

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

VALORIZACIÓN DE LA OCA (*Oxalis tuberosa*) PARA LA OBTENCIÓN DE MEZCLAS BIOPOLIMÉRICAS

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

MYRIAN GABRIELA SILVA ALCOSER

(myrian.silva@epn.edu.ec)

DIRECTOR: ING. LAURO VLADIMIR VALLE ALVAREZ, MSc

(vladimir.valle@epn.edu.ec)

Quito, octubre 2017

© Escuela Politécnica Nacional (2017)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Myrian Gabriela Silva Alcoser, 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.

Myrian Gabriela Silva Alcoser

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Myrian Gabriela Silva Alcoser, bajo mi supervisión.

Ing. Vladimir Valle
DIRECTOR DE PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto PIS 15-03 “Obtención, caracterización y evaluación de la biodegradabilidad de biopolímeros formulados a partir de poliácido láctico y almidón termoplástico”, que se ejecuta en el Departamento de Ciencias de Alimentos y Biotecnología.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a mis padres, Luis y Rosita, quienes han sido los pilares fundamentales en mi vida y me han apoyado siempre a pesar de las adversidades. A papá, que siempre con su ejemplo y cariño me ha impulsado a superarme y dar lo mejor de mí. A mamá, que ha sido mi confidente, amiga y principal apoyo durante mi vida estudiantil. Gracias a su esfuerzo es que ahora puedo culminar esta meta tan importante en mi vida.

A mis hermanas Sofy y Vero, que siempre creyeron en mi capacidad para lograr lo que deseaba. Sus consejos, ejemplo y motivación me ayudaron siempre. Las amo mucho ñañas.

A mi Abu querida, que desde mi niñez hasta hoy día me ha cuidado, este logro también es gracias a usted.

A Tamy, te agradezco por ser la personita a la cual quiero dar el ejemplo y que siempre con tu sonrisa alegras los días de toda la familia. A Héctor que con su ejemplo y comprensión me alentó a seguir adelante.

Agradezco al Ing. Vladimir Valle, por todo el apoyo, paciencia y fé en mi trabajo. Más que mi director de tesis, se ha convertido en un buen amigo, gracias por sus consejos y por siempre inspirarme a dar más de mí. Por brindarme la oportunidad de conocer lo satisfactorio que es realizar investigación, desarrollar algo nuevo y que el resultado sea reconocido.

A Pamela Molina y Santiago Usuay, mis amigos incondicionales en todo este largo camino de la universidad. Gracias por su amistad, por todos los buenos momentos que pasamos y por estar ahí en los malos. Los quiero infinitamente.

A las personas del Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros: Liz, Ivancito, Carlos, Soni e Ing. Quiroz, que desde el primer momento que llegue al CIAP, me ayudaron en lo que necesité y me hicieron sentir como en mi segundo hogar.

Al Doc. Pedro Maldonado e Ing. Marcelo Salvador, por su colaboración en el proceso de graduación y por compartir esta experiencia conmigo.

DEDICATORIA

A mis padres, Luis Silva y Rosa Alcoser
Los amo

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
RESUMEN	viii
INTRODUCCIÓN	ix
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1. Poliacido láctico como material biodegradable	1
1.1.1. Polímeros biodegradables	1
1.1.2. Clasificación de los polímeros biodegradables	3
1.1.2.1. Polímeros biodegradables producidos mediante fermentación por microorganismos	4
1.1.2.2. Polímeros biodegradables a partir de productos naturales	4
1.1.2.3. Polímeros biodegradables obtenidos a partir de síntesis química	4
1.1.3. Poliacido láctico	5
1.1.3.1. Aspectos microestructurales	5
1.1.3.2. Producción	6
1.1.3.3. Propiedades y aplicaciones	6
1.2. Mezclas biopoliméricas con base en carbohidratos	9
1.2.1. Carbohidratos	9
1.2.1.1. Clasificación	9
1.2.1.2. Extracción de carbohidratos	10
1.2.2. Oca (<i>Oxalis tuberosa</i>)	11
1.2.3. Mezclas PLA / Almidón	15
1.2.4. Compatibilizantes	18
1.2.5. Caracterización de mezclas biopoliméricas	19
1.2.5.1. Caracterización mecánica	19
1.2.5.2. Caracterización térmica	20
2. PARTE EXPERIMENTAL	22
2.1. Formulación de mezclas biopoliméricas a partir de carbohidrato derivado de oca, poliacido láctico, glicerol y polivinil alcohol	22
2.1.1. Extracción de carbohidratos de oca	22
2.1.2. Diseño experimental	24
2.1.3. Acondicionamiento de materiales	25
2.1.4. Procesamiento de mezclas	26
2.2. Evaluación del comportamiento mecánico de las mezclas biopoliméricas obtenidas	28
2.3. Estudio del comportamiento térmico de las mezclas biopoliméricas obtenidas por medio de calorimetría diferencial de barrido	28

3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
3.1.	Formulación de mezclas biopoliméricas a partir de carbohidrato derivado de oca, poliláctico, glicerol y polivinil alcohol	30
3.1.1.	Extracción de carbohidratos de oca	30
3.1.2.	Procesamiento de mezclas	31
3.2.	Evaluación del comportamiento mecánico de las mezclas biopoliméricas obtenidas	35
3.2.1.	Resistencia a la tensión	35
3.2.2.	Elongación a la rotura	40
3.3.	Estudio del comportamiento térmico de las mezclas biopoliméricas obtenidas por medio de calorimetría diferencial de barrido	44
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	54
4.1.	Conclusiones	54
4.2.	Recomendaciones	55
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
	ANEXOS	65

ÍNDICE DE TABLAS

	PÁGINA
Tabla 1.1. Propiedades mecánicas del PLA, PS y PET	7
Tabla 1.2. Principales propiedades térmicas del PLA	7
Tabla 1.3. Composición química del almidón de oca	13
Tabla 2.1. Composición porcentual correspondiente a cada formulación obtenida por el programa Statgraphics Centurion XVI	25
Tabla 2.2. Composición en peso correspondiente a cada formulación	26
Tabla 3.1. Análisis bromatológico del almidón de oca	30
Tabla 3.2. Resistencia a la tensión correspondiente a cada formulación	35
Tabla 3.3. ANOVA de resistencia a la tensión de las formulaciones ensayadas	37
Tabla 3.4. Elongación a la rotura correspondiente a cada formulación	40
Tabla 3.5. ANOVA de elongación a la rotura de las formulaciones ensayadas	41
Tabla 3.6. Valores obtenidos del estudio del comportamiento térmico por DSC	48

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1.	Producción mundial de bioplásticos en el 2016	3
Figura 1.2.	Estructura del poliácido láctico	5
Figura 1.3.	Ruta general de producción de PLA	6
Figura 1.4.	(a) Follaje del cultivo de oca y (b) Tubérculos de diferentes variedades de la oca	12
Figura 1.5.	Micrografías por microscopía electrónica de barrido de los gránulos de almidón (a) Aumento de 1 000 X, (b) Aumento de 2 000 X y (c) Aumento de 5 000 X	13
Figura 1.6.	Estructura de la amilosa	14
Figura 1.7.	Estructura de la amilopectina	14
Figura 1.8.	Estructura química del glicerol	17
Figura 1.9.	Estructura química del PVA	19
Figura 2.1.	Representación de las ocas empleadas en el proceso de extracción de carbohidratos	22
Figura 2.2.	Proceso de extracción de carbohidratos de oca	23
Figura 2.3.	Proceso de elaboración de lámina biopolimérica	27
Figura 3.1.	Almidón de oca obtenido del proceso de extracción	31
Figura 3.2.	Material resultante de la cámara de mezclado	32
Figura 3.3.	(a) Lámina P35V3AG1.3 no homogénea y (b) Lámina P40V9AG1.1 homogénea	33
Figura 3.4.	Micrografías con aumento de 40 X de (a) Formulación P40V9AG1.1, (b) Formulación P35V3AG1.1, (c) Formulación P37,5V3AG1.1 y (d) Formulación P40V3AG1.1	34
Figura 3.5.	Resistencia a la tensión (MPa) correspondiente a cada formulación	36
Figura 3.6.	Superficie de respuesta estimada de resistencia a la tensión	37

Figura 3.7.	Efectos principales de los componentes sobre la resistencia a la tensión	38
Figura 3.8.	Elongación a la rotura (%) correspondiente a cada formulación	41
Figura 3.9.	Superficie de respuesta estimada de elongación a la rotura	42
Figura 3.10.	Efectos principales de los componentes sobre la elongación a la rotura	42
Figura 3.11.	Rotura de las probetas de formulaciones	43
Figura 3.12.	Termograma obtenido por DSC correspondiente al PLA	45
Figura 3.13.	Termograma obtenido por DSC correspondiente al PVA	45
Figura 3.14.	Termograma obtenido por DSC correspondiente al glicerol	46
Figura 3.15.	Termograma obtenido por DSC correspondiente al almidón de oca	46
Figura 3.16.	Temperaturas de transición vítrea correspondiente a las formulaciones	49
Figura 3.17.	Entalpía de fusión correspondiente a las formulaciones	50
Figura 3.18.	Temperaturas de fusión correspondiente a las formulaciones	51
Figura 3.19.	Termograma obtenido por DSC de la formulación P40V9AG1.1	52
Figura 3.20.	Termograma obtenido por DSC de la formulación P40V9AG1.1	53
Figura AI.1.	Ventana de opciones de clase de diseño	66
Figura AI.2.	Ventana de definición de factores con límites y niveles respectivos	66
Figura AII.1.	Análisis bromatológico del almidón de oca	67
Figura AIII.1.	Micrografías a 40 X de (a) Formulación P35V6AG1,1, (b) Formulación P37,5V6AG1,1 y (c) Formulación P40V6AG1,1	68
Figura AIII.2.	Micrografías a 40 X de (a) Formulación P35V9AG1,1, (b) Formulación P37,5V9AG1,1 y (c) Formulación P40V9AG1,1	68

Figura AIII.3.	Micrografías a 40 X de (a) Formulaci3n P35V3AG2,1, (b) Formulaci3n P37,5V3AG2,1 y (c) Formulaci3n P40V3AG2,1	68
Figura AIII.4.	Micrografías a 40 X de (a) Formulaci3n P35V6AG2,1, (b) Formulaci3n P37,5V6AG2,1 y (c) Formulaci3n P40V6AG2,1	69
Figura AIII.5.	Micrografías a 40 X de (a) Formulaci3n P35V9AG2,1, (b) Formulaci3n P37,5V9AG2,1 y (c) Formulaci3n P40V9AG2,1	69
Figura AIV.1.	Termograma de la formulaci3n P35V6AG1	70
Figura AIV.2.	Termograma de la formulaci3n P37,5V6AG1	70
Figura AIV.3.	Termograma de la formulaci3n P40V6AG1	71
Figura AIV.4.	Termograma de la formulaci3n P35V9AG1	71
Figura AIV.5.	Termograma de la formulaci3n P37,5V9AG1	72
Figura AIV.6.	Termograma de la formulaci3n P40V9AG1	72
Figura AIV.7.	Termograma de la formulaci3n P35V3AG2	73
Figura AIV.8.	Termograma de la formulaci3n P37,5V3AG2	73
Figura AIV.9.	Termograma de la formulaci3n P40V3AG2	74
Figura AIV.10.	Termograma de la formulaci3n P35V6AG2	74
Figura AIV.11.	Termograma de la formulaci3n P37,5V6AG2	75
Figura AIV.12.	Termograma de la formulaci3n P40V6AG2	75
Figura AIV.13.	Termograma de la formulaci3n P35V9AG2	76
Figura AIV.14.	Termograma de la formulaci3n P37,5V9AG2	76
Figura AIV.15.	Termograma de la formulaci3n P40V9AG2	77

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I	
Condiciones establecidas en el software <i>STATGRAPHICS CENTURION XVI</i>	66
ANEXO II	
Análisis bromatológico del almidón de oca	67
ANEXO III	
Micrografías de las láminas biopoliméricas	68
ANEXO IV	
Termogramas obtenidos por DSC	70

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo valorizar la oca (*Oxalis tuberosa*) para la obtención de mezclas biopoliméricas, a partir de carbohidrato derivado de oca, poliácido láctico (PLA), glicerol y polivinil alcohol (PVA). Inicialmente, se realizó la obtención de carbohidratos, a partir de tubérculo fresco de oca, la cual se efectuó por medio de extracción acuosa y posterior sedimentación de los carbohidratos presentes, que en su mayoría correspondieron a almidón. La formulación de las mezclas se realizó conforme a un diseño experimental de tipo factorial mixto $3 \times 3 \times 2$, por medio del programa *Statgraphics Centurion XVI*, con un total de 18 formulaciones obtenidas; los porcentajes y relaciones límites para las mezclas fueron para el PLA 35,0; 37,5 y 40,0 % de la mezcla total, para el PVA 3,0; 6,0 y 9,0 % de la mezcla total; y una relación almidón:glicerol (A:G) 45:55 y 50:50 del total restante. La cantidad correspondiente a cada uno de los componentes fue mezclado manualmente previo a ser procesados en la cámara de mezclado durante 25 minutos a 120 °C y 100 rpm. El material resultante de la cámara de mezclado fue sometido a moldeo por compresión durante 5 minutos a 120 °C y 17 MPa.

La caracterización mecánica de las láminas biopoliméricas se realizó por medio de ensayos de tracción-deformación, lo que permitió determinar que la resistencia a la tensión aumentó conforme se incrementó el porcentaje de PLA a un 40 %, el PVA a un 9 % y con una relación 50:50 de A:G. Con respecto a la elongación a la rotura, dicha propiedad aumentó paralelamente al incremento de porcentaje de PVA al 9 % y la relación de 50:50 de A:G, siendo el PLA un componente que no influyó en los resultados de esta propiedad. El estudio del comportamiento térmico por calorimetría diferencial de barrido evidenció la presencia de una sola temperatura de transición vítrea entre 61,9 y 67,8 °C, que a su vez reflejó la interacción de los componentes; además, se evidenció una banda endotérmica, la cual correspondió a la fusión del PLA, PVA y cambio de fase del glicerol.

INTRODUCCIÓN

El importante potencial que actualmente existe para la transformación agroindustrial de tubérculos andinos en el Ecuador es desaprovechado debido a que no se consideran las alternativas que estos ofrecen para proporcionarles un valor agregado. Tal es el caso de la oca (*Oxalis tuberosa*), un cultivo que ha sido desmerecido ya que la mayor parte de la producción es destinada al consumo local de los mismos agricultores, consecuentemente el remanente solo representa una pequeña cantidad que es destinada a la venta local. Sin embargo, este tubérculo se presenta con un amplio campo de producción ya que la región está provista de óptimas condiciones climáticas, de suelo y culturales (Barrera, Tapia y Monteros, 2004, pp. 1-3).

Desde la década del 50, gracias a la continua innovación en la manufactura de plásticos y al desarrollo de la tecnología polimérica, la producción anual promedio de plásticos ha aumentado casi en un 10% (Scarascia, Sica y Russo, 2011, p. 15). La producción excesiva de residuos plásticos no biodegradables, elaborados a partir del petróleo, provoca la contaminación de aguas subterráneas y aire; además de promover el calentamiento global, consecuentemente son un peligro potencial para la vida animal y humana (Yokesahachart y Yoksan, 2011, p. 22). Los plásticos utilizados en aplicaciones agrícolas generan en muchas ocasiones problemas al ambiente ya que provocan que el suelo pierda sus propiedades biológicas, físicas y su capacidad de amortiguación; además desprenden material particulado y emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera. Dicha contaminación se atribuye a que una vez que ha terminado la vida útil de estos agroplásticos, por el alto coste para ser removidos, éstos son incinerados o abandonados sin un correcto tratamiento en el campo de cultivo (Campos, González y Reyes, 2009, p. 21; Maldonado, 2010).

Con la creciente preocupación acerca de la contaminación al ambiente, en el ámbito de los polímeros uno de los principales objetivos ha sido la búsqueda y desarrollo de materiales biodegradables elaborados a partir de recursos renovables que

puedan competir en el mercado de los plásticos tradicionales (Ren, Fu, Ren y Yuan, 2009, p. 576; Shirai, Grossmann, Mali, Yamashita, García y Müller, 2013, p. 19).

El almidón es un polisacárido natural, no tóxico y renovable, presente en mayor cantidad en los carbohidratos obtenidos a partir de la extracción de tubérculos andinos (Barrera et al., 2004, p. 92); esta materia prima representa una de las alternativas más promisorias para la producción de plásticos biodegradables, cuando se encuentra en mezclas con otros polímeros. Tal es el caso del PLA, un poliéster lineal, biodegradable, de baja toxicidad, que gracias a su transparencia y buena procesabilidad constituye una opción importante para sustituir a los plásticos elaborados a partir del petróleo (Wool y Sun, 2005, p. 6; Yokesahachart y Yoksan, 2011, pp. 22-23). Sin embargo, el PLA es un material costoso, limitando así sus aplicaciones en la industria plástica, mientras que el almidón, considerado un biopolímero barato, es una materia prima interesante para los compuestos en mezcla (Zhang y Sun, 2004a, p. 1446). Dentro de este contexto, el uso de PLA en mezclas con almidón es una iniciativa prometedora; porque además de ser biodegradables estos dos materiales proceden de fuentes renovables, consecuentemente se reduce el coste total de las materias primas y se disminuye la generación de residuos plásticos no biodegradables que causan contaminación (Shirai et al., 2013, p. 19).

Debido a la naturaleza hidrófoba del PLA y al carácter hidrofílico del almidón, éstos resultan termodinámicamente inmiscibles, de ahí la necesidad de incorporar a la mezcla un compatibilizante tal como el PVA que incremente la miscibilidad y la adhesión interfacial entre los dos compuestos; con lo que consecuentemente se mejoraría las propiedades mecánicas del biopolímero (Ren et al., 2009, p. 577; Zhang y Sun, 2004a, p. 1446). Adicionalmente, el empleo de plastificantes como el glicerol influye de manera importante sobre las propiedades finales de los materiales basados en almidón, ya que mejora su procesabilidad y aumenta la flexibilidad (Shirai et al., 2015, p. 54).

Bajo este contexto el presente trabajo tuvo como objetivo valorizar la oca (*Oxalis tuberosa*) para la obtención de mezclas biopoliméricas a partir de carbohidrato

derivado de oca, PLA, PVA y glicerol mediante la formulación de mezclas con distintos porcentajes de los componentes. Además, se plantea evaluar el comportamiento mecánico y térmico de las mezclas biopoliméricas obtenidas.

La primera parte de este trabajo consta de una revisión bibliográfica, en la cual se detallaron los aspectos importantes del poliácido láctico como material biodegradable; y de las mezclas biopoliméricas con base en carbohidratos. En la segunda parte se definió la metodología utilizada para la formulación de las mezclas, así como para la evaluación del comportamiento mecánico y térmico. En la tercera parte del trabajo, se describen y analizan los resultados obtenidos en la investigación, principalmente en términos de homogeneidad del material y del estudio del comportamiento mecánico y térmico. Finalmente, en la cuarta parte se evidencian las conclusiones y recomendaciones del trabajo.

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1. POLIÁCIDO LÁCTICO COMO MATERIAL BIODEGRADABLE

1.1.1. POLÍMEROS BIODEGRADABLES

La versatilidad que ofrecen los plásticos tradicionales derivados del petróleo ha provocado una acelerada producción y consumo de los mismos. Esto ha generado una gran preocupación, puesto que dichos materiales poliméricos requieren de elevados tiempos para su total degradación en el suelo (Ebnesajjad, 2012, p. 11). El consumo mundial de plásticos en la agricultura asciende aproximadamente a 6,5 millones de toneladas anualmente. Las principales aplicaciones de los plásticos tradicionales se encuentran en el ámbito del montaje de invernaderos, túneles, mulching, ensilaje, y otros como cajas de recolección y películas para transporte de productos (Scarascia et al., 2011, pp. 15-20).

En la agricultura varios grupos distintos de plásticos convencionales son utilizados. En función de sus propiedades dichos plásticos son seleccionados para una aplicación específica, siendo los materiales flexibles, semirrígidos o rígidos los principales polímeros empleados en el sector. Entre los principales plásticos utilizados comercialmente se destacan el polipropileno, polietileno, policloruro de vinilo, etilenvinilacetato y policarbonato (Plastics Europe, 2016).

Debido a la problemática ya conocida, particularmente en el campo agrícola, referida a las dificultades de degradación, una nueva generación de plásticos biodegradables fabricados a partir de recursos naturales y renovables se ha puesto en el mercado (Bastioli, 2001, p. 351). Se considera polímeros biodegradables a aquellos que una vez terminada su vida útil, al ser dispuestos en entornos bioactivos, son degradados completamente y no resultan ser tóxicos para el medio ambiente (Gross y Kalra, 2002, p. 803).

La degradación ocurre gracias a la acción enzimática de microorganismos como bacterias, hongos y algas; por otro lado, las cadenas del polímero también pueden descomponerse a través de procesos no enzimáticos como la hidrólisis química. Mediante procesos biológicos, los polímeros biodegradables sufren transformaciones físicas y químicas, obteniéndose como resultado dióxido de carbono, metano, agua, biomasa y otras sustancias naturales (Gross y Kalra, 2002 p. 803).

Debido a que el desarrollo de biopolímeros va direccionado a la sustitución de los polímeros tradicionales, otros aspectos además de su biodegradabilidad son relevantes para su producción; tal como su estabilidad térmica y viscosidad, que permiten el uso de tecnologías convencionales sin la necesidad de realizar complejas adaptaciones técnicas y mecánicas a los procesos ya existentes (Flieger, Kantorová, Prell, Rezanka y Votruba, 2003, p. 28).

El interés en el desarrollo de polímeros ambientalmente sostenibles se ha incrementado considerablemente; es así que el consumo mundial de polímeros biodegradables ha aumentado de 14 millones de kg en 1996 a un estimado de 975 millones de kg para el 2017 (European Bioplastics, 2016; Gross y Kalra, 2002, p. 803). La Figura 1.1 muestra las capacidades mundiales de producción para polímeros biodegradables y no biodegradables con un total de 4,16 millones de toneladas producidas. Los materiales no biodegradables representan un 76,8 % de la capacidad mundial de producción, siendo el principal polímero el poliuretano (PUR) con 41,2 %, seguido del tereftalato de polietileno (PET) con 22,8 %; el resto de producción corresponde a poliamida (PA), poliestireno (PE) y otros. En contraste, los polímeros biodegradables representan 23,2 % de la producción mundial, destacándose las mezclas de almidón con 10,3 %, precedidas por el PLA con 5,1%. El polibutirato (PBAT), polibutileno succinato (PBS), polihidroxialcanoato (PHA), entre otros, conforman el resto de la producción de polímeros biodegradables (European Bioplastics y Nova-Institute, 2016, p. 7).

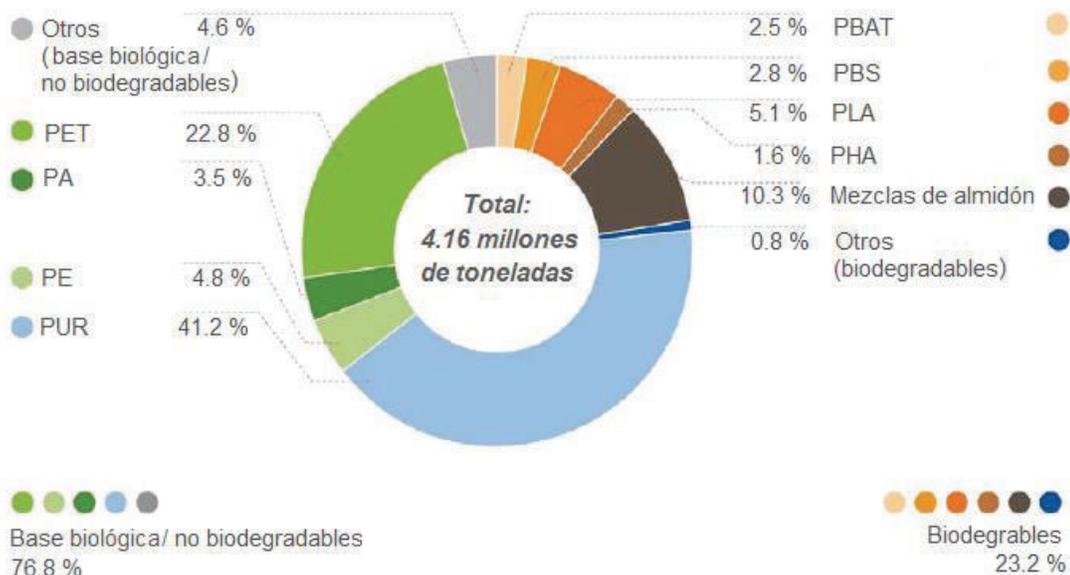


Figura 1.1. Producción mundial de bioplásticos en el 2016
(European Bioplastics y Nova-Institute, 2016, p. 7)

Según European Bioplastics y Nova-Institute (2016), el PLA es producido por numerosas empresas y es considerado como uno de los biopolímeros más desarrollados a nivel comercial. Se estima que el mercado de PLA siga incrementándose con una tasa anual de crecimiento proyectada del 10 % hasta el 2021. Aunque el PLA se encuentra difundido ampliamente en el mercado, su precio no es comparable al de los polímeros tradicionales que se ofertan a nivel comercial. Se espera que las proyecciones mundiales para el 2021 en cuanto se refiere a polímeros biodegradables alcance las 1 260 000 toneladas de producción (pp. 6-11).

1.1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS BIODEGRADABLES

Varios puntos de vista tales como origen, composición química, método de síntesis, método de procesamiento, importancia económica o aplicaciones son los que se toman en cuenta para la clasificación de los polímeros biodegradables (Smith, 2005, p. 3).

Tomando en cuenta lo anteriormente mencionado, Flieger et al. (2003), indican que los polímeros biodegradables pueden dividirse en tres, siendo los biopolímeros más importantes del mercado los siguientes (p. 27):

1.1.2.1. Polímeros biodegradables producidos mediante fermentación por microorganismos

Producidos por bacterias que en presencia de una fuente de carbono son capaces de sintetizar poliésteres y polisacáridos neutros, siendo acumulados como reserva de energía y carbono en forma de gránulos intracitoplasmáticos. Estos compuestos son producidos gracias a la fermentación de compuestos naturales renovables como azúcar y lípidos, por lo que pueden biodegradarse fácilmente en el suelo, ríos y mares. Se identifican una extensa cantidad de poliésteres, siendo los más importantes el polihidroxialcanoato (PHA) y el poli-3-hidroxi-butirato (PHB) (Flieger et al., 2003, p. 31; Valero, Ortegón, Uscategui, 2013, p. 176). No obstante, su producción a escala industrial a la fecha aún no es rentable, lo cual impide la disminución de los costos de producción y, por lo tanto, el uso extensivo de poliésteres biodegradables de este tipo (Okada, 2002, p. 89).

1.1.2.2. Polímeros biodegradables a partir de productos naturales

Son provenientes de fuentes naturales, principalmente de carbohidratos, proteínas y lípidos (Smith, 2005, p. 3). Entre los principales polisacáridos se encuentran: almidón, celulosa, lignina y quitina (Flieger et al., 2003, p. 34). Estos materiales pueden ser producidos a un bajo costo y a gran escala; sin embargo, dichos polisacáridos no presentan las propiedades de un plástico tradicional, por lo que usualmente son sometidos a modificaciones químicas y/o son mezclados con otros polímeros sintéticos biodegradables (Okada, 2002, p. 89).

1.1.2.3. Polímeros biodegradables obtenidos a partir de síntesis química

Son aquellos que a través de procesos como la condensación y polimerización convierten un monómero tradicional en un compuesto biodegradable. Entre los

biopolímeros más representativos que son sintetizados químicamente se encuentran el ácido poliglicólico (PGA), la policaprolactona (PCL), el PVA y el PLA (Flieger et al., 2003, pp. 28-31).

Los polímeros pertenecientes a esta clasificación poseen una gran ventaja ante los otros polímeros biodegradables, ya que éstos pueden ser diseñados y sintetizados en función de las propiedades requeridas por el mercado, además éstos son adaptables para su producción en gran escala gracias a los notables avances de la ciencia y tecnología en este campo (Okada, 2002, p. 89).

1.1.3. POLIÁCIDO LÁCTICO

1.1.3.1. Aspectos microestructurales

El PLA es un polímero lineal semicristalino, perteneciente a la familia de los alfa-hidroxiácidos o poliésteres alifáticos. Dicho material se presenta en tres formas isoméricas, D(-), L(+) y racimático (D,L), las formas D y L más comunes son sólidos semicristalinos, con un grado de cristalinidad del 23 %. El PLA es uno de los pocos polímeros en los que su estructura estereoquímica puede modificarse fácilmente polimerizando una mezcla controlada de los isómeros L o D para producir polímeros amorfos o cristalinos de alto peso molecular (Garlotta, 2001, p. 63). En la Figura 1.2 se muestra la estructura básica del PLA, que principalmente está representada por un grupo carbonilo y un grupo metilo (Rosales, Sabino, Perera, Rojas y Romero, 2014, p. 163).

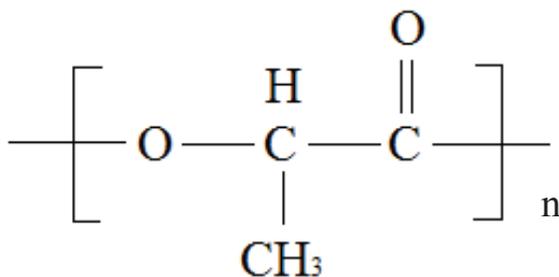


Figura 1.2. Estructura del PLA
(Smith, 2005, p. 23)

1.1.3.2. Producción

La producción de PLA se realiza a partir del ácido láctico obtenido mediante la conversión de azúcares o almidón presentes en fuentes de origen vegetal como el trigo, maíz o arroz, a través de fermentación de tipo bacteriana o mediante una ruta petroquímica. La mayoría de ácido láctico producido comercialmente utiliza organismos homolácticos tales como cepas optimizadas o modificadas del género *Lactobacillus* (Garlotta, 2001, p. 64).

La polimerización del ácido láctico a PLA puede lograrse mediante dos rutas: la primera implica un proceso de condensación directa, en tanto que la segunda se relaciona con un bloque monomérico de ácido láctico que es sometido a polimerización por apertura del anillo de lactida. Con la condensación directa solamente polímeros de bajo peso molecular son producidos debido a la presencia de agua e impurezas, lo que conlleva a que el material posea propiedades mecánicas deficientes. Aquellas limitaciones conllevan a que la fabricación comercial de PLA sea realizada mediante polimerización por apertura de anillo de lactida (Martin y Avérous, 2001, p. 6209; Rasal, Janorkar y Hirt, 2010, p. 340). El proceso simplificado de producción de PLA se representa en la Figura 1.3.

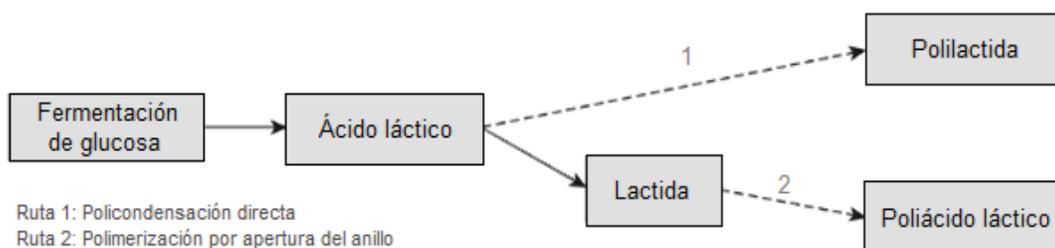


Figura 1.3. Ruta general de producción de PLA
(Ebnesajjad, 2012, p. 55)

1.1.3.3. Propiedades y aplicaciones

El PLA se destaca entre otros biopolímeros ya que puede derivarse de recursos totalmente renovables y es fácilmente procesado por técnicas convencionales. Posee buenas propiedades ópticas y una densidad de 1,24 g/cm³. En condiciones ambientales puede descomponerse en dióxido de carbono, metano y agua durante

un período de pocos meses a dos años (Shirai, Olivera, Eiras y Yamashita, 2015, p. 54; Favaro, De Oliveria, Escobar y Do Carmo, 2012, p. 151).

EL PLA posee numerosas e interesantes características entre las cuales se destacan su estabilidad térmica, buena procesabilidad y bajo impacto ambiental. En la Tabla 1.1 se presentan las principales propiedades mecánicas del PLA en comparación con otros polímeros como el poliestireno (PS) y el tereftalato de polietileno (PET) (Carrasco, Pagès, Gámez, Santana, Maspoch, 2010, p. 117).

Tabla 1.1. Propiedades mecánicas del PLA, PS y PET

Propiedad	PLA	PS	PET
Módulo de Young (GPa)	3,5-3,8	2,9-3,5	3,1
Resistencia a la tensión (MPa)	48-110	34-46	47
Porcentaje de elongación (%)	2,5-9	3-4	50-300

(Carrasco et al., 2010, p. 117; Schwach, Six y Avérous, 2008, p. 290)

Por otro lado, el PLA es un biopolímero sintético hidrofóbico que se despolimeriza en presencia de agua a temperaturas elevadas, lo que da lugar a propiedades mecánicas deficientes, es frágil bajo cargas de tracción y de flexión; y posee una baja barrera ante gases (Favaro et al., 2012, p. 151; Ke y Sun, 2000b, p. 3070).

En cuanto se refiere a su comportamiento térmico, el PLA posee baja resistencia térmica; consecuentemente, cuando las aplicaciones permiten su uso, éste presenta algunas ventajas como por ejemplo facilidad de procesabilidad en equipos convencionales de transformación industrial. Sus principales propiedades térmicas se presentan en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Principales propiedades térmicas del PLA

Propiedad	Valor (°C)
Temperatura de transición vítrea	45-65
Temperatura de fusión	150-160
Temperatura de procesamiento	210

(Carrasco et al., 2010, p. 117)

En la industria plástica, el PLA es un polímero altamente atractivo, principalmente por su alta biodegradabilidad y buena procesabilidad térmica en comparación con otros biopolímeros; además su producción requiere de 25 a 55 % menos de energía que la producción de otros polímeros derivados del petróleo. Sin embargo, su utilización está limitada por ciertos factores como son su alta fragilidad y consecuente baja flexibilidad (Rasal et al., 2010, p. 339; Tokoro et al., 2008, p. 775).

Dentro del contexto de polímeros biodegradables, la utilización de PLA se presenta como una iniciativa prometedora, ya que su disponibilidad comercial y sus propiedades físicas lo convierten en un interesante sustituto tanto para los plásticos tradicionales como para aplicaciones determinadas en la medicina y en áreas agrícolas (Ren et al., 2009, p. 576).

Por ser un material altamente transparente y con una tasa de cristalización relativamente baja, el PLA se convierte en un componente promisorio para la elaboración de recipientes, figuras termoformadas y botellas (Huneault y Li, 2007, p. 270).

En el área agrícola, el PLA puede ser fácilmente compostable sin dejar residuos peligrosos en el suelo. Mulch elaborado a partir de PLA puede proveer de protección y nutrientes al suelo, ayudar en el manejo de malezas y favorecer la retención de fertilizantes; además de descomponerse una vez realizada la cosecha (Ebnesajjad, 2012, p. 66).

Sin embargo, el complicado proceso de síntesis del PLA hace que su precio sea mucho mayor que el de los plásticos tradicionales, siendo esta la principal limitación de su uso (Ke y Sun, 2000b, p. 3069). Por esta razón, se han desarrollado mezclas de PLA y almidón con el objetivo de reducir el costo total del material y mejorar sus propiedades mecánicas (Wang, Sun y Seib, 2001, p. 1762).

1.2. MEZCLAS BIOPOLIMÉRICAS CON BASE EN CARBOHIDRATOS

En un esfuerzo por reducir el costo del PLA y mejorar su integridad mecánica, se han desarrollado mezclas con una amplia variedad de materiales entre los cuales se encuentran los polisacáridos presentes en ciertas plantas como maíz, papa, trigo y yuca (Shogren y Selling, 2011, p. 329).

Entre las mezclas de biopolímeros disponibles en el mercado, las más importantes son las elaboradas a partir de almidón/PLA y compuestos de poliésteres. Aproximadamente, entre el 75 – 80 % del mercado mundial de biopolímeros corresponde a mezclas de almidón (Bertolini, 2010, pp. 103-104).

1.2.1. CARBOHIDRATOS

Los carbohidratos son compuestos orgánicos de origen natural que se encuentran en las plantas verdes gracias al proceso de fotosíntesis: se pueden definir como polihidroxialdehidos o polihidroxicetonas y sus demás derivados. Están formados por carbono, oxígeno e hidrógeno, siendo su fórmula general $C(H_2O)$, la cual representa teóricamente a la hidratación de átomos de carbono (Acuña, 2006, p. 273; Nelson y Cox, 2012, p. 255).

1.2.1.1. Clasificación

Los carbohidratos pueden clasificarse tomando en cuenta su estructura química y su comportamiento al hidrolizar, dividiéndose en tres categorías:

- Monosacáridos (o azúcares simples).- no se hidrolizan a otro compuesto más simple, están constituidos por una sola unidad de polihidroxialdehidos o polihidroxicetonas. El monosacárido más representativo y abundante es la D-glucosa, que además es el combustible principal para la mayoría de organismos vivos (Acuña, 2006, p. 274; Nelson y Cox, 2012, p. 255).

- Oligosacáridos.- al hidrolizarse dan como resultados de dos a diez unidades de monosacáridos unidos mediante enlaces glucosídicos (Acuña, 2006, p. 274). Los oligosacáridos más importantes son los disacáridos como la maltosa, lactosa y sacarosa; y los trisacáridos como la rafinosa y melicitosa (Nelson y Cox, 2012, p. 269).
- Polisacáridos.- tras su hidrólisis generan más de diez unidades de monosacáridos enlazados, formando cadenas ramificadas o lineales. En los animales, el glucógeno es el polisacárido principal de almacenamiento de combustible. En las plantas, los polisacáridos principales son la celulosa, que funciona como elemento estructural en las paredes celulares; y el almidón, que es la principal forma de almacenamiento de energía. La unidad estructural básica del almidón y la celulosa es la D-glucosa (Nelson y Cox, 2012, p. 255).

El almidón presente en los carbohidratos, además de ser una reserva predominante y proporcionar la fuente principal de energía en la alimentación humana, es también importante en muchos sectores industriales como materia prima en la elaboración de alimentos, fármacos, cosméticos y más recientemente, en el desarrollo de biomateriales (Varcárcel, Rondán y Finardi, 2013, p. 454).

1.2.1.2. Extracción de carbohidratos

Barrera et al. (2004) mencionan que la obtención de carbohidratos, a partir de tubérculos frescos, está determinada por una extracción acuosa y una fase de sedimentación. El proceso consiste en una secuencia de operaciones que inicia con acondicionamiento del tubérculo por medio de lavado, seguido de triturado y molienda fina; posteriormente, se efectúa la sedimentación, decantación y tamizado; y finalmente, el producto obtenido es sometido a un proceso de secado (p. 100).

A partir de la extracción se obtienen carbohidratos de diferente estructura química, siendo el almidón el principal polisacárido presente, aunque invariablemente se

encuentra acompañado de otros componentes como fibra, lípidos, proteínas y minerales. La cantidad de estos analitos va a depender de un número de factores tales como el método de extracción, la edad del cultivo y las condiciones ambientales (Narayana, 2002, p. 561).

El rendimiento del proceso de extracción está determinado por el tamaño del tubérculo, el contenido intrínseco de almidón y principalmente por el tamaño de los gránulos de almidón, obteniéndose un mayor rendimiento con gránulos de mayor tamaño (Barrera et al., 2004, p. 101).

1.2.2. OCA (*Oxalis tuberosa*)

Existe un alto potencial en la región andina en cuanto se refiere a la producción y transformación de cultivos agrícolas considerados como no tradicionales, como los tubérculos y las raíces, que representan una gran e importante parte de dichos cultivos (Brito, Espín, Villacrés, Merino y Soto, 2003, p. 3).

Según León, Villacorta y Pagador (2011), actualmente el cultivo de oca representa una significativa fuente de recursos agrícolas, que a pesar de ser poco conocidos, constituyen una amplia posibilidad para la alimentación, la agroindustria y la comercialización internacional (p. 241).

La oca pertenece a las plantas herbáceas perennes, sus tubérculos pueden encontrarse agrupados en formas cilíndricas, ovoides o claviformes, en donde se acumula el almidón durante el período de invierno; sus colores varían entre blanco, crema, amarillo anaranjado, púrpura y rojo. Presentan una longitud entre 5,0 y 7,5 cm y un diámetro que varía entre 2,5 y 3,5 cm (Barrera et al., 2004, p. 5; FAO, 2016).

En la Figura 1.4 (a) se muestra el follaje de la planta de oca, mientras que en la Figura 1.4 (b) se observan los tubérculos de diferentes variedades de la oca.



Figura 1.4. (a) Follaje del cultivo de oca y (b) Tubérculos de diferentes variedades de la oca

(Barrera et al., 2004, p. 4; Revista ELAgro, 2016, p. 1)

En el Ecuador, el cultivo de oca se extiende principalmente en la región Sierra en las provincias de Imbabura, Cotopaxi, Tungurahua y Chimborazo entre los 2 000 y 4 000 msnm. En cuanto se refiere a la producción nacional, en el año 2001 se produjeron alrededor de 1 861 toneladas, lo que indica una importante disminución de su producción al comparar con uno de los últimos registros existentes, que menciona que en el año de 1994 la producción fue de 3 487 toneladas (Brito et al., 2003, p. 3).

En promedio, el tubérculo de oca está conformado de un 84,1 % de agua; 13,2 % de carbohidratos; 1,1 % de proteína, 1,0 % de fibra y 0,6 % de grasa; también existe una pequeña cantidad de fósforo que corresponde al 0,036 % (Barrera et al., 2004, p. 5; Surco, 2004, p. 30). En base seca, los carbohidratos presentes en la oca representan entre 85 a 88 % de los componentes totales, siendo el almidón y los azúcares simples sus principales constituyentes (Brito et al., 2003, p. 3).

En la Tabla 1.3 se reportan los valores obtenidos a partir del aislamiento y caracterización de almidón de oca.

Tabla 1.3. Composición química del almidón de oca

Componente	Porcentaje (%)
Almidón	90,50 ± 1,30
Proteína	0,34 ± 0,01
Grasa	0,52 ± 0,01
Cenizas	0,52 ± 0,01

(Hernández, Méndez, Velásquez, Solorza y Bello, 2004, p. 359)

Los gránulos existentes en el almidón de oca presentan un tamaño entre 22 y 55 μm , con forma elíptica (Santacruz, Kock, Svensson, Ruales y Eliasson, 2001, p. 66). En la Figura 1.5 se observan las micrografías por microscopía electrónica de barrido de los gránulos de almidón a diferentes aumentos.

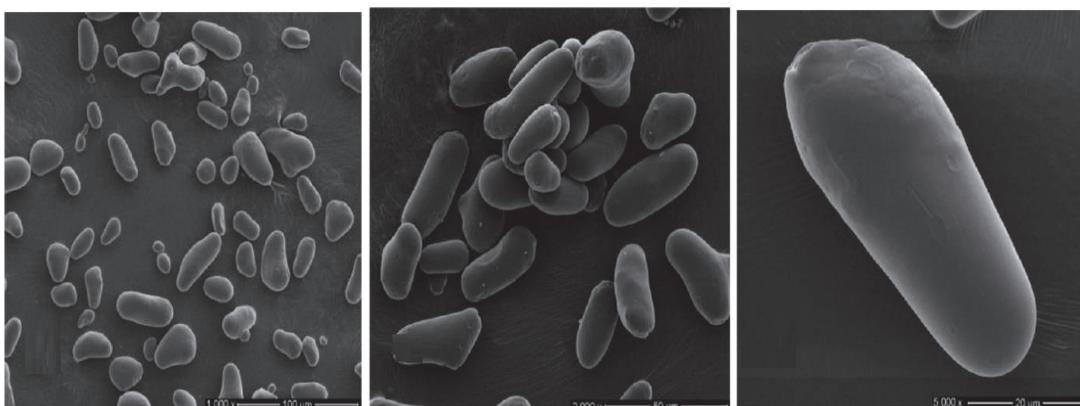


Figura 1.5. Micrografías por microscopía electrónica de barrido de los gránulos de almidón (a) Aumento de 1 000 X, (b) Aumento de 2 000 X y (c) Aumento de 5 000 X (Varcárcel et al., 2013, p. 457)

De forma general, el almidón se presenta como un polvo blanco hidrofílico que contiene dos tipos de polisacáridos, la amilosa y la amilopectina, los mismos que se encuentran en diferentes proporciones (Vázquez, De Cos, López, 2005, p. 4). La amilosa, forma cadenas lineales de unidades de D-glucosa, unidas a través de enlaces $\alpha\text{-D-(1-4)}$. La amilosa representa la parte amorfa del almidón y químicamente es soluble en agua (Bertolini, 2010, p. 1). La Figura 1.6 muestra la estructura general de la amilosa.

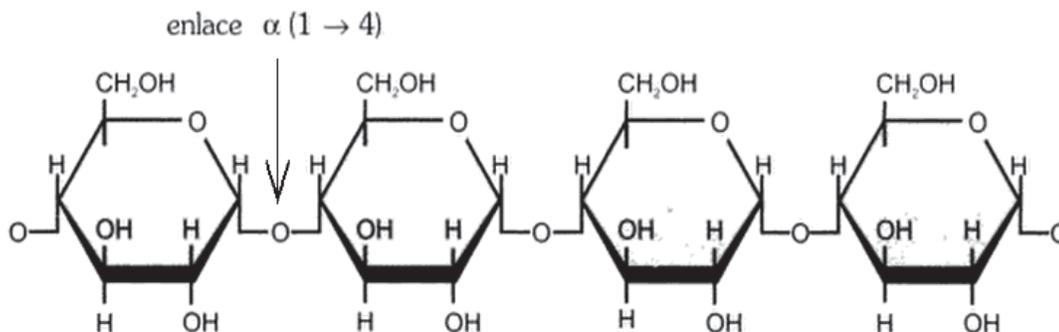


Figura 1.6. Estructura de la amilosa
(Melo y Cuamatzi, 2007, p. 63)

La amilopectina forma cadenas ramificadas compuestas de segmentos de glucosa (aproximadamente treinta unidades), unidos por enlaces α -D-(1-4) que se ramifican por enlaces α -D-(1-6) con unidades de glucosa. La amilopectina representa la parte cristalina del almidón (Bertolini, 2010, p. 1). En la Figura 1.7 se presenta la estructura general de la amilopectina.

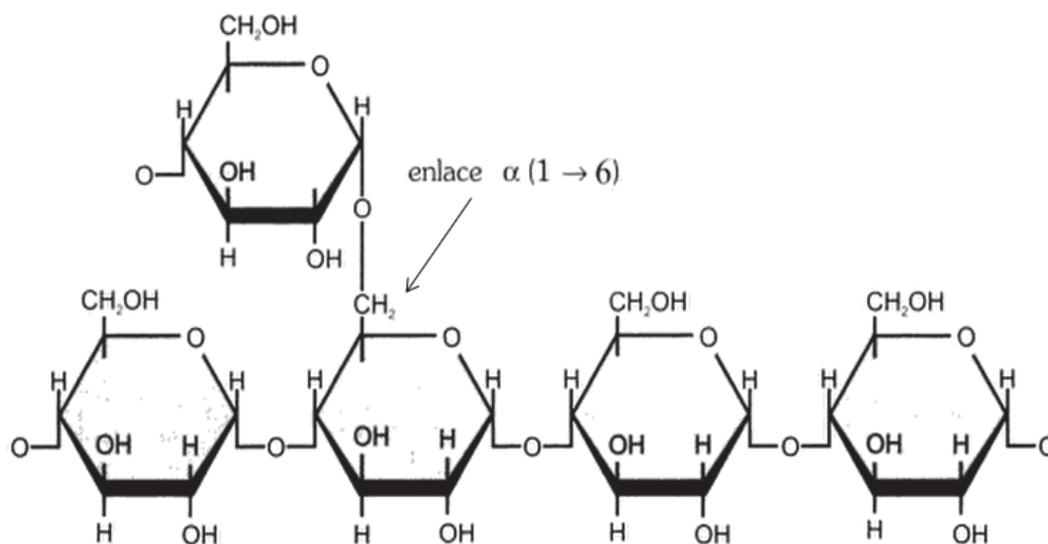


Figura 1.7. Estructura de la amilopectina
(Melo y Cuamatzi, 2007, p. 64)

La funcionalidad del almidón se debe en gran parte a la presencia de amilosa y amilopectina, así como también a la organización física de estas macromoléculas en la estructura granular del almidón. Los valores de amilosa y amilopectina presentes en el almidón de oca fluctúan entre el 30-33 % y 70-67 %, respectivamente.

respectivamente. Una mayor proporción de amilosa resulta de gran interés e importancia en el campo de elaboración de fibras y plásticos (Barrera et al., 2004, p. 104; Hernández et al., 2004, p. 357).

Cuando el almidón es sometido a esfuerzos de cizallamiento a temperaturas mayores a los 55 °C y en presencia de plastificantes como el agua o glicerol, se genera un proceso de gelatinización, que interrumpe la estructura cristalina y ordenada de los gránulos de almidón para producir una fase amorfa. Al almidón resultante del proceso de gelatinización se lo conoce como almidón termoplástico (Olivato, Grossmann, Yamashita, Eiras y Pessan, 2012, p. 2614; Yu, Dean, Yuan, Chen y Zhang, 2006, p. 813).

La variedad de aplicaciones para productos plásticos a base de almidón se ve limitada por el efecto negativo que tiene la humedad y la temperatura ambiente sobre su estabilidad; por lo que con el fin de mejorar las propiedades de dichos plásticos se ha optado por la mezcla con otros polímeros. Por tanto, se deben conocer las propiedades morfológicas y térmicas del almidón para desarrollar procesos de fabricación adecuados e identificar potenciales nuevas aplicaciones (Torres, Troncoso, Díaz y Amaya, 2011, p. 381).

1.2.3. MEZCLAS PLA / ALMIDÓN

Con el objetivo de reducir el costo de producción de biopolímeros a base de PLA y mantener su biodegradabilidad, numerosos estudios se han centrado en la elaboración de mezclas biopoliméricas a partir de almidón con PLA (Huneault y Li, 2007, p. 271). En varias investigaciones se destaca la utilización de almidón de maíz, trigo o papa, junto con PLA, para la elaboración de láminas biodegradables. En dichos estudios se han empleado varios porcentajes y relaciones de sus componentes, tales como 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30 y 80:20 para el almidón y PLA, respectivamente (Ke y Sun, 2000a, p. 762).

En las mezclas PLA/almidón se resalta una importante problemática asociada al almidón, ya que éste aumenta la rigidez del material, incrementando aún más la

fragilidad intrínseca del PLA (Huneault y Li, 2007, p. 271). Por lo que, se ha hecho necesario que el almidón nativo deba ser modificado para ser procesado (Ren et al., 2009, p. 576).

Diversos métodos para modificar químicamente el almidón nativo tales como la esterificación o la acetilación han sido ampliamente estudiados durante las últimas décadas; sin embargo, aún resulta difícil disminuir completamente la naturaleza hidrofílica del almidón, lo que conlleva a propiedades mecánicas deficientes para los productos finales, debido a la alta absorción de humedad (Ren et al., 2009, p. 576).

Por otro lado, el proceso de modificación física del almidón consiste en la aplicación de esfuerzos mecánicos en presencia o no de temperatura elevada; estos factores en conjunto con un agente plastificante permiten la obtención de almidón termoplástico. El papel del plastificante es el de desestructurar al almidón granular, rompiendo enlaces de hidrógeno entre las macromoléculas, acompañado de una despolimerización parcial del esqueleto del almidón (Da Róz, Carvalho, Gandini y Curvelo, 2006, p. 417).

La proporción de plastificante y su naturaleza química influyen fuertemente en las propiedades físicas del almidón procesado; dichos parámetros controlan su desestructuración, despolimerización y afectan las propiedades finales del material, tales como su comportamiento térmico y mecánico. La adición de plastificantes incide fundamentalmente en la disminución de la temperatura de transición vítrea y en un mayor alargamiento a la rotura, siendo estas condiciones necesarias para mejorar la procesabilidad y flexibilidad de películas y láminas (Da Róz et al., 2006, p. 417).

El glicerol es el principal plastificante utilizado para la formación de almidón termoplástico, aunque otros plastificantes, tales como derivados del glicerol, sorbitol, formamida o úrea, han sido utilizados satisfactoriamente (Da Róz et al., 2006, p. 417). Adeodato, Altenhofen, Oliveira y Masumi (2011) mencionan que el glicerol y el sorbitol han demostrado ser altamente compatibles con la amilosa

presente en el almidón, debido a que se disminuye la atracción intermolecular con el bloque de amilosa, lo que conlleva a obtener propiedades mecánicas mejoradas en las láminas elaboradas (p. 257).

En la Figura 1.8 se muestra la estructura química del glicerol, que se caracteriza por presentar tres grupos OH con una estructura simétrica.

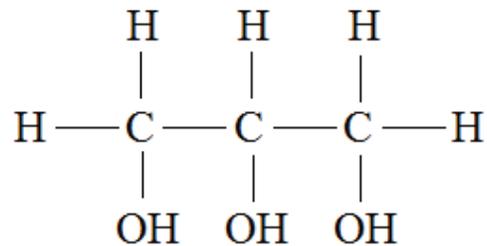


Figura 1.8. Estructura química del glicerol
(Benjumea, Agudelo y Ríos, 2009, p. 4)

En el almidón termoplástico, existe una mejora en la interacción entre los enlaces intra e intermoleculares de los puentes de hidrógeno presentes; es así que este material termoplástico puede mejorar la compatibilidad entre las mezclas y se puede incrementar el contenido de almidón a utilizar en la formulación (Coltelli, Maggiore, Bertoldo, Signori, Bronco y Ciardelli, 2008, p. 1250; Wang, Yu, Chang y Ma, 2008, p. 110).

La mezcla de PLA/almidón termoplástico resulta ser una alternativa atractiva en cuanto se refiere a la disminución de costos de materia prima. Sin embargo, estudios han demostrado que existe otra problemática importante que se encuentra asociada a que la mezcla, no posee las propiedades mecánicas esperadas, debido a la escasa afinidad interfacial existente entre los compuestos, lo que ocasiona propiedades mecánicas deficientes (Ren et al., 2009, p. 576).

Se han utilizado varias estrategias para mejorar la miscibilidad de la mezcla, entre las que se destaca el uso de agentes compatibilizantes, es decir un grupo funcional reactivo introducido en el polímero sintético para aumentar la compatibilidad entre las dos fases, y por lo tanto mejorar las propiedades mecánicas del compuesto. El

efecto y funcionalidad del compatibilizante pueden ser mejorados al emplear mecanismos de procesabilidad térmica, en los cuales los componentes interactúen en estado fundido (Teixeira, Curvelo, Corrêa y Marconcini, 2012, p. 62).

1.2.4. COMPATIBILIZANTES

El carácter hidrofílico del almidón provoca una mala adhesión en mezclas con polímeros hidrófobos como el PLA (Wu, 2005, p. 353), por lo que con el fin de mejorar la interacción interfacial y aumentar su compatibilidad, agentes de acoplamiento o compatibilizantes reactivos han sido estudiados y utilizados, tales como el anhídrido maleico, ácido acrílico, diisocianato de difenilmetano, que promueven reacciones de esterificación o transesterificación (reticulación) en la interfase entre cadenas poliméricas (Wang et al., 2008, p. 109). No obstante, algunos autores mencionan que dichos compatibilizantes pueden ser tóxicos al contacto humano o cuando las mezclas se utilizan como empaques para alimentos (Favaro et al., 2012, p. 152; Yokesahachart y Yoksan, 2011, p. 23).

El PVA es un polímero biodegradable, de fácil disponibilidad y con diversas aplicaciones, entre las cuales se destacan su uso en la producción de revestimientos, adhesivos de papel y cerámica, en la medicina y biotecnología; y en la fabricación de películas biodegradables (Flieger et al., 2003, p. 30).

Adicionalmente, Ke y Sun (2003) proponen al PVA como un potencial compatibilizante, debido a que tanto el almidón como el PVA son polioles, éstos pueden formar una fase continua durante la mezcla. Por otra parte, la presencia de grupos acetato en el PVA genera zonas hidrofóbicas que son factibles de reaccionar con el PLA, provocando una mejora en la adhesión interfásica en la mezcla (p. 8). En la Figura 1.9 se muestra la estructura química del PVA.

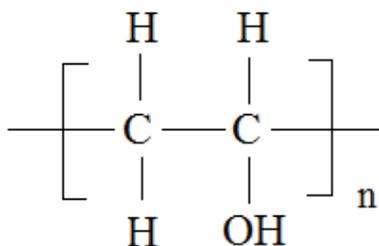


Figura 1.9. Estructura química del PVA
(Flieger et al., 2003, p. 30)

1.2.5. CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS BIOPOLIMÉRICAS

Caracterización mecánica y térmica, principalmente ensayos de tracción-deformación y calorimetría diferencial de barrido, respectivamente, son los principales estudios que se realizan en investigaciones con mezclas de PLA/almidón (Martin y Avérous, 2001, p. 6210).

Las propiedades mecánicas de films a base de almidón están en función de diferentes parámetros, entre los cuales se puede mencionar la proporción de amilosa y amilopectina, el plastificante, el contenido de agua y las condiciones de almacenamiento. Además, estas propiedades también se ven afectadas por los correspondientes cambios en la temperatura de transición vítrea relacionados con la movilidad de las cadenas macromoleculares en la fase amorfa y el grado de cristalinidad de las películas (Bertolini, 2010, p. 114).

1.2.5.1. Caracterización mecánica

Estudios realizados en los cuales se evalúa al PLA puro y a diferentes concentraciones con almidón termoplástico, evidencian que conforme disminuye la cantidad del PLA en la mezcla, el valor de resistencia a la tensión decrece (Martin y Avérous, 2001, p. 6214).

Investigaciones efectuadas por Anderson, Schreck y Hillmyer (2008), señalan que los plastificantes se utilizan con frecuencia no sólo para mejorar la procesabilidad de las mezclas, sino también para aumentar la flexibilidad y ductilidad del material

(p. 90). El empleo de plastificantes en mezclas PLA/almidón puede incrementar el porcentaje de elongación y reducir la resistencia a la tensión; sin embargo, éste también puede llegar a suprimir la eficacia del compatibilizante (Zhang y Sun, 2004b, p. 1698).

Olivato et al. (2012) resaltan que cantidades elevadas de glicerol dan lugar a películas con elevada elongación a la rotura; su acción como plastificante, permite un desplazamiento molecular más alto y una estructura menos rígida en la mezcla (p. 2617). Estudios realizados por Favaro et al. (2012), indican que en mezclas PLA/almidón termoplástico, la presencia del compatibilizante aumenta la resistencia a la tensión y la elongación a la rotura en comparación con mezclas de este tipo que no han sido compatibilizadas (p. 152).

1.2.5.2. Caracterización térmica

La calorimetría diferencial de barrido es considerada una de las técnicas más comunes para estudiar la transición vítrea y la plastificación de materiales (Bertolini, 2010, p. 85). Bibliografía especializada hace referencia a que mezclas miscibles exhiben un valor único de temperatura de transición vítrea, que se encuentra intermedia entre los valores de las temperaturas de los componentes de la mezcla (Müller et al. 2016, p. 9; Rozsa, Dupeyrón, Galego, Cyras y Vázquez, 2004, p. 58).

A temperatura ambiente, algunos de los polímeros se encuentran en estado sólido, duro o rígido, a medida que la temperatura va aumentando, cada polímero obtiene la suficiente energía térmica para movilizar sus cadenas libremente y que se comporten como un líquido viscoso (Cowie y Arrighi, 2007, p.14). La presencia de plastificantes como el glicerol en mezclas PLA/almidón disminuye la temperatura de transición vítrea del polímero, lo que significa que el plastificante y el polímero deben ser miscibles; adicionalmente, conforme la temperatura de transición vítrea disminuye, mejoran las condiciones de procesamiento ya que se tiene un ahorro energético (Anderson et al., 2008, p. 90).

Schwach et al. (2008) demostraron que en mezclas PLA/almidón termoplástico existe la presencia de procesos endotérmicos; tomando como punto máximo la temperatura de fusión en el respectivo proceso endotérmico (p. 295).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. FORMULACIÓN DE MEZCLAS BIOPOLIMÉRICAS A PARTIR DE CARBOHIDRATO DERIVADO DE OCA, POLIÁCIDO LÁCTICO, GLICEROL Y POLIVINIL ALCOHOL

2.1.1. EXTRACCIÓN DE CARBOHIDRATOS DE OCA

Para la extracción de carbohidratos, 40 kg de oca fresca fueron adquiridos en el Mercado Municipal de Santa Clara, ubicado en la ciudad de Quito. En la Figura 2.1 se muestran los diferentes tamaños de ocas empleadas en el proceso.



Figura 2.1. Representación de las ocas empleadas en el proceso de extracción de carbohidratos

Con base en el método de extracción, propuesto por el Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP), a través de Barrera et al. (2004), se realizó una extracción acuosa y sedimentación de los carbohidratos presentes en el tubérculo, que consistió en primer lugar en una limpieza y lavado de los tubérculos para eliminar las impurezas presentes. A continuación, se procedió a trocear los tubérculos en pequeños pedazos de aproximadamente 1 cm, que posteriormente fueron sometidos a un proceso de desintegración en un cutter marca AK-Ramón modelo AS-30, con el fin de reducir el tamaño de partícula.

Para obtener únicamente los carbohidratos y eliminar la fibra e impurezas, lo resultante del proceso anterior pasó a ser tamizado mediante mallas No. 20, 60 y finalmente 100, siendo el material obtenido de la última malla el producto deseado;

el tamizado se realizó en presencia de agua para facilitar dicha operación. El retenido fue desechado, mientras que el tamizado se colocó en recipientes de 20 L para su sedimentación durante aproximadamente 12 horas y posterior decantado. Realizada la operación anterior, se procedió a colocar una solución de bisulfito de sodio (1 500 ppm) en una relación 1:1 con el sedimentado, y se dejó reposar por 12 horas. La sedimentación y decantado se realizaron por dos ocasiones.

Para obtener los carbohidratos del tubérculo que correspondían en su mayoría a almidón, el sedimentado obtenido se secó en bandejas de aluminio durante 12 horas a 50 °C en una estufa con ventilación Marca MMM Group VENTICELL modelo LSIS-B2V/VC 55. Finalmente, el material seco se sometió a un proceso de molienda en un molino de cuchillas marca Thomas modelo 3379-K05 con el fin de romper los gránulos de material formados durante el proceso de secado. El proceso de extracción se muestra en la Figura 2.2.



Figura 2.2. Proceso de extracción de carbohidratos de oca

2.1.2. DISEÑO EXPERIMENTAL

Puesto que las características de calidad de la mezcla dependieron de las proporciones con las que participaron cada uno de los componentes de la mezcla (PLA, PVA, almidón y glicerol), las formulaciones fueron realizadas mediante un diseño experimental de tipo factorial mixto $3 \times 3 \times 2$, por medio del programa *Statgraphics Centurion XVI*. Las condiciones que se ingresaron en el programa se detallan en el ANEXO I. El diseño elegido permitió realizar un análisis de varianza (ANOVA) para estudiar el efecto y la influencia de cada uno de los componentes sobre las variables de respuesta, que en este caso correspondieron a la resistencia a la tensión y a la elongación a la rotura (Gutiérrez y De la Vara, 2008, p. 128).

Los factores con sus respectivos niveles fueron: para el PLA 35,0; 37,5 y 40,0 % de la mezcla total; para el PVA 3,0; 6,0 y 9,0 % de la mezcla total; y para la relación A:G 45:55 y 50:50. Una vez ingresados los límites en el programa, se obtuvieron 18 formulaciones, tal como se muestra en la Tabla 2.1.

Se realizaron tres réplicas por formulación para garantizar la repetitividad de los datos obtenidos. Con el objetivo de otorgarle una designación específica a cada una de las formulaciones con su réplica, se planteó una nomenclatura definida para las 18 formulaciones que se obtuvieron del diseño, la cual se detalla a continuación.

$$PxVyAGz.N$$

Dónde:

P: PLA

x: Porcentaje de PLA

V: PVA

y: Porcentaje de PVA

AG: Almidón y Glicerol

z: Relación A:G, siendo 1 la relación 45:55 y 2 la relación 50:50

N: Número de réplica

Tabla 2.1. Composición porcentual correspondiente a cada formulación obtenida por el programa *Statgraphics Centurion XVI*

Formulación	Composición en porcentaje (%)			
	PLA	PVA	Almidón	Glicerol
P35V3AG1	35,0	3,0	27,9	34,1
P37,5V3AG1	37,5	3,0	26,8	32,7
P40V3AG1	40,0	3,0	25,7	31,4
P35V6AG1	35,0	6,0	26,6	32,5
P37,5V6AG1	37,5	6,0	25,4	31,1
P40V6AG1	40,0	6,0	24,3	29,7
P35V9AG1	35,0	9,0	25,2	30,8
P37,5V9AG1	37,5	9,0	24,1	29,4
P40V9AG1	40,0	9,0	23,0	28,1
P35V3AG2	35,0	3,0	31,0	31,0
P37,5V3AG2	37,5	3,0	29,8	29,8
P40V3AG2	40,0	3,0	28,5	28,5
P35V6AG2	35,0	6,0	29,5	29,5
P37,5V6AG2	37,5	6,0	28,3	28,3
P40V6AG2	40,0	6,0	27,0	27,0
P35V9AG2	35,0	9,0	28,0	28,0
P37,5V9AG2	37,5	9,0	26,8	26,8
P40V9AG2	40,0	9,0	25,5	25,5

2.1.3. ACONDICIONAMIENTO DE MATERIALES

Con el objetivo de reducir al máximo la cantidad de agua presente en los componentes de las mezclas, el almidón obtenido del proceso de extracción y el PVA con 99 % de pureza, adquirido de la casa comercial SEKISUI; fueron sometidos a un proceso de secado durante 2 horas a 40 °C.

Mientras que el PLA al granel de 98 % de pureza y densidad 1,24 g/cm³, suministrado por ECUAMATTERLAB S.A. fue secado durante 4 horas a 40 °C. El glicerol fue obtenido de la casa comercial LOBACHEMIE con un grado de pureza de 99 %.

2.1.4. PROCESAMIENTO DE MEZCLAS

Cada uno de los componentes: PLA, PVA, almidón y glicerol fueron pesados según los porcentajes determinados en el diseño experimental en una balanza electrónica Marca SHIMADZU modelo UW6200H. Las cantidades en peso de cada componente se detallan en la Tabla 2.2, con un total de 40 g de mezcla por formulación.

Tabla 2.2. Composición en peso correspondiente a cada formulación

Formulación	Composición en peso (g)				
	PLA	PVA	Almidón	Glicerol	Total
P35V3AG1	14,00	1,20	11,16	13,64	40,00
P37,5V3AG1	15,00	1,20	10,71	13,09	40,00
P40V3AG1	16,00	1,20	10,26	12,54	40,00
P35V6AG1	14,00	2,40	10,62	12,98	40,00
P37,5V6AG1	15,00	2,40	10,17	12,43	40,00
P40V6AG1	16,00	2,40	9,72	11,88	40,00
P35V9AG1	14,00	3,60	10,08	12,32	40,00
P37,5V9AG1	15,00	3,60	9,63	11,77	40,00
P40V9AG1	16,00	3,60	9,18	11,22	40,00
P35V3AG2	14,00	1,20	12,40	12,40	40,00
P37,5V3AG2	15,00	1,20	11,90	11,90	40,00
P40V3AG2	16,00	1,20	11,40	11,40	40,00
P35V6AG2	14,00	2,40	11,80	11,80	40,00
P37,5V6AG2	15,00	2,40	11,30	11,30	40,00
P40V6AG2	16,00	2,40	10,80	10,80	40,00
P35V9AG2	14,00	3,60	11,20	11,20	40,00
P37,5V9AG2	15,00	3,60	10,70	10,70	40,00
P40V9AG2	16,00	3,60	10,20	10,20	40,00

Una vez pesados los materiales, éstos fueron mezclados en forma manual en un vaso de precipitación durante aproximadamente 1 minuto. Posteriormente, se procesó en una cámara de mezclado marca HAAKE modelo 557-9300 a 120 °C a una velocidad de giro de 100 rpm durante 25 minutos.

Aproximadamente 30 g del material resultante de la cámara de mezclado fue sometido a moldeo por compresión en una prensa calefactada marca CARVER modelo 2112 a 120 °C. Primeramente, cada muestra fue sometida a un

precalentamiento sin presión durante 5 minutos para eliminar el vapor de agua que no fue removido en la cámara de mezclado. Posteriormente, se aplicó una presión de 17 MPa durante 5 minutos. El proceso de elaboración de las láminas se muestra en la Figura 2.3.

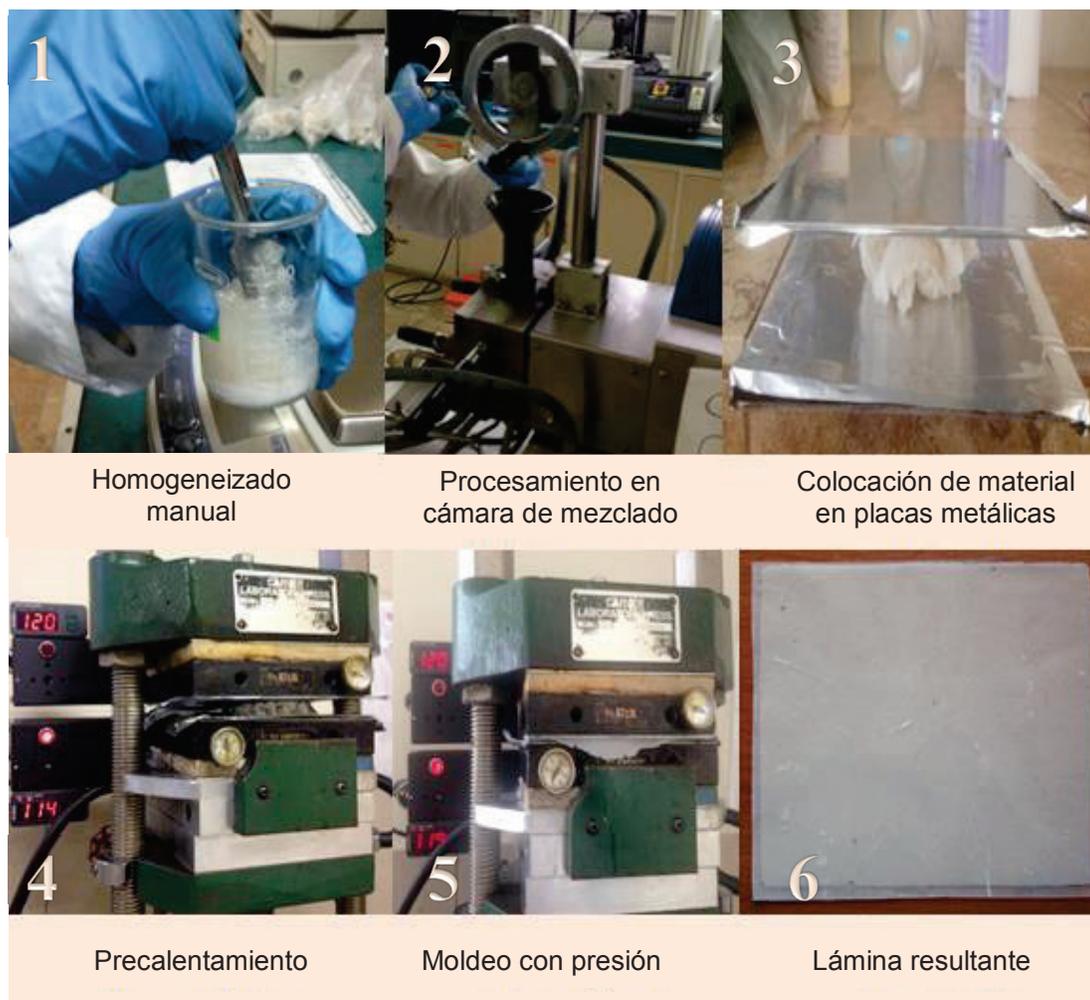


Figura 2.3. Proceso de elaboración de lámina biopolimérica

Las láminas obtenidas fueron sometidas a una evaluación por medio de microscopía óptica en un microscopio óptico marca OLYMPUS modelo CX31 a un aumento de 40 X. Las micrografías fueron procesadas mediante el programa AmScope 3.7 For Digital Camera.

2.2. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LAS MEZCLAS BIOPOLIMÉRICAS OBTENIDAS

Se realizaron ensayos de tracción-deformación bajo la norma ASTM D 882 "*Método de Prueba Estándar para Propiedades de Tracción de Plásticos finos*", a una velocidad de 12,5 mm/min y a temperatura ambiente de aproximadamente 20 °C (ASTM, 2016).

La evaluación fue llevada a cabo con un equipo de ensayos universales marca INSTRON modelo 3365. Los datos adquiridos se procesaron mediante el software Bluehill LE3 que permitieron estudiar la influencia de los componentes de la mezcla en las propiedades de resistencia a la tensión y elongación a la rotura de las formulaciones obtenidas. Conforme indica la norma antes mencionada se realizaron 5 ensayos, identificados con la siguiente nomenclatura: M1, M2, M3, M4 y M5.

2.3. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LAS MEZCLAS BIOPOLIMÉRICAS OBTENIDAS POR MEDIO DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

El estudio del comportamiento térmico de las formulaciones se llevó a cabo mediante un calorímetro diferencial de barrido marca Netzsch modelo DSC 204 F1 Phoenix. Los ensayos se realizaron bajo 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*" (ASTM, 2012).

En cada uno de los contenedores de aluminio, utilizados en el proceso, se colocó entre 30 y 40 g de muestra. Los pasos termales consistieron en un calentamiento desde los 20 hasta 170 °C, a velocidad de 20 °C/min; un proceso isotérmico a 170 °C, seguido de un enfriamiento hasta -20 °C; y finalmente, un calentamiento desde los -20 hasta los 350 °C.

Adicionalmente, se realizaron análisis para los blancos de PLA, PVA, glicerol y almidón, este último fue sometido únicamente a un calentamiento desde -20 hasta 270 °C, además la muestra fue secada a 100 °C durante 3 horas para eliminar toda el agua existente. En todos los casos la información obtenida se procesó mediante el software *NETZSCH Proteus® for Thermal Analysis 5.1.0*. Se realizó una única repetición del estudio del comportamiento térmico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. FORMULACIÓN DE MEZCLAS BIOPOLIMÉRICAS A PARTIR DE CARBOHIDRATO DERIVADO DE OCA, POLIÁCIDO LÁCTICO, GLICEROL Y POLIVINIL ALCOHOL

3.1.1. EXTRACCIÓN DE CARBOHIDRATOS DE OCA

Como resultado del proceso de extracción de carbohidratos, se obtuvieron 3,7 kg de producto final a partir de 40 kg de oca fresca, lo que representa un rendimiento del 9,25 %.

Los resultados del análisis bromatológico del almidón de oca realizado en el Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología (DECAB) de la Escuela Politécnica Nacional se resumen en la Tabla 3.1; el detalle de los mismos se presenta en la Figura AII.1 del ANEXO II.

Tabla 3.1. Análisis bromatológico del almidón de oca

Analito	% (g/100 g)
Humedad	13,36
Extracto etéreo	0,03
Proteína	0,20
Cenizas	0,12
Fibra cruda	0,09
Carbohidratos totales	86,47
Almidón	61,35

(El valor para cada analito es el promedio de los valores reportados en el análisis bromatológico)

En la Tabla 3.1 se observa que los carbohidratos presentes corresponden a un total de 86,47 %; siendo el almidón el polisacárido extraído en mayor proporción, el restante se atribuye a la presencia de azúcares simples tal como se mencionó en la revisión bibliográfica. Si bien se esperaba un porcentaje mayor de almidón al reportado en los análisis realizados, Varcárcel et al. (2013) mencionan que la presencia de niveles bajos de lípidos, proteínas y cenizas en almidones extraídos

a partir de raíces y tubérculos no provoca efectos importantes sobre sus propiedades funcionales (p. 457).

El material resultante del proceso de extracción, que en su mayoría consistió en almidón se presenta en la Figura 3.1.



Figura 3.1. Almidón de oca obtenido del proceso de extracción

3.1.2. PROCESAMIENTO DE MEZCLAS

Una vez que las mezclas fueron procesadas en la cámara de mezclado, el material resultante fue removido de los tornillos del equipo y almacenado en desecadores para evitar la absorción de humedad. La Figura 3.2 muestra el resultado del procesamiento de los materiales en la cámara de mezclado.

La inspección visual del material obtenido de la cámara de mezclado muestra una aparente homogeneización de los componentes de la mezcla. El tiempo, temperatura y velocidad de giro influyeron de manera determinante en la transformación de los materiales iniciales (Xie, Liu y Yu, 2014, p. 261). La Figura

3.2 presenta el resultado del procesamiento, correspondiente a la formulación P40V9AG1.1.



Figura 3.2. Material resultante de la cámara de mezclado

Xie et al. (2014) indican que durante el procesamiento de este tipo de mezclas, las fuerzas de cizallamiento pueden romper físicamente los gránulos de almidón, permitiendo una más rápida transferencia del plastificante hacia el interior de las moléculas del almidón. Consecuentemente, se considera que la eliminación de la cristalinidad del almidón y de los demás componentes fueron provocados gracias a la rotura de los enlaces moleculares debido a los intensos esfuerzos de cizallamiento que se produjeron dentro del equipo; adicionalmente, la temperatura empleada permitió el aumento de la movilidad de las cadenas moleculares del polímero (pp. 259-263).

Una vez finalizado el procesamiento de las 18 formulaciones con sus respectivas réplicas, se efectuó un análisis cualitativo de la homogeneidad del material, mediante microscopía óptica. Dicha evaluación permitió descartar las láminas que no presentaron buenos resultados en términos de miscibilidad de sus componentes. Bajo dicho contexto las formulaciones P35V3AG1, P37,5V3AG1 y P40V3AG1 con

sus réplicas fueron descartadas de la evaluación mecánica y del estudio térmico ya que no reflejaron un comportamiento homogéneo.

Por otro lado, las láminas correspondientes a las formulaciones P40V9AG1, P40V6AG2 y P37,5V9AG2 fueron aquellas que presentaron una mejor miscibilidad de sus componentes en comparación con las formulaciones descartadas.

En la Figura 3.3 (a), correspondiente a la lámina de la formulación P35V3AG1.3, se observan ciertas irregularidades tales como la presencia de gránulos de PLA y aglomeraciones de almidón de diferentes tamaños que no se incorporaron en la mezcla. Todas estas irregularidades encontradas representan defectos que no condujeron a una buena homogeneidad en las láminas, provocando en algunos casos la aparición de grietas en el material.

En contraste, la Figura 3.3 (b) perteneciente a la lámina de la formulación P40V9AG1.1, se destaca por su mayor homogeneidad en comparación con las láminas que quedaron fuera del estudio.

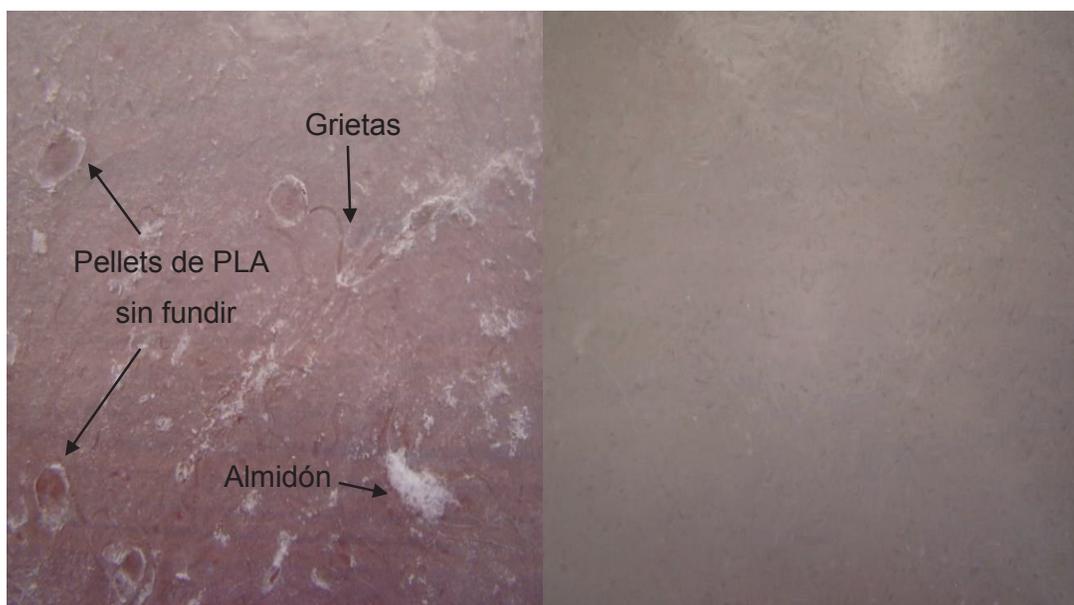


Figura 3.3. (a) Lámina P35V3AG1.3 no homogénea y (b) Lámina P40V9AG1.1 homogénea

En la Figura 3.4 (a), se observa la micrografía de la lámina P40V9AG1.1 que presentó una mayor miscibilidad en comparación con las micrografías de las láminas P35V3AG1.1, P37,5V3AG1.1 y P40V3AG1.1 que se muestran en la Figura 3.4 (b), (c) y (d) respectivamente, que se distinguen por una escasa miscibilidad.

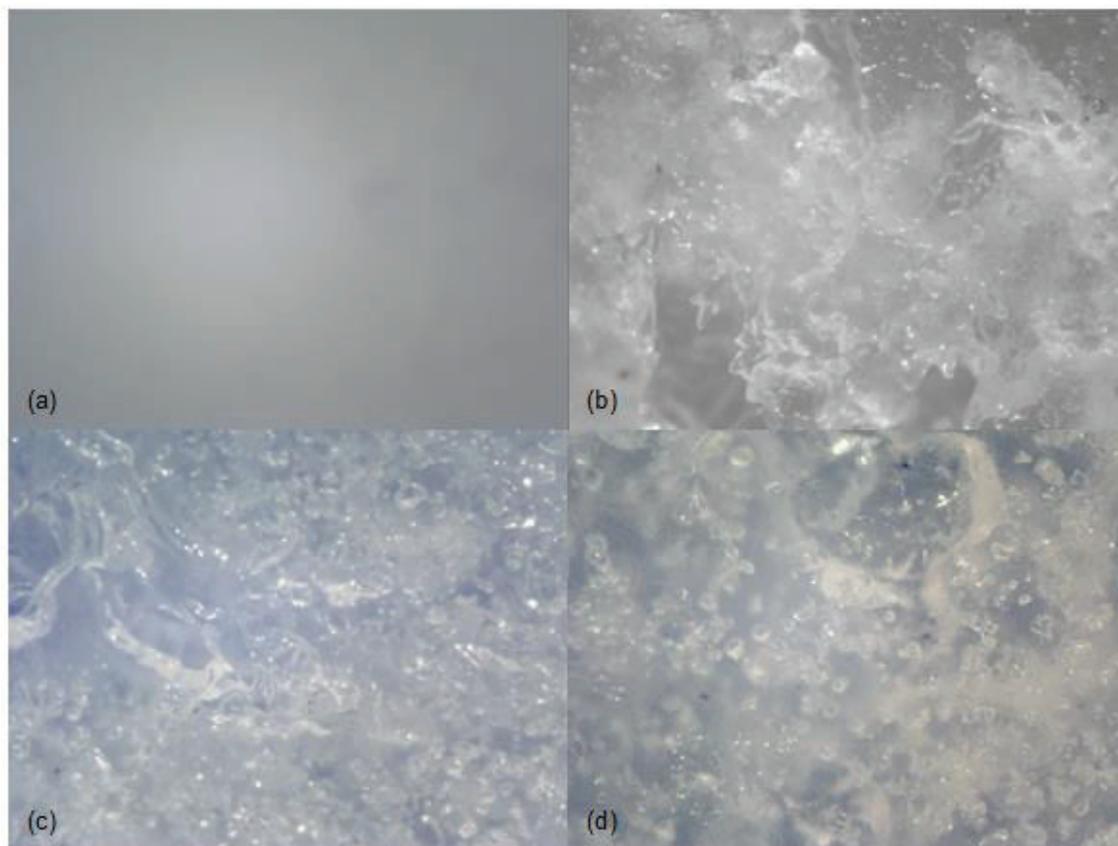


Figura 3.4. Micrografías con aumento de 40 X de (a) Formulación P40V9AG1.1, (b) Formulación P35V3AG1.1, (c) Formulación P37,5V3AG1.1 y (d) Formulación P40V3AG1.1

La falta de homogeneidad en las láminas que fueron descartadas se atribuye al bajo contenido de compatibilizante, además de la menor cantidad de almidón y consecuente mayor proporción de plastificante en su formulación. Bajo este contexto y conforme se mencionó en la sección 1.2.4. de la revisión bibliográfica, que indican que la presencia del PVA mejora la adhesión interfacial de los componentes de la mezcla, se considera que la escasa miscibilidad se debió al bajo porcentaje de compatibilizante empleado para dichas formulaciones. Una menor cantidad de grupos hidroxilo presentes en el PVA no permitieron la formación de

una fase continua con los -OH del almidón. Adicionalmente, el incremento del plastificante pudo reducir el efecto del compatibilizante ya que disminuyó la efectividad del PVA para reaccionar con la parte hidrofílica del PLA y formar el enlace éster que se consideró que sí se presentó en las láminas con alta miscibilidad.

3.2. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LAS MEZCLAS BIOPOLIMÉRICAS OBTENIDAS

3.2.1. RESISTENCIA A LA TENSIÓN

Los valores promedio para resistencia a la tensión de cada formulación se reportan en la Tabla 3.2; cabe recalcar que a partir de las tres láminas disponibles de cada formulación (una por repetición), se realizó el análisis del comportamiento mecánico; M1, M2, M3, M4 y M5 corresponden a las cinco mediciones establecidas por norma para el ensayo.

Tabla 3.2. Resistencia a la tensión correspondiente a cada formulación

Formulación	Valor (MPa)					Promedio
	M1	M2	M3	M4	M5	
P35V6AG1	0,71	0,65	0,41	0,68	0,55	0,60 ± 0,12
P37,5V6AG1	0,70	0,64	0,67	0,57	0,69	0,66 ± 0,05
P40V6AG1	0,67	0,80	0,65	0,74	0,74	0,72 ± 0,06
P35V9AG1	0,84	0,82	0,94	0,89	0,81	0,86 ± 0,05
P37,5V9AG1	0,92	0,85	1,08	0,98	0,89	0,94 ± 0,09
P40V9AG1	1,04	1,01	1,05	0,98	0,93	1,00 ± 0,05
P35V3AG2	0,92	0,94	0,57	0,54	0,66	0,72 ± 0,19
P37,5V3AG2	0,60	0,48	0,44	0,46	0,45	0,49 ± 0,07
P40V3AG2	1,20	0,73	0,67	0,63	0,59	0,77 ± 0,25
P35V6AG2	0,64	0,69	0,73	0,60	0,59	0,65 ± 0,06
P37,5V6AG2	0,74	0,75	0,78	0,83	0,85	0,79 ± 0,05
P40V6AG2	0,61	1,24	0,95	1,04	0,75	0,92 ± 0,25
P35V9AG2	1,50	0,93	0,86	1,11	1,02	1,08 ± 0,25
P37,5V9AG2	1,20	1,22	1,44	1,27	1,34	1,29 ± 0,10
P40V9AG2	1,33	1,38	1,05	1,18	1,40	1,27 ± 0,15

En tanto que en la Figura 3.5, se aprecia la variabilidad de los resultados, que se atribuye a los defectos distinguibles en las micrografías del ANEXO III, representadas como puntos blancos.

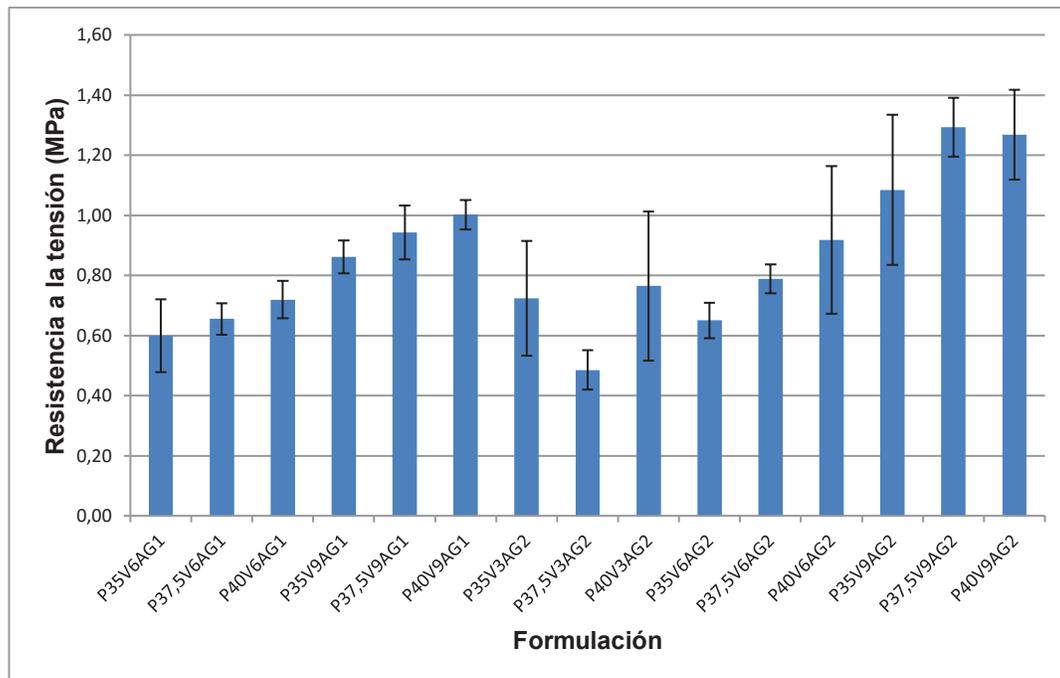


Figura 3.5. Resistencia a la tensión (MPa) correspondiente a cada formulación

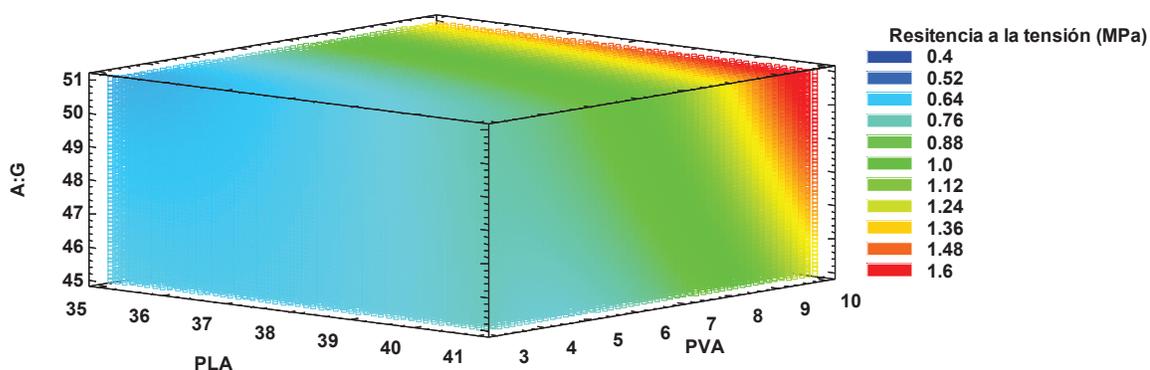
Existen algunos aspectos que provocan una disminución considerable de la resistencia a la tensión. En primer lugar, la falta de miscibilidad del PLA con el almidón implica la formación de un gran número de defectos de distintos tamaños que conllevan a su vez a la concentración de tensiones en los alrededores de las zonas con defectos. En segundo lugar, las cadenas poliméricas no son sometidas a esfuerzos mecánicos uniformes, por lo que se distribuyen de manera desproporcionada y por consiguiente no existe una distribución homogénea de tensiones respecto a la carga aplicada (Arana y González, 2002, p. 166).

Los resultados del análisis de varianza se muestran en la Tabla 3.3, en donde se observa que los tres factores analizados tienen una influencia estadísticamente significativa en la propiedad de resistencia a la tensión, ya que presenta un “Valor-P” menor a 0,05 (Gutiérrez y De la Vara, 2008, p. 490).

Tabla 3.3. ANOVA de resistencia a la tensión de las formulaciones ensayadas

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-f	Valor-P
PLA	0,185	1	0,185	8,170	0,006
PVA	0,614	1	0,614	27,090	0,000
A:G	0,123	1	0,123	5,420	0,023
Error total	1,405	62	0,023		
Total (corr.)	5,096	74			

En la Figura 3.6 se presenta el comportamiento de resistencia a la tensión que presentaron las láminas; dicha gráfica permite determinar la tendencia que existe con la interacción de los tres componentes. Claramente, se aprecia que conforme aumenta el porcentaje de PLA, PVA y a una relación de A:G de 50:50 se incrementa la resistencia a la tensión.

**Figura 3.6.** Superficie de respuesta estimada de resistencia a la tensión

Adicionalmente en la Figura 3.7, que presenta los efectos principales e interacciones de los componentes sobre la propiedad evaluada, se aprecia la tendencia creciente de la resistencia a la tensión con el aumento del porcentaje de cada uno de sus componentes.

El aumento de los valores de resistencia a la tensión está relacionado principalmente con el contenido de PVA presente en las mezclas, lo que indica que este compuesto interactúa adecuadamente con el almidón y PLA. Existe un incremento en su compatibilidad y consecuente homogeneidad, siendo necesario una mayor resistencia para provocar la rotura y/o deformación del material. Las formulaciones P40V9AG1, P35V9AG2, P37.5V9AG2 y P40V9AG2 son aquellas

que presentaron los valores más altos en cuanto a resistencia a la tensión se refiere. Evidentemente, se puede determinar que las cuatro láminas tienen en común un porcentaje mayor de compatibilizante utilizado (9 %), con lo que se corrobora la gran importancia que este componente aporta a la mezcla.

Además, como se conoce de bibliografía, el PLA presenta altos valores de resistencia a la tensión, por lo que resulta indudable que al incrementar su porcentaje, aumente el valor de la propiedad, ya que este compuesto le proporciona un carácter rígido a la lámina. En su mayoría, las láminas con relación A:G de 45:55, es decir con mayor proporción de plastificante, presentaron valores menores de resistencia a la tensión en comparación a las láminas de relación 50:50. Dicho comportamiento se atribuye a que un incremento en la cantidad de plastificante reduce la resistencia a la tensión, ya que aumenta la movilidad de las moléculas haciendo a la lámina flexible y por consiguiente que requiera de una menor fuerza para producir su rotura.

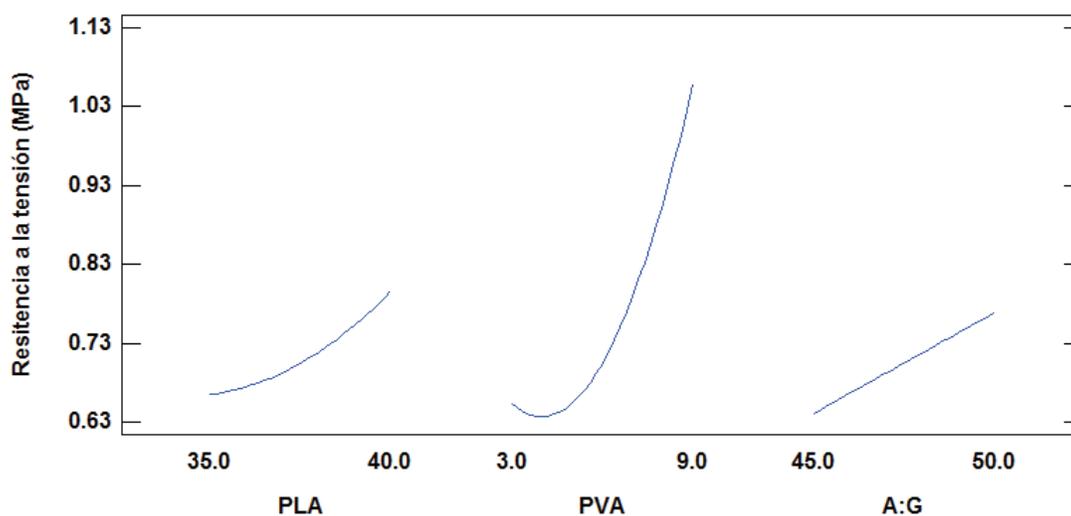


Figura 3.7. Efectos principales de los componentes sobre la resistencia a la tensión

Peñaranda, Perilla y Algecira (2008) mencionan que la resistencia a la tensión está relacionada con el carácter de la región cristalina del almidón, es decir con la proporción de amilopectina presente, los cristales existentes se comportan como rellenos y reticuladores físicos que tienden a fortalecer y reforzar el material, aumentando la resistencia a la tensión (p. 47). Sobre la base de lo anterior, resulta

evidente que las formulaciones con mayor cantidad de almidón y relación A:G de 50:50, hayan presentado valores superiores de resistencia a la tensión. El aumento en la propiedad del material se debió específicamente a que en el almidón de oca el porcentaje de amilopectina es de aproximadamente un 70 %, con lo que se aportó una gran proporción de cristales que aumentaron la resistencia a la tensión en el material (Bertolini, 2010, p. 114).

Los resultados muestran que existe un punto máximo en el cual se presenta la mayor miscibilidad de la mezcla, dicho punto se encuentra en el 9 % de PVA y relación A:G de 50:50. Se presume que la razón por la cual existe un máximo de miscibilidad es por la interacción que existe entre todos los componentes de la mezcla, ya que un aumento de uno de éstos, provoca una disminución de los demás y viceversa.

Las interacciones de la mezcla almidón y plastificante pueden ser muy específicas ya que su estructura depende principalmente de las variaciones en las condiciones de procesamiento, además el plastificante reduce el número de reticulaciones entre las cadenas de almidón y por consiguiente, retardan su velocidad de retrogradación (Smits, Kruiskampa, Soestb y Vliegenthartp, 2003, p. 409). Adeodato et al. (2011) indican que los plastificantes interactúan mediante la creación de puentes de hidrógeno con los grupos $-OH$ del almidón cuando la temperatura aumenta, como consecuencia la movilidad del material se incrementa, la viscosidad se reduce y el material tiende a comportarse como un elastómero (p. 259); dicho comportamiento ocurre también en presencia de un compatibilizante como ya se ha mencionado anteriormente; por lo que los grupos $-OH$ presentes en el almidón tienen la posibilidad de reaccionar con el glicerol o con el PVA. Consecuentemente, al aumentar la cantidad de PVA se limita la formación de enlaces entre el almidón y glicerol, provocando una disminución en la miscibilidad de la mezcla.

Dentro de este contexto, al aumentar la cantidad de plastificante, se produce el mismo efecto mencionado en el párrafo anterior, es decir la efectividad del compatibilizante disminuye, razón por la cual el límite mínimo establecido de PVA

fue del 3 %, ya que a un porcentaje menor las mezclas no presentaban la homogeneidad suficiente para la formación de una lámina.

3.2.2. ELONGACIÓN A LA ROTURA

En la Tabla 3.4 se presentan los valores obtenidos del ensayo mecánico correspondiente a la elongación a la rotura para las formulaciones estudiadas.

Tabla 3.4. Elongación a la rotura correspondiente a cada formulación

Formulación	Valor (%)					
	M1	M2	M3	M4	M5	Promedio
P35V6AG1	3,1	2,6	2,5	3,6	4,4	3,2 ± 0,8
P37,5V6AG1	2,4	3,7	3,5	2,8	2,2	2,9 ± 0,7
P40V6AG1	1,9	2,4	2,8	3,3	4,1	2,9 ± 0,9
P35V9AG1	5,0	5,1	4,9	4,4	4,3	4,7 ± 0,4
P37,5V9AG1	5,1	3,1	4,5	5,0	5,4	4,6 ± 0,9
P40V9AG1	5,2	4,6	3,2	3,8	4,7	4,3 ± 0,8
P35V3AG2	2,6	2,4	4,0	3,6	2,5	3,0 ± 0,7
P37,5V3AG2	3,9	5,5	5,1	4,6	5,8	5,0 ± 0,8
P40V3AG2	2,7	4,7	4,7	3,8	4,6	4,1 ± 0,9
P35V6AG2	7,6	5,5	7,1	5,4	5,5	6,2 ± 1,0
P37,5V6AG2	5,2	6,4	5,5	5,7	7,6	6,1 ± 1,0
P40V6AG2	6,2	5,4	3,5	6,2	3,9	5,0 ± 1,3
P35V9AG2	5,8	6,6	6,0	7,8	7,6	6,8 ± 0,9
P37,5V9AG2	6,3	5,4	7,9	6,3	7,5	6,7 ± 1,0
P40V9AG2	5,4	4,8	7,4	6,9	7,8	6,5 ± 1,3

Se considera que los defectos presentes en las micrografías, mencionados en la sección 3.1.2, son la razón por la cual existe elevada dispersión en los datos, dicho comportamiento se visualiza en la Figura 3.8. La alta variabilidad en los resultados se atribuye al comportamiento a rotura frágil del material. Desde un punto de vista de composición y naturaleza de los componentes, Anglada (2002), menciona que aun cuando se cuente con la misma composición química entre formulaciones ensayadas, existe una fuerte dispersión de resultados debido a la porosidad existente y a variaciones imperceptibles en el método de procesamiento (p. 53). Adicionalmente, en la Figura 3.8 se aprecia que las formulaciones P35V9AG2, P37.5V9AG2 y P40V9AG2 son aquellas con mayores valores de elongación a la rotura, las cuales poseen un mayor porcentaje de compatibilizante.

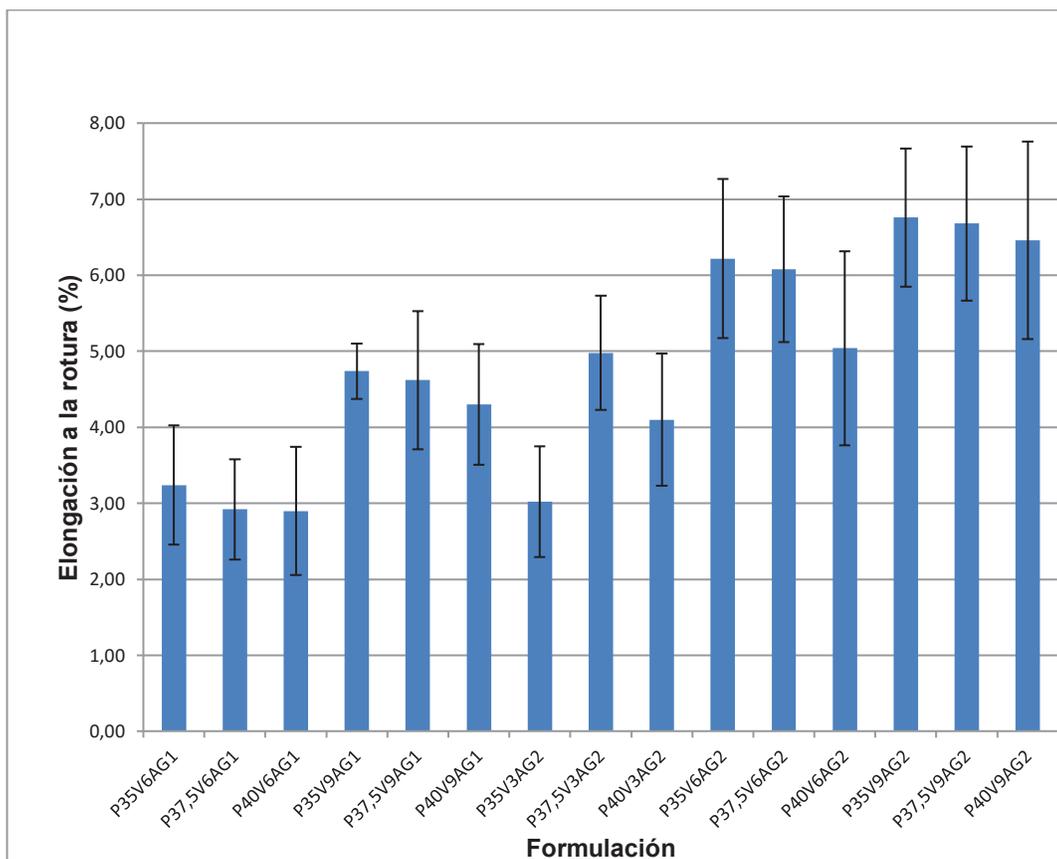


Figura 3.8. Elongación a la rotura (%) correspondiente a cada formulación

Según el “Valor-P” obtenido del análisis de varianza, solamente dos de los tres factores marcan una influencia estadísticamente significativa en la propiedad de elongación a la rotura, siendo el PVA y la relación A:G los compuestos influyentes. El comportamiento descrito se presenta en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. ANOVA de elongación a la rotura de las formulaciones ensayadas

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-f	Valor-P
PLA	0,151	1	0,151	0,170	0,681
PVA	40,344	1	40,344	45,590	0,000
A:G	57,132	1	57,132	64,560	0,000
Error total	54,866	62	0,885		
Total (corr.)	186,529	74			

La tendencia existente en la propiedad de elongación a la rotura se ilustra en la Figura 3.9; dicha tendencia determina que al aumentar el porcentaje de PVA con la relación A:G al 50:50 se incrementa la propiedad; sin embargo, con respecto al PLA, se observa claramente que los colores de las bandas se mantienen constantes en forma horizontal, confirmando que el PLA no juega un papel representativo en la capacidad del material para elongarse.

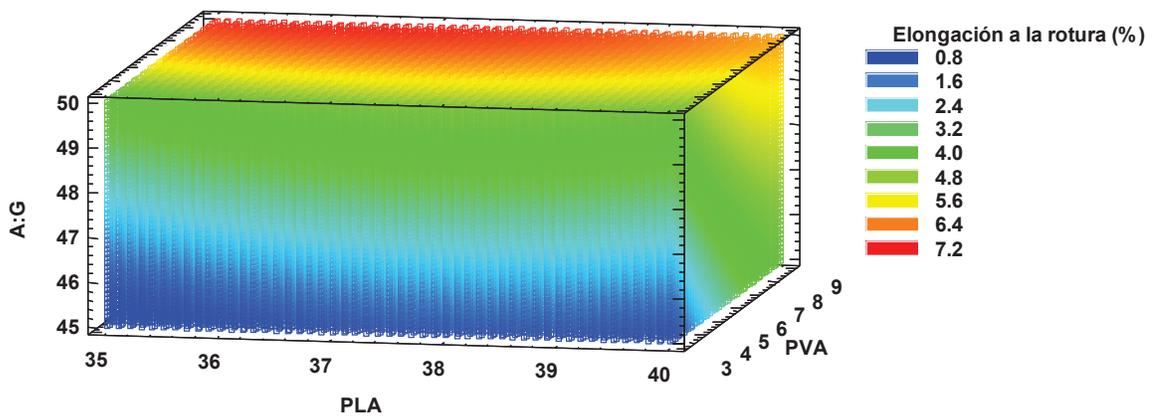


Figura 3.9. Superficie de respuesta estimada de elongación a la rotura

En la Figura 3.10 se evidencia que la elongación a la rotura incrementa con la adición del compatibilizante y con una relación A:G de 50:50, lo que reitera la importante influencia del PVA y del almidón con el plastificante.

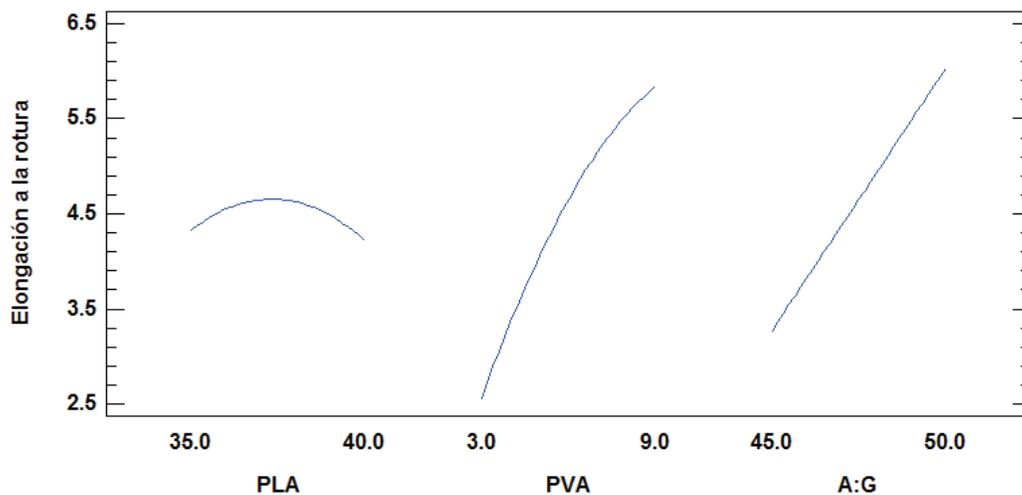


Figura 3.10. Efectos principales de los componentes sobre la elongación a la rotura

La heterogeneidad de las láminas es provocada por una extensa distribución de tamaños, formas y orientaciones de heterogeneidades en el material, y estas son las principales causas del apareamiento de grietas. Debido que una fractura se inicia generalmente por defectos en el material, la presencia de concentradores de tensiones en puntos críticos de dichas irregularidades dieron lugar a grietas y a la consecuente rotura (Anglada, 2002, p. 16).

En la Figura 3.11 se muestra el comportamiento que la mayoría de las láminas presentaron en el ensayo de tracción-deformación. Dicho comportamiento a fractura, ocurre generalmente por una propagación rápida de un defecto presente, por lo que no existe una deformación plástica apreciable (Anglada, 2002, p. 19).

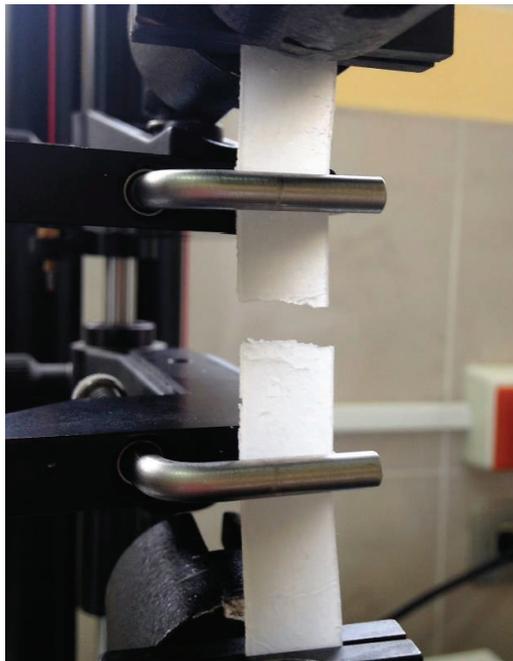


Figura 3.11. Rotura de las probetas de formulaciones

Debido a la naturaleza frágil tanto del PLA como del almidón, se puede considerar que las láminas presentaron un comportamiento que tiende a ser frágil, ya que éstas llegan a la fractura rápidamente, antes de completarse un proceso de plastificación. La razón por la cual ocurre una fractura casi inmediata se debe a la rotura de los enlaces secundarios que corresponden a fuerzas de Van der Waals

ubicados entre los segmentos de la molécula (Arana y González, 2002, pp. 165-166).

Por otro lado Varcárcel et al. (2013) hacen referencia a que los bajos valores de resistencia a la tensión y elongación a la rotura del material no son atribuidos a la presencia de lípidos, proteínas o cenizas en el almidón de oca extraído. Dichos compuestos comprenden menos del 1 % de la composición total del almidón extraído, por lo que no influyeron en las propiedades mecánicas del material biopolimérico obtenido (p.457).

3.3. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LAS MEZCLAS BIOPOLIMÉRICAS OBTENIDAS POR MEDIO DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

De cada una de las formulaciones estudiadas, se evaluó la temperatura de transición vítrea (T_g), entalpía de fusión y temperatura de fusión (T_f). Estos datos fueron obtenidos de los termogramas por DSC, que se detallan en el ANEXO IV. Los termogramas de los componentes puros: PLA, PVA, glicerol y almidón de oca se detallan en las Figuras 3.12, 3.13, 3.14 y 3.15, respectivamente.

En la Figura 3.12, se refleja que el PLA presentó una T_g a 65,6 °C y un proceso endotérmico a 156,7 °C, estos resultados concuerdan con estudios realizados por Martin y Avérous (2001), que establecen que el PLA presenta una T_g alrededor de 58 °C, y que además existe un proceso endotérmico cercano a 152 °C, que corresponde a la fusión de una cristalinidad residual presente en el PLA (p. 6211).

En la Figura 3.13 se visualiza que el PVA presenta una T_g de 71,9 °C, además se puede apreciar la presencia de un proceso endotérmico a 204,7 °C el cual corresponde a la fusión de la fase cristalina del PVA. Brandrup, Immergut y Grulke (1989) mencionan que al PVA le corresponde una T_g entre 70 y 100 °C, además que el valor de su T_f se encuentra entre 230 y 260 °C (p. 1494), lo que concuerda con los resultados presentados en el presente trabajo.

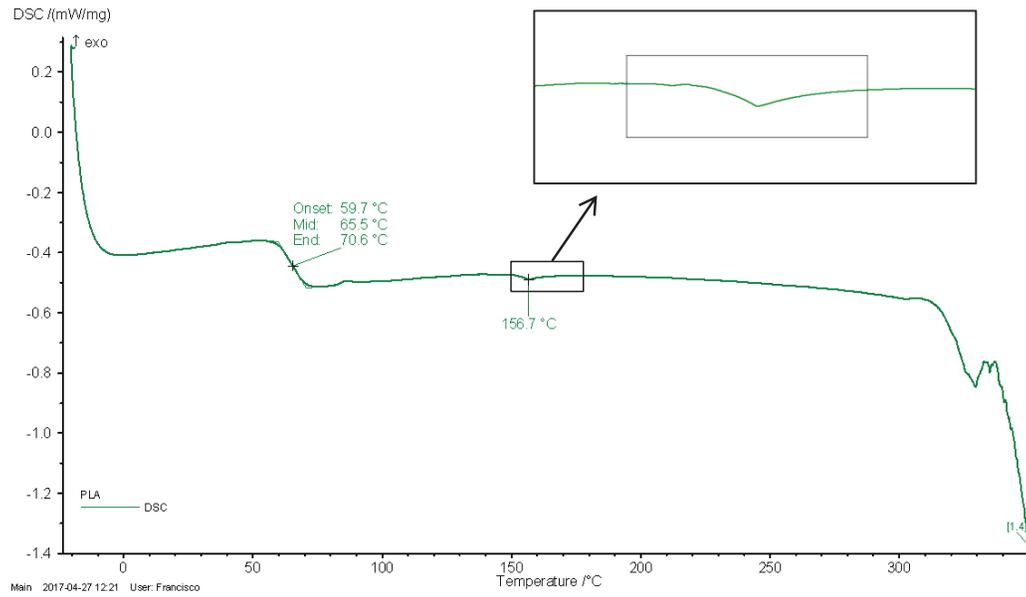


Figura 3.12. Termograma obtenido por DSC correspondiente al PLA. El recuadro marcado representa el proceso endotérmico del PLA.

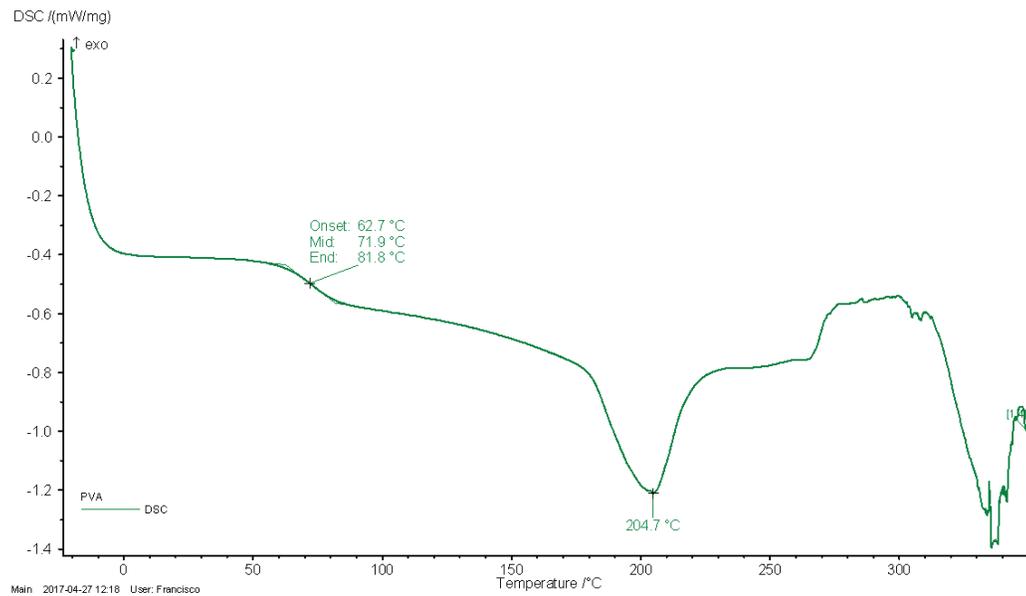


Figura 3.13. Termograma obtenido por DSC correspondiente al PVA

En la Figura 3.14, se muestra el termograma del glicerol, en el cual se observa la presencia de una banda endotérmica a 295,3 °C; correspondiente a proceso de cambio de fase del glicerol (Benjumea et al., 2009, p. 4).

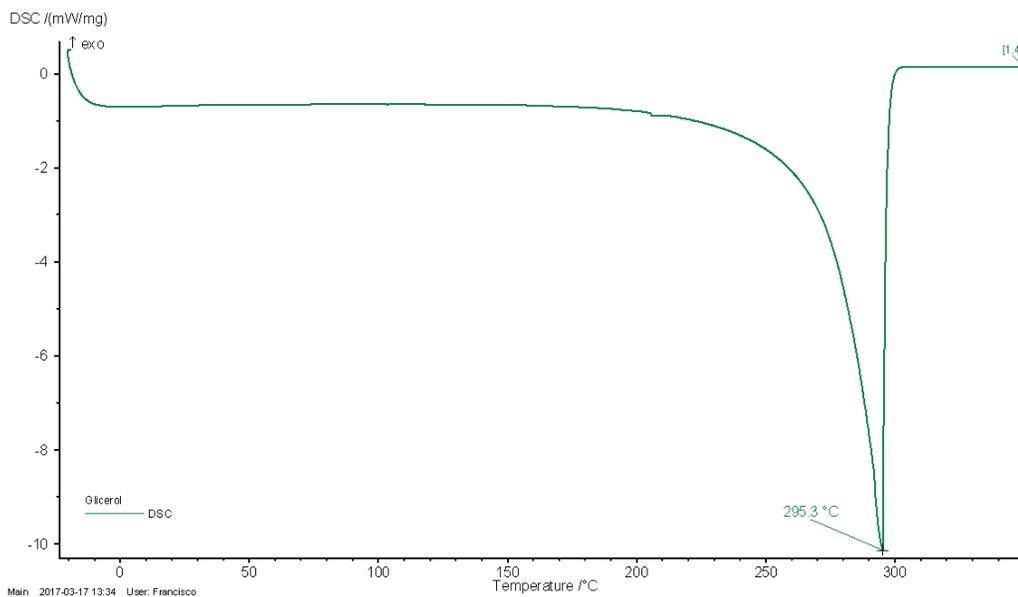


Figura 3.14. Termograma obtenido por DSC correspondiente al glicerol

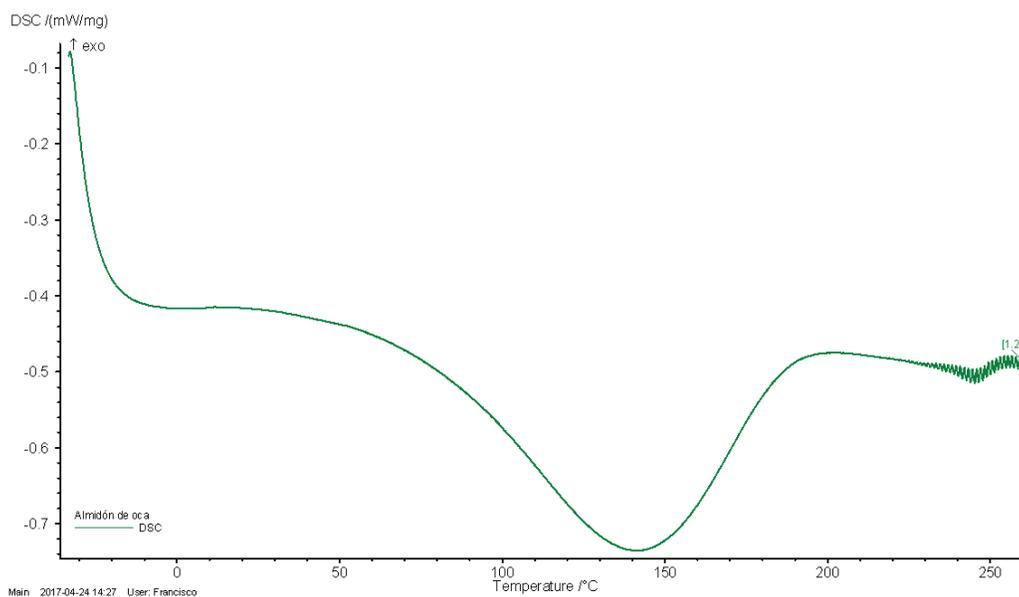


Figura 3.15. Termograma obtenido por DSC correspondiente al almidón de oca

La Figura 3.15 representa el termograma obtenido por DSC para al almidón de oca, el cual se distingue por presentar únicamente un pico endotérmico, el cual corresponde a la evaporación del agua que no pudo ser eliminada durante el secado, siendo imposible observar la Tg correspondiente al almidón.

En el termograma del almidón de oca, únicamente se distingue una banda endotérmica asociada a la evaporación del agua, que imposibilita distinguir la transición térmica del almidón entre 60 y 75 °C (Gutiérrez, Arias, Garzón, López y Osorio, 2015, p. 24). Dicha transición corresponde a un proceso de gelatinización dentro de los gránulos de almidón, en el cual, el orden molecular es eliminado de forma gradual e irreversible (Hernández, Torruco, Chel y Betancur, 2008, p. 719).

Las propiedades térmicas del almidón podrían atribuirse a diversos factores, tales como variaciones en la relación amilosa y la amilopectina, longitud de la cadena de amilopectina, tamaño y forma de los gránulos de almidón, contenido de humedad, estado de madurez del tubérculo, condiciones ambientales como presión y humedad; y a condiciones de procesamiento (Varcárcel et al., 2013, p. 461).

Debido a limitaciones operacionales, únicamente fue posible ejecutar una repetición de cada formulación. La Tabla 3.6 muestra las temperaturas de transición vítrea, la entalpía de fusión y la temperatura de fusión obtenidas de las 15 formulaciones. Cabe recalcar que para validar los resultados obtenidos por DSC, se tomó en cuenta la confiabilidad y calibración del equipo, Escamilla (2015) menciona que para demostrar que las características de desempeño de un equipo de medición son las adecuadas para una exactitud requerida, es necesario una calibración y validación con los materiales de referencia estándar, procedimiento que efectivamente si se ha realizado con el equipo utilizado (p. 245).

Tabla 3.6. Valores obtenidos del estudio del comportamiento térmico por DSC

Formulación	Temperatura de transición vítrea (°C)	Entalpía de fusión (-J/g)	Temperatura de fusión (°C)
P35V6AG1	61,9	204,9	322,3
P37,5V6AG1	63,1	209,2	327,3
P40V6AG1	63,5	227,4	326,6
P35V9AG1	64,9	184,7	320,4
P37,5V9AG1	62,8	209,5	322,8
P40V9AG1	67,8	114,7	322,6
P35V3AG2	63,8	222,4	332,5
P37,5V3AG2	63,6	235,7	333,0
P40V3AG2	62,6	191,8	331,9
P35V6AG2	64,3	121,9	326,6
P37,5V6AG2	66,4	146,7	321,2
P40V6AG2	63,7	209,0	328,7
P35V9AG2	63,3	148,5	327,9
P37,5V9AG2	64,0	175,8	332,6
P40V9AG2	64,6	181,2	329,1

En la Figura 3.16 se observa que si bien existen variaciones en los resultados, se presenta un rango definido en el que cual se presenta la Tg, la diferencia entre la Tg máxima y mínima es de 5,9 °C. La mayor variación ocurre en las formulaciones P35V6AG1 y P40V9AG1 que corresponden a 61,9 y 67,8 °C, respectivamente.

Bertolini (2010) menciona que en los polímeros amorfos y semicristalinos, la movilidad de sus cadenas está fuertemente restringida y limitada a un movimiento molecular muy lento y local, por lo que se necesita una mayor temperatura para iniciar la transición del material (p. 85). Bajo este contexto, la adición del plastificante, permitió mejorar la movilidad de las cadenas y de las moléculas del polímero, necesitándose una menor temperatura para que ocurra la transición vítrea del material. El comportamiento mencionado anteriormente se ejemplifica con la formulación P35V6AG1, que presenta el menor valor de Tg, con 61,9 °C atribuido a la mayor cantidad de plastificante en su formulación, en comparación con las otras mezclas, tal como la formulación P35V6AG2 con una Tg de 64,3 °C, en la cual el único cambio composicional fue el contenido de plastificante.

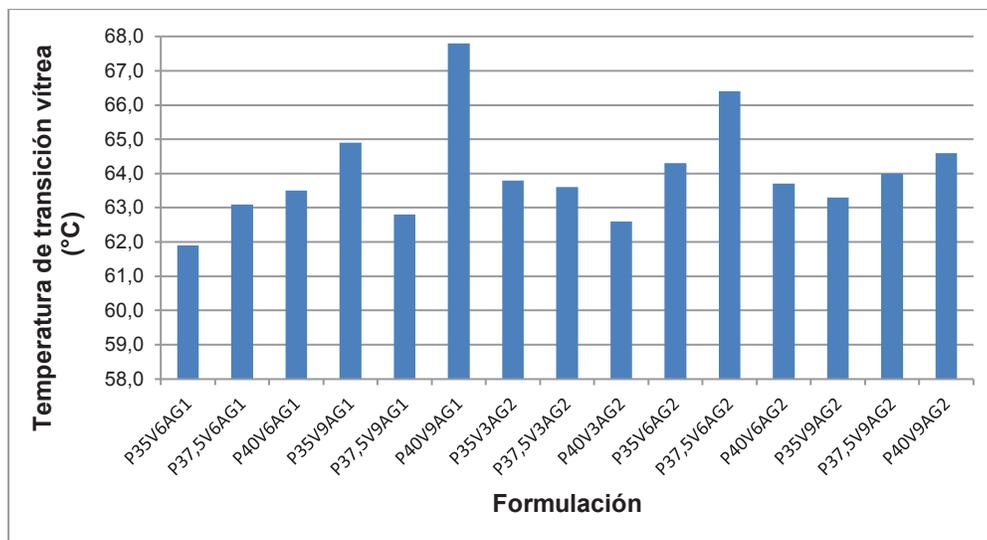


Figura 3.16. Temperaturas de transición vítrea correspondiente a las formulaciones

De igual manera, Bertolini (2010) hace referencia a un aumento del valor de la Tg conforme el incremento de la cristalinidad del material (p. 85); con base en lo descrito, siendo el PLA, PVA y almidón los componentes que aportan cristalinidad a la mezcla, se justifica que la formulación P40V9AG1 presente el mayor valor de Tg en comparación con las demás láminas.

Como se mencionó anteriormente, los valores de Tg obtenidos se encuentran en un rango entre 61,9 y 67,8 °C. Schwach et al. (2008) reportan que las mezclas PLA/almidón que no son totalmente miscibles, debido a la ausencia de un agente compatibilizante, presentan una Tg visible que se atribuye a la fase de transición del PLA en aproximadamente 55 °C para aquel estudio. Sin embargo, al emplear un compatibilizante como el diisocianato de difenilmetano para la mezcla almidón de trigo y PLA, la Tg se sitúa en un rango de 60 a 70 °C (p. 290), lo cual refleja un comportamiento similar a los resultados obtenidos en la presente investigación.

Adicionalmente, estudios realizados por Ke y Sun (2000a), en los que se emplearon almidón de maíz y trigo con PLA en presencia de un agente compatibilizante, reportaron valores de Tg para las mezclas, en un rango de 59 y 65 °C (p. 764). Los resultados alcanzados en la presente investigación reflejan que existe similitud con

lo reportado en bibliografía. No obstante en términos de miscibilidad los resultados no son comparables.

En la Figura 3.17 se evidencia el comportamiento térmico de las láminas en cuanto a la entalpía de fusión.

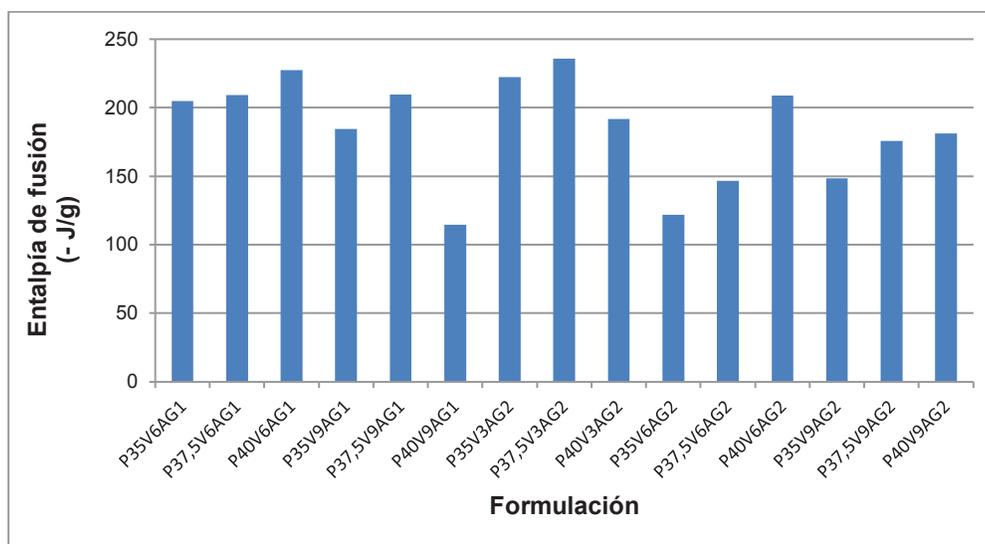


Figura 3.17. Entalpía de fusión correspondiente a las formulaciones

Ke y Sun (2000a) reportan que en mezclas de almidón y PLA a diferentes proporciones de sus componentes, los valores de entalpías de fusión se encontraron en el orden de 8 a 29 J/g, asociados a un proceso endotérmico (p. 764); en adición el PVA presenta una entalpía de fusión de alrededor de 67 J/g (Guirguis y Moselhey, 2012, p. 60). Por lo que los valores elevados de entalpía, reportados en el presente estudio, se pueden atribuir al glicerol, que al ser sometido al proceso de calentamiento en el ensayo de DSC, atraviesa un proceso de cambio de fase, con una entalpía de vaporización de aproximadamente 718 J/g (Müller et al., 2016, p. 7; Parra y Aray, 2011, p. 82). En su mayoría, las formulaciones con un contenido mayor de glicerol, es decir con relación A:G de 45:55, son aquellas que presentaron los valores más elevados de entalpía de fusión, reiterando la importante influencia del glicerol en el proceso endotérmico.

Existe un amplio rango en cuanto se refiere a los valores de T_f , que van desde 320 a 333 °C, tal como se evidencia en la Figura 3.18.

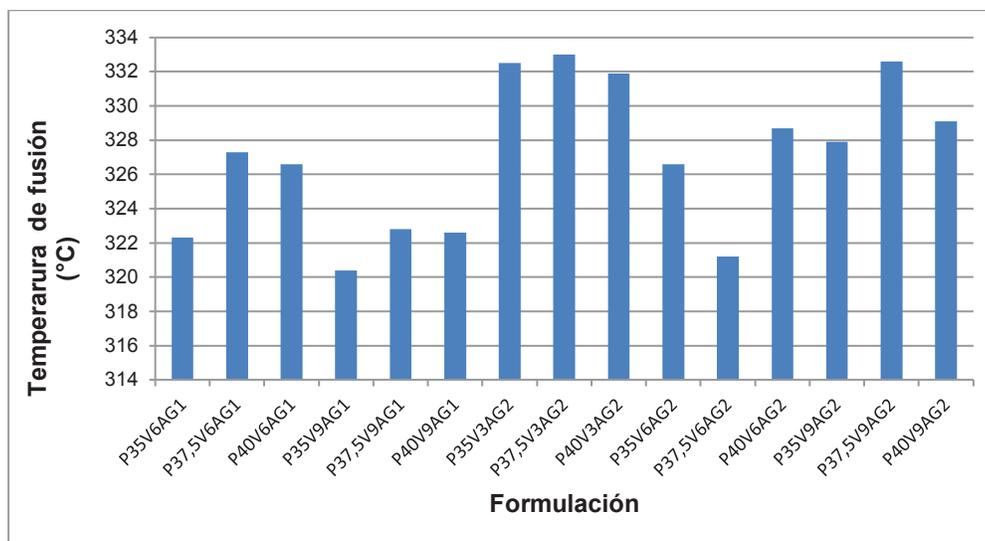


Figura 3.18. Temperaturas de fusión correspondiente a las formulaciones

En los resultados obtenidos, se distingue que los mayores valores aparecen cuando la cantidad de compatibilizante es menor, tanto como para la relación A:G de 45:55 como para la relación 50:50, demostrándose que es necesaria una mayor cantidad de energía y por ende mayor temperatura para fundir mezclas que según el estudio, resultaron ser las menos homogéneas.

La Figura 3.19 corresponde al termograma obtenido por DSC de la formulación P40V9AG1.1, la cual ilustra el comportamiento térmico, que generalmente, presentaron todas las formulaciones.

Tal como se muestra en la Figura 3.19, los valores de T_g y T_f se representan como transiciones endotérmicas, además se distingue la presencia de una única T_g que se encuentra a 67,8 °C; temperatura considerada intermedia entre la T_g del PLA a 65,5 °C, la T_g del PVA a 79,9 °C y la posible T_g del almidón que se encuentra entre 60 y 75 °C. Es así, que los resultados obtenidos en las formulaciones evaluadas en la presente investigación muestran la presencia de una T_g , que además de reflejar la interacción de los componentes, evidencia un incremento del movimiento de las

moléculas de todos los componentes entre las cadenas principales de los polímeros, exclusivamente de los segmentos largos de la cadena (ASM International, 2003, p. 115).

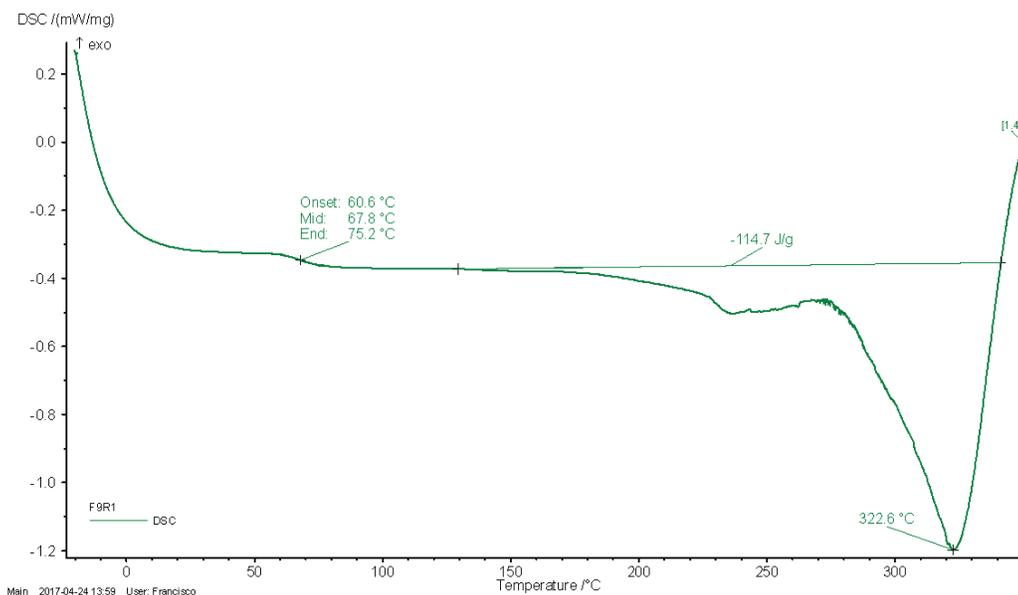


Figura 3.19. Termograma obtenido por DSC de la formulación P40V9AG1.1

Schwach et al. (2008) mencionan que si bien el glicerol actúa como plastificante para el almidón, éste no funciona de la misma forma para el PLA; sin embargo, con el aumento de la temperatura que ocurre durante el calentamiento se favorece la hidrólisis de PLA y la producción de cadenas más pequeñas de PLA y ácido láctico oligomérico que provocan que el PLA haga las veces de plastificante, lo que conlleva a una pronta aparición de la T_g (p. 292).

En la Figura 3.20 se observa la caída de la línea base seguida de una banda endotérmica, la cual empieza desde aproximadamente 150 °C. Dicho comportamiento es atribuido inicialmente a la fusión del PLA, seguido por la fusión del PVA y finalmente al cambio de fase del glicerol. Al considerarse a la fusión como el cambio de un estado sólido cristalino a un estado líquido amorfo, en el cual no se produce pérdida de masa ni existe cambio químico, el cambio de entalpía endotérmica que se presenta en el termograma corresponde a la fusión de toda la

cristalinidad presente en los componentes de la mezcla (Ehrenstein, Riedel y Trawiel, 2004, p. 10).

Adicionalmente, en la Figura 3.20 se distingue como al final del proceso endotérmico no se alcanza nuevamente la línea base inicial, lo que se atribuye a la degradación del material. Investigaciones realizadas por Ke y Sun (2000b), donde se ha empleado almidón de maíz en mezcla con PLA en una proporción 40:60, respectivamente, mediante un análisis termogravimétrico, reportan que en este tipo de mezclas la degradación o descomposición del material ocurre entre la temperatura de degradación del PLA y la del almidón es decir entre 318 y 370 °C (p. 3076). Por lo que con base a lo descrito, la degradación del material empezó aproximadamente a los 340 °C.

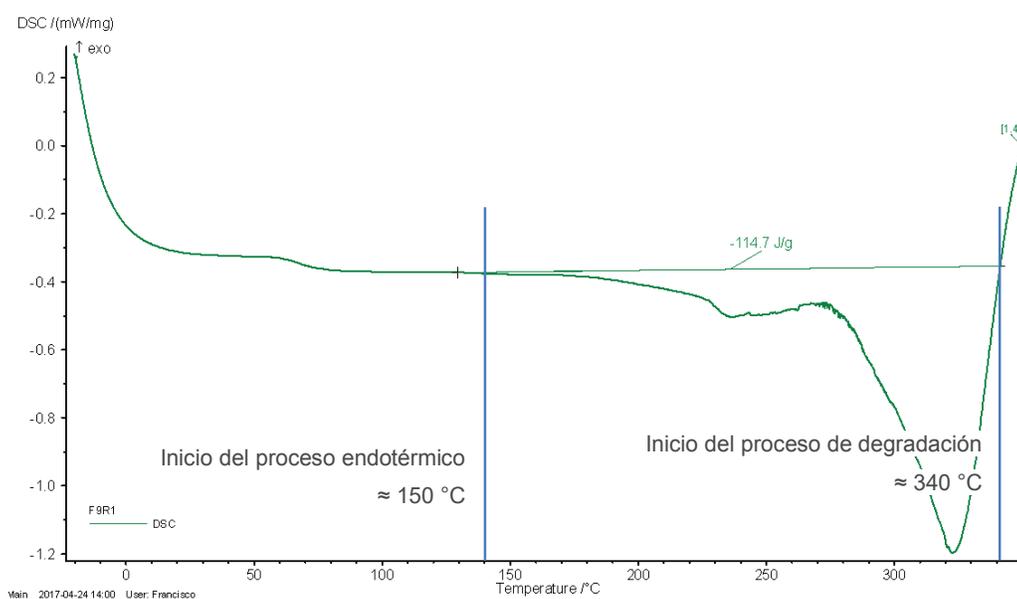


Figura 3.20. Termograma obtenido por DSC de la formulación P40V9AG1.1

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. CONCLUSIONES

- Dependiendo de la formulación ensayada, se obtuvo materiales con alto o bajo grado de miscibilidad a nivel macro y microscópico. Láminas con concentraciones de PVA entre 6 y 9 %, PLA de 40 % y relación A:G de 50:50 presentaron un elevado nivel de miscibilidad, apariencia homogénea y color blanquecino.
- Las formulaciones con 3 % de PVA y relación A:G de 45:55 fueron aquellas que presentaron menor miscibilidad de sus componentes conforme a la evaluación por microscopía óptica; además, exhibieron defectos visibles a nivel macroscópico.
- El análisis del comportamiento mecánico determinó que la concentración de PLA, PVA y la relación A:G mantiene una dependencia directamente proporcional con la resistencia a la tensión del material obtenido.
- El contenido de PVA y la relación A:G fueron factores significativos en el comportamiento plástico del material obtenido en esta investigación. Al incrementar el contenido de compatibilizante y a una relación de 50:50, se alcanzó los mayores valores de elongación a la rotura.
- Los resultados de DSC, en términos de transiciones térmicas de las distintas formulaciones, permitieron identificar un único valor de T_g en el rango de 61,9 a 67,8 °C. Éstas temperaturas se encuentran intermedias con las T_g del PLA, PVA y del almidón.
- El comportamiento térmico por DSC evidenció la presencia de procesos endotérmicos que inician aproximadamente en 150 °C con la fusión del PLA y

terminan con la degradación del material en 350 °C.

4.2. RECOMENDACIONES

- Se recomienda la elaboración preliminar de granza de almidón termoplástico para su posterior mezcla con los demás componentes.
- Emplear PVA de diferentes grados de hidrólisis, con el fin de determinar el efecto que este parámetro posee sobre las propiedades mecánicas y térmicas.
- Utilizar almidón modificado químicamente por medio de radiación ultravioleta, para determinar la influencia de dicha modificación en el comportamiento mecánico y térmico de las láminas biopoliméricas.
- Complementar el estudio térmico por medio de la realización de ensayos termogravimétricos.
- Se recomienda la utilización de un agente desmoldante para facilitar el procesamiento de las mezclas en los equipos.
- Se recomienda realizar ensayos de biodegradación del material obtenido, para conocer un estimado del tiempo de degradación del biopolímero.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Acuña, F. (2006). *Química Orgánica*. (1ra. ed.). San José, Costa Rica: EUNED.
2. Adeodato, M., Altenhofen, M., Oliveira, L. y Masumi, 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. Anderson, K., Schreck, K. y Hillmyer, M. (2008). Toughening Polylactide. *Polymer Reviews*, 48(1), 85-108. doi:10.1080/15583720701834216
4. Anglada, M. (2002). *Fracturas de Materiales*. (1ra. ed.). Barcelona, España: Universidad Politécnica de Cataluña.
5. Arana, J. y González, J. (2002). *Mecánica de Fracturas*. (1ra. ed.). Vizcaya, España: Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco.
6. ASM International. (2003). *Characterization and Failure Analysis of Plastics*. (1ra. ed.). Misuri, USA: ASM International.
7. ASTM. (2016). *Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting ASTM D 0882*. Recuperado de <https://compass.astm.org/download/D882.544.pdf> (Diciembre, 2016).
8. ASTM. (2012). *Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning ASTM D 3418*. Recuperado de <https://compass.astm.org/download/D3418.5958.pdf> (Diciembre, 2016).
9. Barrera, V., Tapia, C. y Monteros, A. (2004). *Raíces y Tubérculos Andinos: Alternativas para la conservación y uso sostenible en el Ecuador*. (1ra. ed.). Quito, Ecuador: Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias (INIAP). Centro Internacional de la Papa (CIP).
10. Bastioli, C. (2001). Global Status of the Production of Biobased Packaging Materials. *Starch/Stärke*, 53(8), 351–355. doi:10.1002/1521-379X(200108)53:8<351::AID-STAR351>3.0.CO;2-R

11. Benjumea, P., Agudelo, J. y Ríos, L. (2009). *Biodiésel: Producción, calidad y caracterización*. (1ra. ed.). Medellín, Colombia: Editorial Universidad de Antioquia.
12. Bertolini, A. (2010). *Starches. Characterization, Properties and Applications*. (1ra. ed.). Florida, USA: Taylor and Francis Group.
13. Brandrup, J., Immergut, E. y Grulke, E. (1989). *Polymer Handbook*. (4ta. ed.). New York, USA: Jhon Wiley & Sons.
14. Brito, B., Espín, S., Villacrés, E., Merino, F. y Soto, L. (2003). *El endulzamiento de la oca (Oxalis tuberosa) una alternativa para la agroindustria rural en el Ecuador*. (1ra. ed.). Quito, Ecuador: Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias (INIAP).
15. Campos, P., González, S. y Reyes, N. (2009). Bio Plásticos Utilizados en la Agroindustria. *En Seminario de Procesos de Producción y Materiales Industriales II*. (pp. 0-90). Santiago, Chile: Universidad de Chile.
16. Carrasco, F., Pagès, P., Gámez, J., Santana, O. y Maspoch, M. (2010). Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*, 95(2), 116–125. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045
17. Coltelli, M., Maggiore, I., Bertoldo, M., Signori, F., Bronco, S. y Ciardelli, F. (2008). Poly(lactic acid) Properties as a Consequence of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blending and Acetyl Tributyl Citrate Plasticization. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(2), 1250–1262. doi:10.1002/app.28512
18. Cowie, J. y Arrighi, V. (2007). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. (3ra. ed.). New York, USA: Taylor y Francis Group.
19. Da Róz, A., Carvalho, A., Gandini, A. y Curvelo, A. (2006). The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, 63(3), 417–424. doi:10.1016/j.carbpol.2005.09.017
20. Ebnesajjad, S. (2012). *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*. (1ra. ed.). Oxford, Reino Unido: ELSEVIER.

21. Ehrenstein, G., Riedel., G. y Trawiel, P. (2004). *Thermal Analysis of Plastics*. (1ra. ed.). Munich, Alemania: Carl Hanser Verlag.
22. Escamilla, A. (2015). *Metrología y sus aplicaciones*. (1ra. ed.). México D.F., México: Grupo Editorial PATRIA, S.A.
23. European Bioplastics. (2016). *Bioplastics market data*. Recuperado de <http://www.european-bioplastics.org/market/> (Junio, 2017).
24. European Bioplastics y Nova-Institute for Ecology and Innovation. (2016). *Bio-based Building Blocks and Polymers - Global Capacities and Trends 2016 – 2021*. (1ra. ed.). Colonia, Alemania: Nova-Institute.
25. FAO. (2016). *Cultivo Tradicional del Mes. Acederilla*. Recuperado de <http://www.fao.org/traditional-crops/oca/es/> (Marzo, 2017).
26. Favaro, M., Oliveria, M., Escobar, L. y Carmo, M. (2012). Poly(Ethylene Glycol) as a Compatibilizer for Poly(Lactic Acid)/ Thermoplastic Starch Blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(1), 151–159. doi:10.1007/s10924-012-0480-z
27. Flieger, M., Kantorová, M., Prell, A., Rezanka, T. y Votruba, J. (2003). Biodegradable Plastics from Renewable Sources. *Folia Microbio*, 48(1), 27-44. doi:10.1007/BF02931273
28. Garlotta, D. (2001). A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63-84. doi:10.1023/A:1020200822435
29. Gross, R. y Kalra, B. (2002). Biodegradable Polymers for the Environment. *Green Chemistry*, 297(5582), 803-807. doi:10.1126/science.297.5582.803
30. 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
31. Gutiérrez, L., Arias, S., Garzón, D., López, D. y Osorio, A. (2015). Transición vítrea en alimentos: sistemas binarios agua-carbohidratos. *Vector*, 9(4), 21-28. Recuperado de http://vip.ucaldas.edu.co/vector/downloads/Vector9_4.pdf (Mayo, 2017).

32. Gutiérrez, H. y De la Vara, R. (2008). *Análisis y Diseño de Experimentos*. (2da. ed.). México. D.F., México: McGraw-Hill.
33. Hernández, A., Méndez, G., Velásquez, M., Solorza, J. y Bello, L. (2004). Isolation and Partial Characterization of Mexican *Oxalis tuberosa* Starch. *Starch/Stärke*, 56(8), 357–363. doi:10.1002/star.200300235
34. Hernández, M., Torruco, J., Chel, L. y Betancur, D. (2008). Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. *Food Science and Technology (Campinas)*, 28(3), 718-726. doi:10.1590/S0101-20612008000300031
35. Huneault, M. y Li, H. (2007). Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer*, 48(1), 270-280. doi:10.1016/j.polymer.2006.11.023
36. Ke, T. y Sun, X. (2000a). Physical Properties of Poly(Lactic Acid) and Starch Composites with Various Blending Ratios. *Cereal Chemistry*, 77(6), 761–768. Recuperado de <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=822784> (Abril. 2017).
37. Ke, T. y Sun, X. (2000b). Effects of Moisture Content and Heat Treatment on the Physical Properties of Starch and Poly(lactic acid) Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(12), 3069–3082. doi:10.1002/app.1758
38. 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
39. León, M., Villacorta, M. y Pagador, S. (2011). Composición química de “oca” (*Oxalis tuberosa*). “arracacha” (*Arracaccia xanthorrhiza*) y “tarwi” (*Lupinus mutabilis*). Formulación de una mezcla base para productos alimenticios. *Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 2(2), 239-252. Recuperado de https://www.researchgate.net/profile/Maria_Leon_Marrou/publication/299264569_Composicion_quimica_de_oca_Oxalis_tuberosa_arracacha_Arracaccia_xanthorrhiza_y_tarwi_Lupinus_mutabilis_Formulacion_de_una_mezcla_base_para_productos_alimenticios/links/56eff9a08ae3c65343661a3.pdf (Marzo , 2017).

40. Maldonado, A. (2010). *Materiales Biodegradables en Base a Almidón para su Utilización en la Agroindustria Nacional*. Recuperado de http://www.conicyt.cl/wp-content/themes/fondef/encuentra_proyectos/PROYECTO/09/I/D09I1195.html (Marzo. 2017).
41. Martin, O. y Avérous, L. (2001). Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, 42(14), 6209–6219. doi:10.1016/S0032-3861(01)00086-6
42. Melo, V. y Cuamatzi, O. (2007). *Bioquímica de los procesos metabólicos*. (2da. ed.). México D.F., México: REVERTÉ.
43. Müller, P., Bere, J., Fekete, E., Móczó, J., Nagy, B., Kállay, M., Gyarmati, B. y Pukánszky, B. (2016). Interactions, structure and properties in PLA/plasticized starch blends. *Polymer*, 103(26), 1-35. doi:10.1016/j.polymer.2016.09.031
44. Narayana, S. (2002). Physicochemical and Functional Properties of Tropical Tuber Starches: A Review. *Starch*, 54(12), 559-592. doi:10.1002/1521-379X(200212)54:12<559::AID-STAR2222559>3.0.CO;2-F
45. Nelson, D. y Cox, M. (2012). *Lehninger Principles of Biochemistry*. (6ta. ed.). Wisconsin, USA: Macmillan Learning.
46. Okada, M. (2002). Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 27(1), 87-133. doi:10.1016/S0079-6700(01)00039-9
47. Olivato, J., Grossmann, M., Yamashita, F., Eiras, D. y Pessan, L. (2012). Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusión. *Carbohydrate Polymers*, 87(4), 2614-2618. doi:10.1016/j.carbpol.2011.11.035
48. Parra, J. y Aray, Y. (2011). Predicción del volumen molar y la entalpía molar de vaporización de moléculas orgánicas usando variables determinadas mediante el modelo de apantallamiento tipo conductor (COSMO). *Avances en Química*, 6(3), 79-88. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/933/93321324004.pdf> (Mayo, 2017).

49. Peñaranda, O., Perilla, J. y Algecira, N. (2008). Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos. *Revista Ingeniería e Investigación*, 28(3), 47-52. Recuperado de <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/ingainv/article/view/15119> (Abril, 2017).
50. Plastics Europe - Association of Plastics Manufacturers. (2016). *Use of plastics- Agriculture*. Recuperado de <http://www.plasticseurope.org/use-of-plastics/agriculture.aspx> (Marzo, 2016).
51. Rasal, R., Janorkar, A. y Hirt, D. (2010). Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, 35(3), 338-356. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003
52. Ren, J., Fu, H., Ren, T. y Yuan, W. (2009). Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, 77(3), 576–582. doi:10.1016/j.carbpol.2009.01.024
53. Revista ElAgro. (2016). *Rescate de productos tradicionales entre Ecuador y Perú*. Recuperado de <http://www.revistaelagro.com/rescate-de-productos-tradicionales-entre-ecuador-y-peru/> (Abril, 2017).
54. Rosales, C., Sabino, M., Perera, R., Rojas, H. y Romero, N. (2014). Estudio de Mezclas de Poli (Ácido Láctico) con Polipropileno y Nanocompuestos con Montmorillonita. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 34(1), 158-171. Recuperado de http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522014000100017 (Abril, 2017).
55. Rozsa, C., Dupeyrón, D., Galego, N., Cyras, V. y Vázquez, A. (2004). Miscibilidad de Mezclas Poliméricas de Polihidroxialcanoatos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5(2), 55-66. Recuperado de <http://www.ehu.eus/reviberpol/pdf/JUL04/Rozsa.pdf> (Abril, 2017).
56. Santacruz, S., Koch, K., Svensson, E., Ruales, J. y Eliasson, A. (2001). Three underutilised sources of starch from the Andean region in

- Ecuador Part I. Physico-chemical characterization. *Carbohydrate Polymers*, 49(1), 63–70. doi:10.1016/S0144-8617(01)00305-8
57. Scarascia, G., Sica, C. y Russo, G. (2011). Plastic Materials in European Agriculture: Actual Use and Perspectives. *Journal of Agricultural Engineering*, 42(3), 15-28. doi:10.4081/jae.2011.3.15
58. Schwach, E., Six, J. y Avérous, L. (2008). Biodegradable Blends Based on Starch and Poly(Lactic Acid): Comparison of Different Strategies and Estimate of Compatibilization. *Journal of Polymers and the Environment*, 16(4), 286-297. doi:10.1007/s10924-008-0107-6
59. Shirai, M., Grossmann, M., Mali, S., Yamashita, F., García, 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
60. Shirai, M., Olivera, C., Eiras, M. y Yamashita, F. (2015). Adipate and Citrate Esters as Plasticizers for Poly(Lactic Acid)/ Thermoplastic Starch Sheets. *Journal of Polymers and the Environment*, 23(1), 54-61. doi:10.1007/s10924-014-0680-9
61. Shogren, R. y Selling, G. (2011). Effect of Orientation on the Morphology and Mechanical Properties of PLA/Starch Composite Filaments. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(2), 329–334. doi:10.1007/s10924-010-0267-z
62. Smith, R. (2005). *Biodegradable polymers for industrial applications*. (1ra. ed.). Florida, USA: Woodhead Publishing Limited.
63. Smits, A., Kruiskampa, P., Soestb, J. y Vliegthartp, J. (2003). Interaction between dry starch and plasticisers glycerol or ethylene glycol, measured by differential scanning calorimetry and solid state. *Carbohydrate Polymers*, 53(4), 409–416. doi:10.1016/S0144-8617(03)00119-X
64. Surco, F. (2004). *Caracterización de almidones aislados de tubérculos andinos: mashua (Tropaeolum tuberosum), oca (Oxalis tuberosa), olluco (Ollucus tuberosus) para su aplicación tecnológica*. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Magister en Ciencias

- de Alimentos). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú. Teixeira, E., Curvelo, A., Corrêa, A. y Marconcini, J. (2012). Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). *Industrial Crops and Products*, 37(1), 61-68. doi:10.1016/j.indcrop.2011.11.036
65. Tokoro, R., Minh, D., Okubo, K., Tanaka, T., Fujii, T. y Fujiura, T. (2008). How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers. *Journal of Materials Science*, 42(2), 775–787. doi:10.1007/s10853-007-1994-y
66. Torres, F., Troncoso, O., Díaz, D. y Amaya, E. (2011). Morphological and thermal characterization of native starches from Andean crops. *Starch/Stärke*, 63(6), 381–389. doi:10.1002/star.201000155
67. Valero, M., Ortegón, Y. y Uscategui, Y. (2013). Biopolímeros: Avances y Perspectivas. *Revista de Ingeniería Dyna*, 80(181), 171-180. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v80n181/v80n181a19.pdf> (Abril. 2017).
68. Varcárcel, B., Rondán, G. y Finardi, F. (2013). The physical. chemical and functional characterization of starches from Andean tubers: Oca (*Oxalis tuberosa* Molina). olluco (*Ullucus tuberosus* Caldas) and mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón). *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 49(3), 453-464. doi:10.1590/S1984-82502013000300007
69. Vázquez, C., De Cos, A. y López, C. (2005). *Alimentación y nutrición: manual teórico-práctico*. (2da. ed.). Madrid, España: Ediciones Díaz de Santos.
70. Wang, H., Sun, X. y Seib, P. (2001). Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate. *Journal Applied Polymer Science*, 82(7), 1761-1767. doi:10.1002/app.2018
71. 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
72. Wool, R. y Sun, S. (2005). *Bio-Based Polymers and Composites*. (1ra. ed.). California, USA: ELSEVIER.
73. Wu, C. (2005). Improving Polylactide/Starch Biocomposites by Grafting Polylactide with Acrylic Acid – Characterization and Biodegradability Assessment. *Macromolecular Bioscience*, 5(4), 352-361.
doi:10.1002/mabi.200400159
74. Xie, F., Liu, P., y Yu, L. (2014). *Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications*. (1ra. ed.). San Diego, USA: ELSEVIER.
75. Yokesahachart, C. y Yoksan, R. (2011). Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly(lactic acid). *Carbohydrate Polymers*, 83(1), 22-31.
doi:10.1016/j.carbpol.2010.07.020
76. Yu, L., Dean, K., Yuan, Q., Chen, L. y Zhang, X. (2006). Effect of compatibilizer distribution on the blends of starch/biodegradable polyesters. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(2), 812-818.
doi:10.1002/app.25184
77. Zhang, J. y Sun, X. (2004a). Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride. *Biomacromolecules*, 5(4), 1446–1451. doi:10.1021/bm0400022
78. Zhang, J. y Sun, X. (2004b). Mechanical and Thermal Properties of Poly(lactic acid)/ Starch Blends with Dioctyl Maleate. *Journal of Applied Polymer Science*, 94 (4), 1697–1704.
doi:10.1002/app.21078

ANEXOS

ANEXO I

**CONDICIONES ESTABLECIDAS EN EL SOFTWARE
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)

No. de Variables de Respuesta:
1

Nº de Factores Experimentales:
3

Comentario:

Aceptar Cancelar Ayuda

Figura AI.1. Ventana de opciones de clase de diseño

Opciones de Definición de Factores

Factor: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P

Nombre: PLA

Bajo: 35

Alto: 40

Nº de niveles: 3

(Unidades o comentario:)

Aceptar Cancelar Atrás Ayuda

Opciones de Definición de Factores

Factor: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P

Nombre: PVA

Bajo: 3

Alto: 9

Nº de niveles: 3

(Unidades o comentario:)

Aceptar Cancelar Atrás Ayuda

Opciones de Definición de Factores

Factor: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P

Nombre: A:G

Bajo: 44

Alto: 50

Nº de niveles: 2

(Unidades o comentario:)

Aceptar Cancelar Atrás Ayuda

Figura AI.2. Ventana de definición de factores con límites y niveles respectivos

ANEXO II

ANÁLISIS BROMATOLÓGICO DEL ALMIDÓN DE OCA



ESCUELA POLITECNICA NACIONAL
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGÍA (DECAB)
 Campus Politécnico José Rubén Orellana Ricaurte
 Direc.: Pasaje Andalucía E12-A y Alfredo Mena Caamaño . Telf.: 2976-300
 Personas de Contacto: Ing. Silvia Oleas. Telf. : 2976300 ext. 4236 e-mail: silvia.oleas@epn.edu.ec
 Tlga. Elisabeth Venegas . Telf.: 2976300 ext. 2122 . e-mail: elisabeth.venegas@epn.edu.ec
 Quito- Ecuador



Muestras	Analito	Unidades	Resultados	Método
Almidón de banano	Humedad	% (g/100g)	12,25 12,20	AOAC 925.10
	Extracto etéreo		0,03 0,09	AOAC 920.85 VELP SCIENTIFICA
	Proteína		1,5 1,4	AOAC 2001.11
	Cenizas		0,16 0,14	AOAC 923.03
	Fibra cruda		0,01 0,01	ICC # 113
	Carbohidratos totales		86,06 86,18	FAO
	Almidón		83,4 83,9	R.Lees Food Analysis *Miller
	Valor calórico		Kcal/100g	351 351
	Almidón de oca	Humedad	% (g/100g)	13,33 13,39
Extracto etéreo		0,00 0,05		AOAC 920.85 VELP SCIENTIFICA
Proteína		0,2 0,2		AOAC 2001.11
Cenizas		0,13 0,10		AOAC 923.03
Fibra cruda		0,10 0,08		ICC # 113
Carbohidratos totales		86,48 86,46		FAO
Almidón		61,6 61,1		R.Lees Food Analysis *Miller
Valor calórico		Kcal/100g		347 347

* Miller- Determinación espectrofotométrica con DNS.

COMENTARIOS:

1.- Se reporta los duplicados de cada analito.

PROFESIONAL RESPONSABLE
DEL ANALISIS

Dra. Susana Fuertes

Figura AII.1. Análisis bromatológico del almidón de oca

ANEXO III

MICROGRAFÍAS DE LAS LÁMINAS BIOPOLIMÉRICAS

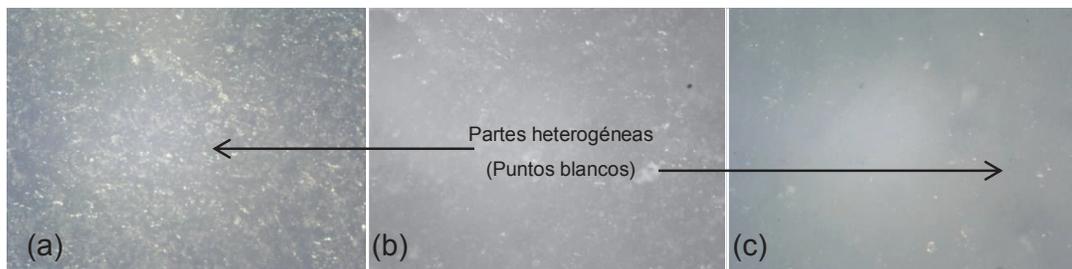


Figura AIII.1. Micrografías a 40 X de (a) Formulación P35V6AG1,1, (b) Formulación P37,5V6AG1,1 y (c) Formulación P40V6AG1,1



Figura AIII.2. Micrografías a 40 X de (a) Formulación P35V9AG1,1, (b) Formulación P37,5V9AG1,1 y (c) Formulación P40V9AG1,1



Figura AIII.3. Micrografías a 40 X de (a) Formulación P35V3AG2,1, (b) Formulación P37,5V3AG2,1 y (c) Formulación P40V3AG2,1



Figura AIII.4. Micrografías a 40 X de (a) Formulación P35V6AG2,1, (b) Formulación P37,5V6AG2,1 y (c) Formulación P40V6AG2,1

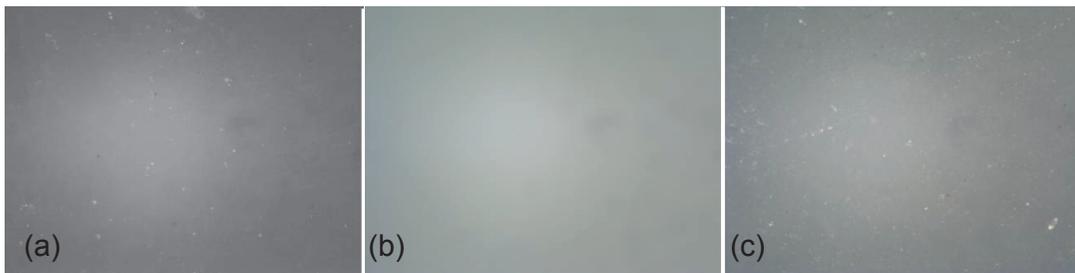


Figura AIII.5. Micrografías a 40 X de (a) Formulación P35V9AG2,1, (b) Formulación P37,5V9AG2,1 y (c) Formulación P40V9AG2,1

ANEXO IV

TERMOGRAMAS OBTENIDOS POR DSC

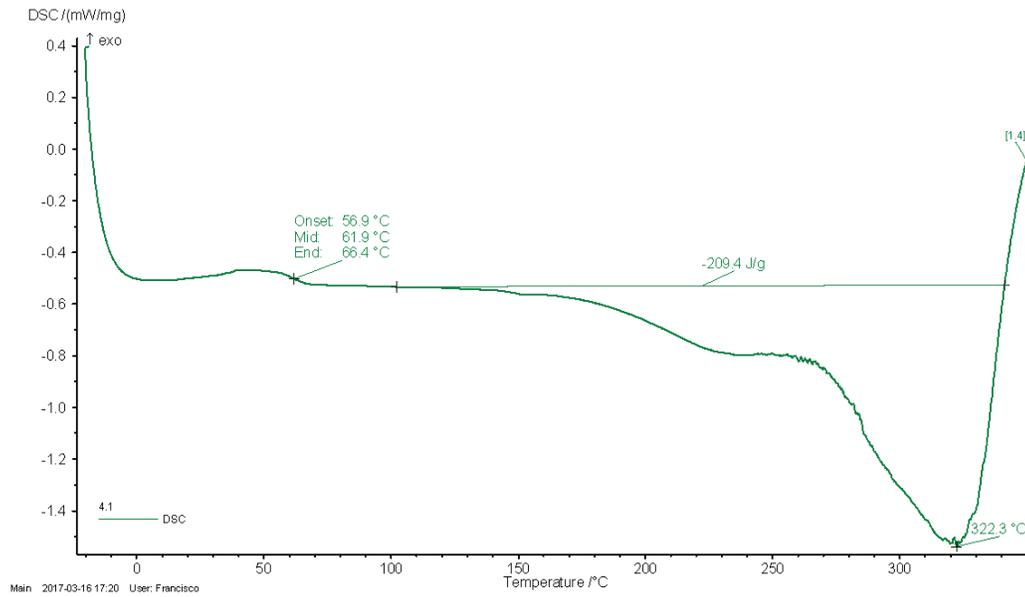


Figura AIV.1. Termograma de la formulación P35V6AG1

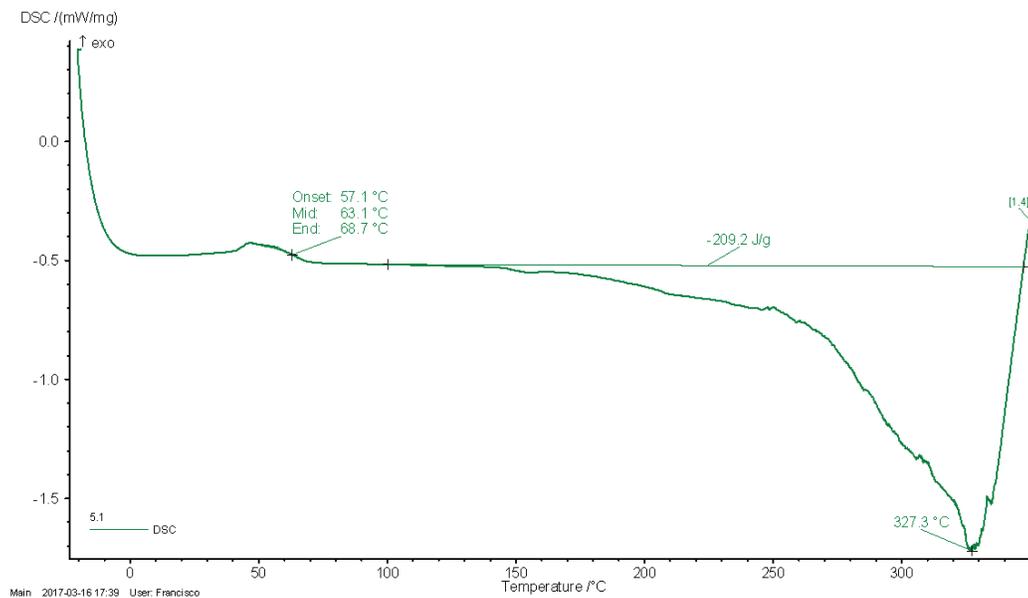


Figura AIV.2. Termograma de la formulación P37,5V6AG1

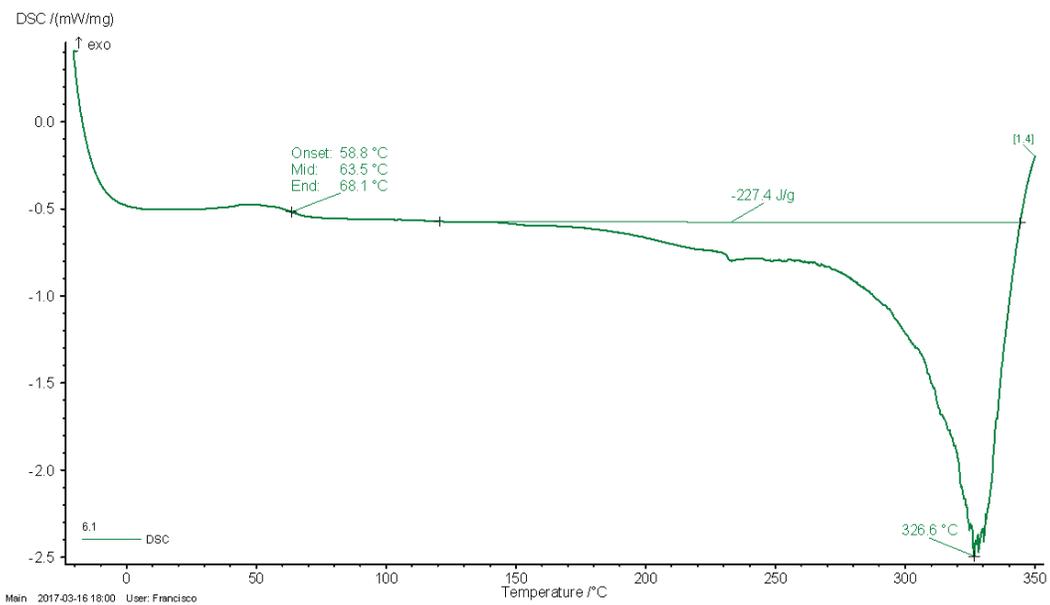


Figura AIV.3. Termograma de la formulación P40V6AG1

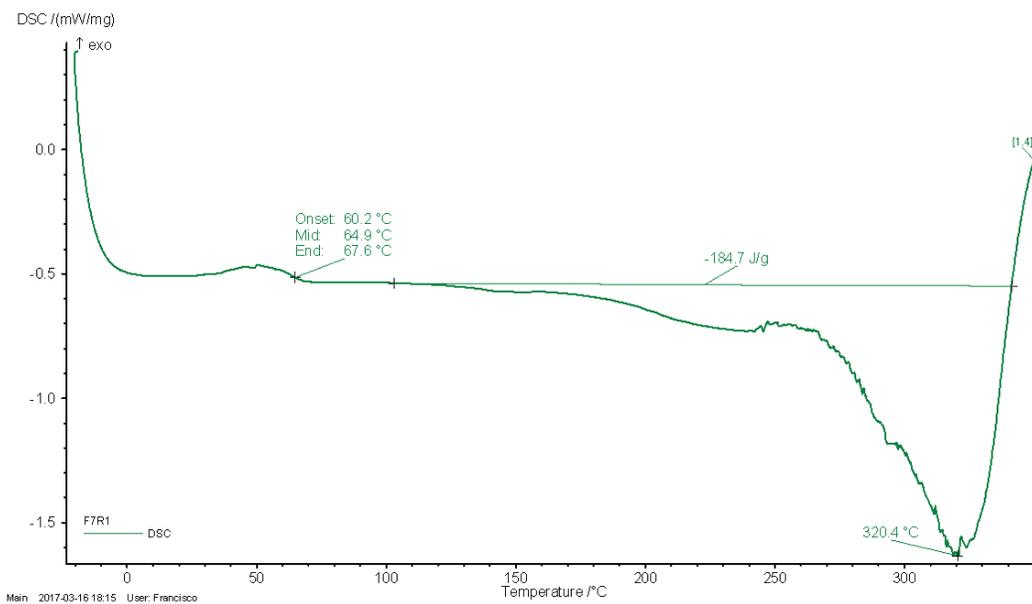


Figura AIV.4. Termograma de la formulación P35V9AG1

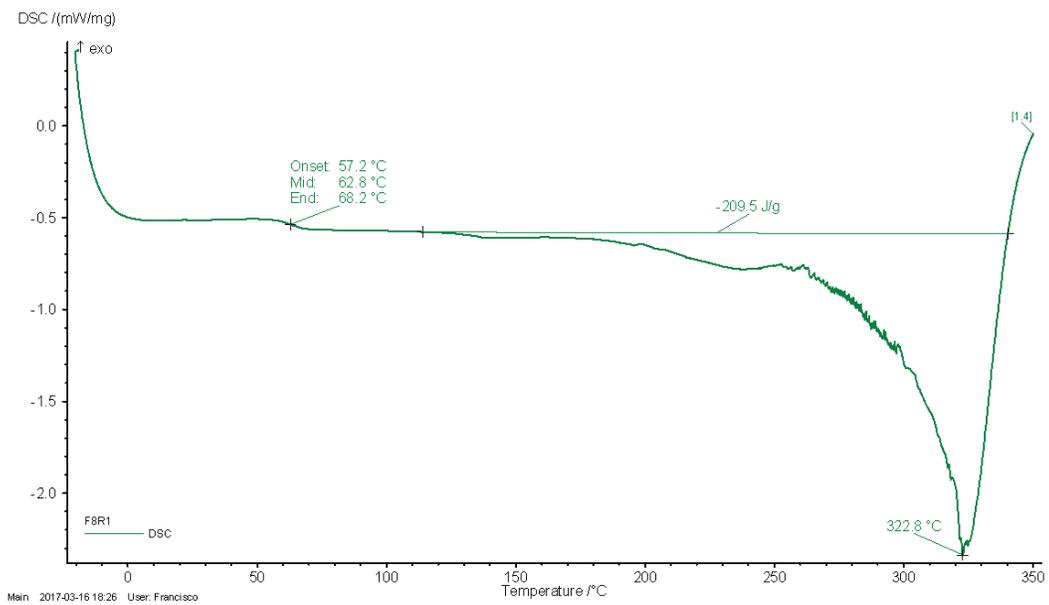


Figura AIV.5. Termograma de la formulación P37,5V9AG1

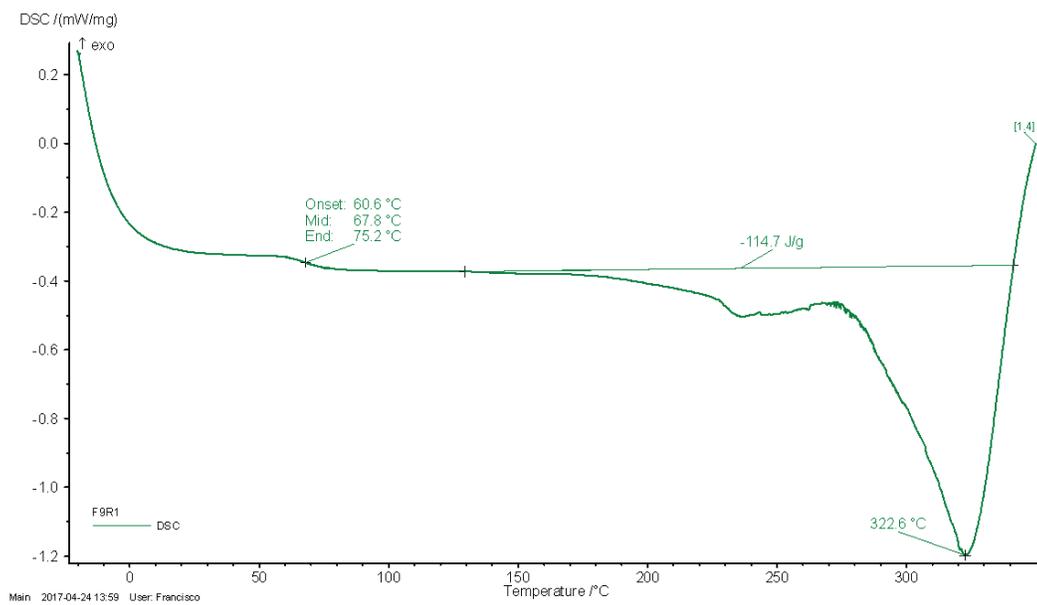


Figura AIV.6. Termograma de la formulación P40V9AG1

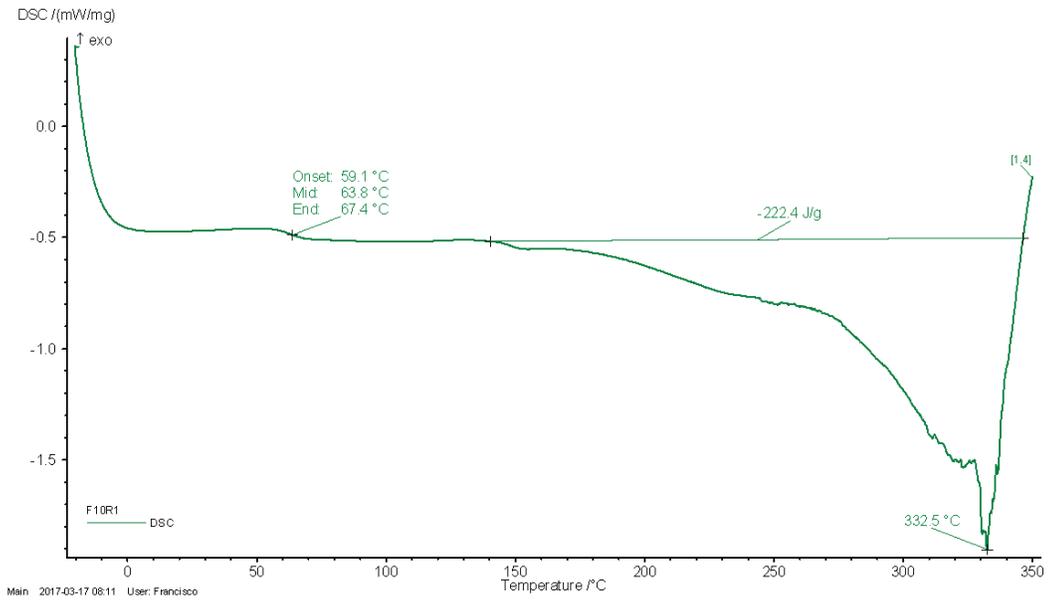


Figura AIV.7. Termograma de la formulación P35V3AG2

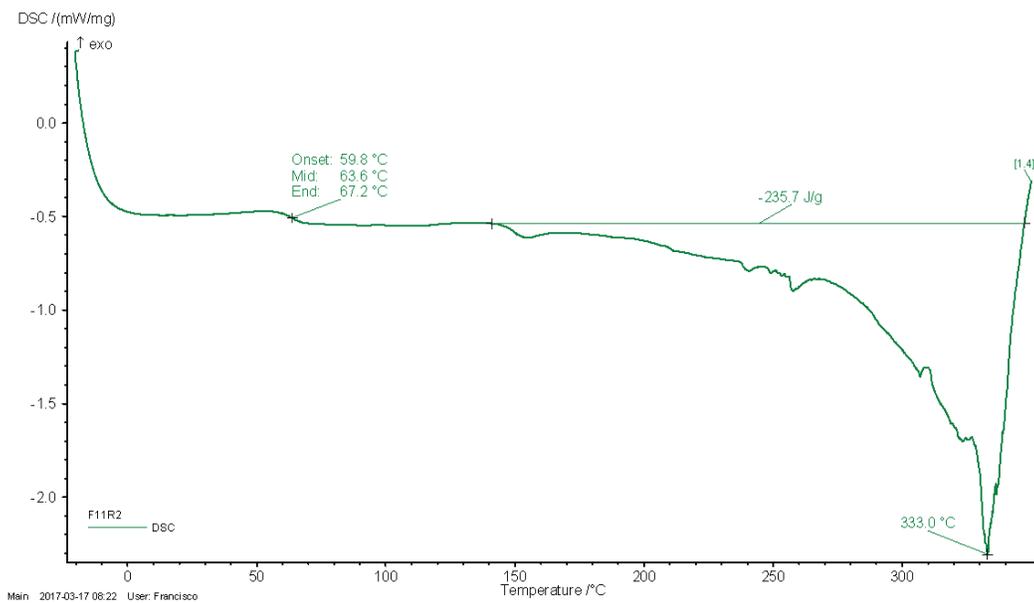


Figura AIV.8. Termograma de la formulación P37,5V3AG2

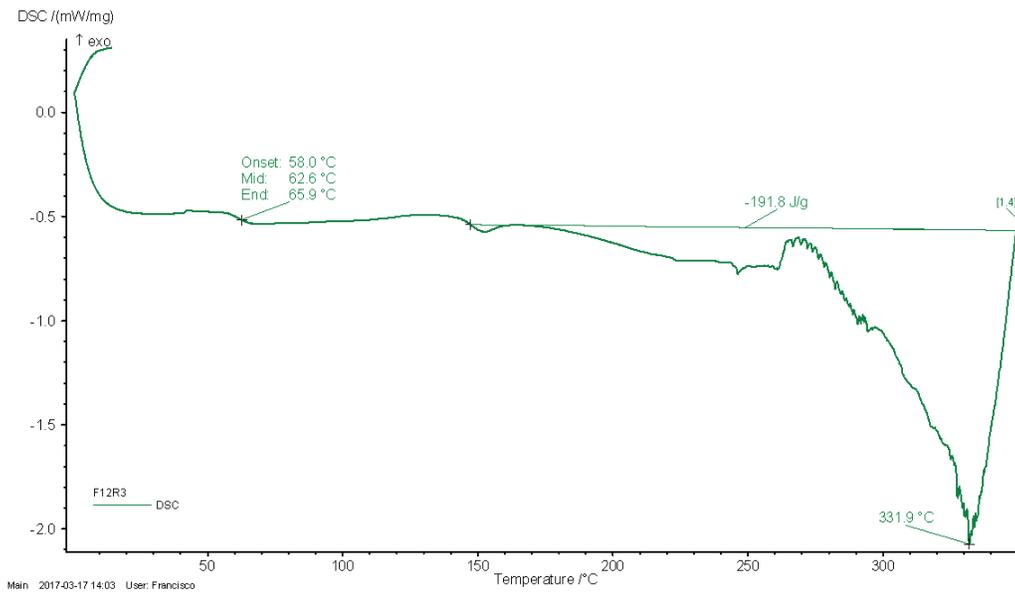


Figura AIV.9. Termograma de la formulación P40V3AG2

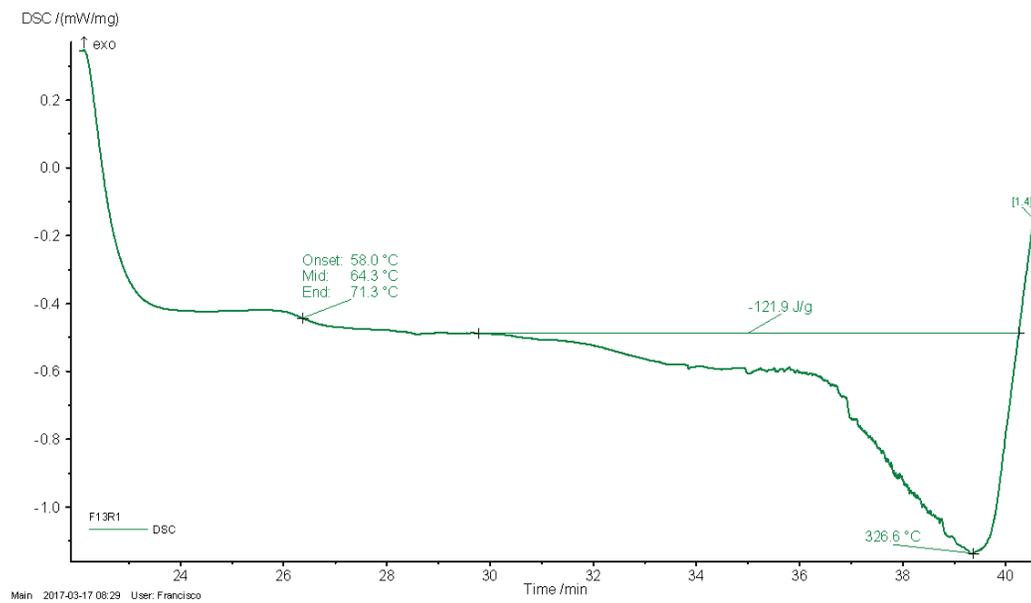


Figura AIV.10. Termograma de la formulación P35V6AG2

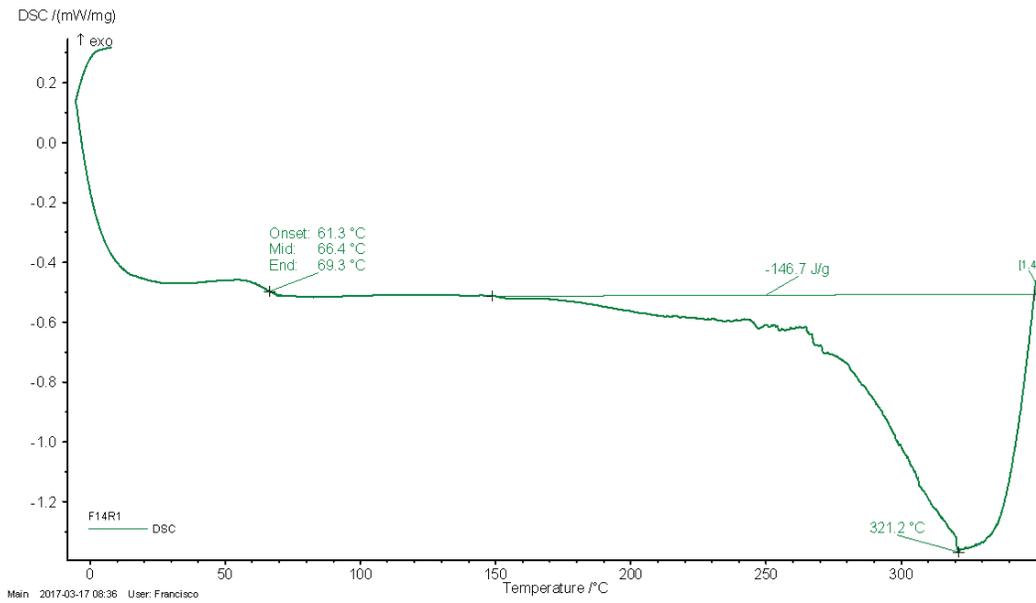


Figura AIV.11. Termograma de la formulación P37,5V6AG2

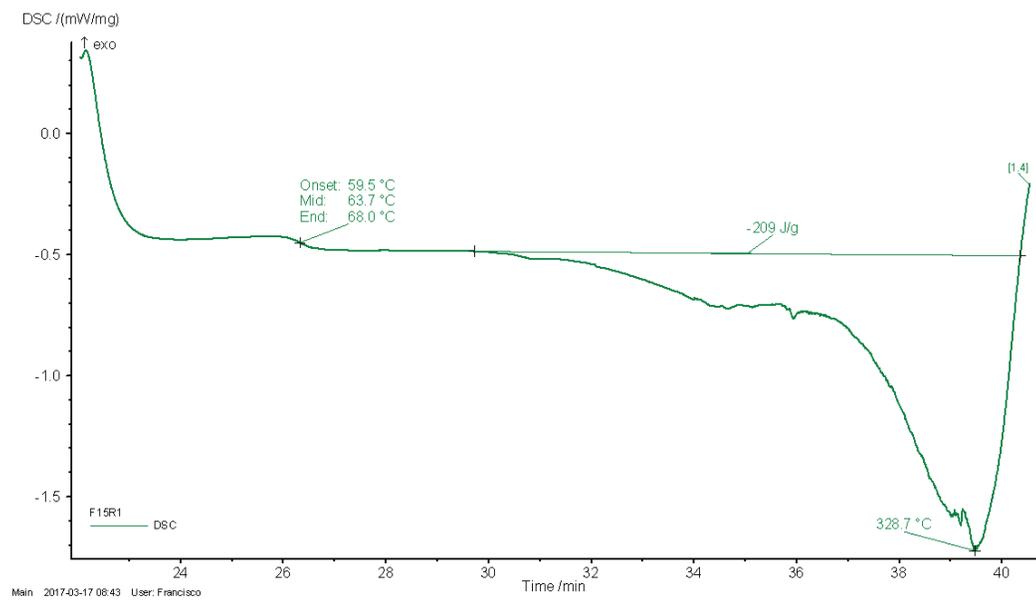


Figura AIV.12. Termograma de la formulación P40V6AG2

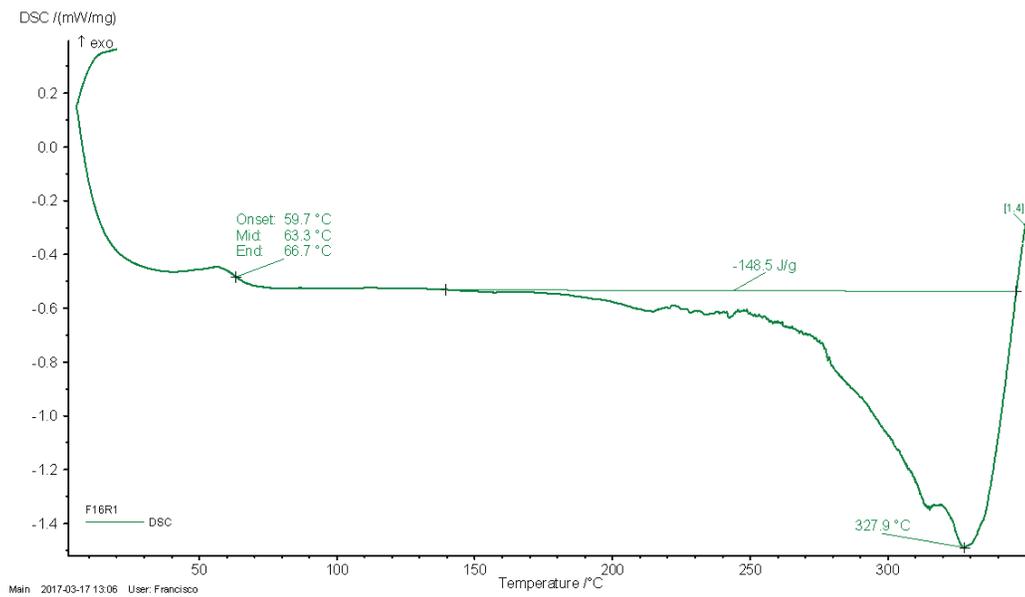


Figura AIV.13. Termograma de la formulación P35V9AG2

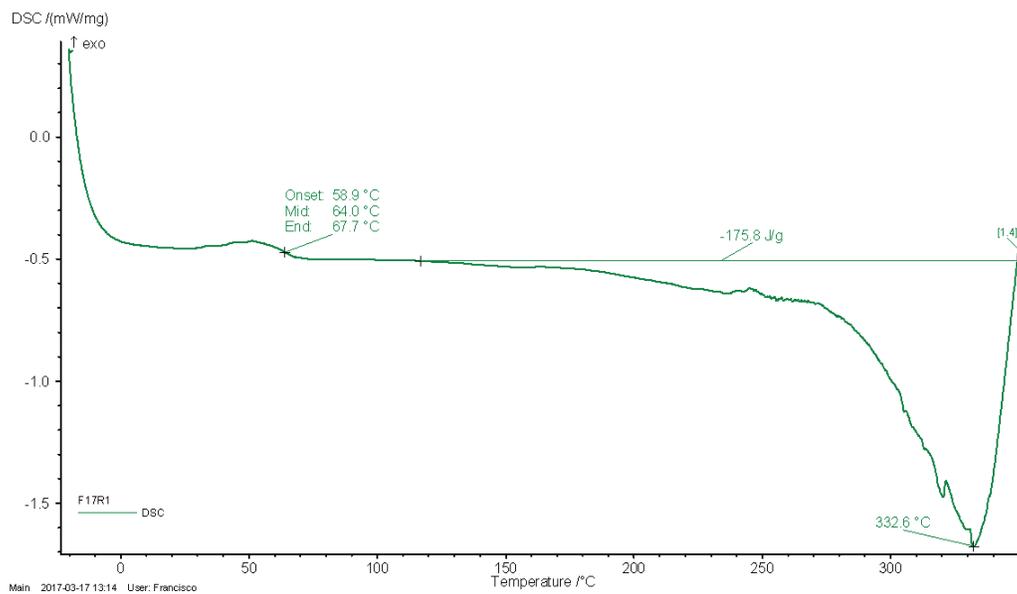


Figura AIV.14. Termograma de la formulación P37,5V9AG2

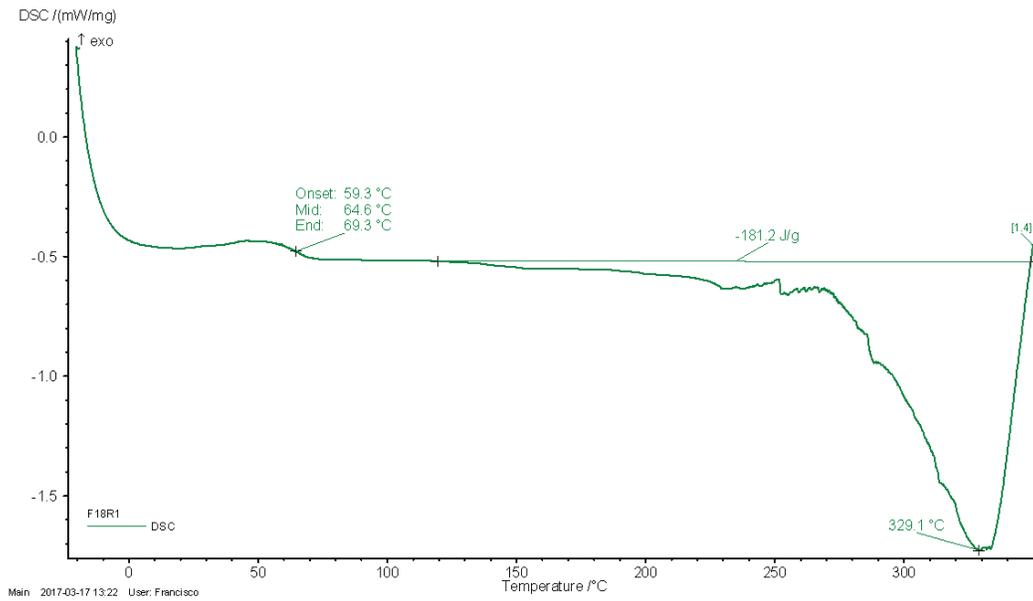


Figura AIV.15. Termograma de la formulación P40V9AG2