica posterior al moldeo por compresión	19
<b>Figura 3.3.</b>	Resultados de la resistencia a la tensión de los biopolímeros obtenidos al variar el contenido de polivinil alcohol	20
<b>Figura 3.4.</b>	Resultados de la resistencia a la tensión de los biopolímeros obtenidos al variar el contenido de poliácido láctico	21
<b>Figura 3.5.</b>	Resultados de la resistencia a la tensión de los biopolímeros obtenidos al variar la relación almidón:glicerol	22
<b>Figura 3.6.</b>	Resistencia a la tensión de los biopolímeros evaluados	23
<b>Figura 3.7.</b>	Resultados de la elongación a la rotura de los biopolímeros obtenidos al variar el contenido de polivinil alcohol	24
<b>Figura 3.8.</b>	Resultados de la elongación a la rotura de los biopolímeros obtenidos al variar el contenido de poliácido láctico	24
<b>Figura 3.9.</b>	Resultados de la elongación a la rotura de los biopolímeros obtenidos al variar la relación almidón:glicerol	25
<b>Figura 3.10.</b>	Elongación a la rotura de los biopolímeros evaluados	26
<b>Figura 3.11.</b>	Espectro infrarrojo del poliácido láctico	27
<b>Figura 3.12.</b>	Espectro infrarrojo del almidón de achira	27
<b>Figura 3.13.</b>	Espectro infrarrojo del polivinil alcohol	28
<b>Figura 3.14.</b>	Espectro infrarrojo del glicerol	29
<b>Figura 3.15.</b>	Espectros infrarrojos de a) 38PL3PV1AG3R; b) PLA; c) almidón de achira; d) PVA; e) glicerol	30

<b>Figura 3.16.</b>	Espectros infrarrojos de formulaciones con 40 % de PLA y relación almidón:glicerol 50:50	32
<b>Figura 3.17.</b>	Espectros infrarrojos de formulaciones con 3 % de PVA y relación almidón:glicerol 50:50	32
<b>Figura 3.18.</b>	Espectros infrarrojos de formulaciones con 36 % de PLA y 7 % de PVA	33
<b>Figura 3.19.</b>	Espectros infrarrojos de formulaciones con 40 % de PLA y 5 % de PVA	34
<b>Figura AI.1.</b>	Selección del diseño factorial multinivel	45
<b>Figura AI.2.</b>	Definición de factores y niveles del diseño experimental	45
<b>Figura AIII.1.</b>	Espectros infrarrojos de formulaciones con 36 % de PLA y relación almidón:glicerol 50:50	47
<b>Figura AIII.2.</b>	Espectros infrarrojos de formulaciones con 38 % de PLA y relación almidón:glicerol 50:50	47
<b>Figura AIII.3.</b>	Espectros infrarrojos de formulaciones con 5 % de PVA y relación almidón:glicerol 50:50	48
<b>Figura AIII.4.</b>	Espectros infrarrojos de formulaciones con 7 % de PVA y relación almidón:glicerol 50:50	48

**ÍNDICE DE ANEXOS**

	<b>PÁGINA</b>
<b>ANEXO I</b>	
Condiciones del estudio establecidas en el programa Statgraphics Centurion 16	45
<b>ANEXO II</b>	
Análisis de la varianza	46
<b>ANEXO III</b>	
Espectrogramas agrupados	47

## RESUMEN

El presente proyecto de investigación se enfocó en el estudio de mezclas biopoliméricas formuladas a partir de poliácido láctico (PLA) y almidón de achira (*Canna edulis*). Se empleó un diseño factorial mixto 3 x 3 x 2; los tres factores correspondieron a PLA, polivinil alcohol (PVA) y relación almidón:glicerol. Los niveles establecidos para el PLA fueron 36, 38 y 40 %; el PVA se incorporó al 3, 5 y 7 % mientras que las relaciones almidón:glicerol ensayadas fueron 50:50 y 40:60. La mezcla de los componentes se realizó en un reómetro de torque, en el cual se procesaron las muestras a 120 °C y 90 rpm durante 20 min. El material resultante presentó apariencia homogénea cuando la adición de almidón y glicerol se efectuó en proporciones iguales; por el contrario, los componentes no se integraron en aquellas formulaciones en las que el glicerol se encontraba en un porcentaje superior al almidón debido a que se excedió la concentración crítica del plastificante. Subsiguientemente, el material mezclado fue sometido a moldeo por compresión en una prensa calefactada a 120 °C y 17,24 MPa; como producto de esta fase se obtuvo láminas traslúcidas con aspecto visual uniforme. A continuación, se determinó la resistencia a la tensión y elongación a la rotura de las láminas formadas; se evidenció una relación directamente proporcional entre estas propiedades y el PVA. Al incrementar el PLA, la tensión antes de la ruptura del biopolímero también aumentó; sin embargo, este componente no tiene una influencia estadísticamente significativa sobre la elongación. Los valores de estas propiedades fueron mayores en las láminas formuladas con cantidades equivalentes de almidón y glicerol, en comparación con la relación 40:60. En referencia a la evaluación a través de espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier, los espectros resultantes de las mezclas biopoliméricas registraron bandas de absorción en posiciones similares a las contempladas en los constituyentes puros. No obstante, en los espectrogramas no se evidenciaron bandas diferentes que permitan esclarecer las interacciones existentes entre los elementos de las mezclas PLA-almidón.

## INTRODUCCIÓN

El plástico se ha convertido en un material esencial para la sociedad y las industrias gracias a su liviano peso, bajo costo y versatilidad. En virtud de estas características, el segmento vinculado a empaques se ha convertido en el mayor demandante de componentes plásticos; seguido por el sector de la construcción, electrónico y agrícola (Plastics Europe, 2016, pp. 17-24). A pesar de estas ventajas, los polímeros convencionales tales como las poliolefinas son incluidos dentro de los principales causantes del deterioro ambiental cuando se transforman en desechos ya que son destinados a rellenos sanitarios, a la incineración o permanecen dispersos en la naturaleza; mientras que una mínima fracción de los residuos es reciclada (Avérous y Pollet, 2012, pp. 13-14; Ellen MacArthur Foundation, 2016, p. 17). Para contrarrestar esta problemática, actualmente se propone a la elaboración de biopolímeros como una opción de creciente interés por el empleo de fuentes renovables y degradables, en su mayoría; adicionalmente, se enfatiza la búsqueda y el desarrollo de nuevos materiales dentro de esta área, con el afán de obtener propiedades similares a los polímeros tradicionales y a un costo equiparable (Webb, Arnott, Crawford e Ivanova, 2013, pp. 9-10). En este ámbito, las investigaciones realizadas posicionan al poliácido láctico (PLA) como un poliéster biodegradable prometedor por su transparencia y procesamiento relativamente simple (Shirai et al., 2013, p. 19; Sin, Rahmat y Rahman, 2013, p. 13). No obstante, en la actualidad el costo del PLA es superior si se compara con el de los plásticos tradicionales; por lo que ha surgido la necesidad de realizar mezclas en las que se integre materias primas, como el almidón, debido a su biodegradabilidad, costo módico y origen renovable (Xiao, Wang, Yang y Gauthier, 2012, p. 247). De esta manera se acelera la biodegradación del material final y se incrementa el rango de aplicaciones en productos que posean cortos ciclos de vida (Akrami, Ghasemi, Azizi, Karrabi y Seyedabadi, 2016, p. 254; Kóvacs y Tábi, 2011, p. 2). Sin embargo, la hidrofobicidad del PLA, contraria a la hidrofiliidad del almidón, ocasiona que la interacción interfacial entre estos biopolímeros sea escasa. Con la finalidad de resolver esta incompatibilidad, se han agregado plastificantes y agentes de acoplamiento a las mezclas con PLA ya que permiten que la dispersión y afinidad sea superior (Akrami et al., 2016, p. 254); en este

sentido el polivinil alcohol (PVA) es empleado como compatibilizante en dichas mezclas para conseguir una mayor interacción (Lu, Xiao y Xu, 2009, p. 369).

Por otra parte, el almidón es considerado como uno de los materiales más provechosos en la fabricación de plásticos biodegradables (Vieira, Silva, Santos y Beppu, 2011, p. 257). En este contexto, ciertos cultivos originarios de Sudamérica se catalogan como fuentes alternativas del polisacárido tal como la achira (*Canna edulis*) (Liu et al., 2016, p. 2). No obstante, la generación de valor agregado a este rizoma aún es incipiente en el país ya que las alternativas para la transformación agroindustrial de este cultivo no se han desarrollado en su totalidad (Barrera, Tapia y Monteros, 2004, p. 1).

Con los antecedentes expuestos, el presente trabajo plantea la formulación de mezclas biopoliméricas a partir de poliácido láctico y almidón de achira (*Canna edulis*) así como también su caracterización mecánica y por espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier.

# **1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

## **1.1. POLIÁCIDO LÁCTICO COMO MATERIAL BIOPOLIMÉRICO**

### **1.1.1. BIOPOLÍMEROS**

Numerosos materiales pueden ser definidos como biopolímeros a partir de dos criterios: el origen renovable de la materia prima y su biodegradabilidad. Debido a la amplia variedad de polímeros que integran este grupo, resulta difícil establecer características en común entre éstos (Philp, Bartsev, Ritchie, Baucher y Guy, 2012, p. 3).

Sin embargo, Niaounakis (2015) diferencia a la familia de biopolímeros en tres tipos. El primero está conformado por materiales poliméricos obtenidos directamente de sistemas vivos tales como plantas, animales y microorganismos; adicionalmente, se incluyen los polímeros biodegradables sintetizados por métodos químicos a partir de componentes biológicos. Entre las sustancias que conforman esta agrupación se destaca el almidón, poliácido láctico (PLA) y polihidroxialcanoatos (PHAs) (p. 2).

La segunda agrupación está compuesta por ciertos biopolímeros que se encuentran disponibles en la naturaleza y por algunos compuestos sintéticos de origen renovable; este conjunto se caracteriza por congregarse materiales incapaces de biodegradarse tales como el ámbar, caucho, biopolietileno y biopolipropileno. Finalmente, la última clase se encuentra constituida por polímeros catalogados como biodegradables y aptos para el compostaje elaborados a partir de combustibles fósiles (Niaounakis, 2013, p. 79).

Debido al beneficio ambiental que representa la obtención de biopolímeros, estos materiales registran un crecimiento acelerado en los últimos años. Por otro lado, los estudios referentes a la mezcla de materiales biopoliméricos, así como los intentos para lograr termoplásticos semejantes a los plásticos derivados del

petróleo aportaron notoriamente al desarrollo de esta temática (Philp et al., 2012, p. 3).

En este contexto, el PLA es uno de los biopolímeros más investigados en la actualidad ya que, además de provenir de fuentes renovables, es biodegradable. Estas cualidades permiten disminuir la dependencia de los combustibles fósiles y el consumo de energía entre 25 y 55 %, en comparación con los requerimientos vinculados a la elaboración de plásticos tradicionales (Xiao et al., 2012, p. 247). Adicionalmente, el PLA registra una producción superior a la de otros polímeros semejantes debido a la madurez tecnológica que se ha logrado para la fabricación del material en masa, mientras que sus similares aún se encuentran en etapas de desarrollo (Sin et al., 2013, p. 20).

Desde otro punto de vista, el PLA ha sobresalido por su capacidad de procesabilidad en los equipos empleados en el tratamiento de polímeros convencionales para la obtención del producto final (Zeng, Li y Du, 2015, p. 32547). Estas ventajas justifican el desarrollo e interés que ha recibido el PLA a diferencia de otros polímeros biodegradables.

### **1.1.2. OBTENCIÓN DEL POLIÁCIDO LÁCTICO**

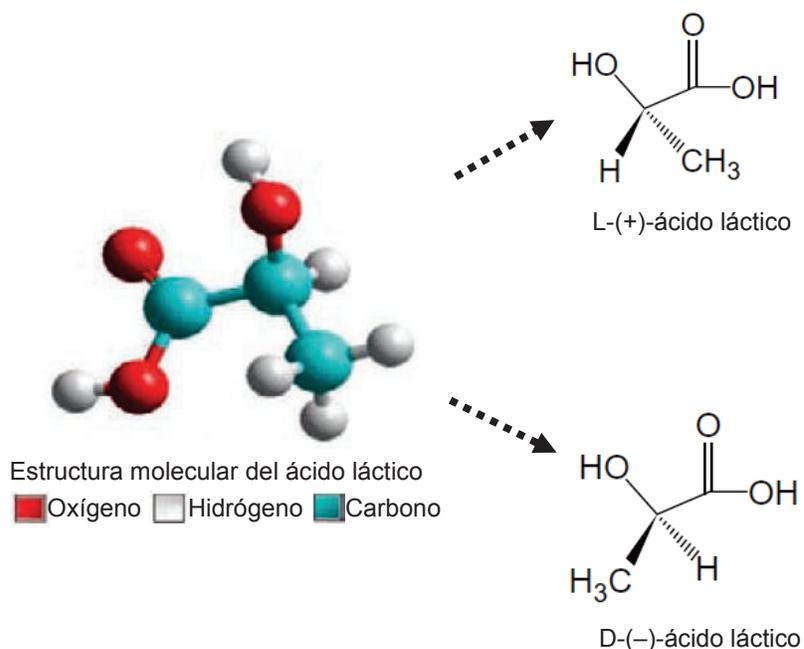
El PLA es un poliéster termoplástico alifático que se obtiene a partir del ácido láctico (LA), el mismo que resulta de la síntesis química de lactonitrilo o de la fermentación de productos agrícolas y coproductos de la industria de alimentos mediante bacterias del género *Lactobacillus* (Nampoothiri, Nair y John, 2010, p. 8494). La selección de la fuente para la producción de ácido láctico y posteriormente del PLA depende del costo, disponibilidad y pureza por lo que se han empleado diversos sustratos tales como almidón de yuca, papa y cebada, mazorcas y tallos de maíz, entre otros (Jamshidian, Tehrany, Imran, Jacquot y Desobry, 2010, p. 555).

Posterior a la fermentación, el ácido láctico puede ser transformado a PLA mediante dos procesos: policondensación directa y polimerización por apertura de anillo. La

primera vía se caracteriza por su sencillez en comparación al otro mecanismo; sin embargo, a escala industrial se emplea el segundo método ya que se alcanza un biopoliéster de mayor peso molecular (Sin, Rahmat y Rahman, 2012, p. 94).

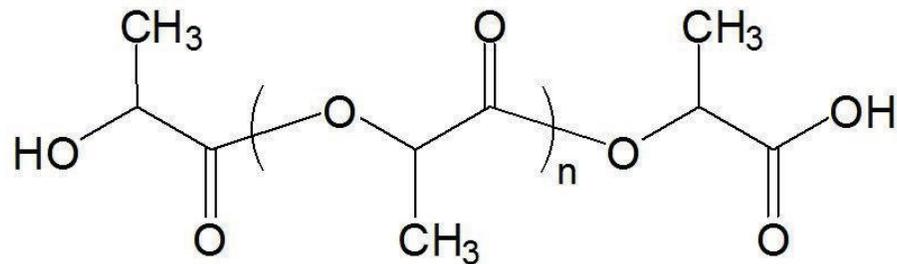
### 1.1.3. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL POLIÁCIDO LÁCTICO

Debido a que el monómero empleado en la producción de PLA es una molécula quiral que presenta dos estereoisómeros representados en la Figura 1.1., existe la posibilidad de elaborar poliácido láctico con propiedades definidas como resultado de la variación en la relación de los enantiómeros en la cadena del polímero (Djonlagic y Nikolic, 2011, p. 155). No obstante, el PLA que se comercializa contiene L y D ácido láctico en una proporción correspondiente a 96:4 (Jamshidian et al., 2010, p. 560).



**Figura 1.1.** Estereoisómeros del ácido láctico  
(Sin et al., 2012, p. 74)

Como resultado de la presencia de radicales metilo (-CH<sub>3</sub>) en la estructura del PLA, la misma que se aprecia en la Figura 1.2., el material exhibe un comportamiento hidrofóbico (Niaounakis, 2015, p. 10).



**Figura 1.2.** Estructura del poliácido láctico  
(Yew, Yusof, Ishak e Ishiaku, 2005, p. 493)

En referencia a las propiedades mecánicas, el PLA posee una resistencia a la tensión equivalente a 59 MPa y su elongación a la rotura es de alrededor de 7 % (Jamshidian et al., 2010, p. 561). Por esta razón, el PLA es considerado como un polímero frágil que requiere modificaciones físicas y/o químicas para su aplicación. Otra desventaja de este material es la escasa propiedad de barrera al oxígeno, dióxido de carbono y vapor de agua ya que limita su aprovechamiento por sí solo en sectores industriales como el de empaques (Xiao et al., 2012, p. 248). No obstante, este biopolíéster proporciona resistencia a la grasa y aceite además de mantener el aroma y sabor del producto contenido (Cooper y ARGO Group International, 2013, p. 119).

Con respecto a las características térmicas, la fusión del poliácido láctico ocurre entre 170 y 180 °C, mientras que su temperatura de transición vítrea se encuentra próxima a 60 °C (Djonlagic y Nikolic, 2011, p. 159). A causa de la facilidad de procesamiento del PLA, éste puede ser transformado térmicamente a través de extrusión, método de *casting*, moldeo por soplado e hilado de fibras (Xiao et al., 2012, p. 247; Zeng et al., 2015, p. 32546).

Desde otra perspectiva, el empleo de este material se ha condicionado por el elevado costo desde el inicio de su producción en comparación con los polímeros elaborados a partir de fuentes fósiles. No obstante, la optimización de los procesos de obtención de ácido láctico y consecuentemente PLA, así como la creciente demanda de este material han reducido su valor permitiendo de esta manera expandir su aplicación a otras áreas (Xiao et al., 2012, p. 270).

#### 1.1.4. NUEVAS TENDENCIAS EN EL USO DEL PLA

Sin et al. (2012) clasifican las aplicaciones del PLA en tres categorías: farmacéutica o biomédica, doméstica e ingenieril (p. 302). Dentro de la primera agrupación se han desarrollado implantes, suturas, tornillos para la fijación de fracturas y portadores de medicamentos que liberan los agentes activos de forma controlada en tratamientos largos gracias a la biocompatibilidad y bioresorbabilidad del PLA en el cuerpo humano (Avérous, 2013, p. 185; Wittaya, 2012, p. 118).

Dentro del segundo conjunto se incluyen botellas de bebidas, productos descartables, empaques y films para alimentos, pañales, juguetes, tarjetas con fines transaccionales y contenedores rígidos destinados a cosméticos (Nampoothiri et al., 2010, p. 8499; Sin et al., 2012, pp. 303-316).

Adicionalmente, se integran recipientes que almacenan alimentos frescos y otros productos que no resultan perjudicados por la permeabilidad al oxígeno propia del polímero. Debido a que cerca del 70 % del PLA se destina a la elaboración de empaques, ésta se destaca como su principal aplicación (Jamshidian et al., 2010, pp. 553- 561).

En este contexto, el PLA es generalmente reconocido como seguro GRAS por la Administración de Alimentos y Medicamentos FDA para todas las aplicaciones de empaques ya que la migración del biopolíéster hacia los alimentos es escasa (Ahmed, 2017, p. 261; Jamshidian et al., 2010, pp. 553- 561).

El PLA también es empleado en la industria automotriz, construcción, eléctrica y electrónica; no obstante, su aprovechamiento en estas áreas continúa en investigación.

Por otra parte, el desarrollo de materiales originados de PLA con un enfoque en aplicaciones agronómicas se encuentra más evolucionado (Sin et al., 2012, p. 321). En el sector agrícola, los hilos para invernaderos tradicionalmente elaborados a partir de polietileno o polipropileno pueden ser reemplazados por cuerdas de PLA

ya que son altamente resistentes a la radiación UV y permiten que las plantas se mantengan erguidas mediante un sistema de tutoreo durante todo el ciclo del cultivo sin que estos filamentos pierdan su fuerza. Luego de la cosecha, estos cordones son tratados como desechos orgánicos y se destinan al compostaje (Guerrini, Borreani y Voojjs, 2017, p. 42).

Otra aplicación del PLA se distingue en las fundas agrícolas que contienen plántulas o semillas, las mismas que pueden ser enterradas en el suelo sin que su remoción sea necesaria (Sin et al., 2012, p. 322). Nampoothiri et al. (2010) aseguran que el PLA puede ser procesado para obtener una matriz de encapsulamiento que libere herbicidas de forma controlada (p. 8499).

Adicionalmente, los agrotexiles que se emplean como cobertores de suelo; esteras para acolchamiento y redes antigranizo también pueden ser fabricados a partir de PLA, al igual que los geotexiles. Estos últimos son materiales que se utilizan para la reconstrucción de bosques y restauración vegetal en campo abierto por lo que deben ser biodegradables y compostables para evitar que los residuos plásticos permanezcan luego de la revegetación (Guerrini et al., 2017, p. 53).

Desde el punto de vista económico, la ubicación de estas capas protectoras biodegradables sobre la superficie del suelo reduce costos indirectos como la remoción del film luego de la cosecha, disminuye el consumo de agua y contribuye al control de plagas (Shantini, Huong, Ramachandran y Amirul, 2015, p. 137).

En otro orden de ideas, la modificación del PLA ha permitido mejorar las propiedades de este biopoliéster con el objetivo de conseguir parámetros particulares útiles en aplicaciones más específicas.

De este modo, las mezclas de PLA y almidón se han convertido en una alternativa prometedora que ha llamado la atención debido a la obtención de materiales completamente biodegradables (Akrami et al., 2016, p. 254).

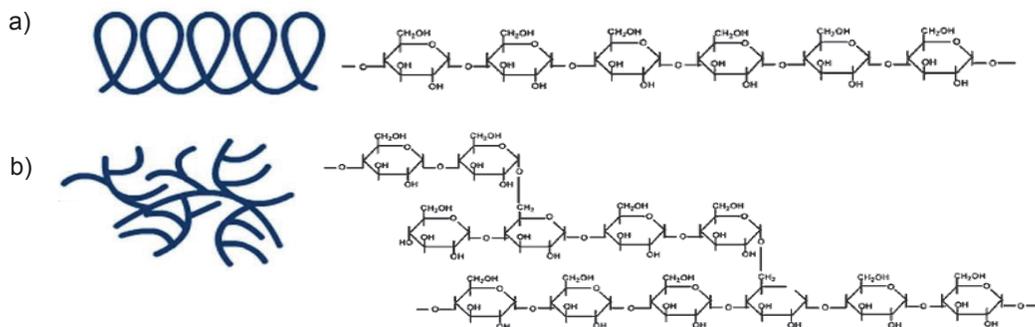
## 1.2. MEZCLAS POLIÁCIDO LÁCTICO-ALMIDÓN

### 1.2.1. ALMIDÓN DE ACHIRA (*Canna edulis*)

Dentro de la amplia gama de polisacáridos, el almidón es considerado como uno de los materiales más provechosos en la fabricación de plásticos biodegradables por su disponibilidad y costo relativamente bajo. Este carbohidrato también ha incursionado como materia prima en productos alimenticios y farmacéuticos, adhesivos, pinturas y papel debido a propiedades tales como retención de agua, formación de geles y aporte de viscosidad que dependen principalmente del tamaño y la forma de los gránulos (Bello y Acevedo, 2017, p. 1; Vieira et al., 2011, p. 257).

A pesar de que el almidón comercial se extrae a partir de maíz, trigo, sorgo, papa y arroz, ciertos cultivos originarios de Sudamérica se catalogan como fuentes alternativas de almidón tal como la achira (*Canna edulis*), debido a que su rizoma seco contiene entre 70 a 80 % del polisacárido. Adicionalmente, esta planta se adapta de manera fácil para crecer en diversos entornos y la incidencia de enfermedades y plagas sobre ésta es mínima; en consecuencia, se convierte en una opción favorable para la obtención de almidón (Liu et al., 2016, p. 2; Sun, 2013, p. 4).

Este biopolímero de origen natural está constituido por glucosa; cuando las unidades del glúcido se unen a través de enlaces  $\alpha$ -(1-4) componen la amilosa, la misma que presenta una estructura lineal y configura la región amorfa del almidón. En contraste, los enlaces  $\alpha$ -(1-6) que agrupan a las unidades de glucosa en forma de ramificaciones adjuntas a una sección lineal, en la que también se distinguen enlaces  $\alpha$ -(1-4) entre las moléculas del monosacárido, conforman la amilopectina. Esta macromolécula es la responsable de la cristalinidad del almidón a pesar de que las zonas ramificadas forman parte de la fracción amorfa (Bello y Acevedo, 2017, p. 2). En la Figura 1.3. se exhibe las estructuras de la amilosa y amilopectina.



**Figura 1.3.** a) Conformación lineal de amilosa; b) Estructura ramificada de la amilopectina

(Avérous y Pollet, 2012, p.18; Bello y Acevedo, 2017, p.3)

Los gránulos de almidón son semicristalinos por la presencia de amilosa y amilopectina en diferentes fracciones que dependen del origen botánico empleado para su extracción; de manera específica, la amilosa contenida en el almidón de este rizoma se aproxima al 35 % (Aprianita, Vasiljevic, Bannikova y Kasapis, 2014, p. 3671).

En referencia a la forma, los gránulos de almidón comercial de achira son mayoritariamente ovalados lenticulares; no obstante, también se pueden encontrar estructuras circulares y poligonales. En cuanto al tamaño, se precisa un diámetro mayor promedio cercano a 56  $\mu\text{m}$ ; este valor señala que los gránulos de almidón de achira poseen dimensiones superiores en comparación con otras fuentes tradicionales del polisacárido tales como maíz, yuca y papa (Aprianita et al., 2014, p. 3675; Moreno, Vásquez, Puentes, Mahecha y De Francisco, 2016, p. 1472).

Por otra parte, Sun (2013) menciona que algunos productos obtenidos de fuentes agrícolas no pueden ser utilizados de forma directa por las particularidades que exhiben naturalmente (p. 8). En el caso del almidón, ciertas características tales como la sensibilidad al agua, ineficientes propiedades mecánicas en el estado nativo y su degradación a una temperatura inferior a la de fusión, dificultan el procesamiento del polisacárido como termoplástico sin previa modificación. Por esta razón, se requieren métodos de procesamiento y tecnologías que conviertan el almidón original en otro material funcional (Cooper y ARGO Group International, 2013, p. 126).

Una opción que permite modificar la estructura del carbohidrato es el tratamiento con alcoholes polihídricos tales como glicerol y sorbitol. Estos compuestos provocan la disrupción de los gránulos y la pérdida de la cristalinidad del polisacárido, de esta manera se consigue almidón termoplástico; este último se mezcla con otros polímeros biodegradables como el PLA para producir bioplásticos flexibles, resistentes a la humedad y con mayor estabilidad (Cooper y ARGO Group International, 2013, p. 126).

### **1.2.2. COMPATIBILIZANTES**

Debido a que el PLA es un polímero hidrofóbico mientras que el almidón es de naturaleza hidrofílica, la mezcla de estos componentes es incompatible (Akrami et al., 2016, p. 254).

Para cambiar esta condición, Wittaya (2012) propone que la adhesión interfacial entre los dos materiales mejora si se incorpora a la mezcla un tercer elemento que posea propiedades intermedias para que actúe como agente de acoplamiento entre el PLA y el polisacárido (p. 19).

En referencia a los compatibilizantes empleados con mayor frecuencia en las mezclas PLA-almidón, se destacan el anhídrido maleico, ácido acrílico y diisocianato de difenilmetano (Xiong et al., 2013, p. 810). Sin embargo, estos compuestos son perjudiciales para la salud (Wang, Yu, Chang y Ma, 2008, p. 109). Una alternativa de nula toxicidad que favorece la compatibilidad de la mezcla en estudio es el polivinil alcohol (PVA) (Lu et al., 2009, p. 369); el mismo que es comercializado con distintos grados de hidrólisis (Sin et al., 2013, p. 13).

A consecuencia de las propiedades emulsificantes del PVA, este componente disminuye el tamaño de la fase dispersa a través de la reducción de la tensión interfacial y evita que la mencionada fase se aglomere; en consecuencia, se consigue la compatibilización de la mezcla polimérica PLA-almidón (Zeng et al., 2015, p. 10).

### 1.2.3. PERSPECTIVAS DE APLICACIÓN DE MEZCLAS PLA-ALMIDÓN

La disponibilidad del almidón de achira, la eficiencia energética para la producción de la mezcla PLA-almidón y el impacto positivo en la comunidad social permiten la utilización del cultivo en un ámbito diferente al alimenticio en el que posee valor agregado (Sun, 2013, p. 6).

En este orden de ideas, la nueva variedad de materiales originados por la plastificación y mezcla del polisacárido con otros componentes poliméricos como el PLA y PVA incrementa el rango de aplicaciones del material resultante y reduce el costo de su producción ya que esta operación no requiere de técnicas o equipos especializados para ejecutarse (Carvalho, 2013, p. 139; Gandini y Belgacem, 2013, p. 79).

Adicionalmente, mediante la mezcla PLA-almidón se mejoran las propiedades que presenta la estructura del almidón por sí solo y se acelera la biodegradación del material (Akrami et al., 2016, p. 254; Sin et al., 2013, p. 20). Desde este punto de vista, es conveniente emplear el nuevo biopolímero en aplicaciones que involucren cortos ciclos de vida, por ejemplo, en la fabricación de mangos de cepillos de dientes que se ofrecen en hoteles o en fundas de un solo uso para desechos orgánicos (Cooper y ARGO Group International, 2013, p. 130; Kóvacs y Tábi, 2011, p. 2).

En el sector agrícola, las películas para *mulching* así como las bandejas para semilleros, contenedores de germinación y macetas alveolares pueden ser elaboradas a partir de mezclas PLA-almidón (Djonlsgic et al, 2011, p. 182; Kovács y Tábi, 2011, p. 2).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Para el desarrollo del trabajo se seleccionó un diseño factorial mixto 3 x 3 x 2; los tres factores correspondieron a la concentración de PLA, contenido de PVA y relación almidón:glicerol, este último actuó como plastificante mientras que el PVA compatibilizó la mezcla PLA-almidón. Los niveles establecidos para cada componente se encuentran descritos en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Diseño experimental 3 x 3 x 2 empleado para la formulación de las mezclas biopoliméricas

Componentes		
PLA (%)	PVA (%)	Relación almidón:glicerol
36	3	50:50
38	5	40:60
40	7	

Estas condiciones de estudio se introdujeron en el programa Statgraphics Centurion XVI tal como se describe en el ANEXO I. Adicionalmente, cada formulación obtenida del diseño experimental fue denominada conforme a su composición, como se muestra a continuación:

$$\alpha\text{PL}\beta\text{PV}\gamma\text{AG}\delta\text{R}$$

En donde:

$\alpha$ : porcentaje másico de PLA

PL: poliácido láctico

$\beta$ : porcentaje másico de PVA

PV: polivinil alcohol

$\gamma$ : relación en masa de almidón:glicerol

AG: almidón:glicerol

$\delta$ : número de réplica

R: réplica

En la Tabla 2.2., se detalla el porcentaje de los componentes para cada una de las 18 formulaciones planteadas a partir del diseño experimental.

**Tabla 2.2.** Composición de las formulaciones a estudiar

Formulación	Componente (%)			
	PLA	PVA	Almidón de achira	Glicerol
36PL3PV1AG	36	3	30,5	30,5
36PL5PV1AG	36	5	29,5	29,5
36PL7PV1AG	36	7	28,5	28,5
36PL3PV0,7AG	36	3	24,4	36,6
36PL5PV0,7AG	36	5	23,6	35,4
36PL7PV0,7AG	36	7	22,8	34,2
38PL3PV1AG	38	3	29,5	29,5
38PL5PV1AG	38	5	28,5	28,5
38PL7PV1AG	38	7	27,5	27,5
38PL3PV0,7AG	38	3	23,6	35,4
38PL5PV0,7AG	38	5	22,8	34,2
38PL7PV0,7AG	38	7	22,0	33,0
40PL3PV1AG	40	3	28,5	28,5
40PL5PV1AG	40	5	27,5	27,5
40PL7PV1AG	40	7	26,5	26,5
40PL3PV0,7AG	40	3	22,8	34,2
40PL5PV0,7AG	40	5	22,0	33,0
40PL7PV0,7AG	40	7	21,2	31,8

De manera complementaria, se efectuó tres réplicas por cada formulación señalada en el diseño con el propósito de asegurar la reproducibilidad de las propiedades de los materiales y consecuentemente, la confiabilidad de los resultados.

## **2.1. FORMULACIÓN DE MEZCLAS DE POLIÁCIDO LÁCTICO, ALMIDÓN DE ACHIRA (*Canna edulis*), GLICEROL Y POLIVINIL ALCOHOL**

Inicialmente, el almidón de achira (grado alimenticio) provisto por la comercializadora CAMARI fue tamizado con el empleo de una malla N° 200 marca HUMBOLDT modelo H-3920. Se procedió a descartar el material retenido mientras que el almidón que se cribó se mantuvo durante 2 h a 40 °C en una estufa de

laboratorio marca MMM Group VENTICELL modelo LSIS-B2V/VC 55 para la remoción de humedad. El PLA (98 % de pureza) suministrado por ECUAMATTERLAB al igual que el PVA (88 % grado de hidrólisis) adquirido en la comercializadora SEKISUI, fueron secados a 40 °C por 4 h (Jamshidian et al., 2010, p. 556).

Después, se incorporó el glicerol (99 % de pureza) obtenido de la casa comercial Toptrading Productos Químicos a una mezcla constituida por almidón de achira, PLA y PVA, ésta se homogeneizó manualmente. En la Tabla 2.3. se describe la cantidad agregada de cada componente para obtener una formulación de 40 g.

**Tabla 2.3.** Composición másica de cada formulación para 40 g de mezcla

Formulación	Masa (g)			
	PLA	PVA	Almidón de achira	Glicerol
36PL3PV1AG	14,40	1,20	12,20	12,20
36PL5PV1AG	14,40	2,00	11,80	11,80
36PL7PV1AG	14,40	2,80	11,40	11,40
36PL3PV0,7AG	14,40	1,20	9,76	14,64
36PL5PV0,7AG	14,40	2,00	9,44	14,16
36PL7PV0,7AG	14,40	2,80	9,12	13,68
38PL3PV1AG	15,20	1,20	11,80	11,80
38PL5PV1AG	15,20	2,00	11,40	11,40
38PL7PV1AG	15,20	2,80	11,00	11,00
38PL3PV0,7AG	15,20	1,20	9,44	14,16
38PL5PV0,7AG	15,20	2,00	9,12	13,68
38PL7PV0,7AG	15,20	2,80	8,80	13,20
40PL3PV1AG	16,00	1,20	11,40	11,40
40PL5PV1AG	16,00	2,00	11,00	11,00
40PL7PV1AG	16,00	2,80	10,60	10,60
40PL3PV0,7AG	16,00	1,20	9,12	13,68
40PL5PV0,7AG	16,00	2,00	8,80	13,20
40PL7PV0,7AG	16,00	2,80	8,48	12,72

Posteriormente, la mezcla fue homogeneizada mediante una cámara de mezclado marca HAAKE modelo 557-9300 ensamblado con dos rotores helicoidales en su

estructura. La muestra permaneció en este equipo por 20 min a 120 °C y con una velocidad de rotación de 90 rpm.

Por último, 30 g del material obtenido en esta etapa fue colocado entre placas metálicas y se sometió a moldeo por compresión en una prensa calefactada CARVER modelo 2112, en la que se efectuó un precalentamiento de la muestra durante 5 min a 120 °C y finalmente se comprimió hasta 17,24 MPa por 10 minutos.

## **2.2. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LAS MEZCLAS BIOPOLIMÉRICAS OBTENIDAS**

La caracterización mecánica fue realizada conforme a la norma ASTM D 882-12 “*Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*” mediante la elaboración de probetas normalizadas a partir de las láminas obtenidas en la fase de moldeo por compresión (ASTM, 2016, pp. 1-11).

Se efectuaron cinco mediciones de espesor de cada probeta con el empleo de un medidor marca Mitutoyo modelo 547-401. Seguidamente, estos fragmentos estandarizados fueron sometidos a pruebas mecánicas de tracción-deformación con el uso de un equipo de ensayos universales marca INSTRON modelo 3365, el mismo que proporcionó valores referentes a la resistencia a la tensión y elongación a la rotura de cada muestra.

## **2.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS BIOPOLIMÉRICAS OBTENIDAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADAS DE FOURIER**

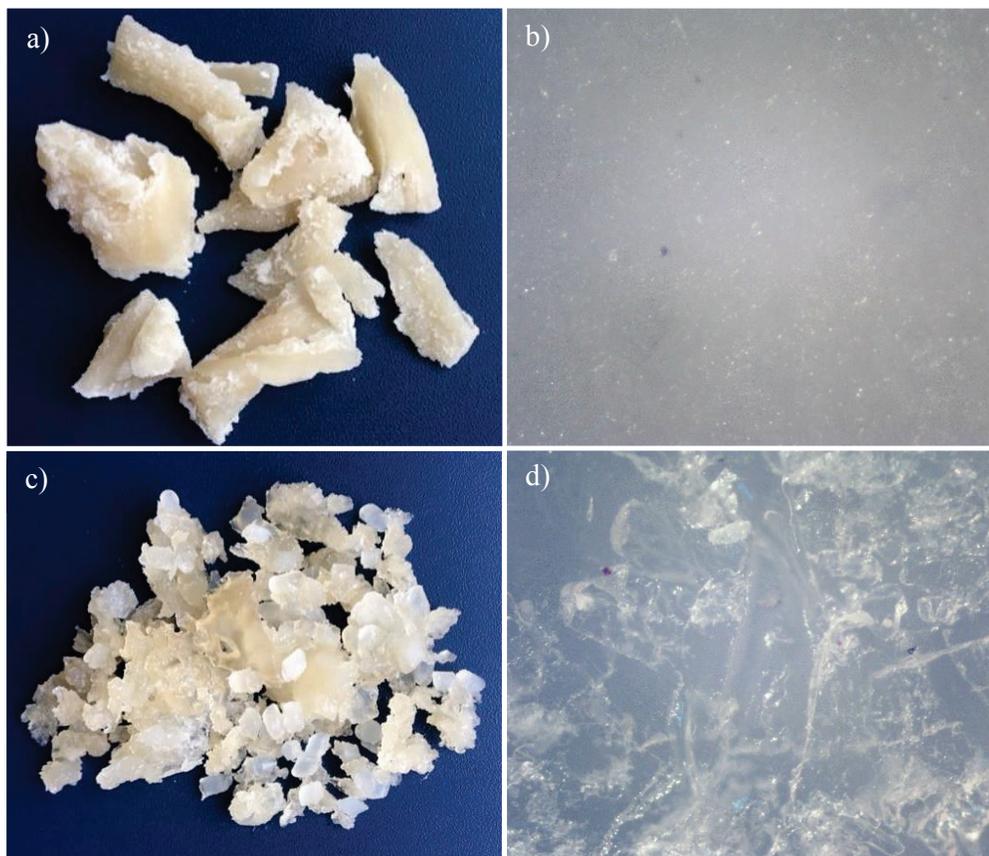
La presencia o ausencia de grupos funcionales en las mezclas biopoliméricas se evaluó a través de espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier por reflectancia mediante el espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum One

conforme a la norma ASTM E1252-98 "*Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis*" (ASTM, 2013, pp. 1-13). El estudio se ejecutó en el intervalo comprendido entre 4000 y 650  $\text{cm}^{-1}$ . Se ejecutó 16 escaneados por espectro para los materiales obtenidos y 81 escaneados por espectro para cada uno de los cuatro componentes de las mezclas. El software Spectrum v3.02. permitió el tratamiento de la información.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el propósito de lograr la interpenetración del PLA, almidón de achira, PVA y glicerol se propició un mezclado intensivo de los componentes a través del cambio de estado físico de estos constituyentes como resultado de la temperatura de procesamiento. Conjuntamente, las fuerzas cortantes originadas por el movimiento de los rotores helicoidales entre las paredes de la cámara promovieron una mayor interacción entre las materias primas (Beltrán y Marcilla, 2012, p. 80).

Sin embargo, este grado de homogeneidad no se alcanzó para todas las formulaciones planteadas a pesar del tratamiento similar al que fueron expuestas. En la Figura 3.1. se muestra el producto extraído de la cámara de mezclado.



**Figura 3.1.** Formulación a) 40PL7PV1AG1R homogénea; b) Micrografía de 40PL7PV1AG1R observada a 40X; c) 38PL5PV0,7AG1R heterogénea; d) Micrografía de 38PL5PV0,7AG1R observada a 40X

Además, se aprecia la diferencia entre una formulación que se mezcló uniformemente y otra en la que la efectividad de la técnica no fue satisfactoria debido a que sus componentes se encontraron segregados. Por lo tanto, la homogeneidad del material que se obtuvo del procesamiento de cada formulación en esta etapa determinó la viabilidad para ser sometido a la fase de moldeo por compresión.

En la Tabla 3.1. se especifican las formulaciones que resultaron aptas para la etapa posterior, así como las que fueron heterogéneas visualmente debido a la escasa asociación que existió entre los componentes; esta condición impidió la obtención de una lámina en el tratamiento final y su posterior caracterización mecánica y por FTIR.

**Tabla 3.1.** Categorización del material resultante de la cámara de mezclado

<b>Característica del material obtenido</b>	<b>Formulación</b>
Homogéneo	36PL3PV1AG
	36PL5PV1AG
	36PL7PV1AG
	36PL7PV0,7AG
	38PL3PV1AG
	38PL5PV1AG
	38PL7PV1AG
	40PL3PV1AG
	40PL5PV1AG
	40PL7PV1AG
	40PL5PV0,7AG
Heterogéneo	36PL3PV0,7AG
	36PL5PV0,7AG
	38PL3PV0,7AG
	38PL5PV0,7AG
	38PL7PV0,7AG
	40PL3PV0,7AG
	40PL7PV0,7AG

Los resultados presentados sugieren que la relación empleada entre el almidón y

el plastificante incidió en la compatibilidad de todos los constituyentes durante su procesamiento en el equipo encargado de la mezcla, ya que únicamente dos formulaciones en las que la relación almidón:glicerol 40:60 fueron homogéneas; mientras que todas las formulaciones con igual proporción de almidón y glicerol se mezclaron de forma uniforme.

Este comportamiento se debió a que la cantidad de glicerina incorporada en las muestras categorizadas como heterogéneas superó la concentración crítica propia del plastificante, la misma que se define como el contenido máximo de aditivo que permite conseguir el efecto de plastificación. En consecuencia, se excedió el límite de compatibilidad con el PVA, PLA y almidón que suscitó la separación de las fases y el aislamiento de este alcohol (Vieira et al., 2011, p. 257).

Desde otro punto de vista, la exposición del almidón al tratamiento térmico y esfuerzos mecánicos en la cámara de mezclado ocasionó modificaciones en su estructura; la misma que también fue influenciada por la movilidad y el tamaño reducido de las moléculas de glicerol puesto que el poliol alteró las interacciones existentes entre los gránulos de almidón mediante la interposición entre éstos y a través de la destrucción de los enlaces por puentes de hidrógeno para generar nuevos nexos entre el plastificante y el polisacárido (Mohammadi, Moradpour, Saeidi y Alias, 2013, p. 64).

Adicionalmente, el comportamiento del material resultante se asocia al planteamiento propuesto por Ke y Sun (2003), quienes aseveran que el almidón forma una fase continua con el PVA durante el mezclado puesto que son polioles; de igual forma, el glicerol se involucra en esta fase por la presencia de grupos hidroxilo en su estructura; mientras que el grupo acetato correspondiente al PVA que no se hidroliza se asocia al PLA para mejorar la adhesión interfacial entre el almidón y el políácido láctico (p. 8).

En la Figura 3.2. se observa el material biopolimérico formado al concluir la fase de moldeo por compresión. Se distinguió una superficie lisa en las láminas, así como también una ligera pigmentación ámbar.



**Figura 3.2.** Mezcla biopolimérica posterior al moldeo por compresión

La traslucidez que caracteriza al material resultante es consecuencia del cambio en la estructura amorfa del PLA y de la modificación de las zonas cristalinas del almidón y PVA.

### 3.1. COMPORTAMIENTO MECÁNICO

La resistencia a la tensión y la elongación a la rotura fueron los parámetros seleccionados en la evaluación del comportamiento mecánico de los biopolímeros obtenidos. En la Tabla 3.2. se detallan los valores de dicha caracterización.

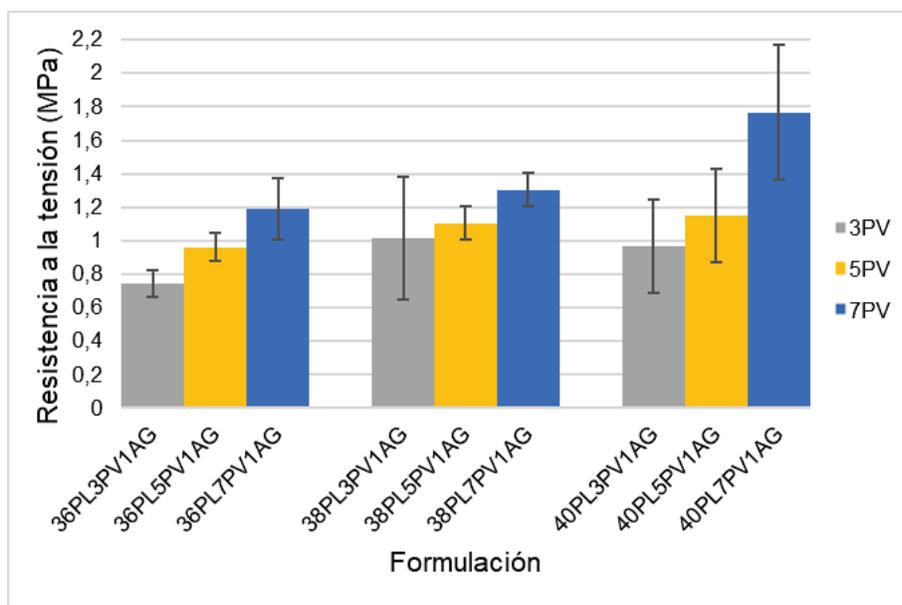
**Tabla 3.2.** Parámetros evaluados en los ensayos de tracción deformación

Formulación	Resistencia a la tensión (MPa)	Elongación a la rotura (%)
36PL3PV1AG	0,96 ± 0,09	2,34 ± 0,34
36PL5PV1AG	0,74 ± 0,08	4,04 ± 0,66
36PL7PV1AG	1,19 ± 0,18	4,34 ± 1,28
36PL7PV0,7AG	0,95 ± 0,23	2,82 ± 1,12
38PL3PV1AG	0,86 ± 0,16	2,30 ± 0,28
38PL5PV1AG	1,10 ± 0,10	3,48 ± 0,48
38PL7PV1AG	1,30 ± 0,09	4,38 ± 0,81
40PL3PV1AG	0,97 ± 0,28	2,16 ± 0,51
40PL5PV1AG	1,15 ± 0,28	3,66 ± 0,96
40PL7PV1AG	1,77 ± 0,46	4,18 ± 1,26
40PL5PV0,7AG	0,85 ± 0,46	2,26 ± 0,68

Los valores de la resistencia a la tensión y elongación a la rotura que presentaron mayor desviación estándar correspondieron a las formulaciones 40PL5PV0,7AG y 36PL7PV0,7AG, respectivamente. Esta particularidad es atribuida a la probable existencia de defectos internos de mezcla como consecuencia de la proporción de glicerol incorporada conforme a la relación AG 40:60, que es la misma en los dos casos. Pese al aspecto uniforme de estos materiales, el plastificante se aproximó a su concentración crítica y ocasionó la variabilidad en la integración de los componentes.

### 3.1.1. RESISTENCIA A LA TENSIÓN

Para el análisis de esta propiedad, las formulaciones fueron clasificadas de modo que se posibilite su comparación. En este sentido, se evidenció que la resistencia a la tensión es mayor a medida que se incorporaron cantidades superiores de PVA, hecho que se aprecia en la Figura 3.3.

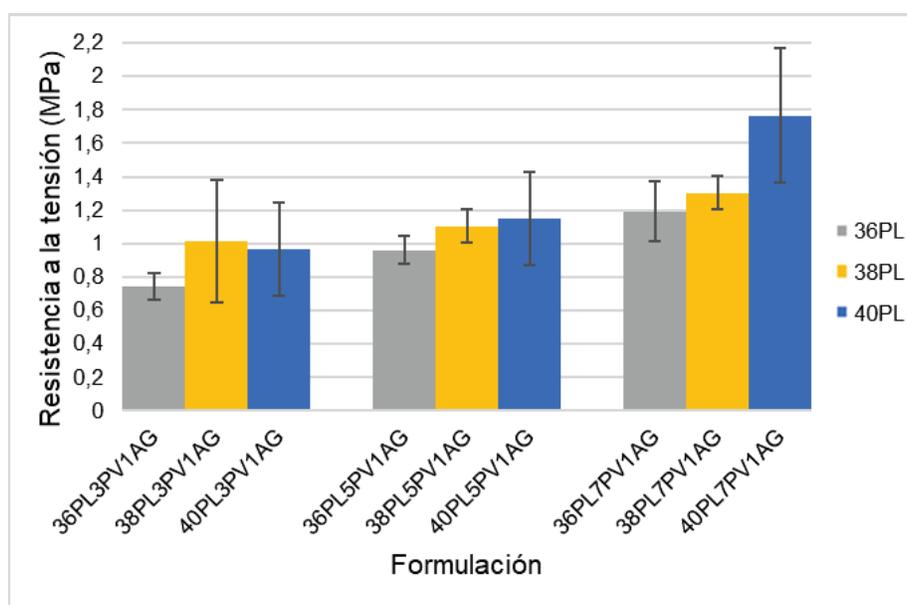


**Figura 3.3.** Resultados de la resistencia a la tensión de los biopolímeros obtenidos al variar el contenido de polivinil alcohol

Las investigaciones realizadas por Lu et al. (2009) afirman que existe una relación

directamente proporcional entre la resistencia a la tensión y el polivinil alcohol gracias a la excelente compatibilidad entre el almidón y el PVA; como consecuencia se mejora la afinidad entre las mezclas PLA-almidón (p. 369).

Por otro lado, la resistencia a la tensión también mostró una relación directamente proporcional con la cantidad de PLA adicionada ya que en la Figura 3.4. se observa que el incremento de este componente permite que el material obtenido soporte una tensión superior antes de la ruptura.

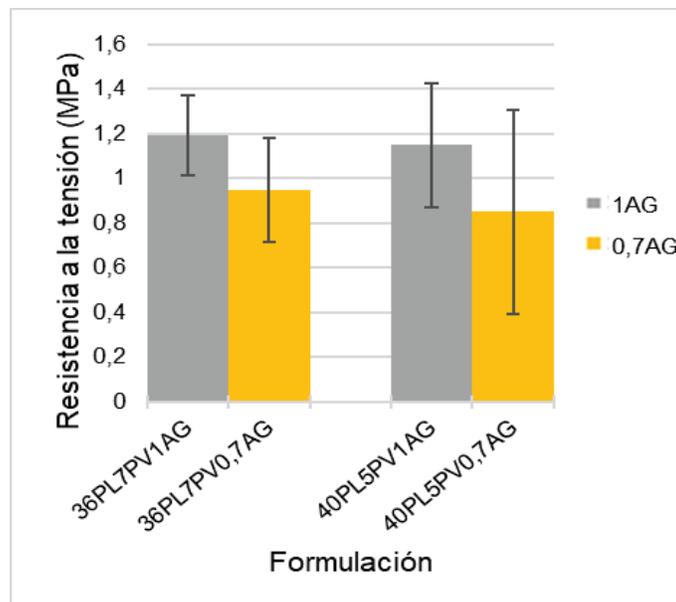


**Figura 3.4.** Resultados de la resistencia a la tensión de los biopolímeros obtenidos al variar el contenido de poliácido láctico

Este comportamiento se justifica por la reducción del porcentaje de almidón que se incorpora a la mezcla a medida que la proporción de PLA aumenta. De esta manera, la fragilidad que es atribuida al polisacárido descende y la resistencia a la tensión del biopolímero es conferida principalmente por el PLA (Zuo et al., 2015, p. 1112).

Los resultados presentados en la Figura 3.5. permiten determinar que al comparar las formulaciones en las que varía solamente la relación entre almidón y glicerol, la

resistencia a la tensión es superior cuando estos constituyentes son incorporados en proporciones iguales.



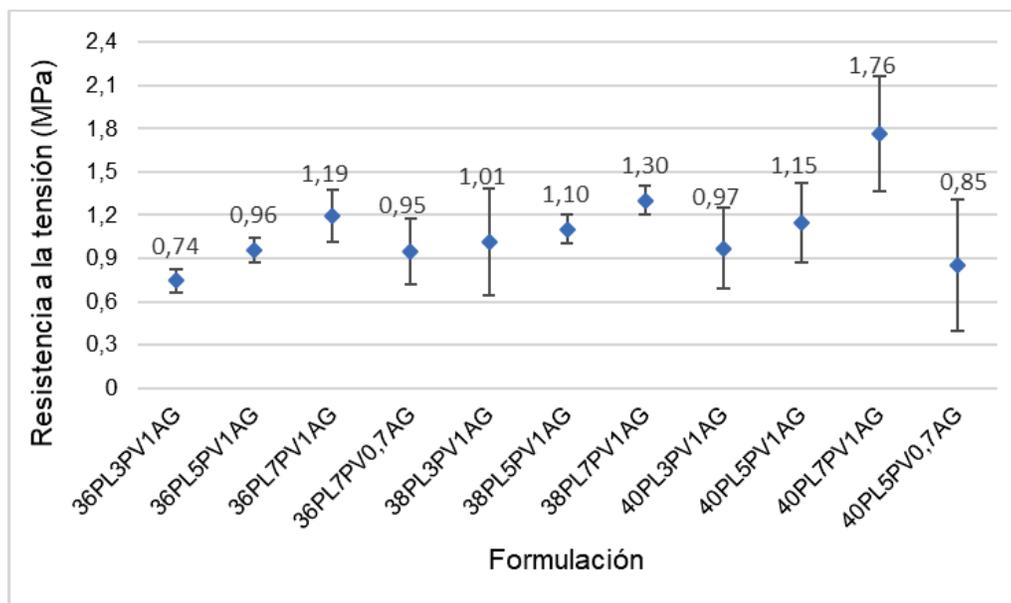
**Figura 3.5.** Resultados de la resistencia a la tensión de los biopolímeros obtenidos al variar la relación almidón:glicerol

Pese a que el plastificante es adicionado con el propósito de mejorar la flexibilidad del material, el resultado fue contrario debido probablemente a que la cantidad de glicerol integrada en la mezcla se encontraba próxima a la concentración crítica lo que impidió su función como plastificante tal como se describió al inicio de este capítulo.

La dispersión de los resultados referentes a la resistencia a la tensión se presenta en la Figura 3.6. La variabilidad en la tensión máxima que soportaron los biopolímeros sugiere que el comportamiento de la mayoría de éstos durante la deformación plástica fue influenciado por defectos internos del material ya que éstos limitan la resistencia a la rotura, y ésta se encuentra estrechamente ligada a la propiedad en discusión.

Al considerar la existencia de una distribución de tamaños de defectos en las mezclas sometidas a condiciones idénticas de procesamiento, la resistencia a la

tensión disminuye ya que se induce una concentración de tensiones en las regiones adyacentes a dichos defectos (Anglada, Alcalá, Llanes, Mateo y Salán, 2002, pp. 47-50).



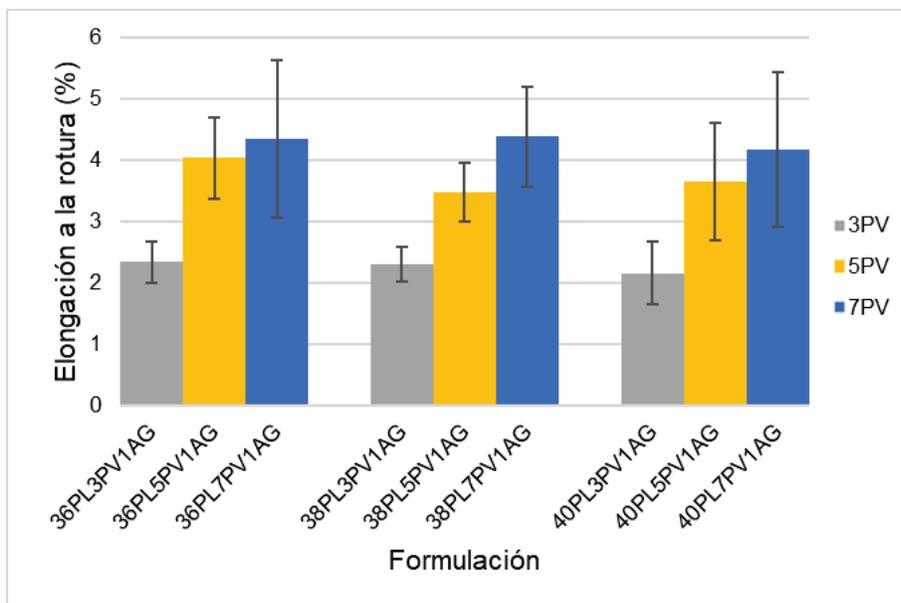
**Figura 3.6.** Resistencia a la tensión de los biopolímeros evaluados

Otro factor que contribuyó a la dispersión de estos resultados se asocia a la sollicitación mecánica desigual de las cadenas poliméricas y la consecuente distribución desproporcional de las tensiones en relación con la carga aplicada que ocasionaría la ruptura de ciertos enlaces moleculares indistintamente (Arana y González, 2002, p. 166).

### 3.1.2. ELONGACIÓN A LA ROTURA

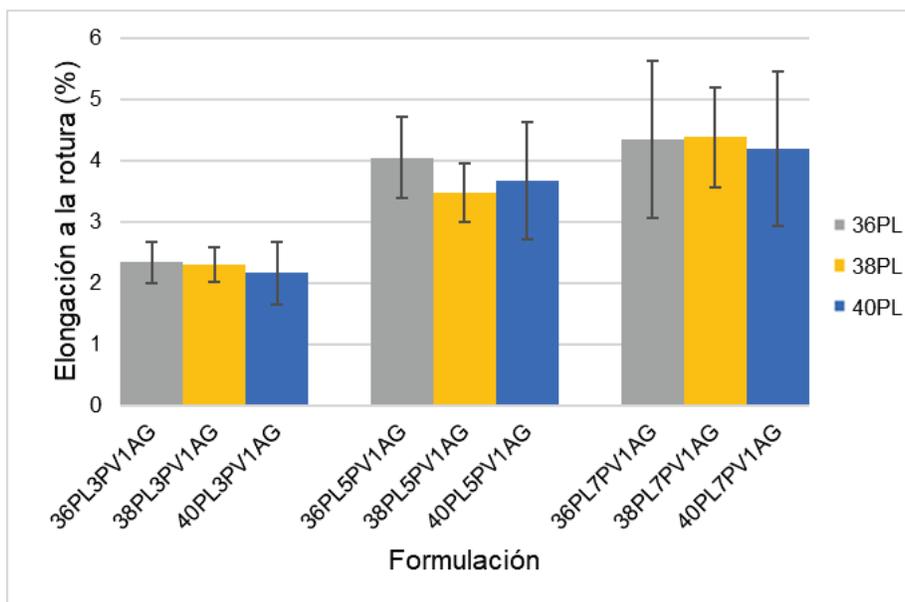
La evaluación del porcentaje de elongación a la rotura de los biopolímeros se realizó de forma similar a la resistencia a la tensión.

Como se observa en la Figura 3.7., la elongación del material se incrementa al aumentar el contenido de PVA en las formulaciones. Este hecho es consecuencia de la naturaleza flexible del PVA y su afinidad con el almidón para la formación de una fase constante, tal como se explicó anteriormente.



**Figura 3.7.** Resultados de la elongación a la rotura de los biopolímeros obtenidos al variar el contenido de polivinil alcohol

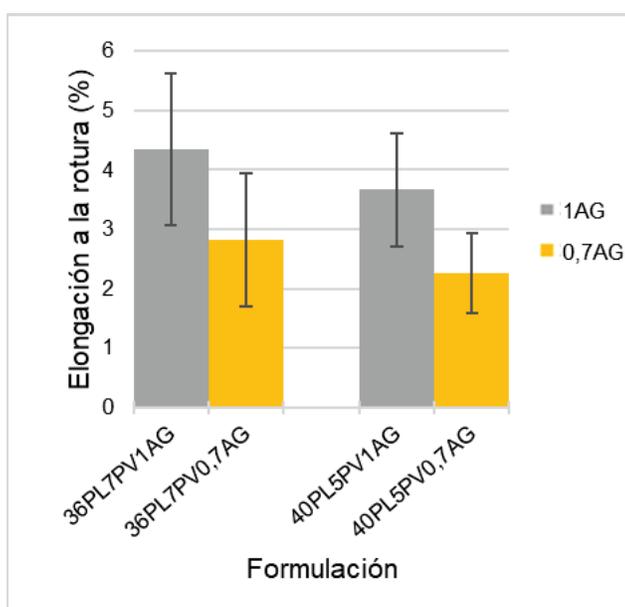
Por otra parte, la elongación a la rotura disminuyó ligeramente conforme se incrementó la proporción de PLA en la mezcla, como se aprecia en la Figura 3.8.



**Figura 3.8.** Resultados de la elongación a la rotura de los biopolímeros obtenidos al variar el contenido de poliácido láctico

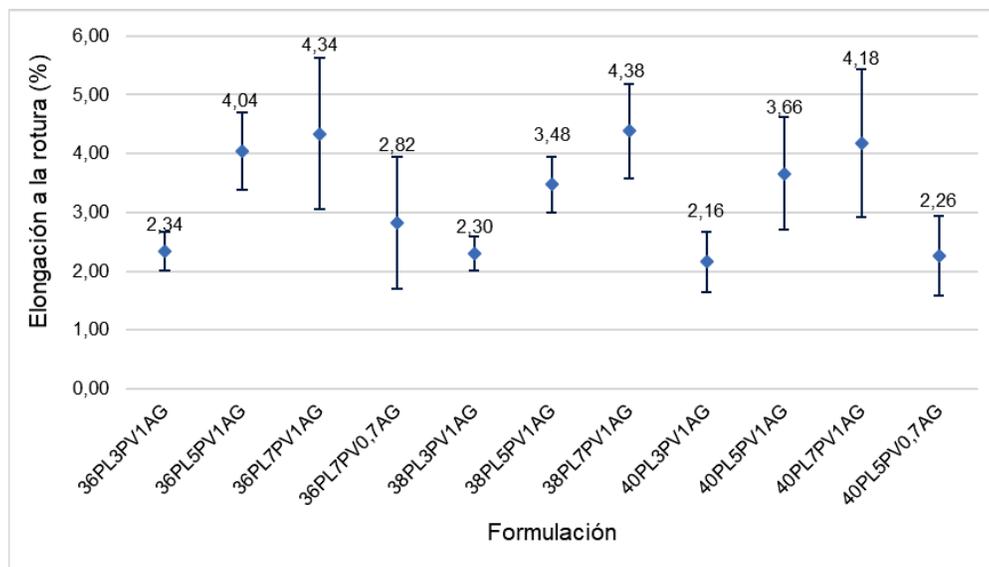
Sin embargo, el políácido láctico no tiene una influencia estadísticamente significativa sobre este parámetro; tal como se detalla en el ANEXO II.

Finalmente, el porcentaje de elongación a la rotura, al modificar la relación entre el almidón y glicerol a 40:60, disminuye en comparación con aquellas formulaciones en las que estos componentes fueron añadidos en similares cantidades, como se aprecia en la Figura 3.9. Este comportamiento del material también puede ser atribuido a la cercanía de la proporción de glicerol con la concentración crítica.



**Figura 3.9.** Resultados de la elongación a la rotura de los biopolímeros obtenidos al variar la relación almidón:glicerol

En la Figura 3.10. se presenta la dispersión del porcentaje de elongación a la rotura de las formulaciones estudiadas. De acuerdo al ANOVA, que se describe en el ANEXO II; el PLA no tiene influencia significativa sobre la propiedad en análisis, por lo que el PVA sería el responsable de la variabilidad de los resultados correspondientes a la elongación a la rotura, así como la relación almidón:glicerol; adicionalmente, se corrobora que la desviación estándar es mayor a medida que se agregaron crecientes cantidades de PVA; este fenómeno podría deberse a que el acoplamiento del polivinil alcohol no sigue un patrón definido cuando está disponible en esta proporción.



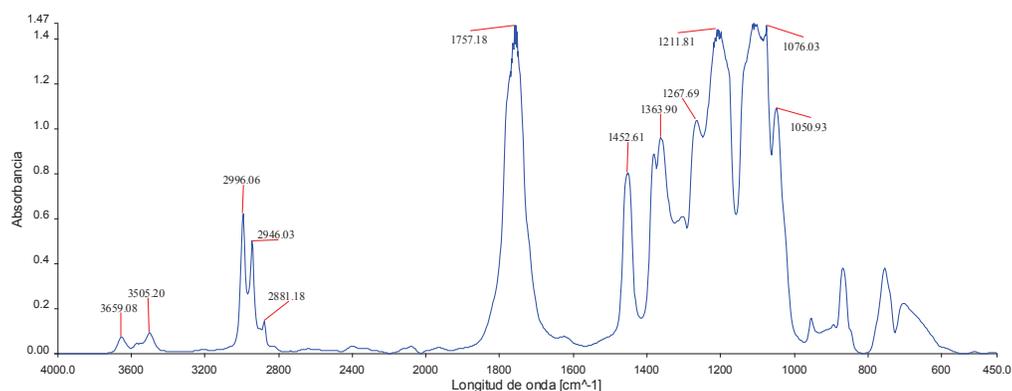
**Figura 3.10.** Elongación a la rotura de los biopolímeros evaluados

Al incrementar el contenido de PVA en las formulaciones, la disponibilidad de los grupos acetato también aumentó y con ello la hidrofobicidad por lo que se presume que las cadenas carbonadas del PLA y la zona hidrofóbica del PVA, correspondiente al acetato residual, se aglutinan entre sí para excluir a las moléculas polares presentes en el glicerol y el almidón, que interactúan mediante puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo del PVA.

### **3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADAS DE FOURIER POR REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA**

Para el análisis del material resultante a través de FTIR, se comparó los espectros de los componentes puros con el de cada muestra con el fin de reconocer en éste las bandas características del PLA, almidón de achira, glicerol y PVA, que se observan en las Figura 3.11., 3.12., 3.13. y 3.14., respectivamente.

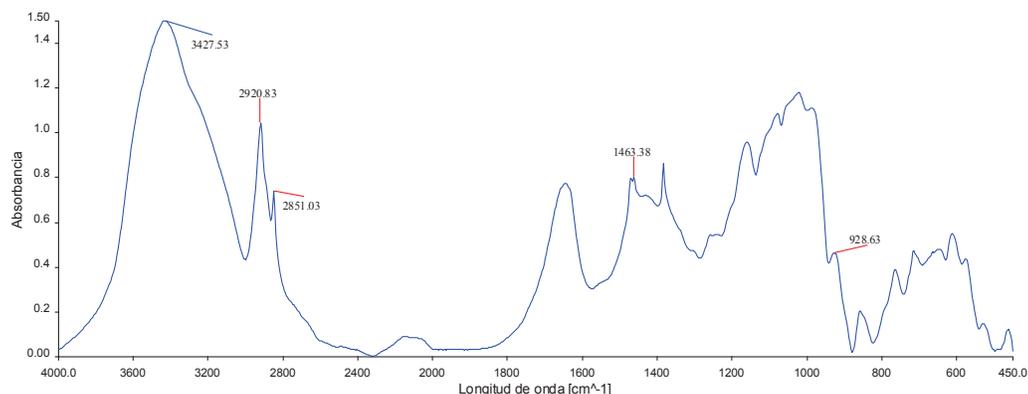
Al estudiar el espectro del PLA que se muestra en la Figura 3.11., se observan sobretonos del carbonilo (C=O) en el rango comprendido entre 3 660 a 3 500  $\text{cm}^{-1}$  y vibraciones de tensión del alquilo (C-H) entre 3 000 a 2 850  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 3.11.** Espectro infrarrojo del poliácido láctico

Además, la fuerte intensidad de la banda a  $1757\text{ cm}^{-1}$  se asocia al grupo carbonilo presente en la estructura del PLA mientras que la zona entre  $1480$  y  $1350\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de flexión del C-H. Los movimientos de tensión del enlace carbono-oxígeno (C-O) se reflejan en las numerosas bandas localizadas desde  $1300$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . En los ensayos realizados por Orozco, Brostow, Chonkaew y López (2009), se presenta una identificación similar a la planteada en esta investigación (pp. 72-73).

En la Figura 3.12. se aprecia el espectro obtenido para el almidón de achira. Las vibraciones de tensión simétricas y asimétricas del grupo hidroxilo (OH) se identifican a  $3427\text{ cm}^{-1}$ , mientras que las bandas ubicadas en  $2920$  y  $2851\text{ cm}^{-1}$  corresponden al C-H con un tipo de vibración de tensión.

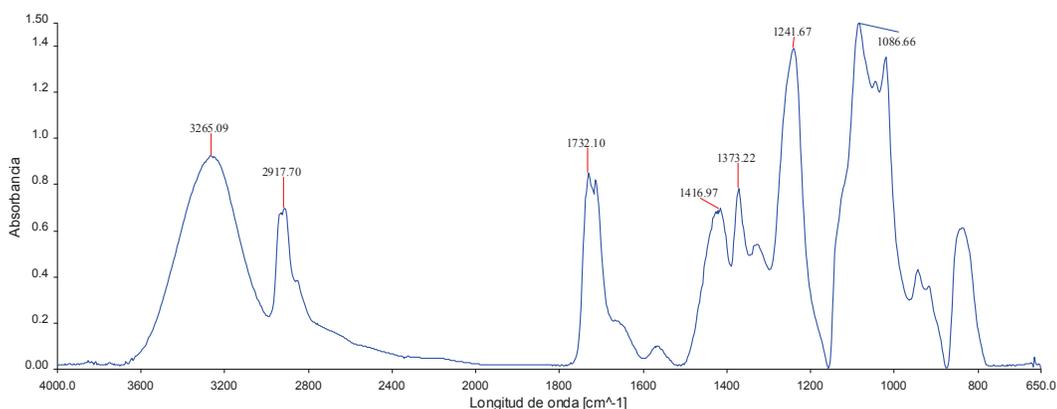


**Figura 3.12.** Espectro infrarrojo del almidón de achira

Otra banda de importancia es la que corresponde al anillo  $\alpha$ -D glucosa de la amilosa, localizada a  $928\text{ cm}^{-1}$  y que se encuentra en la zona de la huella digital que inicia aproximadamente desde  $1\,463\text{ cm}^{-1}$ .

Andrade, Tapia y Menegalli (2012), reportan la ubicación de los grupos descritos en el espectro del almidón de achira en similares longitudes de onda con algunas variaciones en la intensidad; además afirman que las bandas en la región comprendida entre  $1\,642$  y  $1\,637\text{ cm}^{-1}$  pueden estar asociadas a la cristalinidad del almidón (p. 356).

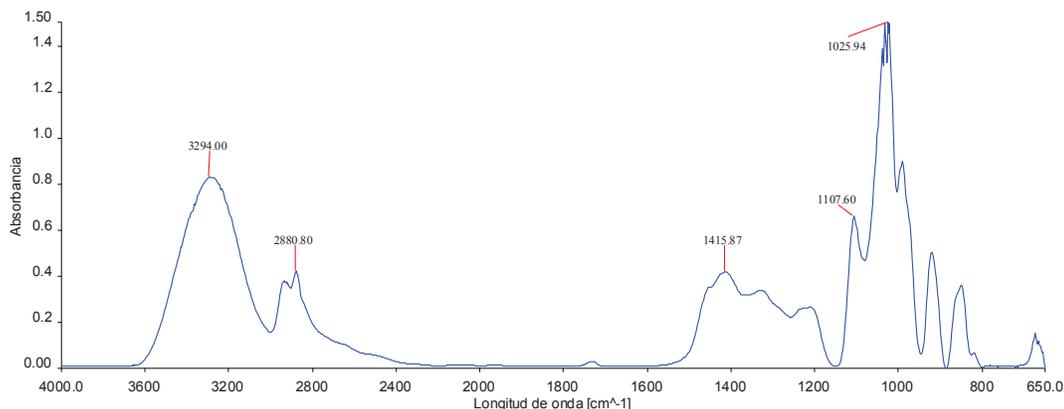
La Figura 3.13. muestra el espectro del PVA, en el que se distingue una banda a  $3\,265\text{ cm}^{-1}$  que a su vez indica la presencia de hidroxilos que se encuentran enlazados intermolecularmente, mientras que el C-H se ubica en la banda a  $2\,917\text{ cm}^{-1}$ . Adicionalmente, a  $1\,732\text{ cm}^{-1}$  se exhibe el C=O. De acuerdo a Mansur, Sadahira, Souza y Mansur (2008), esta banda se debe al grupo acetato residual del PVA (p. 543).



**Figura 3.13.** Espectro infrarrojo del polivinil alcohol

Al igual que en el espectro del PLA, las bandas a  $1\,416$  y  $1\,373\text{ cm}^{-1}$  se vinculan con los movimientos de flexión del C-H mientras que aquellas situadas a  $1\,241$  y  $1\,086\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de tensión del C-O. Sin embargo, Sangngern, Sahasithiwat, Kaewvilai, Koonsaeng y Laobuthee (2011) señalan que a  $1\,149\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda asociada a la cristalinidad del PVA (p. 963).

En la Figura 3.14. se aprecia el espectro obtenido al analizar el glicerol. El grupo hidroxilo se manifiesta a  $3\,294\text{ cm}^{-1}$  mientras que las vibraciones de tensión y de flexión del grupo alquilo se distinguen a  $2\,880$  y  $1\,415\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.



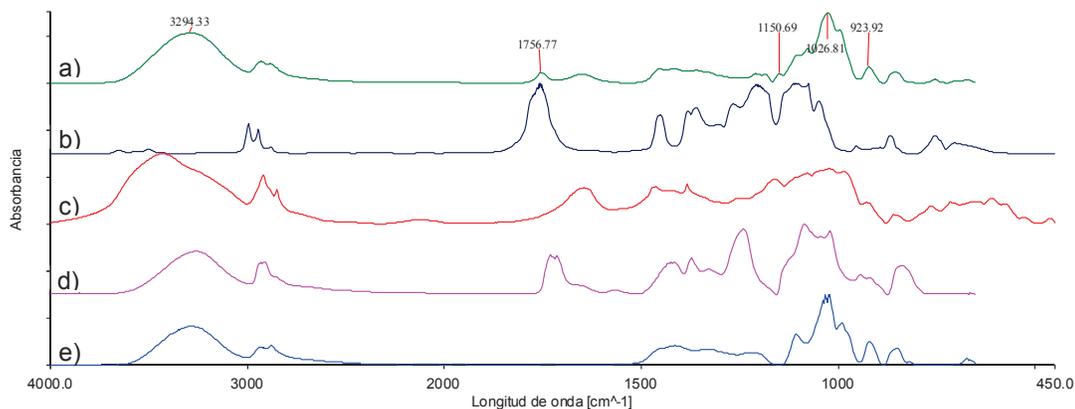
**Figura 3.14.** Espectro infrarrojo del glicerol

La región comprendida entre  $1\,200$  y  $1\,000\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con las vibraciones por tensión del C-O que se reflejan mediante bandas de fuerte intensidad. Los resultados propuestos por Ahmed, McLeod, Nézar y Giuliani (2010), referentes a la longitud de onda de los grupos que se presentan en este compuesto, coinciden con los mencionados en este estudio (p. 604).

Bajo este contexto, los ensayos por FTIR constituyeron el punto de partida para la identificación cualitativa de las posibles interacciones entre los componentes del material obtenido.

La Figura 3.15. presenta el espectro de la formulación 38PL3PV1AG3R que fue seleccionado con la finalidad de ejemplificar la evaluación de las bandas características mediante el contraste de éstas con las regiones expuestas anteriormente en los componentes puros.

A  $3\,294\text{ cm}^{-1}$  se distingue una banda ancha asociada a los grupos hidroxilo que forman puentes de hidrógeno; esta zona atribuida a los OH estuvo presente en las estructuras del almidón, PVA y glicerol.



**Figura 3.15.** Espectros infrarrojos de a) 38PL3PV1AG3R; b) PLA; c) almidón de achira; d) PVA; e) glicerol

Al contrastar la banda del grupo carbonilo de la formulación situada a  $1756\text{ cm}^{-1}$  con la de los componentes, especialmente con el espectro del PLA, se aprecia una disminución en su intensidad que incluso es menor a la región del  $\text{C}=\text{O}$  correspondiente al PVA en su estado puro. Esta particularidad se debe a que la concentración del PLA y PVA en la mezcla alcanza un porcentaje inferior al 47 % de la formulación en todos los casos.

Como ya se mencionó, la zona localizada entre  $1300$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  está asociada al  $\text{C}-\text{O}$  en la formulación, los mismos que estuvieron presentes en los espectros del PVA y glicerol con una intensidad similar. No obstante, esta banda experimenta un ensanchamiento probablemente atribuido al  $\text{C}-\text{O}$  proveniente del PLA.

Por otra parte, los experimentos realizados por Park, Im, Kim y Kim (2009) señalan que en el espectro de la mezcla biopolimérica, el glicerol es encubierto por las bandas características del almidón debido a su semejanza con el plastificante (p. 2542).

Pese a que los resultados del análisis por FTIR revelaron que la posición de las bandas de absorción en los espectros de las formulaciones se encuentra en regiones similares a las analizadas en los compuestos puros, la ausencia tanto de nuevas bandas como de desplazamientos de las bandas ya existentes en las

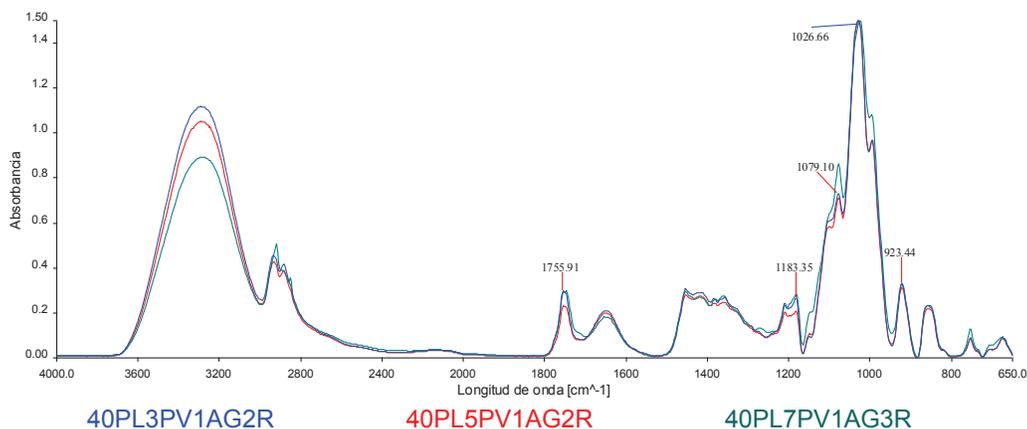
materias primas restringió el planteamiento de las interacciones entre los componentes de cada mezcla a partir de esta técnica.

No obstante, la revisión bibliográfica permite inferir el comportamiento de los constituyentes en la mezcla. Debido a que el almidón, PVA y glicerol se caracterizan por presentar grupos hidroxilo altamente polares en su estructura química, éstos tienden a formar puentes de hidrógeno inter e intramoleculares (Chen, Cao, Chang y Huneault, 2008, p. 11). Adicionalmente, Yew et al. (2005) exponen la posible existencia de enlaces de hidrógeno entre los OH del almidón y el C=O característico del PLA, aunque la interacción es débil (pp. 491-492).

Por otra parte, es probable que el polivinil acetato modifique al almidón mediante una esterificación (Singh, Kaur y McCarthy, 2007, p. 2). A causa de la hidrólisis parcial del PVA, los grupos acetato que permanecen en la estructura del polivinil alcohol generan cambios en el polisacárido para originar almidón acetato. Desde otro punto de vista, Ke y Sun (2003) aseveran que el acetato residual del PVA también puede interactuar con una superficie hidrófoba como el PLA (p. 8).

Bajo esta perspectiva se podría suponer que la región no polar del polivinil alcohol y el poliácido láctico tienden a aglomerarse, mientras que el grupo carbonilo del PLA y PVA actúa como receptores en la formación de enlaces de hidrógeno al estar en contacto con las fracciones polares del almidón, PVA y glicerol.

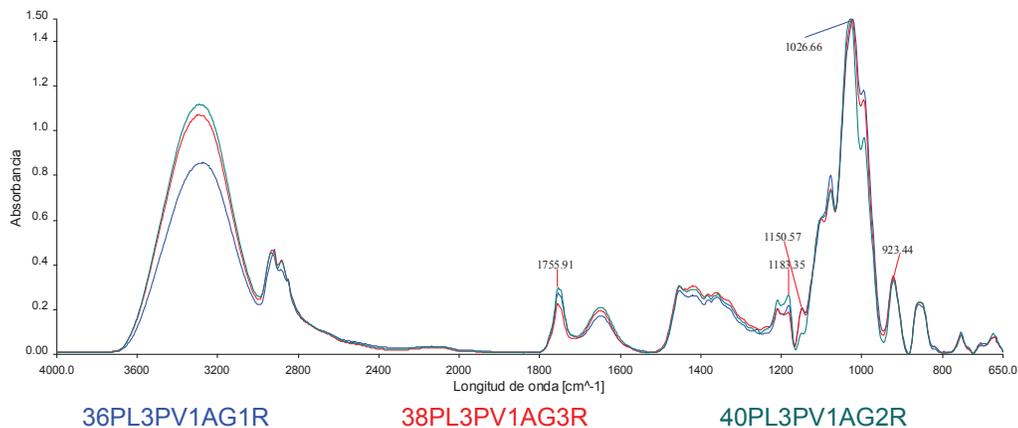
Con el propósito de analizar el comportamiento de las mezclas biopoliméricas desde otro punto de vista, los espectros fueron categorizados de acuerdo a las agrupaciones efectuadas para el análisis mecánico. En este caso, se consideró como región representativa aquella ligada al grupo carbonilo ya que se evidenció una drástica variación de intensidad de la banda en todos los casos. Otra zona de interés corresponde al C-O por la vinculación de éste con el C=O, tanto en el éster como en el carboxilo. En la Figura 3.16. se muestra la agrupación de los espectros IR correspondientes a las formulaciones 40PL3PV1AG2R, 40PL5PV1AG2R y 40PL7PV1AG3R.



**Figura 3.16.** Espectros infrarrojos de formulaciones con 40 % de PLA y relación almidón: glicerol 50:50

Los resultados obtenidos evidencian que el incremento en la concentración de PVA en las mezclas ocasiona una ligera variación en la intensidad de la banda del grupo carbonilo. No obstante, el pico de absorción no se ensancha de tal forma que abarque a la banda ubicada a  $1732\text{ cm}^{-1}$  presente en el espectro del PVA por lo que existe la posible interacción entre el carbonilo del polivinil alcohol con los otros componentes. Adicionalmente se aprecia que la intensidad en la región característica del C-O aumentó escasamente con la incorporación de mayores cantidades de PVA.

Los espectros correspondientes a las formulaciones 36PL3PV1AG1R, 38PL3PV1AG3R y 40PL3PV1AG2R se presentan en la Figura 3.17.

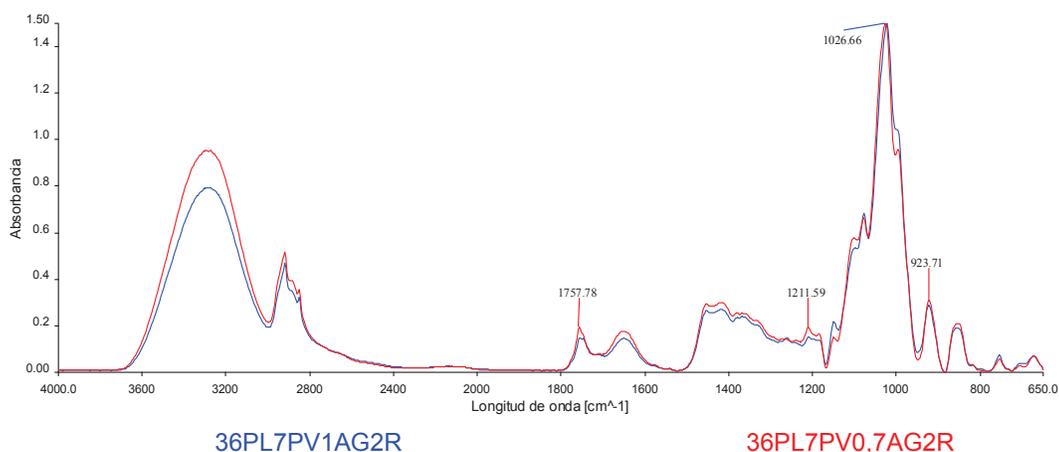


**Figura 3.17.** Espectros infrarrojos de formulaciones con 3 % de PVA y relación almidón: glicerol 50:50

Al variar únicamente el PLA, se distingue que la intensidad del C=O y C-O es mayor en aquella formulación constituida por la concentración superior de poliácido láctico. Este hecho se atribuye a la disponibilidad del PLA en la formulación.

De igual manera, los conjuntos de espectrogramas de las formulaciones restantes reflejan un comportamiento similar al descrito anteriormente, tanto para la variación de PLA como de PVA. Estos espectros IR se adjuntan en el ANEXO III.

Por último, en la Figura 3.18. se comparan los resultados obtenidos por FTIR de las muestras 36PL7PV1AG2R, 36PL7PV0,7AG2R, las mismas que difieren por la relación almidón:glicerol.



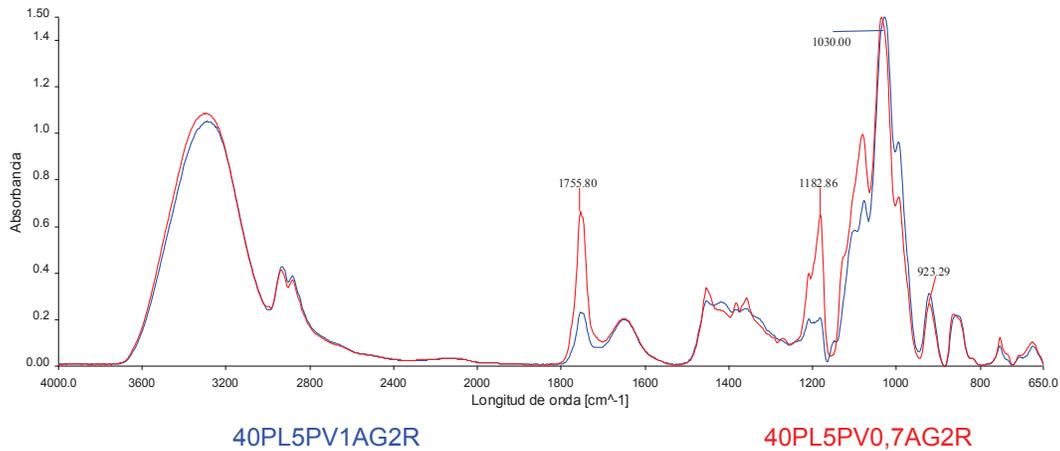
**Figura 3.18.** Espectros infrarrojos de formulaciones con 36 % de PLA y 7 % de PVA

En este caso, las bandas se mantienen en posiciones similares y existe una ligera variación en la región correspondiente al C-O por la presencia de este grupo en la estructura del plastificante.

Sin embargo, la tendencia del otro conjunto de espectros asociado a esta variación es distinta ya que la intensidad de la banda del C=O es mayor para la mezcla procesada con una relación AG 40:60, como se observa en la Figura 3.19.

Adicionalmente, la posición del pico de absorción es semejante a la que se refleja en el PLA puro; esta peculiaridad sugiere que el glicerol dificultó las interacciones

entre el C=O vinculado al PLA y los otros constituyentes de la mezcla.



**Figura 3.19.** Espectros infrarrojos de formulaciones con 40 % de PLA y 5 % de PVA

De esta manera se justifica los deficientes atributos mecánicos exhibidos por esta formulación ya que el material presentó la menor resistencia a la tensión y elongación a la rotura de todo el estudio.

Al realizar un análisis final del comportamiento mecánico y por FTIR de las mezclas biopoliméricas ensayadas, se determinó que las formulaciones 36PL5PV1AG, 38PL5PV1AG y 38PL7PV1AG presentaron la máxima homogeneidad del total de las formulaciones propuestas debido a la menor desviación estándar en los resultados del comportamiento mecánico, así como también a la escasa variación en la posición e intensidad de las bandas de sus espectros IR. Complementariamente, estas formulaciones registraron los mayores valores de resistencia a la tensión y elongación a la rotura del estudio planteado.

## 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 4.1. CONCLUSIONES

- La adición de proporciones equivalentes de almidón y glicerol en las formulaciones permitió obtener mayor homogeneidad en las mezclas biopoliméricas en comparación con los materiales constituidos por almidón:glicerol 40:60.
- Las formulaciones en las que se incorporó almidón y glicerol en una relación 40:60 no lograron ser homogeneizadas en su totalidad debido a que la concentración del plastificante excedió el límite de compatibilidad con el PLA, PVA y almidón.
- Las mezclas biopoliméricas homogéneas presentaron una superficie lisa, coloración ámbar, apariencia visual uniforme y traslucidez atribuida a la modificación de la estructura amorfa del PLA y de las zonas cristalinas del almidón y PVA.
- La resistencia a la tensión de los materiales obtenidos aumentó al incrementar las concentraciones de PLA y PVA como consecuencia de la indirecta reducción en la fragilidad de la mezcla biopolimérica y por la compatibilidad entre el almidón y el PVA.
- La elongación a la rotura resultó influenciada significativamente por la relación almidón:glicerol y por el PVA debido a la naturaleza flexible del compatibilizante y su afinidad con el almidón para la formación de una fase homogénea.
- La máxima proporción de glicerol añadida (AG 40:60) a las formulaciones fue un parámetro determinante en la escasa integración de los

componentes durante la mezcla, así como también en la obtención de valores inferiores de resistencia a la tensión y elongación a la rotura.

- Los resultados por FTIR no permitieron evaluar las interacciones entre los constituyentes debido a que no se evidenciaron bandas desplazadas ni diferentes a las presentes en los componentes puros. Sin embargo, la mayor intensidad de la banda del C=O para el caso de 40PL5PV0,7AG2R justificó la menor resistencia a la tensión y elongación a la rotura de todo el estudio.

## 4.2. RECOMENDACIONES

- Formular mezclas PLA-almidón con la incorporación de PVA hidrolizado a diferentes grados, con la finalidad de evaluar su influencia sobre la formulación y las propiedades del material.
- Caracterizar térmicamente los materiales obtenidos para determinar las temperaturas de transición vítrea y procesos endotérmicos con el propósito de complementar el análisis de las interacciones entre los componentes.
- Integrar al presente estudio ensayos de biodegradabilidad de las mezclas biopoliméricas para establecer aplicaciones potenciales de acuerdo con sus propiedades.
- Sustituir el almidón de achira en la mezcla biopolimérica por otras variedades de almidones nativos extraídos de fuentes agrícolas andinas tales como zanahoria blanca (*Arracacha xanthorriza*) y haba (*Vicia faba*).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ahmed, J. (2017). Thermal Properties of Polylactides and Stereocomplex. En Ahmed, J. (Ed.). *Glass Transition and Phase Transitions in Food and Biological Materials*, (pp. 261-279). Chichester, Reino Unido: John Wiley & Sons, Ltd.
2. Ahmed, M., McLeod, M., Nézivar, J., y Giuliani, A. (2010). Fourier transform infrared and near-infrared spectroscopic methods for the detection of toxic Diethylene Glycol (DEG) contaminant in glycerin based cough syrup. *Spectroscopy*, 24(6), 601-608. doi: 10.3233/SPE-2010-0482
3. Akrami, M., Ghasemi, I., Azizi, H., Karrabi, M., Seyedabadi, M. (2016). A new approach in compatibilization of the poly(lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends. *Carbohydrate Polymers*, 144(1), 254-256. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.02.035
4. Andrade, M., Tapia, D. y Menegalli, F. (2012). Physical–chemical, thermal, and functional properties of achira (*Canna indica L.*) flour and starch from different geographical origin. *Starch*, 64(5), 348-358. doi: 10.1002/star.201100149
5. Anglada, M., Alcalá, J., Llanes, L., Mateo, A. y Salán, M. (2002). *Fractura de materiales*. (1ra. ed.). Barcelona, España: Edicions UPC S.L.
6. Aprianita, A., Vasiljevic, T., Bannikova, A. y Kasapis, S. (2014). Physicochemical properties of flours and starches derived from traditional Indonesian tubers and roots. *Journal of Food Science and Technology*, 51(12), 3669-3679. doi:10.1007/s13197-012-0915-5
7. Arana, J. y González, J. (2002). *Mecánica de fractura*. (1ra. ed.). Bilbao, España: Universidad del País Vasco.
8. ASTM. (2013). *Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis*. E1252-98. doi: 10.1520/E1252-98R13E01
9. ASTM. (2016). *Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*. D882-12. doi: 10.1520/D0882-12.2
10. Avérous, L. (2013). Synthesis, Properties, Environmental and Biomedical Applications of Polylactic Acid. En Ebnesajjad, S. (Ed.). *Handbook of*

- Biopolymers and Biodegradable Plastics. Properties, processing and applications*, (pp. 171-188). Waltham, Estados Unidos: Elsevier Inc.
11. Avérous, L. y Pollet, E. (2012). Biodegradable Polymers. En Avérous, L. y Pollet, E. (Ed.). *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*, (pp. 13-39). Londres, Inglaterra: Springer-Verlag.
  12. Barrera, V., Tapia, C., y Monteros, A. (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: Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias (INIAP).
  13. Bello, L. y Acevedo, E. (2017). Starch. En Villar, M., Barbosa, S., García, M., Catillo, L. y López, O. (Ed.). *Starch-based materials in food packaging*, (pp. 1-18). Chennai, India: Elsevier Inc.
  14. Beltrán, M. y Marcilla, A. (2012). *Tecnología de Polímeros. Procesado y propiedades*. (1ra. ed.). Alicante, España: Universidad de Alicante.
  15. Carvalho, A. (2013). Starch: Major Sources, Properties and Applications as Thermoplastic Materials. En Ebnesajjad, S. (Ed.). *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics. Properties, processing and applications*, (pp. 129-152). Waltham, Estados Unidos: Elsevier Inc.
  16. Chen, Y., Cao, X., Chang, P. y Huneault, M. (2008). Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch. *Carbohydrate Polymers*, 73(1), 8-17. doi: 10.1016/j.carbpol.2007.10.015
  17. Cooper, T y ARGO Group International. (2013). Developments in bioplastic materials for packaging food, beverages and other fast-moving consumer goods. En Farmer, N. (Ed.). *Trends in packaging of food, beverages and other fast- moving consumer goods*, (pp. 108-152). Cambridge, Reino Unido: Woodhead Publishing Limited.
  18. Djonlagic, J. y Nikolic, M. (2011). Biodegradable Polyesters: Synthesis and Physical Properties. En Sharma, S. y Mudhoo, A. (Ed.). *A handbook of Applied Biopolymer Technology. Synthesis, Degradation and Applications*, (pp. 197-242). Washington D.C., Estados Unidos: Royal Society of Chemistry

19. Ellen MacArthur Foundation. (2016). *The new plastics economy. Rethinking the future of plastics*. Recuperado de [https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/EllenMacArthurFoundation\\_TheNewPlasticsEconomy\\_15-3-16.pdf](https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/EllenMacArthurFoundation_TheNewPlasticsEconomy_15-3-16.pdf) (Marzo, 2016).
20. Gandini, A. y Belgacem, M. (2013). The State of the Art of Polymers from Renewable Resources. En Ebnesajjad, S. (Ed.). *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics. Properties, processing and applications*, (pp. 71-85). Waltham, Estados Unidos: Elsevier Inc.
21. Guerrini, S., Borreani, G. y Voojjs, H. (2017). Biodegradable Materials in Agriculture: Case Histories and Perspectives. En Malinconico, M. (Ed.). *Soil Degradable Bioplastics for a Suitable Modern Agriculture*, (pp. 35- 65). Berlin, Alemania: Springer-Verlag.
22. Jamshidian, M., Tehrany, E., Imran, M., Jacquot, M. y Desobry, S. (2010). Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Review in Food Science and Food Safety*, 9(5), 552-571. doi: 10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x
23. Ke, T. y Sun, X. (2003). Starch, Poly(lactic acid), and Poly(vinyl alcohol) Blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 11(1), 7-14. doi: 10.1023/A:1023875227450
24. Kóvacs, J. y Tábi, T. (2011). Biodegradable polymers based on starch and poly(lactic acid). *Society of Plastics Engineers*, 1(1), 1-3. doi: 10.2417/spepro.003613.
25. Liu, J., Li, H., Wu, J., Xie, F., Zhang, J. y Wang, Z. (2016). Determination of phosphoryl-oligosaccharides obtained from *Canna edulis Ker* starch. *Starch/Stärke*, 68(1), 1-6. doi: 10.1002/star.201500263
26. Lu, D., Xiao, C. y Xu, J. (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 and Engineering: C*, 28(1), 539-548. doi: 10.1016/j.msec.2007.10.088

28. Mohammadi, A., Moradpour, M., Saeidi, M. y Alias, A. (2013). Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. *Starch/Stärke*, 65(1), 61–72. doi:10.1002/star.201200201
29. Moreno, C., Vásquez, S., Puentes, A., Mahecha, H. y De Francisco, A. (2016). Características microestructurales y fisicoquímicas del rizoma y almidón de achira (*Canna edulis sp.*). *Agronomía Colombiana*, 34(1), 1469-1473. doi: 10.15446/agron.colomb.v34n1supl.59878
30. Nampoothiri, K., Nair, N. y John, R. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, 101(22), 8493-8501. doi: 10.1016/j.biortech.2010.05.092
31. Niaounakis, M. (2013). *Biopolymers: Reuse, Recycling, and Disposal*. (1ra.ed.). Waltham, Estados Unidos: Elsevier Inc.
32. Niaounakis, M. (2015). *Biopolymers: Applications and Trends*. (1ra.ed.). Waltham, Estados Unidos: Elsevier Inc.
33. Orozco, V., Brostow, W., Chonkaew, W., y López, B. (2009). Preparation and Characterization of Poly(Lactic Acid)- g-Maleic Anhydride + Starch Blends. *Macromolecular Symposia*, 277(1), 69-80. doi: 10.1002/masy.200950309
34. Park, J., Im, S., Kim, S., y Kim, Y. (2000). Biodegradable polymer blends of poly(L-lactic acid) and gelatinized starch. *Polymer Engineering and Science*, 40(12), 2539–2550. doi:10.1002/pen.11384
35. Philp, J., Bartsev, A., Ritchie, R., Baucher, M. y Guy, K. (2012). Bioplastics science from a policy vantage point. *New Biotechnology*, 30(6), 635-646. doi: 10.1016/j.nbt.2012.11.021
36. Plastics Europe. (2016). Plastics – the Facts 2016. *An analysis of European plastics production, demand and waste data*. Recuperado de: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2016-15787.aspx?FoIID=2> (Noviembre, 2016).
37. Sangngern, S., Sahasithiwat, S., Kaewwilai, A., Koonsaeng, N., y Laobuthee, A. (2011). Preparation of chemical vapor sensing materials from composites of esterified poly(vinyl alcohol) and carbon black. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156(2), 961-968. doi: 10.1016/j.snb.2011.03.014
38. Shantini, K., Huong, K., Ramachandran, H. y Amirul, A. (2015). Microbial Production of Polyhydroxyalkanoates for Agricultural and Aquacultural

- Applications. En Liong, M. (Ed.). *Beneficial Microorganisms in Agriculture, Aquaculture and Other Areas*, (pp. 129-164). Cham, Suiza: Springer International Publishing.
39. Shirai, M., Grossmann, M., Mali, S., Yamashita, F., Garcia, P. y Müller, C. (2013). Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 19-22. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.09.038
  40. Sin, L., Rahmant, A. y Rahman, W. (2012). *Poly(lactic Acid). PLA Biopolymer Technology and Applications*. (1ra. ed.). Oxford, Inglaterra: Elsevier Inc.
  41. Sin, L., Rahmant, A. y Rahman, W. (2013). Overview of Poly(lactic Acid). En Ebnesajjad, S. (Ed.). *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics. Properties, processing and applications*, (pp. 11-54). Waltham, Estados Unidos: Elsevier Inc.
  42. Singh, J. Kaur, L. y McCarthy, O. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications - A review. *Food Hydrocolloids*, 21(1), 1-22. doi: 10.1016/j.foodhyd.2006.02.006
  43. Sun, X. (2013). Overview of Plant Polymers: Resources, Demands, and Sustainability. En Ebnesajjad, S. (Ed.). *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics. Properties, processing and applications*, (pp. 1-10). Waltham, Estados Unidos: Elsevier Inc.
  44. Vieira, M., Silva, M., Santos, L. y Beppu, 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
  45. Wang, N., Yu, J., Chang, P. y Ma, X. (2008). Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. *Carbohydrate Polymers*, 71(1), 109-118. doi: 10.1016/j.carbpol.2007.05.025
  46. Webb, H., Arnott, J., Crawford, R. e Ivanova, E. (2013). Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate). *Polymers*, 1(5), 1-18. doi:10.3390/polym5010001

47. Wittaya, T. (2012). Rice Starch-Based Biodegradable Films: Properties Enhancement. En Eissa, A. (Ed.). *Structure and Function of Food Engineering*, (pp. 103-134). Rijeka, Croacia: InTech.
48. Xiao, L., Wang, B., Yang, G., Gauthier, M. (2012). Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. En Ghista, D. (Ed.). *Biomedical Science, Engineering and Technology*, (pp. 247-282). Rijeka, Croacia: IN TECH.
49. Xiong, Z., Yang, Y., Feng, J., Zhang, X., Zhang, C., Tang, Z. y Zhu, J. (2013). Preparation and characterization of poly(lactic acid)/starch composites toughened with epoxidized soybean oil. *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 810-816. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.09.007
50. Yew, G., Yusof, A., Ishak, Z. e Ishiaku, U. (2005). Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites. *Polymer Degradation and Stability*, 90(1), 488-500. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.006
51. Zeng, J., Li, K. y Du, A. (2015). Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends. *RSC Advances*, 5(41), 32546-32565. doi: 10.1039/C5RA01655J
52. Zuo, Y., Gu, J., Cao, J., Wei, S., Tan, H. y Zhang, Y. (2015). Effect of Starch/Poly(lactic acid) Ratio on the Interdependence of Two-Phase and the Properties of Composites. *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science*, 30(5), 1108–1114. doi:10.1007/s11595-015-1280-9

## **ANEXOS**

## ANEXO I

### CONDICIONES DEL ESTUDIO ESTABLECIDAS EN EL PROGRAMA STATGRAPHICS CENTURION XVI

#### Opciones de Creación de Diseños

**Clase de Diseño**

De Cribado

Superficie de Respuesta

Mezcla

Factorial Multinivel

Arreglos Interno/Externo

Un Solo Factor Categórico

Multi-Factor Categóricos

Componentes de Varianza (jerárquicos)

**Figura AI.1.** Selección del diseño factorial multinivel

#### Opciones de Definición de Factores

<b>Factor</b>	<b>Nombre:</b>
<input checked="" type="radio"/> A <input type="radio"/> I	<input type="text" value="PLA"/>
<input type="radio"/> B <input type="radio"/> J	<b>Bajo:</b>
<input type="radio"/> C <input type="radio"/> K	<input type="text" value="36"/>
<input type="radio"/> D <input type="radio"/> L	<b>Alto:</b>
<input type="radio"/> E <input type="radio"/> M	<input type="text" value="40"/>
<input type="radio"/> F <input type="radio"/> N	<b>Nº de niveles:</b>
<input type="radio"/> G <input type="radio"/> O	<input type="text" value="3"/>
<input type="radio"/> H <input type="radio"/> P	<b>(Unidades o comentario:)</b>
	<input type="text" value="[%]"/>

#### Opciones de Definición de Factores

<b>Factor</b>	<b>Nombre:</b>
<input type="radio"/> A <input type="radio"/> I	<input type="text" value="PVA"/>
<input checked="" type="radio"/> B <input type="radio"/> J	<b>Bajo:</b>
<input type="radio"/> C <input type="radio"/> K	<input type="text" value="3"/>
<input type="radio"/> D <input type="radio"/> L	<b>Alto:</b>
<input type="radio"/> E <input type="radio"/> M	<input type="text" value="7"/>
<input type="radio"/> F <input type="radio"/> N	<b>Nº de niveles:</b>
<input type="radio"/> G <input type="radio"/> O	<input type="text" value="3"/>
<input type="radio"/> H <input type="radio"/> P	<b>(Unidades o comentario:)</b>
	<input type="text" value="[%]"/>

#### Opciones de Definición de Factores

<b>Factor</b>	<b>Nombre:</b>
<input type="radio"/> A <input type="radio"/> I	<input type="text" value="Relación almidón glicerol"/>
<input type="radio"/> B <input type="radio"/> J	<b>Bajo:</b>
<input checked="" type="radio"/> C <input type="radio"/> K	<input type="text" value="0.7"/>
<input type="radio"/> D <input type="radio"/> L	<b>Alto:</b>
<input type="radio"/> E <input type="radio"/> M	<input type="text" value="1"/>
<input type="radio"/> F <input type="radio"/> N	<b>Nº de niveles:</b>
<input type="radio"/> G <input type="radio"/> O	<input type="text" value="2"/>
<input type="radio"/> H <input type="radio"/> P	<b>(Unidades o comentario:)</b>
	<input type="text"/>

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

## ANEXO II

### ANÁLISIS DE LA VARIANZA

**Tabla AII.1.** Análisis de varianza para resistencia a la tensión

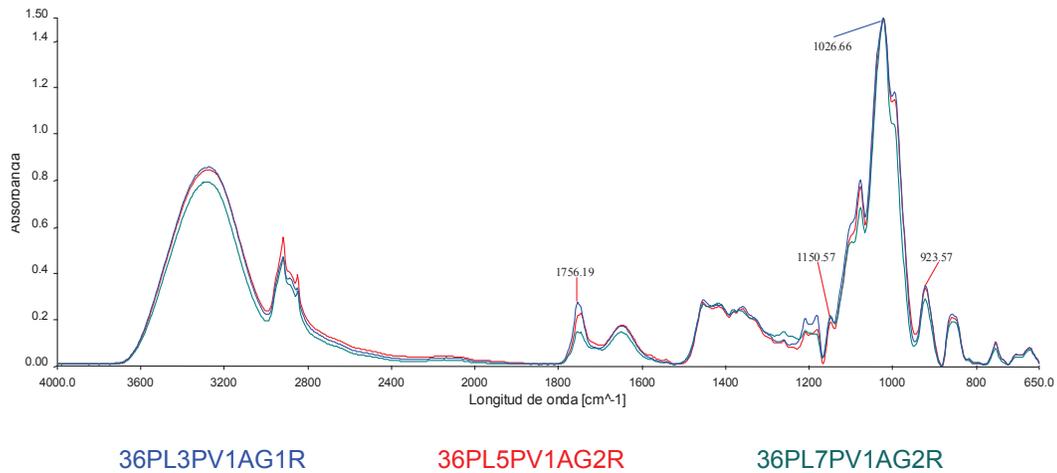
<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Gl</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
A:PLA	0,812044	1	0,812044	11,02	0,0017
B:PVA	2,24942	1	2,24942	30,54	0,0000
C:Relación almidón:glicerol	1,0373	1	1,0373	14,08	0,0005
Error total	3,68319	50	0,0736637		
Total (corr.)	6,87322	53			

**Tabla AII.2.** Análisis de varianza para elongación a la rotura

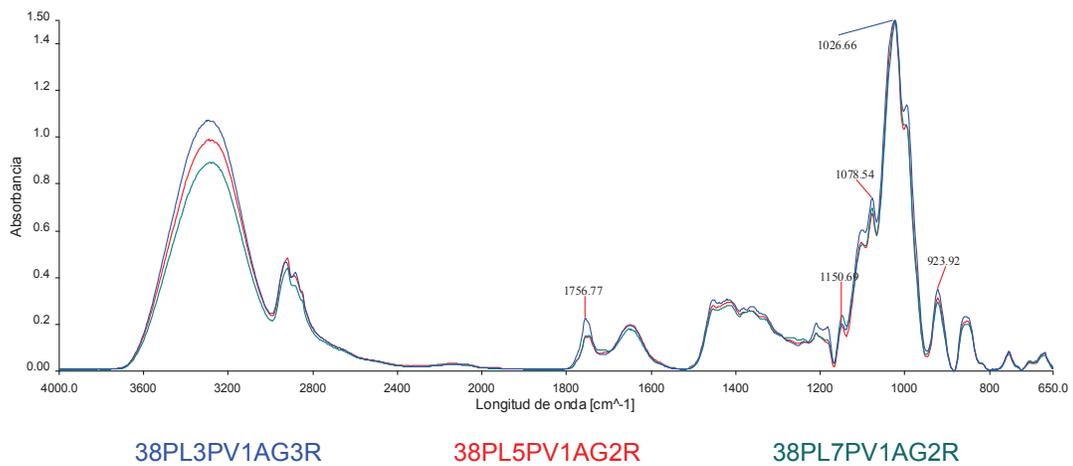
<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Gl</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
A:PLA	0,0567662	1	0,0567662	0,08	0,7731
B:PVA	30,3438	1	30,3438	44,93	0,0000
C:Relación almidón glicerol	14,5301	1	14,5301	21,51	0,0000
Error total	33,7677	50	0,675355		
Total (corr.)	71,5831	53			

### ANEXO III

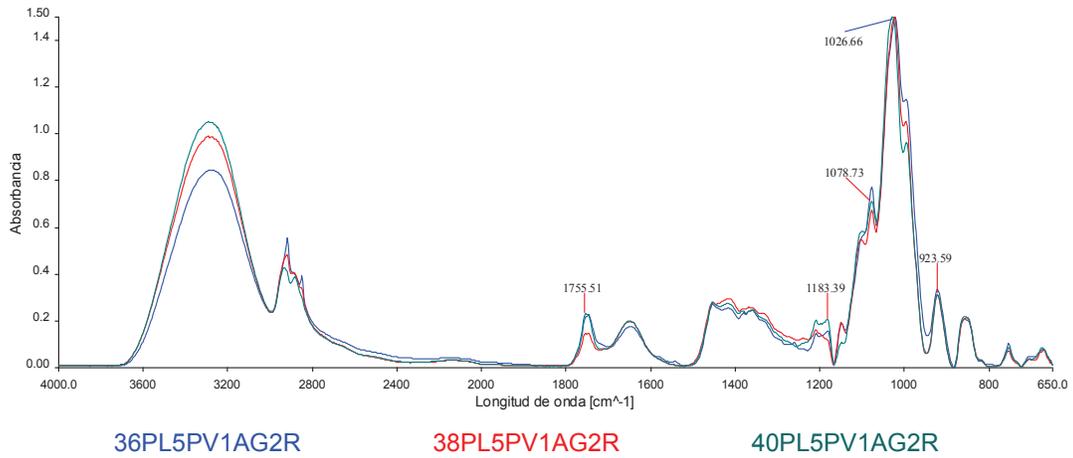
## ESPECTROGRAMAS AGRUPADOS



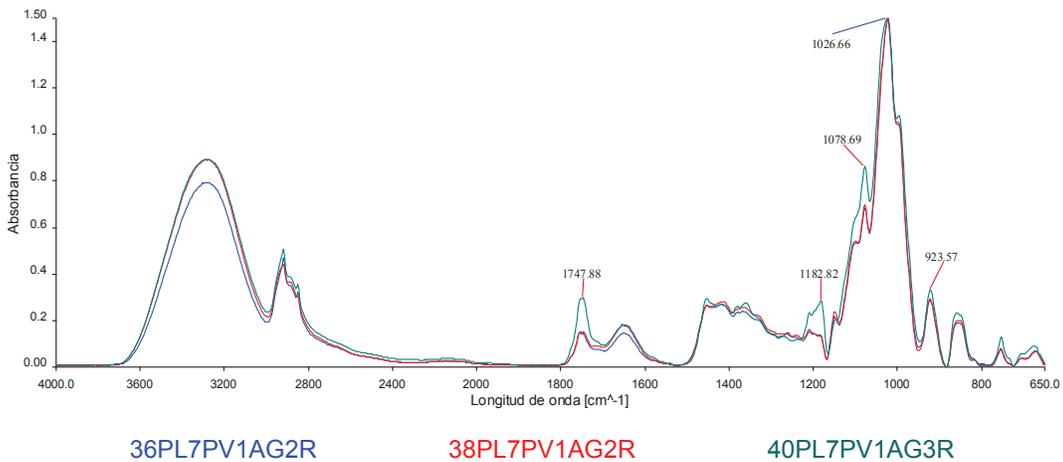
**Figura AIII.1.** Espectros infrarrojos de formulaciones con 36 % de PLA y relación almidón: glicerol 50:50



**Figura AIII.2.** Espectros infrarrojos de formulaciones con 38 % de PLA y relación almidón: glicerol 50:50



**Figura AIII.3.** Espectros infrarrojos de formulaciones con 5 % de PVA y relación almidón: glicerol 50:50



**Figura AIII.4.** Espectros infrarrojos de formulaciones con 7 % de PVA y relación almidón: glicerol 50:50