

# ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO DE YUCA REFORZADO CON FIBRA DE FIQUE: PRELIMINARES

## FIQUE'S FIBER REINFORCED THERMOPLASTIC STARCH OF CASSAVA: PRELIMINARY

GABRIELA LUNA

*Ingeniera Agroindustrial, Universidad del Cauca, gluna@unicauca.edu.co*

HÉCTOR VILLADA

*Docente, Departamento de agroindustria, Universidad del Cauca, villada@unicauca.edu.co*

REINALDO VELASCO

*Docente, Departamento de agroindustria, Universidad del Cauca, rvelasco@unicauca.edu.co*

Recibido para revisar julio 14 de 2008, aceptado abril 3 de 2009, versión final mayo 14 de 2009

**RESUMEN:** Se emplearon fibras cortas de fique (*Furcraea spp*) como material de refuerzo de una matriz termoplástica de almidón nativo de yuca (*Manihot sculenta crantz*). Se uso el diseño experimental factorial para analizar las propiedades mecánicas: Esfuerzo y elongación en tres mezclas de almidón más fibra de fique al 10, 15 y 20% y TPS sin fibra como blanco. El esfuerzo fue mayor para el compuesto con 10% de fibra, mientras que con 15 y 20% disminuyó. La elongación también disminuyó con el incremento del contenido de fibra. Los Datos obtenidos por DSC revelaron temperaturas de transición vítrea mas bajas para las mezclas que para la matriz termoplástica pura. MOAR reveló que contenidos de fibra del 15 y 20% interfieren en la disrupción del gránulo de almidón.

**PALABRAS CLAVE:** Fibra de fique, Material compuesto, Almidón termoplástico (TPS), Propiedades mecánicas de biocompuestos.

**ABSTRACT:** Short fibers of fique (*Furcraea spp*) were employed as material of reinforcement for a plasticized cassava (*Manihot sculenta crantz*) native starch matrix. It was used a factorial experimental design to evaluate the mechanical properties: Tensile strength and elongation in three blends of starch with fique fiber contents of 10, 15, 20% and TPS without fiber as blanc. The tensile strength was greater for the composed one with 10% of fiber, while with 15 and 20% diminished. The elongation also diminished with the increment of the content of fiber. The Data obtained by DSC revealed lower transition temperatures for the mixtures than for the pure thermoplastic matrix. MOAR revealed that 15 and 20% content of fiber interfere in the disruption of the granule of starch.

**KEYWORDS:** Fique fiber, composite material, thermoplastic starch (TPS), mechanical properties of biocomposites.

### 1. INTRODUCCIÓN

El almidón es el polisacárido más abundante en la naturaleza y constituye el material de reserva de muchas plantas y se halla en forma de pequeños gránulos almacenados en semillas,

tubérculos y raíces. El almidón nativo se emplea en el sector industrial, principalmente en la fabricación de papel, en la preparación de pegantes, en la industria textil (engomado de telas de algodón), en la industria de alimentos preparados, en la industria farmacéutica, en la

perforación de pozos petroleros y en la fabricación de dinamita [1].

El almidón termoplástico (TPS) es en esencia almidón que ha sido modificado por la adición de plastificantes (agua, glicerina, sorbitol, etc) y procesado bajo condiciones de presión y calor hasta destruir completamente la estructura cristalina del almidón y formar un almidón termoplástico amorfo [7-12]. Frente a los polímeros plásticos corrientes, el almidón termoplástico presenta desventajas tales como: su solubilidad en agua, alta higroscopicidad, envejecimiento rápido debido a la retrogradación y pobres propiedades mecánicas, lo cual limita algunas aplicaciones tales como empaque. Estos problemas se han reducido cuando se incorporan en la matriz termoplástica rellenos naturales como fibras celulósicas que sirven como material de refuerzo para mejorar las propiedades mecánicas [2-5-15].

Se usan varias técnicas para modificar el almidón, comúnmente usadas en polímeros sintéticos como son: extrusión, inyección, moldeo por compresión, entre otras técnicas. La técnica de moldeo por compresión es un proceso de conformado de piezas en el que el material, es introducido en un molde abierto al que luego se le aplica presión para que el material adopte la forma del molde y se aplica calor para que el material funda y adopte la forma deseada [6].

Las propiedades mecánicas esfuerzo y elongación son de vital importancia en la valoración de cualquier material plástico sintético ó biodegradable, dado que permiten caracterizar el material y su aplicación en el desarrollo de cualquier empaque. El esfuerzo indica la carga soportada por el material dado en  $N/cm^2$  y la elongación mide la deformación de la estructura plástica o termoplástica dada en porcentaje % [4].

Los materiales compuestos están conformados por tres fases: el refuerzo que aporta resistencia y rigidez, la matriz que es el material que se desea reforzar y la interfase que es la responsable de la adecuada compatibilidad entre la matriz y el refuerzo [3]; la calidad de la interfase determina las propiedades finales del

material permitiendo una correcta adhesión fibra-matriz, lo cual transfiere el stress de la matriz a la fibra [9-16]. Existen diversas técnicas analíticas que permiten establecer la calidad física y química de este tipo de materiales; entre estas se citan: Calorimetría diferencial de barrido (DSC), Microscopía óptica de alta resolución (MOAR), Difracción de rayos x, microscopía de fuerza atómica (AFM), entre otras. En el presente trabajo, se emplearon las técnicas DSC y MOAR para la caracterización del compuesto.

La microscopía óptica de alta resolución (MOAR), se basa en la detección de la luz transmitida a través de una muestra. Esta luz es generada, conducida y recogida por un montaje de microscopio óptico basado en una serie de lentes transparentes a la luz visible; existen diferentes técnicas para la visualización de imágenes, entre las cuales se encuentran; microscopía de campo oscuro (CO), microscopía de campo claro (CC), microscopía de contraste de fases (CF) y microscopía de contraste diferencial de interferencia (DIC) [8].

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica ampliamente usada en la caracterización de polímeros pues determina su utilidad práctica. En DSC la muestra y el blanco se calientan independientemente, por lo cual se puede medir directamente la diferencia en el flujo de calor para mantener una temperatura igual en ambos. Así, los datos se obtienen en forma de entradas diferenciales de calor ( $dH/dt$ ) en función de la temperatura [11].

Hasta ahora son pocas las investigaciones que se han encaminado a desarrollar materiales compuestos completamente biodegradables; tales esfuerzos se han enfocado en mezclas de polímeros obtenidos de fuentes renovables tales como ácido poliláctico (PLA), ésteres de celulosa, polihidroxibutiratos (PHB), almidones de diversas fuentes, etc., con fibras naturales de Lino, Ramio, Eucalyptus Urograndis, fibras de hoja de piña, yute, Sisal, palma aceitera etc. Dichas investigaciones han mostrado que la inclusión de fibras incrementa el esfuerzo, el módulo y la estabilidad térmica de la matriz termoplástica original, con una consecuente disminución de la elongación; este

comportamiento se atribuye a la fuerte adhesión entre la interfase fibra-matriz debido a la similitud química del almidón y las fibras de celulosa [5-16-17].

Este documento presenta el cambio en las propiedades mecánicas (esfuerzo y elongación) y temperatura de transición vítrea (DSC), así como la caracterización por microscopía óptica de alta resolución de compuestos de almidón termoplástico de yuca reforzados con fibra de fique procesados por el método de moldeo por compresión.

## 2. EXPERIMENTO

### 2.1 Materiales

El almidón empleado para el experimento fue almidón nativo previamente tamizado, obtenido en las plantas piloto de alimentos de la Universidad del Cauca a partir de dos variedades de yuca (Mbrea 383 y HCM-1), El análisis proximal de dichas variedades se realizó según la metodología descrita por la AOAC cuyos resultados se muestran en la tabla 1.

El material usado como refuerzo fue fibra de fique *Furcraea spp* proporcionada por Empaques del Cauca S.A; dicha fibra requirió un proceso de adecuación que incluyó las etapas de secado y

**Tabla 1.** Análisis proximal de dos variedades de almidón de yuca

**Table 1.** Proximal analysis of two cassava starch varieties

Variedad	Humedad %	Fibra %	Ceniza %	Grasa %	Proteína %
Mbrea383	10.63	0.03	0.54	0.30	0.52
HCM-1	8.67	0.04	0.48	0.55	0.35

tamizado, para obtener fibras libres de impurezas y un tamaño promedio de 194  $\mu\text{m}$  de longitud por 57,7  $\mu\text{m}$  de ancho determinado por MOAR. El plastificante usado fue Glicerol USP con 99.71% de pureza.

### 2.2 Preparación del compuesto

Las mezclas fueron preparadas de acuerdo al diseño experimental presentado en la Tabla 2. Se

evaluaron tres mezclas por variedad con tres diferentes contenidos de fibra: 10, 15 y 20%; la nomenclatura usada para las muestras fue: Mbrea M1, Mbrea M2 y Mbrea M3, para las mezclas con HCM-1 la codificación fue similar y la valoración se realizó por triplicado en todas las mezclas de Mbrea y HCM-1. Para comparar los resultados se procesó un blanco a partir de almidón nativo de yuca y 20% de plastificante.

Se mezcló el almidón, la fibra de fique y el plastificante hasta alcanzar la homogenización; las mezclas se mantuvieron en bolsas ziplock durante 24 horas a fin de que el glicerol entrara en contacto con los componentes de la mezcla. Las mezclas fueron sometidas a temperaturas de 150-160°C en un horno durante 15 minutos aproximadamente, se adicionó agua y la agitación fue constante hasta alcanzar la gelatinización. Posteriormente se tomó la masa

**Tabla 2.** Diseño experimental  
**Table 2.** Experimental Design

Experimento	Composición % en peso		
	Almidón	Fibra	Glicerol
Mbrea M1	70	10	20
Mbrea M2	65	15	20
Mbrea M3	60	20	20
HCM M1	70	10	20
HCM M2	65	15	20
HCM M3	60	20	20

aún caliente y se agregó a un molde en acrílico en forma de probetas con tamaños de acuerdo a la norma ASTM D 638. Posteriormente los moldes se llevaron a un secador (45°C) por 8 horas para la obtención final de las probetas con las cuales se realizaron las pruebas mecánicas.

### 2.3 Propiedades mecánicas

Las pruebas mecánicas (esfuerzo y elongación) se procesaron bajo la norma ASTM D 638. Las muestras se cortaron y fueron acondicionadas a 29°C y HR de 60% por tres días. Los análisis se realizaron en un L&W Tensile Tester, SE062 de marca Lorentzen & Wettre de Cartones de Cartago S.A. Se utilizó como blanco almidón termoplástico de yuca (almidón variedad Mbrea 383 + glicerol en una proporción 90:10) dado

que en estudio previos presento un comportamiento adecuado en esfuerzo y elongación.

## 2.4 Microscopia óptica de alta resolución (MOAR)

Se utilizó un MOAR Marca NIKO MICROPHOT adaptado a un software Leica Qwin, con una resolución máxima de 1800x y una mínima de 10x. Este equipo se encuentra ubicado en la Universidad del Cauca, Laboratorio de Microscopia. Popayán-Cauca (Colombia). Las muestras fueron observadas con en aumento 20x, sin preparación previa debido a la naturaleza higroscópica del almidón. Se realizaron cortes con el ultramicrotomo y se observaron al microscopio y se uso contraste diferencial de interferencia (DIC).

## 2.5 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

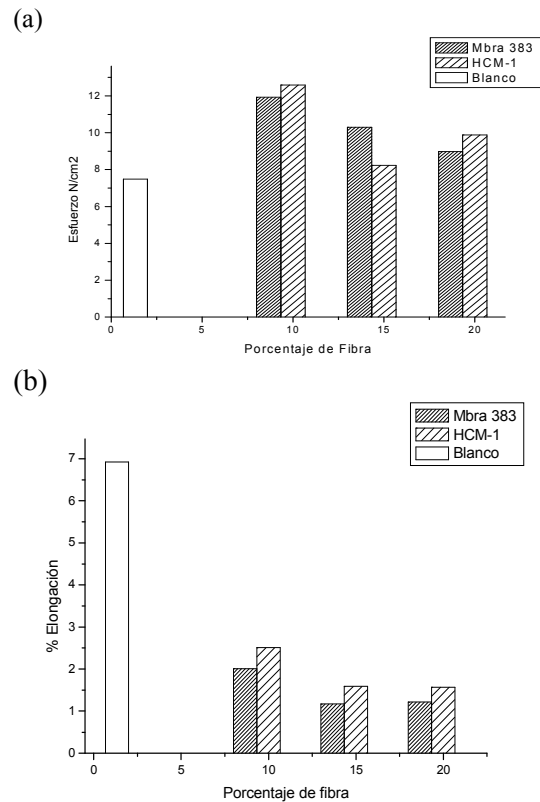
Se utilizó un equipo modulado de DSC de marca Texas instrument modelo 2920. Muestras de 6-8 mg se pesaron en un recipiente de aluminio y se sellaron herméticamente; se utilizó otro recipiente de aluminio completamente vacío como referencia. Las muestras se calentaron desde  $-30^{\circ}\text{C}$  hasta  $200^{\circ}\text{C}$ , a una tasa de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Este análisis se realizó en los laboratorios de Transiciones de Fase ubicado en el departamento de Física de la Universidad del Valle, Calí.

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Propiedades mecánicas

En la figura 1 se aprecian los resultados obtenidos de las pruebas mecánicas realizadas: esfuerzo (a) y elongación (b), para los TPS de yuca con diferentes contenidos de fibra y el blanco. La figura 1 (a) muestra la sustitución de almidón por el 10% de fibra, la fuerza aumentó desde  $7.48 \text{ N}/\text{cm}^2$  a  $11.93$  y  $12.6 \text{ N}/\text{cm}^2$  para las variedades Mbra 383 y HCM-1 respectivamente, indicando que la matriz de TPS de yuca es compatible con la fibra de fique; sin embargo, a medida que el porcentaje de fibra aumenta a 15 y 20%, el esfuerzo disminuye con respecto a los resultados obtenidos con la mezcla 1; esta

disminución puede atribuirse a la poca distribución de la fibra en la matriz; la figura 1 (b) muestra que al incrementarse el contenido de fibra la elongación disminuyó progresivamente de 6.92% a 1.12% para Mbra 383 y 1.57% para HCM-1. Además, el TPS sin fibra presenta una alta elongación y un bajo esfuerzo comparado con los TPS + fibra. Estudios plantean que el empleo de fibras naturales usado como refuerzo, incrementa el esfuerzo y disminuyen la elongación [5-16-17].



**Figura 1.** Propiedades mecánicas de TPS de yuca con fibra de fique (a) Esfuerzo y (b) Elongación

**Figure 1.** Mechanical properties of cassava's TPS with fique's fiber (a) Tensile strength and (b) Elongation

La tabla 3 muestra resultados de investigaciones en las que se emplearon porcentajes de fibras vegetales del 10, 15 y 20% como refuerzo de matrices termoplásticas. Al comparar estos resultados con los obtenidos en este estudio con la variedad Mbra 383, se observó que estos últimos no concuerdan con los reportados por

[16] y [17], pero si presentan similitud con los observados por [6] quienes reportan que con contenidos de fibra del 15%, el esfuerzo y la elongación se reducen. Los esfuerzos en TPS de yuca con fibra de fique, fueron menores que los reportados por [16], pero superiores a los obtenidos por [17], con 10% de fibra.

**Tabla 3.** Propiedades mecánicas de compuestos de almidón termoplástico con fibras naturales

**Table 3.** Mechanical properties of thermoplastic starch composites with natural fibers

Material	Fibra %	Esfuerzo Mpa	Elongación %	Refer.
Almidón de maíz + microfibras de algodón	10	8.6	30	[17]
	15	11.5	22	
	20	15.16	18	
Almidón de trigo + fibras de lino	10	19.87	N.R	[16]
	15	26.23	N.R	
	20	36.42	N.R	
Almidón de maíz + fibras-pino	7	6.8	47	[6]
	15	4.5	22	
Almidón de yuca + fibra de fique	10	12.01	2.01	Este estudio
	15	10.11	1.17	
	20	8.86	1.22	

N.R: No reportado

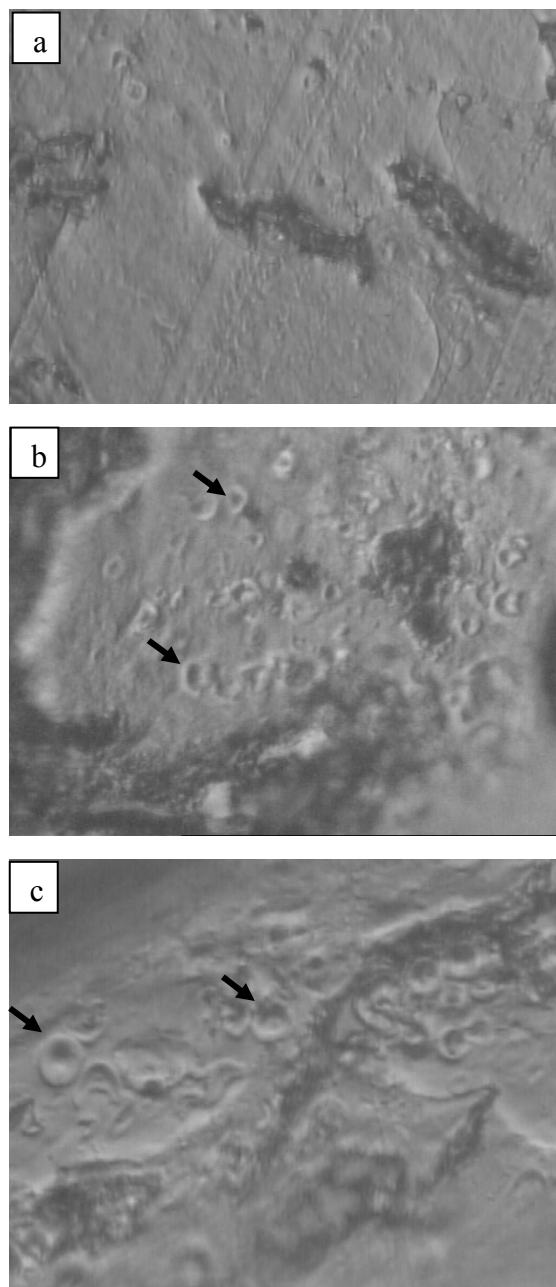
### 3.1 Microscopia óptica de alta resolución

La figura 2(a), muestra TPS con 10% de Fibra y se evidencian superficies lisas. En la 2(b) y 2(c) TPS con 15% y 20% de fibra, se muestran gránulos de almidón uniformes y gelatinizados (señalados por flechas) no fracturados, debido a la presencia de la fibra. En la referencia [17] se evidenciaron resultados similares, cuando incorporaron 15% y 20% fibra en una matriz termoplástica de almidón de maíz, y concluyeron que con el incremento de la fibra se afecta la fusión del almidón durante el procesamiento.

### 3.2 Calorimetría de barrido diferencial

La tabla 4 indica los valores de la Tg para las materias primas almidón nativo de yuca y fibra de fique. La figura 3 muestra los termogramas de cada una de las mezclas más el blanco (almidón termoplástico de yuca).

La Tg del compuesto con 10% de fibra de fique ( $T_g=17.59^\circ\text{C}$ ) lo cual indica que por encima de esta temperatura, el material es flexible y por debajo de esta temperatura el material es rígido.



**Figura 2.** MOAR de TPS de yuca con fibra de fique. Por DIC. 20x. a) 10%, b) 15% y c) 20%

**Figure 2.** MOAR of Cassava TPS with Fique fiber. By DIC. 20x. a) 10%, b) 15% y c) 20%

Este comportamiento en la Tg afecta las propiedades mecánicas de dicha estructura termoplástica, resultados similares a los reportados por [13]. En la referencia [5] se presentan otros resultados similares al reportar una Tg de  $17^\circ\text{C}$  para una mezcla de almidón

termoplástico más 16% de fibras de eucalipto y 30% de glicerina.

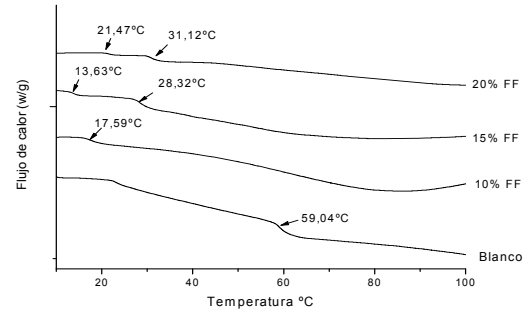
La presencia de dos Tg en la matriz se podría atribuir a la dispersión heterogénea de la fibra en esta estructura termoplástica; así las Tg registradas en ambos casos 13.63 y 21.47°C corresponden a la matriz plastificada y las mayores Tg 28.32 y 31.12°C se refieren a la fibra de fique. Investigaciones realizadas en matrices termoplásticas con harina de trigo y fibra de heneque exponen que la presencia de la doble Tg se debe a la absorción de humedad que la fibra presenta, lo cual afecta la Tg en ambas partes de la matriz, presentando una doble Tg [10]. Además, es posible que la doble Tg en la matriz también se deba a la polaridad del plastificante y la fibra con el agua, de tal manera que las moléculas de agua son absorbidas por el almidón, y sus polímeros constitutivos aumenten la movilidad de la cadenas (amilosa /amilopectina), lo cual reduce la Tg, resultados similares a los reportados por [14] en matrices hechas a partir de almidón de maíz y fibra de eucalipto.

**Tabla 4.** Tg: fibra de fique y Almidón nativo de yuca Mbra 383 y HCM-1

**Table 4.** Tg: fique fiber and cassava native starch Mbra 383 y HCM-1

Material	Tg °C
Almidón nativo de yuca Mbra 383	153
Almidón nativo de yuca HCM-1	152
Fibra de fique	20.23

Estos resultados fueron corroborados con los obtenidos por MOAR, dado que la mezcla 1 (10% fibra de fique) presento una matriz con una alta plastificación y una adecuada dispersión de la fibra, en comparación con las mezclas 2 (15% fibra de fique) y 3 (20% fibra de fique) donde se evidenciaron altas Tg en dichas mezclas debido a la distribución heterogénea de la fibra. Sin embargo estos resultados fueron contrarios a los reportados por [5], donde se planteo que la Tg incrementa con la adición de fibras a la matriz termoplástica debido a las interacciones fibra – plastificante y a la baja movilidad de las cadenas poliméricas cuando quedan enredadas o atrapadas en la fibra. Lo cual requiere entonces analizar si el tipo de fibra afecta el comportamiento de la transición vítrea.



**Figura 3.** DSC: Mezclas (TPS + fibra de fique) y blanco (TPS)

**Figure 3.** DSC: Blend (TPS + fique fiber) and blanc (TPS)

#### 4 CONCLUSIONES

El esfuerzo incrementa en TPSs cuando se mezclan con fibras de fique cortas, lo cual permite soportar una carga relativamente alta.

Las observaciones por MOAR revelaron que con el incremento del 10% de fibra se obtiene una matriz plastificada, debido a la fusión del gránulo de almidón. Con 15% y 20% de fibra no se evidencio homogeneidad en el proceso de fusión del almidón, debido al incremento de fibras que interrumpe la gelatinización.

Los resultados de DSC mostraron que el material compuesto presenta una menor Tg con respecto al TPS sin fibra de fique (blanco); este comportamiento pudo haber sido influenciado por la presencia de agua en el compuesto debido a la absorción y a la polaridad de esta en ambas materiales (almidón-fibra). Este tipo de materiales podrían ser empleados en el desarrollo de empaques biodegradables, toda vez que se evalúen otras técnicas de procesamiento (Extrusión o inyección) y se evalúe la calidad física y química de las fibras en las estructuras termoplásticas cuando son usadas como relleno con el uso de técnicas complementarias.

#### REFERENCIAS

[1] ALARCÓN, F. AND DUFOUR, D., Almidón agrio de yuca en Colombia: Producción y recomendaciones, Centro Internacional de Agricultura Tropical – CIAT, Cali, 1998.

- [2] AVÉROUS, L., FRINGANT, C. AND MORO, L., Plasticized starch–cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer*. Vol. 42, No. 15, p. 6565-6572. 2001.
- [3] CADENA PRODUCTIVA NACIONAL DEL FIQUE CADEFIQUE, Guía ambiental del sub-sector fiquero, Panamericana formas e impresión S.A., Bogotá, 2006.
- [4] CASTAÑEDA, J. P., VILLADA, H. S. Y MOSQUERA, S. A., Evaluación de las propiedades mecánicas de harina de amaranto termoformada (*Amaranthus caudatus*) con polvillo de fique. *Revista de biotecnología en sector agropecuario y agroindustrial*. Vol. 6, No. 1, p. 61-65. 2008.
- [5] CURVELO, A. A. S., CARVALHO, A. J. F. AND AGNELLI, J. A. M., Thermoplastic starch–cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 45, No. 2, p. 183-188. 2001.
- [6] FUNKE, U., BERGTHALLER, W. AND LINDHA-UER, W., Processing and characterization of biodegradable products based on starch. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 59, No. 5, p. 293–296. 1998.
- [7] HALLEY, P. J., Biodegradable polymers for Industrial applications: Thermoplastic starch biodegradable polymers, woodhead publishing limited, England, 2005
- [8] DELAERE, P. R. AND HERMANS, R. Clinical transplantation of a tissue-engineered airway. *The Lancet*. Vol 373, No. 9665, p. 717-718. 2009.
- [9] JONSON, M., TUCKER, N., BARNES, S. AND KIRWAN, K., Improvement of the impact performance of a starch based biopolymer via the incorporation of *miscanthus giganteus* fibres. *Industrial crops and products*. Vol 22, No. 3, p: 175-186. 2005.
- [10] KUNANOPPARAT, T., MENUT, H. AND MOREL, P., Reinforcement of plasticized wheat gluten with natural fibers: From mechanical improvement to deplasticizing effect. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Vol 39, No. 5, p: 777–785. 2008.
- [11] MIAO, M., ZHANG, T. AND JIANG, B. Applications of differential scanning calorimetry in foods. Characterisations of kabuli and desi chickpea starches cultivated in China. *Food Chemistry*. Vol. 113, No. 4, p. 1025-1032. 2009
- [12] PINTO, C., CARBAJAL, G., WYPYCH., A., RAMOS, L. AND SATYANARAYANA, K. Studies of the effect of molding pressure and incorporation of sugarcane bagasse fibers on the structure and properties of poly (hydroxy butyrate). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Vol. 40, No. 5, p. 573-582. 2009.
- [13] RUIZ, G., Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca, *Revista ingeniería y ciencia*, 2, No. 4, p. 5-28. 2006.
- [14] SANDOVAL, A., RODRÍGUEZ, E. Y FERNÁNDEZ, A., Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón. *Revista Dyna*. Vol. 72, p. 45-53. 2005.
- [15] VERA, A., BERNAL, C. Y VAZQUEZ A., Comportamiento mecánico de compuestos de celulosa modificada / almidón reforzada con fibras sisal cortas, Simposio de materiales, Mar del plata, Argentina, 926-929, 2003.
- [16] WOLLERDORFER, M. AND BADER, H., Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers, *Industrial Crops and Products*, 8, No. 2, p. 105-112. 1998.
- [17] XIAOFEI, M., JIUGAO, Y. AND KENNEDY, J. F., Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites, *Carbohydrate Polymers*. 62, No. 1, p. 19-24. 2005.