

**DESARROLLO DE UN MATERIAL PARA EMPAQUES DE ALIMENTOS A
PARTIR DE HARINA DE YUCA Y FIBRA DE FIQUE**

DIANA PAOLA NAVIA PORRAS

UNIVERSIDAD DEL VALLE
ESCUELA DE INGENIERÍA DE ALIMENTOS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE ALIMENTOS
SANTIAGO DE CALI
NOVIEMBRE, 2011

**DESARROLLO DE UN MATERIAL PARA EMPAQUES DE ALIMENTOS A
PARTIR DE HARINA DE YUCA Y FIBRA DE FIQUE**

DIANA PAOLA NAVIA PORRAS

Tesis de Maestría

DIRECTOR
ALFREDO ADOLFO AYALA APONTE Ph. D.

CO-DIRECTOR
HÉCTOR SAMUEL VILLADA CASTILLO Ph. D.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
ESCUELA DE INGENIERÍA DE ALIMENTOS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE ALIMENTOS
SANTIAGO DE CALI
NOVIEMBRE, 2011

AGRADECIMIENTOS

A Dios por guiarme y llenarme de bendiciones,

Héctor Samuel Villada, Ph.D. y Alfredo Adolfo Ayala, Ph.D., directores del trabajo de grado, por su apoyo, compromiso y amistad,

José Luis Hoyos, Rene Cerón y José Heminsul Mina Ph.D., por su inmensa colaboración,

A mis padres, por su amor y confianza.

CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	14
ABSTRACT	15
INTRODUCCIÓN	16
1. OBJETIVOS	18
1.1 GENERAL	18
1.2 ESPECÍFICOS	18
2. MARCO TEÓRICO	19
2.1 YUCA	19
2.2 POLÍMEROS	19
2.2.1 Polímeros biodegradables	19
2.2.1.1 No modificados	20
2.2.1.2 Sintéticos	20
2.2.1. 3 Modificados	20
2.2.2 Polímeros no biodegradables	20
2.2.3 Polímeros compuestos o reforzados	20
2.3 AGENTES PLASTIFICANTES	21
2.4 CLASIFICACIÓN DE LOS PLÁSTICOS	21
2.4.1 Termoestables	21
2.4.2 Termoplásticos	22

2.4.3 Elastómeros	22
2.4.4 Rígidos	22
2.4.5 Semirrígidos	22
2.4.6 Flexibles	22
2.5 MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE MATERIALES PARA EMPAQUES	22
2.5.1 Extrusión	22
2.5.2 Moldeo por inyección	22
2.5.3 Moldeo por compresión	22
2.5.4 Moldeo por soplado	23
2.5.5 Calandrado	23
2.5.6 Moldeo rotacional	23
2.5.7 Termoconformado	23
2.5.8 Casting	23
2.6 PROPIEDADES MECÁNICAS	23
2.7 PROPIEDADES TÉRMICAS	24
2.8 PROPIEDADES DE SORCIÓN	24
3. ESTADO DE ARTE	26
3.1 LA YUCA EN COLOMBIA	26
3.1.1 Harina de yuca	26
3.2 MATERIALES BASADOS EN HARINAS	27
3.3 PATENTES	29
3.4 USO DE FIBRAS EN MATERIALES	30

3.4.1 Fibra de fique	31
3.5 USO DE PLASTIFICANTES	31
3.6 PANORAMA DE EMPAQUES EN COLOMBIA	32
4. MATERIALES Y MÉTODOS	34
4.1MATERIALES	34
4.1.1 Harina de yuca	34
4.1.2 Fibra de fique	34
4.1.3 Plastificante	34
4.1.4 Aditivos	34
4.1.5 Preparación de la mezcla	34
4.1.6 Patrón de comparación	34
4.2 PRODUCCIÓN DE LOS MATERIALES POR LA TÉCNICA DE MOLDEO POR COMPRESIÓN	34
4.2.1 Pruebas preliminares determinación condiciones de operación	34
4.3 DISEÑOS EXPERIMENTALES	36
4.4 PROPIEDADES MECÁNICAS	38
4.4.1 Tensión	38
4.4.2 Flexión	38
4.4.3 Impacto	39
4.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	39
4.5.1 Clasificación cuantitativa de las isotermas	40
4.5.2 Modelación de datos experimentales	41

4.5.3 Calor isostérico de sorción	42
4.6 PROPIEDADES TÉRMICAS	42
4.6.1 Calorimetría de barrido diferencial	42
4.7 ANÁLISIS ESTADÍSTICO	43
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
5.1 PRODUCCIÓN DE LOS MATERIALES POR LA TÉCNICA DE MOLDEO POR COMPRESIÓN	44
5.1.1 Diseño exploratorio 1	44
5.1.2. Diseño exploratorio 2	47
5.2 PROPIEDADES MECÁNICAS	52
5.2.1 Tensión	52
5.2.2 Flexión	55
5.2.3 Impacto	56
5.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	58
5.3.1 Clasificación cuantitativa de las isotermas	61
5.3.2 Modelación de datos experimentales	63
5.3.3 Calor isostérico de sorción	66
5.3.4 Análisis Estadístico	67
5.4 PROPIEDADES TÉRMICAS	72
5.4.1 Calorimetría de barrido diferencial	72
6. CONCLUSIONES	82

RECOMENDACIONES	84
BIBLIOGRAFÍA	85
ANEXOS	101

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Diseño exploratorio 1	36
Tabla 2. Diseño exploratorio 2	36
Tabla 3. Diseño experimental 1	37
Tabla 4. Diseño experimental 2	37
Tabla 5. Diseño experimental 3	38
Tabla 6. Características de los tipos de isothermas de adsorción	41
Tabla 7. Modelos para el ajuste de los datos experimentales de las isothermas de adsorción	41
Tabla 8. Variables para análisis de superficie de respuesta. Diseño exploratorio 1.	45
Tabla 9. Variables para análisis de superficie de respuesta. Diseño exploratorio 2	48
Tabla 10. Clasificación de las isothermas de adsorción de las muestras elaboradas con M1 a 25°C	63
Tabla 11. Clasificación de las isothermas de adsorción de las muestras elaboradas con M2 a 25°C	63
Tabla 12. Clasificación de las isothermas de adsorción de las muestras elaboradas con M3 a 25°C	63

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Patentes de biomateriales para empaques	29
Cuadro 2. Mezclas valoradas con el diseño experimental exploratorio 1	35
Cuadro 3. Pruebas adicionales composición mezclas	51
Cuadro 4. Parámetros y datos de adsorción muestras moldeadas con la Mezcla 1	64

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Tipos de isotermas de sorción	25
Figura 2. Influencia del tiempo y la temperatura de compresión sobre σ_T en muestras con 25% de fibra mediante superficie de respuesta y contorno	46
Figura 3. Influencia del % de fibra y el tiempo de compresión sobre σ_T de tensión en muestras comprimidas a 180°C, mediante superficie de respuesta y contorno	47
Figura 4. Influencia del % de fibra y la temperatura de compresión sobre σ_T en muestras comprimidas durante 5 minutos, mediante superficie de respuesta y contorno	47
Figura 5. Influencia del contenido de humedad en la mezcla y el tiempo de compresión sobre σ_T en muestras comprimidas a 200°C, mediante superficie de respuesta y contorno	49
Figura 6. Influencia del tiempo y la temperatura de compresión sobre σ_T en muestras con 65% de humedad en la mezcla, mediante superficie de respuesta y contorno	49
Figura 7. Influencia del contenido de humedad y la temperatura de compresión sobre σ_T en muestras comprimidas durante 3 minutos, mediante superficie de respuesta y contorno	50
Figura 8. Evaluación de adsorción humedad en tratamientos de las mezclas adicionales	51
Figura 9. Comparación de medias prueba de Tukey para variedades de yuca. Prueba de tensión	53
Figura 10. Comparación de medias prueba de Tukey para composición de la mezcla. Prueba de tensión	54
Figura 11. Comparación de medias prueba de Tukey para variedades de yuca. Prueba de flexión	55
Figura 12. Comparación de medias prueba Tukey para variedades de	

yuca. Resistencia al impacto	57
Figura 13. Isotermas de adsorción de los bioplásticos moldeados por compresión CM 7951-5 (a), MPER 183 (b) MBRA 383 (c) y CM 4574-7(d) a 25°C	59
Figura 14. Isotermas de adsorción de los bioplásticos elaborados con M1 a 15°C (a), 25°C (b) y 35°C (c).	60
Figura 15 Isotermas de adsorción experimentales y modeladas de los bioplásticos elaborados con M1, CM 7951-5 (a), MPER 183 (b) MBRA 383 (c) y CM 4574-7 (d)	63
Figura 16. Calor isostérico de sorción de los bioplásticos en función del contenido de humedad de equilibrio (CHE)	66
Figura 17. Comparación de medias prueba de Tukey para variedades de yuca. Isotermas de adsorción	68
Figura 18. Comparación de medias prueba de Tukey para mezclas. Isotermas de adsorción	70
Figura 19. Comparación de medias prueba de Tukey para temperatura. Isotermas de adsorción	71
Figura 20. Termograma DSC ciclos efectuados en el material	73
Figura 21. Termogramas DSC muestras moldeadas por compresión en día 1 de almacenamiento	75
Figura 22. Temperatura de transición vítrea de las muestras valoradas en el tiempo	76
Figura 23. Variación en la capacidad calorífica de las muestras valoradas en el tiempo	78
Figura 24. Temperatura de fusión de las muestras valoradas en el tiempo	79
Figura 25. Variación de la entalpía de fusión de las muestras valoradas en el tiempo	80

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Resultados diseños exploratorios	101
Anexo B. Pruebas Mecánicas Comparativas	104
Anexo C. Figuras de superficie de respuesta complementarias. Diseño exploratorio 1	105
Anexo D. Figuras de superficie de respuesta complementarias. Diseño exploratorio 2	108
Anexo E. Resultados y análisis de varianza multivariante “Prueba Tensión”	111
Anexo F. Micrografías SEM y datos MOAR de los materiales moldeados	113
Anexo G. Resultados y análisis de varianza multivariante “Prueba Flexión”	114
Anexo H. Resultados y análisis de varianza univariante “Prueba Impacto Izod”	115
Anexo I. Resultados y análisis de varianza multivariante datos isothermas de adsorción	116
Anexo J. Caracterización fisicoquímica de las harinas nativas de yuca	118
Anexo K. Ajuste modelos isothermas de adsorción mezclas	119
Anexo L. Termograma DSC materias primas	121
Anexo M. Resultados y análisis de varianza calorimetría de barrido diferencial DSC	122
Anexo L. Equipo de Moldeo por Compresión	124

RESUMEN

Se desarrolló un material bioplástico semirrígido a partir de harina nativa de yuca de cuatro variedades y fibra de fique, procesado por la técnica de moldeo por compresión. El material fue obtenido sometiendo la mezcla de materias primas en un molde comprimido durante tres minutos a 200°C. Fueron evaluadas diferentes concentraciones de fibra, harina y plastificante con el fin de obtener características mecánicas, térmicas y de adsorción de humedad adecuadas. Las proporciones de los componentes de la mezcla con los cuales se obtuvo la más alta resistencia mecánica y un adecuado comportamiento de adsorción de agua, fueron: harina de yuca 60%, fibra de fique 25%, glicerol 7.5%, y aceite vegetal 7.5%. La variedad de yuca apropiada para el uso de la harina en el desarrollo del material fue MPER 183, con resultados de resistencia máxima al esfuerzo de tensión y flexión de $1.8 \pm 0,20$ MPa y $3.5 \pm 0,20$ MPa, respectivamente y resistencia al impacto de $21.2 \pm 0,10$ J/m, igualmente, las muestras elaboradas con harina de yuca de la variedad MPER 183 presentaron la menor higroscopicidad en un rango de 0.12 a 0.63 a_w , al igual que las elaboradas con harina de yuca variedad MBRA 383 entre 0.86 y 0.98 de a_w . Las isotermas de adsorción de las muestras valoradas fueron clasificadas cuantitativamente como tipo III. Se evaluó el comportamiento térmico de las muestras con la técnica de calorimetría de barrido diferencial durante el envejecimiento, encontrándose que no hubo diferencias significativas en la temperatura y entalpía de fusión del material ($p < 0.05$) con respecto de la variedad de yuca usada en la harina de las muestras y el día de envejecimiento. Las muestras, moldeadas por compresión, obtenidas en este trabajo son tecnológicamente factibles, y se presentan como una alternativa al uso del poliestireno expandido aplicado en empaques alimentarios.

ABSTRACT

A semirigid bioplastic material was developed from four varieties of native cassava flour and of fique fiber, processed by compression molding technique. The material was obtained by subjecting the mixture of raw materials into a mold for three minutes at 200°C. Different concentrations of fiber, flour and plasticizer were evaluated to obtain mechanical, thermal and adsorption of humidity properties. The proportions of the components of the mixture which was obtained more adequate mechanical strength and water absorption behavior were cassava flour 60%, fique fiber 25%, glycerol 7.5%, and vegetable oil 7.5%. The cassava variety suitable for the use of flour in the material development was MPER 183, with results of tensile and flexion maximum strength of 1.8 ± 0.20 MPa and 3.5 ± 0.20 MPa, respectively, and impact resistance of 21.2 ± 0.10 J/m, likewise, the samples made with cassava flour MPER 183 variety had the lowest hygroscopicity in the range of 0.12 to 0.63 a_w like those made from cassava flour MBRA 383 range between 0.86 and 0.98 of a_w . The adsorption isotherms of samples were assessed quantitatively classified as type III. Thermal behavior of samples were evaluated with the technique of differential scanning calorimetry in aging found that there were no significant differences in temperature and melting enthalpy of the material ($p < 0.05$) with respect to the variety of cassava used in flour samples and the day of aging. Compression molded samples obtained in this work are technologically feasible, and are presented as an alternative to expanded polystyrene used as packaging food.

INTRODUCCIÓN

El cambio en los hábitos laborales de la sociedad moderna, ha propiciado el incremento en el consumo de bebidas y comidas rápidas, para las que usualmente se utilizan utensilios como platos, vasos y cubiertos desechables, afectando negativamente el ambiente por el aumento en la cantidad de desechos sólidos dispuestos en el mismo. Existen desarrollos en el sector de materiales biodegradables termo moldeados para menaje en consumo de alimentos tales como los basados en biopolímeros obtenidos por técnicas como moldeo por inyección, moldeo por compresión, los cuales sustituirán dichos productos elaborados a partir de poliestireno o polipropileno, por su superioridad ambiental (Razza *et al.*, 2009).

El uso de polímeros a partir de recursos renovables ha generado grandes expectativas en los últimos años, ya que los materiales obtenidos de estas fuentes ofrecen una alternativa para mantener el desarrollo sostenible con tecnologías ecológicamente atractivas. Los materiales biodegradables son aquellos que se descomponen en un periodo de tiempo corto, bajo la acción de microorganismos hasta desaparecer visiblemente. Su característica de biodegradabilidad, generada por las fuentes naturales de las que proceden, es relevante en el campo ambiental. Su disposición y descomposición final evita acumulaciones en los rellenos, contribuyendo a la disminución de la contaminación de los ecosistemas, diferente de los materiales sintéticos como los plásticos provenientes de fuentes fósiles (Sinha y Bousmina, 2005; Ruiz, 2006; Villada, Acosta y Velasco, 2007). Además de la biodegradabilidad, otras razones por las cuales dichos materiales han propiciado interés industrial y académico son la conservación de materias primas fósiles, la reducción en el volumen de desechos y compostabilidad natural, así como las posibilidades de uso de recursos agrícolas para la producción de estos materiales.

El mercado principal de los materiales biodegradables se encuentra en (Nayak, 1999 en Davis y Song, 2006) empaques alimentarios y no alimentarios, salud y cuidado personal, y bienes de consumo. A la fecha, se ha logrado un desarrollo tecnológico importante para producir materiales biodegradables para empaques con funcionalidades comparables a los empaques plásticos basados en petróleo, resultando muchas aplicaciones comerciales exitosas, particularmente en aplicaciones de empaques, tales como empaques de alimentos, por ejemplo materiales basados en celulosa natural se han aplicado recientemente en empaques para huevos y bandejas de alimentos, cuchillería y bolsas para disposición de residuos, entre otros (Siracusa *et al.*, 2008) .

El origen de las fuentes poliméricas naturales es: animal (colágeno/ gelatina), marino (quitina/quitosan), agrícola (lípidos e hidrocoloides: proteínas y polisacáridos) y microbiano (ácido poliláctico y polihidroxicanoatos) (Tharanathan, 2003). Entre los empaques biodegradables basados en materias primas naturales comercialmente disponibles, están aquellos basados en polisacáridos (almidón), que son actualmente los favoritos. Esto se atribuye a que el almidón es un recurso renovable, abundante y económico. El almidón solo, es difícil de usar como material de empaque debido principalmente a sus propiedades mecánicas pobres (por ejemplo el carácter quebradizo) y su naturaleza hidrófila. Por esta razón, generalmente se modifica mecánica, física o químicamente y/o se combina con plastificantes o aditivos poliméricos (Chandra y Rustgi, 1998). El desempeño, procesabilidad y costos son los mayores desafíos para los polímeros biodegradables para ser efectivos y cumplir las funciones requeridas durante su vida útil y disposición final del producto, dónde el empaque plástico basado en petróleo será paulatinamente desplazado.

Este trabajo, contiene la evaluación de la técnica de moldeo por compresión empleada para la obtención del bioplástico a base de mezclas de harina nativa de yuca, fibra de fique y glicerol como plastificante, cuyo análisis estadístico permitió obtener condiciones óptimas de operación; adicionalmente, se presenta la caracterización del comportamiento mecánico, propiedades de sorción y estabilidad térmica del producto obtenido, para identificar sus posibles aplicaciones, y de esta manera ofrecer una alternativa para la obtención de materiales de origen biológico con adecuadas propiedades funcionales cuya aplicación en empaques alimentarios contribuirá al fortalecimiento del campo investigativo de bioempaques en Colombia.

1. OBJETIVOS

1.1 GENERAL

Desarrollar un material a base de harina de yuca, para su aplicación como empaque de alimentos.

1.2 ESPECÍFICOS

Desarrollar una metodología de producción de los materiales a investigar por la técnica de moldeo por compresión a partir de mezclas de harina de yuca fibra de fique y plastificante.

Evaluar el efecto de cuatro harinas de yuca de las variedades MPER 183, CM 4574-7, MBRA 383 y CM 7951-5, y de la formulación empleada, sobre las propiedades mecánicas, térmicas y de sorción de los materiales moldeados por compresión.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 YUCA

La yuca (*Manihot esculenta* Crantz) también conocida como mandioca, es una raíz amilácea perteneciente a la familia *Euphorbiaceae* y constituye una de las fuentes de energía más importantes para las zonas tropicales del mundo. Aunque la yuca prospera en suelos fértiles, su ventaja comparativa con otros cultivos más rentables es su capacidad para crecer en suelos ácidos, de escasa fertilidad, con precipitaciones esporádicas o largos períodos de sequía. El cultivo es de amplia adaptación ya que se siembra desde el nivel del mar hasta los 1800 msnm, a temperaturas comprendidas entre 20 y 30 °C con una óptima de 24 °C, una humedad relativa entre 50 y 90 por ciento con una óptima de 72 por ciento y una precipitación anual entre 600 y 3000 mm con una óptima de 1500 mm (FAO, 2007). Se cultiva ampliamente en África tropical, Asia y América Latina, y es el cuarto cultivo mundial más importante en los países en desarrollo, con una producción estimada en 2006 de 226 millones de toneladas. Se caracteriza por su gran diversidad de usos, tanto sus raíces como sus hojas pueden consumirse por humanos y animales. Los productos de la yuca pueden ser utilizados en la industria principalmente a partir de su almidón (Ceballos, 2002).

La mayor parte de la yuca se produce en fincas de pequeños agricultores y áreas marginales, por lo que una proporción importante de la producción no se registra en las estadísticas de manera precisa; además estos agricultores se encuentran generalmente aislados de los canales de distribución y de las industrias de elaboración de productos, principalmente en zonas que tienen reducido o nulo acceso a variedades mejoradas, fertilizantes y otros insumos productivos. Los gobiernos aún no han realizado las inversiones necesarias para impulsar su valor agregado, que harían que los productos de almidón de yuca fueran competitivos a nivel internacional (FAO, 2007).

2.2 POLÍMEROS

Los polímeros son materiales compuestos por elementos de alto peso molecular, cuyas propiedades de transformación debidas a su estructura molecular les permite su uso en la industria de los empaques alimentarios. Los polímeros se clasifican en (Bastioli, 2005):

2.2.1 Polímeros biodegradables. Los polímeros biodegradables pueden clasificarse de acuerdo a su forma de obtención:

2.2.1.1 No modificados. Son los producidos naturalmente, susceptibles a la biodegradación por microorganismos. Proviene de tres fuentes: origen animal (colágeno/gelatina), origen marino (quitina/quitosa), y origen agrícola (lípidos: cera de abejas y de carnauba; e hidrocoloides: proteínas como gluten de trigo, y polisacáridos como la celulosa, fibra, pectina, gomas y almidón) (Tharanathan, 2003).

2.2.1.2 Sintéticos. Son fabricados por los humanos, también son biodegradables por microorganismos como los anteriores porque son elaborados a partir de recursos naturales renovables, como el PLA (Ácido Poliláctico) obtenido por la polimerización de ácido láctico proveniente de la fermentación de polisacáridos, los polihidroxicanoatos (PHA), término dado a la familia de poliésteres producidos por microorganismos, y el Pululan obtenido por fermentación de almidón.

2.2.1.3 Modificados. Son combinaciones de almidón o celulosa con aditivos y plastificantes, para mejorar la funcionalidad del polímero final. Solo si los plastificantes y aditivos son de origen natural, los polímeros son totalmente biodegradables. Como ejemplos de plastificantes naturales se tienen: glicerol, sorbitol y manitol.

2.2.2 Polímeros no biodegradables. Son elaborados por el hombre ó sintéticos, y obtenidos de fuentes fósiles (petróleo), como las poliolefinas tales como: polietileno (PE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC), polietileno tereftalato (PET), entre otros, que son los más usados en el sector de empaques. Estos polímeros no son biodegradables porque los microorganismos no pueden actuar sobre ellos, la única forma de degradación para este tipo de materiales es la oxo-degradación, en la cual el oxígeno rompe sus enlaces fragmentando el material, y cuyos fragmentos son la etapa final del proceso resultando en una degradación incompleta.

2.2.3 Polímeros compuestos o reforzados. El material compuesto está conformado por 3 constituyentes básicos el refuerzo, la matriz y la interface. El refuerzo es el componente que aporta en general las propiedades mecánicas (resistencia y rigidez). La matriz es el material que se desea reforzar y hace las veces del cuerpo del compuesto. Adicionalmente, ésta presenta otras funciones como son la de proteger el refuerzo, es responsable de la resistencia química del compuesto y permite un buen acabado superficial. Finalmente, se encuentra la interface, que es la responsable de la compatibilidad y correcta adhesión entre la matriz y el refuerzo que determina la verdadera consolidación del material (Gaviria y Serna, 2004 en Minambiente, 2006). Los refuerzos y rellenos son materiales adicionados intencionalmente a los polímeros para hacerlos más fuertes, mejores

conductores de la electricidad, o más económicos. Cualquier relleno afecta el comportamiento mecánico del material polimérico. Las fibras largas lo convertirán en un compuesto más rígido, pero generalmente más denso, (Osswald *et al.*, 2006). Por otra parte, un relleno como el carbonato de calcio disminuye la resistencia del polímero, mientras que lo hace considerablemente más económico. Los plásticos reforzados son polímeros (matriz), cuyas propiedades se han mejorado mediante la introducción de un refuerzo (fibras), de mayor rigidez y fuerza. Este material se denomina un polímero reforzado con fibra (FRP), o un compuesto reforzado con fibra (FRC). La finalidad de la introducción de una fibra en una matriz es incrementar el soporte de carga del material (Osswald *et al.*, 2006).

2.3 AGENTES PLASTIFICANTES

Los plastificantes son aditivos que se incorporan al polímero para modificar sus propiedades mecánicas y mejorar aspectos como la flexibilidad. Los plastificantes se ubican entre la estructura molecular del polímero, generando volumen libre entre las cadenas del mismo. Dicho volumen libre corresponde a un aumento de la temperatura, por lo tanto la temperatura de transición vítrea disminuye, y un material duro y quebradizo se torna más blando (Osswald *et al.*, 2006).

Durante el proceso de termo plastificación del polímero, en este caso de la harina de yuca, tanto el agua contenida en ella como los plastificantes adicionados juegan un papel indispensable, porque ambos pueden formar puentes de hidrógeno con los gránulos de almidón, en donde se forma la unión de los grupos hidroxilo y las moléculas de almidón, y permiten junto con el efecto de la temperatura la plastificación del almidón, obteniéndose un almidón termoplástico (por sus siglas en inglés TPS) ó harina termoplástica (TPF). En la mayoría los reportes de literatura se usan polialcoholes como el glicerol para efectuar la plastificación de almidones. Es muy importante para la aplicación y desarrollo de materiales bioplásticos usar un plastificante adecuado, que permita flexibilidad al producto pero que a su vez no favorezca la retrogradación del mismo durante el almacenamiento (Ma y Yu, 2004).

2.4 CLASIFICACIÓN DE LOS PLÁSTICOS

Los plásticos se pueden clasificar en tres grandes grupos:

2.4.1 Termoestables. Son llamados también termofijos. No sufren deformaciones al ser calentados. Su proceso de moldeo y endurecimiento es irreversible. Se caracterizan por tener estructura "*crosslinked*" es decir, existen puentes o uniones que interconectan las moléculas del polímero (Osswald *et al.*, 2006).

2.4.2 Termoplásticos. Se caracterizan porque el proceso de moldeo es reversible, una vez el material es sometido a calentamiento; sus moléculas están “*uncrosslinked*”, es decir, cada molécula puede moverse libremente a su alrededor. Cuando el material se enfría se endurece y vuelve a su estado normal (Cornish, 1997).

2.4.3 Elastómeros. Se caracterizan porque se pueden elongar y regresar a su estado original sin sufrir cambios, sus moléculas son “*crosslinked*” (Cornish, 1997).

Osswald *et al.*, 2006, reportó una nueva categoría: termoplásticos-elastómeros.

Los empaques para alimentos se pueden clasificar en tres grandes grupos (Bolaños, Hernández y Rojas, 1999):

2.4.4 Rígidos. Son aquellos que no se deforman, y al intentar doblarlos se rompen.

2.4.5 Semirrígidos. Son aquellos que soportan flexiones y pueden o no mostrar fractura.

2.4.6 Flexibles. Son aquellos que se adaptan al producto empacado. No presentan oposición a ser doblados y es posible torcerlos sin que muestren ruptura, la mayoría de ellos recuperan su forma original.

2.5 MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE MATERIALES PARA EMPAQUES

Existen varios tipos de procesamiento de polímeros, entre los cuales se mencionan:

2.5.1 Extrusión. Se bombea una masa de polímero fundido a través de un dado o troquel dentro de un perfil, cuya forma puede ser una placa, película o tubo, o cualquier forma de la sección transversal del extrusor (Osswald *et al.*, 2006).

2.5.2 Moldeo por inyección. Consiste en inyectar a presión un polímero fundido en un molde cerrado y frío. El material se solidifica y toma la forma del molde (Osswald *et al.*, 2006).

2.5.3 Moldeo por compresión. En este proceso se ubica el polímero en la cavidad del molde (hembra) y se aplica presión (molde macho) y temperatura, para solidificar o curar el polímero, el cual adopta la forma al interior de la cavidad (Vincent, Álvarez y Zaragoza, 2006).

2.5.4 Moldeo por soplado. Es un proceso por medio del cual se producen objetos de plástico huecos, como botellas. Para el proceso de soplado el polímero ingresa fundido (extruido) y se sopla en un molde del cual toma la forma final (Vincent, Álvarez y Zaragoza, 2006).

2.5.5 Calandrado. Proceso en el cual el polímero fundido ingresa a una línea de calandrado formada por pares de rodillos que rotan unidos simultáneamente, para obtener películas u hojas (Osswald *et al.*, 2006).

2.5.6 Moldeo Rotacional. Se usa para hacer objetos huecos. El polímero, generalmente en polvo, se coloca en un molde que posteriormente se cierra y rota sobre dos ejes. El polímero se funde por el incremento de temperatura y toma la forma del molde (Osswald *et al.*, 2006).

2.5.7 Termoconformado. Se conoce también como termoformado, y es un proceso en el cual una lámina o película termoplástica es calentada a una temperatura y tiempo específicos para adquirir la forma del molde utilizado. Puede desarrollarse por técnicas de vacío, aire a presión o fuerzas mecánicas (Osswald *et al.*, 2006).

2.5.8 Casting. Proceso en el cual la mezcla polimérica líquida se deposita sobre un molde generalmente en acrílico, para su posterior secado y obtención de la lámina (Vincent, Álvarez y Zaragoza, 2006).

Las harinas termoplásticas o materiales amiláceos reforzados con fibras naturales pueden obtenerse por extrusión, moldeo por inyección (Carvalho *et al.*, 2003; Curvelo, Carvalho, y Agnelli, 2001), por calandrado (Chen y Evans, 2005); por moldeo por compresión (Hulleman *et al.*, 1999), con la misma tecnología aplicada a los plásticos sintéticos (Halley, 2005).

Los materiales biopoliméricos tienen gran aplicación en el campo alimentario. De acuerdo con Avérous y Boquillón, 2004; Bastioli, 2005; García *et al.*, 2004; Willett y Shogren, 2002; Tharantahan, 2003, se pueden elaborar platos, cubiertos, y vasos, entre otros productos para contener alimentos de consumo rutinario, láminas o películas para cubrimiento de frutas, verduras, y otro tipo de productos no alimentarios como bolsas y otros accesorios usados en agricultura.

2.6 PROPIEDADES MECÁNICAS

Los empaques elaborados a partir de biopolímeros deben cumplir con la función principal que es contener los alimentos o productos. Por lo tanto es vital conocer el comportamiento mecánico del material que los constituye, pues durante su uso

estarán sujetos a cargas. En tales condiciones, es necesario evaluar propiedades como la resistencia máxima y módulo elástico que presenta el material ante la tensión y flexión, que está relacionada directamente con la ductilidad del material; y la resistencia al impacto o energía necesaria para romper con una entalla una muestra en condiciones normalizadas (Seymour y Carraher, 2002).

Las pruebas estandarizadas, como las especificadas en la norma DIN 53457 y ASTM D638 están disponibles para evaluar el comportamiento a tensión de materiales poliméricos (Osswald *et al.*, 2006). Asimismo, las normas ASTM D790 y ASTM D256 se establecieron para orientar los ensayos de flexión e impacto tipo Izod en muestras plásticas poliméricas.

2.7 PROPIEDADES TÉRMICAS

El análisis térmico comprende una serie de técnicas las cuales permiten medir las propiedades físicas de un material o sustancia, en función de la temperatura (Hatakeyama y Liu, 1998). Las condiciones de fabricación del biopolímero, así como su historia y tratamientos térmicos, son decisivos en las propiedades finales del mismo, por lo que las técnicas termo analíticas son imprescindibles en cualquier proceso de control sobre su elaboración (Vincent, Álvarez y Zaragoza, 2006).

A temperaturas bajas, el material polimérico se encuentra en su estado vítreo, en el que los movimientos moleculares están congelados. Al llegar a la transición vítrea, inician los movimientos de segmentos de las cadenas del polímero, incrementando el volumen libre y haciendo el material más blando. La temperatura de transición vítrea "Tg", es la temperatura a la cual el material analizado cambia de estado rígido a estado blando o gomoso. Todos los polímeros termoplásticos presentan un valor de Tg, ya sean amorfos o semicristalinos (Vincent, Álvarez y Zaragoza, 2006). El valor de Tg es muy importante, porque permite identificar la temperatura de trabajo del material y por ende su uso en aplicaciones específicas, para el caso de los materiales empleados en empaques alimentarios. La técnica de calorimetría de barrido diferencial, permite determinar transiciones térmicas de polímeros en un rango de temperaturas entre -180°C y 600°C (Osswald *et al.*, 2006).

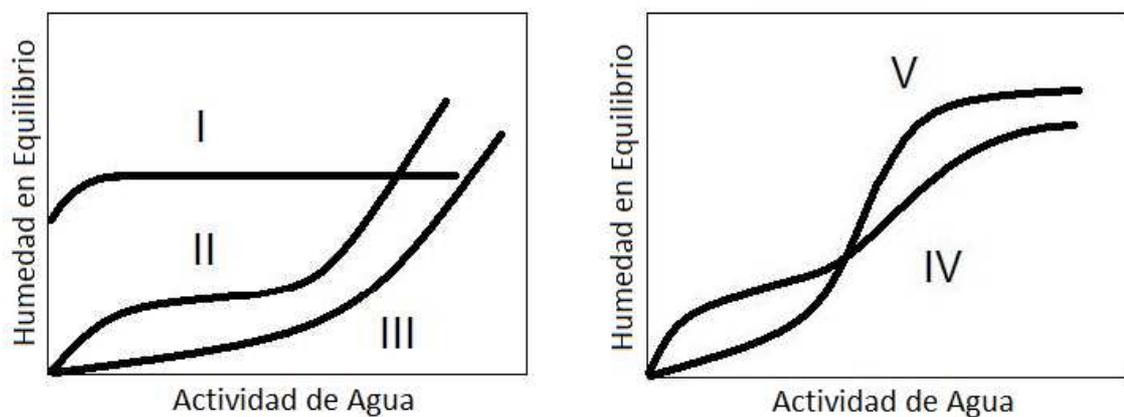
2.8 PROPIEDADES DE SORCIÓN

La isoterma de un producto o material relaciona gráficamente, a una temperatura constante, el contenido en humedad de equilibrio del material con la actividad termodinámica del agua del mismo, ya que en el equilibrio, este último parámetro es igual a la humedad relativa del aire que rodea dicho material. Las isotermas son

importantes para el análisis de los procesos de elaboración del material, como mezclado, y proceso de moldeo (tiempo y temperatura), además son relevantes para predecir los cambios en la estabilidad de los materiales y en la elección del tratamiento apropiado para su elaboración (Vega, Aravena y Lemus, 2006). La obtención y modelamiento de la isoterma de adsorción de agua de los materiales biopoliméricos, es de suma importancia para la determinación de sus condiciones de almacenamiento, evaluación de mezclado de sus componentes, entre otros, para predecir su vida útil (Osswald *et al.*, 2006).

Existen principalmente tres tipos de isotermas de sorción. Las isotermas tipo I son cóncavas al eje de actividad de agua a bajos valores de a_w y casi lineales a altos valores de A_w (Feng, 2007). Este tipo de isotermas corresponden a fenómenos de quimisorción que ocurren en una sola capa en los puntos activos de la superficie del adsorbente (Martínez *et al.*, 1998). Las isotermas tipo II regularmente se refieren a las tipo BET y tiene forma sigmoidea, cóncavas a la abscisa a baja A_w y convexas a altos valores de A_w (Feng, 2007). Las tipo III son convexas siempre al eje de A_w (Feng, 2007). Adicional a las anteriores, las isotermas tipo IV y V, se presentan en productos porosos, en los que al final de las curvas se forma una meseta, la cual está asociada a la saturación capilar (Martínez *et al.*, 1998). Los cinco tipos de isotermas de sorción se aprecian en la figura 1.

Figura 1. Tipos de isotermas de sorción



Fuente: Tomado de Al-Muhtaseb, McMinn, y Magee (2002), adaptado por autores.

3. ESTADO DE ARTE

3.1 LA YUCA EN COLOMBIA

En el ámbito de América Latina y el Caribe, Colombia es el tercer productor de yuca más importante después de Brasil y Paraguay, con 1,9 millones de toneladas en el año 2001, y un rendimiento promedio de 10.4ton/ha (Acosta y Salcedo, 2004). Las regiones principales que producen el tubérculo en el país son Costa Atlántica, Llanos Orientales y Santander.

El mercado de la yuca ha evolucionado en el país. En la década de los 80, las raíces se destinaban para consumo humano, en los 90 surgió el mercado de los *snacks* y croquetas de yuca y en años recientes se ha intensificado el uso de yuca en alimentación animal y usos industriales comprendidos básicamente por la producción de almidón de yuca tanto agrio como nativo (Gottret, Escobar y Pérez, 2002).

En la zona plana del Cauca y el sur del Valle se han cultivado variedades regionales de yuca que se pueden destinar tanto para uso industrial como para uso en fresco. Excepto por la zona Amazónica y la de los Llanos Orientales, la mayoría de cultivares tienen bajo contenido cianogénico y son consumidas en fresco (Gottret, Escobar y Pérez, 2002). Los proyectos e investigaciones inicialmente enfocados en alimentación animal, contemplan ahora el mercado del tubérculo en fresco, la harina y el almidón, con el apoyo de entidades como CLAYUCA (Consortio Latinoamericano y del Caribe de apoyo a la Investigación y Desarrollo de la Yuca), y CIAT (Centro Internacional de Agricultura Tropical) (Henry y Hershey, 2002).

3.1.1 Harina de yuca. En América Latina (AL), Brasil es el líder en producción de harina de yuca conocida como "*farinha*" que se obtiene del pelado, rallado, exprimido, secado y molido de las raíces de yuca. Cuenta con espacios de producción familiar hasta fábricas totalmente mecanizadas, aunque su demanda potencial no es impactante. Sin embargo, el sector privado, en este país, continúa desarrollando innovaciones e investigaciones en esta industria. El sector público juega un papel importante, porque contribuye en la transferencia de tecnologías desde las grandes a las pequeñas industrias rurales para estimular su nivel competitivo (Henry y Hershey, 2002).

El mercado potencial actual para la harina de yuca, en AL es la sustitución de la harina de trigo en productos de panadería. No obstante, la harina de yuca contiene niveles de componentes cianogénicos (inherentes a las tecnologías de proceso) que limitan sus aplicaciones en este mercado, ya que los estándares permiten ciertos niveles de estos para consumo humano (Ceballos, 2002).

Existe una alta probabilidad de que la tendencia de la demanda de harina de yuca en Colombia aumente en el mercado de adhesivos vegetales, aglomerados, cartones corrugados, conos para hilos y para papel higiénico, ya que la preocupación por el ambiente, requiere la implementación en los productos de materiales renovables, y la harina de yuca tiene grandes perspectivas en este campo (Ceballos, 2002). No obstante, el campo de los materiales basados en harina de yuca, es virgen y aún desconocido en el mercado de esta fuente vegetal.

3.2 MATERIALES BASADOS EN HARINAS

En Colombia se han realizado pocas investigaciones de materiales basados en harina de yuca. Montalvo y Narváez, 2005, realizaron estudios en harina termoplástica de yuca (CTPF) obtenida por extrusión, analizando la influencia de las variables en las propiedades mecánicas, térmicas y microscópicas, y el envejecimiento relacionado con el cambio en las propiedades mecánicas, reportando una disminución del esfuerzo y un aumento en el porcentaje de deformación al incrementar el contenido de plastificante. Ellos encontraron que las propiedades mecánicas de la CTPF, se ajustan a productos como panales de huevo o bandejas, para contener alimentos, donde la carga sobre el material no es tan exigente. Sandoval, Farhat y Fernández, 2007, estudiaron el comportamiento de la harina de yuca en el proceso de extrusión y encontraron que la presencia de fibra en la harina de yuca, influyó en la viscosidad de la misma, por la interferencia de estos compuestos en el proceso de gelatinización del almidón de yuca. También se han realizado estudios reológicos en harinas de yuca, en los que la inclusión de un periodo de reposo en la elaboración de harinas precocidas generó una disminución en la capacidad de absorción de agua de las mismas (Rodríguez *et al.*, 2006).

En almidones termoplásticos se encuentran estudios de autores colombianos como Villada, 2005, quien evaluó almidones termoplásticos agrios de yuca y encontró que hubo cambios en las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales en el tiempo, además la resistencia a tensión y la temperatura de transición vítrea aumentaron y la deformación a la tensión disminuyó. Concluyó que la tecnología de producción de termoplásticos en su estudio se puede aplicar en el campo de producción de bioempaques y recomendó evaluar la actividad de agua en los productos por medio de isotermas de sorción. Bernal *et al.*, 2005, estudiaron mezclas extruídas de almidón agrio de yuca con un polialcohol y concluyeron que la velocidad del tornillo, el tiempo de fermentación y la variedad de yuca afectan significativamente las propiedades mecánicas del material como esfuerzo y deformación. Acosta *et al.*, 2004, evaluaron seis mezclas de almidón agrio de yuca con plastificante y encontraron que el plastificante incrementó la procesabilidad del material en un extrusor de monohusillo, y que una alta concentración de este último generó productos más frágiles.

En otros países, varios autores han evaluado las propiedades físicas y químicas de diferentes variedades de harina de yuca para diferentes aplicaciones industriales, entre las que se mencionan los materiales termoplásticos. Aryee, Oduro y Afuakwa, 2006, concluyen que 31 variedades de yuca estudiadas no deben desperdiciarse por sus bajas calidades de cocción ó alto contenido cianogénico, por el contrario recomiendan su uso en aplicaciones como producción de almidón, glucosa, adhesivos y otras aplicaciones industriales como los empaques alimentarios.

Tserki *et al.*, 2005 y Tserki, Matzinos y Panayiotou, 2006, han realizado investigaciones sobre el empleo de harinas de papel y cáscara de oliva como relleno en una matriz polimérica (basada en un poliéster biodegradable sintético) para producir materiales termoplásticos biodegradables, obteniendo resultados positivos en las propiedades mecánicas y de sorción cuando las harinas fueron tratadas químicamente por acetilación y propionización. Jiménez *et al.*, 2009, desarrollaron películas a base de harina de amaranto por la técnica de casting y encontraron que la adición de PVA (polivinil alcohol) mejoró las propiedades mecánicas y disminuyó la solubilidad de la mezcla biodegradable. Estudios de materiales elaborados por moldeo por compresión a partir de harina de amaranto con fibra de fique y glicerol, mostraron incremento en la rigidez de la estructura del material con el incremento de la concentración de harina y fique (Castañeda, Villada y Mosquera, 2008).

Existen investigaciones relacionadas con la obtención de materiales biodegradables obtenidos a partir de materias primas amiláceas, en las que prevalecen evaluaciones sobre las propiedades mecánicas, térmicas y de sorción. Entre los que se mencionan: espumas a base de almidón de yuca y proteína de girasol reforzadas con celulosa obtenidas por moldeo por compresión (Salgado *et al.*, 2008), materiales obtenidos por moldeo por compresión a partir de almidón de papa y glicerol (Hulleman *et al.*, 1999), materiales obtenidos por extrusión y calandrado a partir de almidón, policaprolactona y fibra de sisal (Cyras, 2001). Leblanc *et al.*, 2008, realizaron un estudio comparativo de las propiedades térmicas, y mecánicas, entre materiales basados en almidón de trigo y harina de trigo y encontraron que no hubo diferencias significativas entre ambos biomateriales excepto por una mayor deformación en la ruptura presentada para los basados en almidón.

No existe evidencia escrita sobre materiales elaborados a partir de harina de yuca, fibra de fique y glicerol, lo que constituye una innovación en este tipo de productos.

3.3 PATENTES

A partir de 1994 se han patentado en Norte América y Europa plásticos biodegradables de varios tipos, que van desde materiales compuestos formados por termoplásticos sintéticos combinados con termoplásticos naturales, hasta plásticos biodegradables de origen cien por ciento natural.

El país líder en el desarrollo de plásticos biodegradables es EEUU, con empresas como Novamont S.p.A. la cual ha patentado diversos plásticos biodegradables a partir de almidón de maíz, arroz y trigo termoplastificado vía extrusión. En la oficina de patentes y marcas de Estados Unidos- USPTO, aparecen registradas gran cantidad de patentes relacionadas con desarrollo de materiales poliméricos reforzados o no para bioempaques, basados en almidón de maíz, trigo, y muy pocas en almidón de yuca. Algunas de ellas se presentan en el cuadro 1. No existen patentes registradas para dichos materiales basados en harina de yuca.

Cuadro 1. Patentes de biomateriales para empaques

Título patente	Inventor(es)	Empresa o entidad
Reinforced biodegradable polymer	Ivan Tomka	Bio-Tec Biologische Naturverpackungen GmbH
Compositions for manufacturing fiber-reinforced, starch-bound articles having a foamed cellular matrix	Per Just Andersen, Simon Hodson	E. Khashoggi Industries, LLC
Biodegradable packing material and method	Kent Miller	International Grain y Milling Company
Starch-based, biodegradable packing filler and method of preparing same	Paul Neumann, Paul Seib	Kansas State University Research Foundation
Biodegradable moldable products and films comprising blends of starch esters and polyesters	Steven Bloembergen, Narayan Ramani	Evercorn, Inc
Bio-degradable foamed products	John Errington, Anya Hornsey, Timothy Chapman, Philip Quinn, Maria Wake.	Novamont S.p.A.
Polysaccharide based biodegradable thermoplastic materials	Edward Merrill, Ambuj Sagar.	Massachusetts Institute of Technology
Method of making biodegradable packaging material	Harry Bussey, Buddy Bussey.	Ninguna empresa asignada

Fuente: USPTO disponible en www.uspto.gov

La patente de Tomka, propone el uso de fibras naturales, específicamente, Ramio y Sisal como refuerzo de materiales biodegradables. Las patentes de Miller y Neumann-Seib proponen el almidón de trigo como base para elaborar los empaques. La patente de Bloembergen-Ramani contempla el almidón de yuca para los productos moldeables.

La revisión realizada en patentes muestra que no existen productos desarrollados de harina de yuca con fibra de fique, lo cual muestra un potencial de desarrollo para este tipo de biomateriales.

3.4 USO DE FIBRAS EN MATERIALES

La tecnología para usar compuestos de fibras naturales está siendo depurada por proveedores de automotores, normalmente en sociedad con los productores de fibras naturales. Los compuestos reforzados con fibras celulósicas, tienen aplicación en varios campos de la industria, desde la construcción hasta la automotriz, incluida por supuesto la industria de empaques alimentarios (John y Thomas, 2008; Mohanty *et al.*, 2004). Gran parte de las investigaciones en este campo se han enfocado hacia los compuestos de polipropileno, empleando procesos de transformación como el moldeo por compresión, la termoformación de láminas extruídas o de capas de polipropileno intercaladas con mallas de refuerzo de fibras vegetales.

Se han realizado estudios con buenos resultados, en sustitución de fibra de vidrio con fibras naturales como reforzantes en plásticos (Corbière-Nicollier *et al.*, 2001; Wambua, Ivens, y Verpoest, 2003), incluso reportando que el comportamiento mecánico de los bioreforzados supera el de los materiales con refuerzos de fibra de vidrio (Puglia, Tomassucci, y Kenny, 2003). El uso de fibras de celulosa de diferentes orígenes, para reforzar materiales termoplásticos ha sido investigado, demostrándose que la resistencia a tensión de los mismos es mucho mayor que cuando no contiene fibra. Numerosas investigaciones han demostrado que tanto el esfuerzo de tensión, como el módulo de Young y en general el comportamiento mecánico ha mejorado con la inclusión de fibras naturales en los compuestos y biocompuestos poliméricos (Bodros *et al.*, 2007; Nishino *et al.*, 2003; De Albuquerque *et al.*, 2000; Lawton, Shogren y Tiefenbacher, 2004; Curvelo, Carvalho, y Agnelli, 2001; Avérous, Fringant y Moro, 2001; Romhány, Karger-Kocsis, y Czigány, 2003; Oksman, Skrifvars y Selin, 2003; Amash y Zugenmaier, 2000; Avérous y Le Digabel, 2006; Johnson *et al.*, 2005)

La compatibilidad que existe entre la harina de yuca y fibra de fique se debe a la similitud molecular de ambos polisacáridos (almidón de yuca contenido en la harina y fibra), que los hace altamente compatibles; además, la naturaleza hidrofóbica de la celulosa disminuye la capacidad de absorción de agua del TPS,

haciéndolo más estable a la humedad (Curvelo, Carvalho y Agnelli, 2001; Wollerdorfer y Bader, 1998; Peressini *et al.*, 2003; Ma, Yu y Kennedy, 2005; Li, Mai y Ye, 2000).

3.4.1 Fibra de fique. El fique (*Furcraea spp*) es la fibra natural colombiana por excelencia, con una producción mayor a veinte mil toneladas/año, principalmente en los departamentos de Cauca, Nariño, Antioquia, Boyacá y Santander. La fibra, que representa alrededor del 5% de la hoja, y tiene aplicaciones en los campos textil y de empaques (Minambiente, 2006). Sus ventajas son tanto ambientales como económicas; proporciona propiedades mecánicas superiores como la rigidez (Castañeda, Villada y Mosquera, 2008), con costos y densidades que compiten con los de las fibras de vidrio y los rellenos minerales. Estudios recientes han demostrado que además de la factibilidad para su uso como relleno en matrices poliméricas con aplicaciones en empaques alimentarios, brinda beneficios de conservación ya que actúa como aislante térmico y puede competir con aislantes como el algodón mineral (Muñoz y Cabrera, 2007).

En Colombia, el beneficio de la hoja de fique se lleva a cabo en talleres familiares y la adecuación de la fibra para su posterior transformación, la realizan empresas como Coohilados del Fonce, Compañía de Empaques S.A., Ecofibras Ltda., Empaques del Cauca S.A. e Hilanderías Colombiana Ltda. Santander es el segundo productor de fique a nivel nacional, generando 1060 Kg de fibra/Ha año (Minambiente, 2006).

3.5 USO DE PLASTIFICANTES

En las investigaciones de materiales termoplásticos se ha evaluado el uso de plastificantes como agua, glicerol, sorbitol, manitol, entre otros. Rodríguez, Ramsay y Favis, 2004, reportaron que la temperatura de transición vítrea de la matriz termoplástica disminuye al incrementar el contenido de glicerol. Famá, Goyanes y Gerschenson, 2007, evaluaron el almacenamiento de películas elaboradas a partir de almidón de yuca y glicerol y encontraron que en el tiempo el contenido de humedad disminuía y el modulo de elasticidad aumentaba. Ma y Yu, 2004, estudiaron el efecto de tres plastificantes: urea, formamida y acetamida y encontraron que eran efectivos represores de la retrogradación, pero aportaban pobres propiedades mecánicas comparados con el glicerol. Müller, Yamashita y Borges, 2008, evaluaron isoterms de sorción en biomateriales termoplásticos y reportaron que películas elaboradas a partir de almidón de yuca con glicerol tuvieron efectos positivos en el contenido de agua de equilibrio con el incremento del plastificante, comparadas con películas plastificadas con sorbitol, y además el glicerol incremento el contenido de agua de la monocapa. Otros autores, afirman que el glicerol tiene mayor efecto plastificante que el sorbitol, ya que absorbe más rápidamente y más cantidad de agua en el almacenamiento (Mali *et al.*, 2005).

Dias *et al.*, 2007, reportaron que el incremento en la concentración de glicerol en películas de almidón de yuca, incrementaba la deformación en la ruptura y disminuía el módulo de young y el esfuerzo en la ruptura. Bergo *et al.*, 2008, encontraron que el glicerol tiene dos efectos favorables importantes en películas de almidón de yuca: incrementa la movilidad de las cadenas de amilosa y amilopectina e incrementa la flexibilidad por su efecto lubricante.

3.6 PANORAMA DE EMPAQUES EN COLOMBIA

Según las estadísticas oficiales secundarias y Acoplásticos, el sector de empaques y envases de Colombia consume anualmente el 54% en peso de materias primas plásticas, es decir 424,440 toneladas (Noriega, Sierra y Medina, 2008), lo cual muestra la importancia del sector plástico y su impacto en la cadena productiva.

En Colombia muy pocas empresas se dedican a la producción de bioempaques, entre ellas se pueden mencionar Pleska en Bogotá, que elabora productos basados en PLA, y Carpak con varias sedes en el país. No hay empresas dedicadas a la producción de empaques a partir de polímeros naturales biodegradables como harina o almidón de yuca. Las instituciones como Universidad de los Andes, Universidad Nacional de Colombia, Acoplásticos, el Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y Caucho (ICIPC), apoyan la investigación de estos materiales.

Para el campo de los empaques no biodegradables se realizó un estudio prospectivo (Universidad de los Andes *et al.*, 2003) en el que se diagnosticó que la producción de empaques flexibles y semirrígidos está concentrada en segmentos tradicionales cuyo consumo llega solamente al 15% de la población. No se están atendiendo necesidades como el sector agroindustrial, farmacéutico, eléctrico, por ejemplo. El diagnóstico muestra que las empresas tienden a trabajar aisladas de las demás empresas del sector y mantienen pocas relaciones con entidades de apoyo. No hay cooperación con entes externos a las empresas. Por otra parte, se demostró que la “Investigación y Desarrollo” y la generación de conocimiento es un mandato absolutamente necesario con el objetivo de alcanzar el desarrollo tecnológico y la innovación en la industria de empaques plásticos. En este mismo estudio se encontró que los últimos 5 años han surgido aplicaciones flexibles y semirrígidas de empaques de barrera producidas nacionalmente con equipos de co-extrusión, fundamentalmente localizadas en Bogotá y Cali.

De otro lado, en Colombia el uso de plásticos de fuentes fósiles está estimado en 325.000 toneladas, de las cuales 65.000 toneladas se destinan para la producción de empaques termoformados y flexibles en la industria alimentaria, no alimentaria, farmacéutica, entre otras, con la participación de alrededor de 92 empresas

transformadoras de estos productos (Minambiente, 2004), permitiendo visualizar la potencialidad del mercado de los biopolímeros y su aplicación en la industria de empaques en Colombia.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 MATERIALES

4.1.1 Harina de yuca. Fue obtenida mediante molienda de trozos secos de raíces de yuca de las variedades MPER 183, MBRA 383, CM 4574-7 y CM 7951-5, cultivadas en el municipio de Jamundí (Valle del Cauca - Colombia). Se utilizó un molino de martillos (Penagos, TP8, Colombia) y un juego de tamices (ASTME 11/95) para obtener el la harina con un tamaño entre 250 y 600 μm . La composición de las harinas de yuca se presenta en el anexo J.

4.1.2 Fibra de fique. Se obtuvo del subproducto del proceso de cardado realizado a las fibras largas de fique (*Furcraea macrophylla* Baker), en la empresa Empaques del Cauca (Popayán, Cauca, Colombia). Este subproducto (polvillo) fue secado, molido y tamizado hasta un tamaño entre 350 y 425 μm .

4.1.3 Plastificante. Glicerol USP comercial, pureza 99%, Sigma-Aldrich®.

4.1.4 Aditivos. Aceite vegetal de oliva Olivetto® y tween 80 Fisher BioReagents®.

4.1.5 Preparación de la mezcla. La fibra de fique y harina de yuca fueron mezcladas en seco durante 5 minutos en una mezcladora industrial (KitchenAid) a la máxima velocidad. Posteriormente, fueron adicionados los aditivos y plastificante continuando el mezclado durante 10 minutos. Finalmente, se adicionó el agua hasta completar un tiempo total de mezclado de 30 minutos. La velocidad de mezclado fue constante durante todo el proceso de preparación de la mezcla.

4.1.6 Patrón de comparación. Se usó poliestireno expandido como muestra patrón para comparar los resultados de propiedades mecánicas.

4.2 PRODUCCIÓN DE LOS MATERIALES POR LA TÉCNICA DE MOLDEO POR COMPRESIÓN.

4.2.1 Pruebas preliminares para la determinación de las condiciones de operación. Se realizaron dos diseños experimentales exploratorios para definir la composición de las mezclas (harina, fique y plastificante) a evaluar, la temperatura y tiempo del proceso de moldeo por compresión (Tabla 1 y 2). Los valores de los niveles de las variables temperatura, tiempo de compresión, cantidad de agua en la mezcla, contenido de plastificante y de fibra de fique presentados en la tabla 1 se establecieron de acuerdo a pruebas previas realizadas con el equipo de moldeo-compresión (Plasmega SA, Colombia) (Anexo L). Se empleó la variedad

CM 7951-5 seleccionada aleatoriamente, debido al número elevado de tratamientos a evaluar. Las muestras fueron elaboradas en forma de hueso (tipo I, ASTM D638-10) fueron acondicionadas a humedad relativa de $50 \pm 5\%$ y temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ (ASTM D618-10) durante 8 días previos a la prueba de tensión (ASTM D638-10). Esta prueba se realizó en un equipo universal de ensayos (Shimadzu, EZ Test L, Japón) con una celda de carga de 500 N y velocidad de 1 mm/min.

El cuadro 2 muestra las 27 mezclas evaluadas en el diseño experimental exploratorio 1 (Tabla 1).

Cuadro 2. Mezclas valoradas con el diseño experimental exploratorio 1.

Mezcla	Harina (%)	Glicerol (%)	Fibra (%)	Agua (%) en mezcla
I	70	15	15	20
II	70	15	15	40
III	70	15	15	60
IV	65	20	15	20
V	65	20	15	40
VI	65	20	15	60
VII	60	25	15	20
VIII	60	25	15	40
IX	60	25	15	60
X	65	15	20	20
XI	65	15	20	40
XII	65	15	20	60
XIII	60	20	20	20
XIV	60	20	20	40
XV	60	20	20	60
XVI	55	25	20	20
XVII	55	25	20	40
XVIII	55	25	20	60
XIX	60	15	25	20
XX	60	15	25	40
XXI	60	15	25	60
XXII	55	20	25	20
XXIII	55	20	25	40
XXIV	55	20	25	60
XXV	50	25	25	20
XXVI	50	25	25	40
XXVII	50	25	25	60

Fuente: Autor

En el diseño factorial exploratorio 1 se evaluaron cinco factores con tres niveles cada uno (3^5), para un total de 243 tratamientos (Tabla 1). Los resultados de este primer diseño (Anexo A), con las respuestas más altas de tensión permitieron establecer un segundo diseño factorial (3^3) exploratorio de 27 tratamientos (Tabla 2), el cual permitió establecer las condiciones fijas de operación, para evaluar las propiedades mecánicas, térmicas y de sorción.

Tabla 1. Diseño exploratorio 1

Factores	Niveles	Variables de respuesta
Temperatura de compresión (°C)	120	Tensión - Esfuerzo máximo
	150	
	180	
Tiempo de compresión (minutos)	5	
	10	
	20	
Plastificante (%)	15	
	20	
	25	
Fibra de fique (%)	15	
	20	
	25	
Agua en la mezcla (%)*	20	
	40	
	60	

*Mezcla: HY: Harina de Yuca + FF: Fibra de fique + G: Glicerol

Fuente: Autor

Tabla 2. Diseño exploratorio 2

Factores	Niveles	Variables de respuesta
Temperatura de compresión(°C)	180	Tensión - Esfuerzo máximo
	190	
	200	
Tiempo de compresión (minutos)	2	
	3	
	4	
Agua en la mezcla (%)*	60	
	65	
	70	

Fuente: Autor

Los resultados de los diseños exploratorios fueron analizados estadísticamente mediante análisis de varianza ($p < 0.05$) y superficie de respuesta usando el software MATLAB (R2008a), con el cual fueron obtenidos los modelos (ecuaciones), figuras de superficie y contornos.

4.3 DISEÑOS EXPERIMENTALES

Hipótesis 1. Las variedades de harina nativa de yuca MPER 183, MBRA 383, CM 7951-5, CM 4574-7 y la composición de la mezcla afectan las propiedades mecánicas de tensión de los materiales elaborados por moldeo-compresión.

Se evaluó un diseño factorial 4 x 3 como se muestra en la tabla 3. Las condiciones de tiempo (3 minutos), temperatura (200°C) y porcentaje de agua en la mezcla (65%) fueron definidas previamente con los resultados de los diseño preliminares, y se usaron para elaborar todas las muestras evaluadas en los diseños de las tablas 3, 4 y 5.

Tabla 3. Diseño experimental 1

Factores	Niveles	Variables de respuesta
Variedad de Yuca	MPER 183	Tensión - Resistencia máximo - Módulo Elástico
	CM 4574-7	
	MBRA 383	
	CM 7951-5	
Mezclas	M1: 60% HY, 25% FF, 15% G	
	M2: 65% HY, 20% FF, 15% G	
	M3: 70% HY, 15% FF, 15% G	

HY: Harina de Yuca FF: Fibra de fique; G: Glicerol

Fuente: Autor

Una vez elegida la mezcla adecuada, se realizaron pruebas mecánicas adicionales de flexión e impacto.

Hipótesis 2. Las variedades de harina nativa de yuca MPER 183, MBRA 383, CM 7951-5, CM 4574-7 y la composición de la mezcla afectan la adsorción de agua de los materiales elaborados por moldeo-compresión. Se evaluó un diseño factorial 4 x 3 x 3 como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Diseño experimental 2

Factores	Niveles	Variables de respuesta
Variedad de Yuca	MPER 183	
	CM 4574-7	
	MBRA 383	
	CM 7951-5	
Mezclas	M1: 60% HY, 25% FF, 15% G	Propiedades de Sorción - Isotermas de Adsorción
	M2: 65% HY, 20% FF, 15% G	
	M3: 70% HY, 15% FF, 15% G	
Temperatura de almacenamiento	15°C	
	25°C	
	35°C	

HY: Harina de Yuca FF: Fibra de fique; G: Glicerol

Fuente: Autor

Hipótesis 3. Las variedades de harina nativa de yuca MPER 183, MBRA 383, CM 7951-5, CM 4574-7 afectan las propiedades térmicas de los materiales elaborados por moldeo-compresión.

Con base en los resultados de los diseños experimentales 1 y 2 (Tablas 3 y 4) fue seleccionada la mezcla que presentó valores más altos de tensión (M1) y se evaluó un diseño completamente al azar como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Diseño experimental 3

Factores	Niveles	Variables de respuesta
Variedad de yuca	MPER 183	Propiedades Térmicas
	CM 4574-7	
	MBRA 383	
	CM 7951-5	
Tiempo de almacenamiento (Días)	1	- Temperatura de transición vítrea
	15	- Temperatura de fusión
	30	
	60	
	120	

Fuente: Autor

4.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

Previamente a las pruebas de tensión, flexión e impacto las muestras fueron acondicionadas durante 8 días a una humedad relativa de $50 \pm 5\%$ y $23 \pm 2^\circ\text{C}$ (ASTM D618-08). Se evaluaron muestras de poliestireno expandido como patrón de comparación.

4.4.1 Tensión. Se evaluó de acuerdo a la norma técnica ASTM D638-10. Las muestras o probetas se obtuvieron de 165 mm de longitud, 13 mm de ancho en la sección angosta, 19 mm de ancho en los extremos y 3 mm de espesor (tipo I para materiales semirrígidos según ASTM D638-10), medidas que fueron calibradas con Pie de Rey digital (Mitutoyo, CD-6"CSX-B, Brasil). La prueba se realizó en un equipo universal de ensayos (Shimadzu, EZ Test L, Japón), con una velocidad de cabezal de 1 mm/min y celda de carga de 500 N. Los resultados de resistencia máxima y modulo elástico fueron proporcionados por el software Trapezium (Versión 2.33, Shimadzu Corp. 2007), adaptado al equipo universal de ensayos.

4.4.2 Flexión. Se evaluó de acuerdo a la norma técnica ASTM D790-10, con algunas modificaciones. Las muestras fueron obtenidas con dimensiones de 127 mm (largo), 12.7 mm (ancho) y 3.2 mm (espesor), se calibraron con Pie de Rey digital (Mitutoyo, CD-6"CSX-B, Brasil). La prueba se realizó en un equipo universal de ensayos (Shimadzu, EZ-L, Japón). Las muestras se apoyaron sobre dos soportes ubicados bajo los extremos de la muestra. A continuación, se aplicó una

fuerza de flexión sobre el centro de la muestra hasta alcanzar su fractura. Se evaluaron 5 muestras por tratamiento valorado. Los resultados de la resistencia máxima (σ_f), y módulo elástico (E_B) fueron calculados con las ecuaciones 1, y 2 respectivamente, tomadas de las norma ASTM D790-10.

- Resistencia máxima a Flexión (σ_f)

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2}$$

Ec. 1

P: fuerza máxima (N)

L: distancia entre soportes (mm)

b: ancho de la muestra (mm)

d: espesor de la muestra (mm)

- Módulo de Elasticidad de Flexión (E_B)

$$E_B = \frac{L^3m}{4bd^3}$$

Ec. 2

m: pendiente de la tangente a la sección lineal inicial de la curva fuerza vs deformación, (N/mm)

4.4.3 Impacto. Se evaluó de acuerdo a la norma técnica ASTM D256-10. Las muestras fueron obtenidas con dimensiones de 63.5 ± 2 mm de largo, 12.7 ± 0.2 mm de ancho y 3 a 3.5 mm de espesor, y se calibraron con Pie de Rey digital electrónico (Mitutoyo, CD-6"CSX-B, Brasil). La prueba se realizó en un equipo para pruebas de impacto tipo Izod (*Impact Tester* TNI No. 43-1, *Testing Machines Inc*). Las muestras fueron perforadas en la parte central sobre uno de sus costados y ubicadas en forma vertical en el equipo. Posteriormente, se soltó el péndulo y se registró la energía (J/m) de la fractura de la muestra impactada. Se evaluaron 8 muestras por tratamiento.

4.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción de los materiales fueron determinadas siguiendo el método gravimétrico de Wolf, Spiess y Jung (1985). 4 ± 0.001 gramos de muestras moldeadas fueron colocadas en en siete desecadores herméticos, cada uno con con una solución salina saturada con distintos niveles de actividad de agua; estas actividades variaron cubriendo un rango entre 0.12 y 0.98 de a_w . Las siete soluciones salinas saturadas empleadas fueron: cloruro de litio (LiCl), acetato de potasio (CH_3COOK), carbonato de potasio (K_2CO_3), bromuro de sodio (NaBr), cloruro de sodio (NaCl), cloruro de potasio (KCl), y sulfato de potasio (K_2SO_4). Los desecadores se llevaron a una cámara ambiental (Binder, KBF 115) con control de temperatura y se dejaron durante 25 días para asegurar el equilibrio en todas las muestras, al cabo de los cuales, por gravimetría, se determinó el contenido de

humedad de equilibrio (CHE) de las mismas. Las isothermas se realizaron a 15, 25 y 35°C con tres replicas para cada temperatura.

4.5.1 Clasificación cuantitativa de las isothermas. Dado que las isothermas pueden clasificarse como tipo I, II, III ó IV, según el fenómeno de adsorción asociado y las características de la muestra evaluada, se realizó una clasificación cuantitativa de las mismas siguiendo la metodología planteada por Blahovec y Yanniotis (2009). Se realizó una regresión no lineal de los datos experimentales de contenido de humedad en equilibrio CHE (denominado “m” en la ecuación 3) vs a_w . Con la ecuación (3) se determinaron las constantes a_1 , a_2 , b_1 y b_2 . Los valores de X_4 , D_{10} y R_{fi} fueron calculados con las ecuaciones 4 a 9. La ecuación 7 se usó cuando $b_1 \neq b_2$ y la ecuación 8 cuando $b_1 = b_2 = b$ y $0 < a_2 - a_1 < 2b$. Los resultados fueron comparados con los de la tabla 6 para obtener la clasificación.

$$m = \frac{a_w}{a_1 + b_1 a_w} + \frac{a_w}{a_2 - b_2 a_w} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde m : contenido de humedad de equilibrio; a_w : actividad de agua y a_1 , b_1 , a_2 y b_2 son parámetros de ajuste o constantes.

$$X_4 = \frac{b_1 - b_2}{a_1 + a_2} \quad \text{Ec. 4}$$

$$X_3 = \frac{b_1 b_2}{a_1 + a_2} \quad \text{Ec. 5}$$

$$D_{10} = \frac{a_2^2 b_1 - a_1^2 b_2}{(a_1 + a_2)^2} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde x_4 , x_3 , y D_{10} son constantes.

$$a_{wm} = -\frac{1}{X_4} \left[1 \pm \sqrt{1 \pm \frac{X_4 D_{10}}{X_3}} \right] \quad \text{Ec. 7}$$

$$a_{wm} = \frac{a_2 - a_1}{2b} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde a_{wm} es el punto de inflexión de la curva $a_w/m - a_w$.

$$R_{fi} = \frac{1 - X_3 \frac{2 + X_4}{D_{10}}}{(1 + X_4)^2} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde R_{fi} es la relación entre la primera derivada en $a_w=1$ y la primera derivada en $a_w=0$, en la curva $a_w/m - a_w$.

Tabla 6. Características de los tipos de isotermas de adsorción

Parámetro	D_{10}	R_{fi}	a_{wm}	X_4
I Tipo Langmuir	P	P	-	P
II GAB				
Ila	P	N	(0.1)	<-0.1, 0.1>
Ilb	P	N	(0.1)	$X_4 < -0.1$
Ilc	P	N	(0.1)	$X_4 > 0.1$
III	N	P	-	N

P: positivo N: negativo

Fuente: Blahovec y Yanniotis, 2009

4.5.2 Modelación de datos experimentales. Se emplearon los modelos matemáticos de GAB, Oswin, Smith, Caurie, Henderson y Peleg, para determinar el de mejor ajuste a los valores experimentales de adsorción de agua. Las expresiones matemáticas correspondientes a cada modelo se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Modelos para el ajuste de los datos experimentales de las isotermas de adsorción

Nombre de modelo	Ecuación del modelo	
GAB (Van den Berg, 1985)	$m = \frac{m_0 C k a_w}{[(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)]}$	Ec.11
Caurie (Caurie, 1970)	$m = \exp(a + b a_w)$	Ec.12
Oswin (Oswin, 1946)	$m = a \left(\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right)^b$	Ec.13
Smith (Smith, 1947)	$m = A + B \ln(1 - a_w)$	Ec.14
Henderson (Henderson, 1952)	$m = \left(- \frac{\ln(1 - a_w)}{A} \right)^{1/B}$	Ec.15
Peleg (Peleg, 1993)	$m = k_1(a_w)^{n_1} + k_2(a_w)^{n_2}$	Ec.16

Fuente: La reportada para cada modelo

Se usó el programa Polymath 6.0 (2004, Build 204), para estimar los parámetros de cada modelo mediante regresión no lineal. Para determinar el modelo de mejor ajuste de los datos experimentales, se empleó la ecuación 10 que corresponde al MRE (Error medio relativo).

$$MRE(\%) = \frac{100}{N} \sum \left| \frac{M_e - M_p}{M_e} \right| \quad \text{Ec. 10}$$

Donde Me y Mp corresponden a los valores de contenido de humedad experimental y predicha respectivamente y N es el número de datos experimentales. Un modelo es considerado aceptable cuando el valor de MRE es menor al 10% (Samapundo *et al.*, 2007; Toğrul y Arslan, 2007; Lomauro, Bakshi y Labuza, 1985).

4.5.3 Calor isostérico de sorción (Q_{st}). El calor isostérico de sorción es la cantidad de energía requerida para cambiar una unidad de masa de un producto desde la fase líquida hasta la fase de vapor a una temperatura particular y actividad de agua (Al- Muhtaseb *et al.*, 2010). El calor isostérico neto de sorción es la cantidad de energía por la cual el calor de vaporización de humedad en un producto excede el calor latente del agua pura (Labuza, 1968). El calor isostérico de sorción o entalpía diferencial (Q_{st}) se determinó usando la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ec. 17) (Rizvi, 1986), mediante la pendiente de la gráfica $\ln(a_w)$ vs $1/T$ a contenido de humedad de equilibrio constante.

$$\left[\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_m = -\frac{Q_{st}}{R} = -\frac{q_{st} + \lambda}{R} \quad \text{Ec. 17}$$

Donde a_w : actividad de agua; T : Temperatura (K); m : contenido de humedad de equilibrio (% bs); R : constante universal de los gases (8.314 J/molK); q_{st} : calor isostérico neto de sorción (KJ/mol) y λ : calor de vaporización del agua pura (KJ/mol).

4.6 PROPIEDADES TÉRMICAS

4.6.1 Calorimetría de barrido diferencial. Se evaluó bajo la norma ASTM D3418-08 aplicada al análisis de materiales poliméricos, con algunas modificaciones. Cada uno de los productos moldeados se analizó usando un equipo de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) (TA Instruments, Q20, USA). Se tomaron muestras de 8 a 10 mg del material (equilibradas a $50\% \pm 5$ de humedad relativa) con precisión de $\pm 10 \mu\text{m}$ y se depositaron en crisoles de aluminio sellados herméticamente. Las muestras fueron sometidas a tres ciclos térmicos. El primer ciclo se realizó para eliminar la historia térmica previa de la muestra calentándola desde -50°C hasta 225°C a una velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantuvo una isoterma (temperatura constante) de un minuto; en el segundo ciclo, las muestras se enfriaron hasta -50°C y se mantuvo esta temperatura (isoterma) un minuto. Finalmente en el tercer ciclo, el calentamiento se repitió a una velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 200°C . Las corridas se realizaron en ambiente de nitrógeno grado UAP (Ultra Alta Pureza). Los termogramas obtenidos por calorimetría DSC fueron analizados usando el software *Universal Analysis 2000* (TA Instruments, USA) para identificar las transiciones de fase (fusión y transición vítrea).

4.7 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los resultados de este estudio fueron analizados mediante ANAVA (análisis de varianza) multivariante ó unvariante usando el programa SPSS® (Versión 11.5.1, 2002). El análisis post-varianza de los resultados de los diseños exploratorios preliminares (Tabla 1 y 2) fue realizado con el programa MATLAB (R2008a), para obtener las ecuaciones de modelación del experimento, las superficies de respuesta y los contornos. El análisis post-varianza de los resultados de propiedades mecánicas, térmicas y de adsorción fue realizado usando la prueba de Tukey para comparación de medias con el programa SPSS® (Versión 11.5.1, 2002).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 PRODUCCIÓN DE LOS MATERIALES CON LA TÉCNICA DE MOLDEO POR COMPRESIÓN

5.1.1 Diseño exploratorio 1. Los resultados de los 243 tratamientos planteados en el diseño exploratorio 1 (Tabla 1) se presentan en el anexo A. En el anexo B, se muestran los valores del patrón de comparación evaluado.

Los tratamientos con 20 y 40% de agua en la mezcla fueron descartados debido a que las muestras presentaron desprendimiento de partículas al tacto, indicando que la cantidad de agua fue insuficiente. Estos tratamientos corresponden a los de las mezclas I, II, IV, V, VII, VIII, X, XI, XIII, XIV, XVI, XVII, XIX, XX, XXII, XXIII, XXV y XVI (Cuadro 2 y Anexo A). Asimismo, fueron descartados los tratamientos que presentaron una resistencia máxima de tensión (σ_T) inferior a la muestra patrón de poliestireno ($\sigma_T = 1.15$ MPa), estos fueron VI, IX, XV, XVIII, XXIV y XVII (Cuadro 2 y Anexo A). Por consiguiente los tratamientos con las mezclas III, XII y XXI fueron los que presentaron valores de σ_T superiores a los de las muestras de poliestireno, y también adecuado comportamiento al tacto. Los datos fueron valorados mediante análisis de varianza de un factor (Anexo A).

Puede notarse que en las tres mezclas seleccionadas la concentración de glicerol fue 15% (Cuadro 2). Similares resultados fueron reportados por Yu, Li y Ren, 2009 en láminas compuestas de almidón/arcilla plastificadas con diferentes concentraciones de glicerol, quienes concluyeron que las muestras elaboradas con 15% de glicerol presentaron los mejores resultados en las propiedades mecánicas. Esto obedece principalmente a un fenómeno de saturación del plastificante, el cual es alcanzado en la concentración entre 0 y 20% (Yu, Li y Ren, 2009), lo que corresponde a la saturación de los sitios de enlace almidón-plastificante. Por debajo de la saturación, el glicerol induce rigidez al material lo que se representa por un aumento en el esfuerzo de tensión (Yu, Li y Ren, 2009). Este comportamiento antiplastificante (Lourdin, Bizot y Colonna, 1991), ocurre cuando la movilidad local de la molécula de almidón se pierde al adicionarse bajas cantidades de plastificante (Yu, Li y Ren, 2009). En el presente trabajo, fueron realizadas pruebas preliminares de tensión en muestras con concentraciones de plastificante por debajo del 15% (5 y 10%) (Cuadro 2) cuyos valores de esfuerzo estuvieron por debajo de 1MPa, de forma similar en otros estudios se reportó el mismo efecto, en láminas a base de almidón de arvejas en el rango de concentración de 0 a 20% (Zhang y Han, 2010) y en láminas de almidón de yuca plastificadas con glicerol en concentraciones por debajo del 5% (Chang, Abd y Seow, 2006). Por encima de la saturación, el glicerol actúa realmente como plastificante, formando clusters que permiten el incremento de la movilidad de las

cadena y moléculas del polímero, y esto se representa por la disminución de σ_T (Figura 2 y Anexo C).

Para la evaluación estadística de las mezclas elegidas se planteó la siguiente hipótesis:

-Hipótesis alternante 1: “Existen diferencias significativas entre los tratamientos de las mezclas III, XII y XXI en el esfuerzo máximo ante la tensión”.

La información del Anova para σ_T las mezclas III, XII y XXI (Anexo A), permitió aceptar con una certeza del 99.9% ($p < 0.01$) la hipótesis alternante 1, ya que F calculado es mayor que F crítico. Por consiguiente se pudo evidenciar que existen diferencias significativas en σ_T entre los 27 tratamientos evaluados en las muestras de materiales moldeados por compresión. De acuerdo a este resultado, se realizó un análisis por superficie de respuesta con el objeto de optimizar las condiciones de los factores evaluados.

Para las mezclas seleccionadas (III, XII y XXI), la concentración de plastificante y el contenido de agua en la mezcla presentan valores fijos de 15% y 60% respectivamente (ver cuadro 2), los valores experimentales a evaluar se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Variables para análisis de superficie de respuesta. Diseño exploratorio 1.

Factor	Variable	Nivel	Código
Temperatura de los moldes (°C)	X_1	Alto: 180	1
		Bajo: 120	-1
		Centro: 150	0
Tiempo de compresión (minutos)	X_2	Alto: 20	1
		Bajo: 5	-1
		Centro: 10	0
Concentración de fibra de fique (%)	X_3	Alto: 25	1
		Bajo: 15	-1
		Centro: 20	0

Fuente: Autor

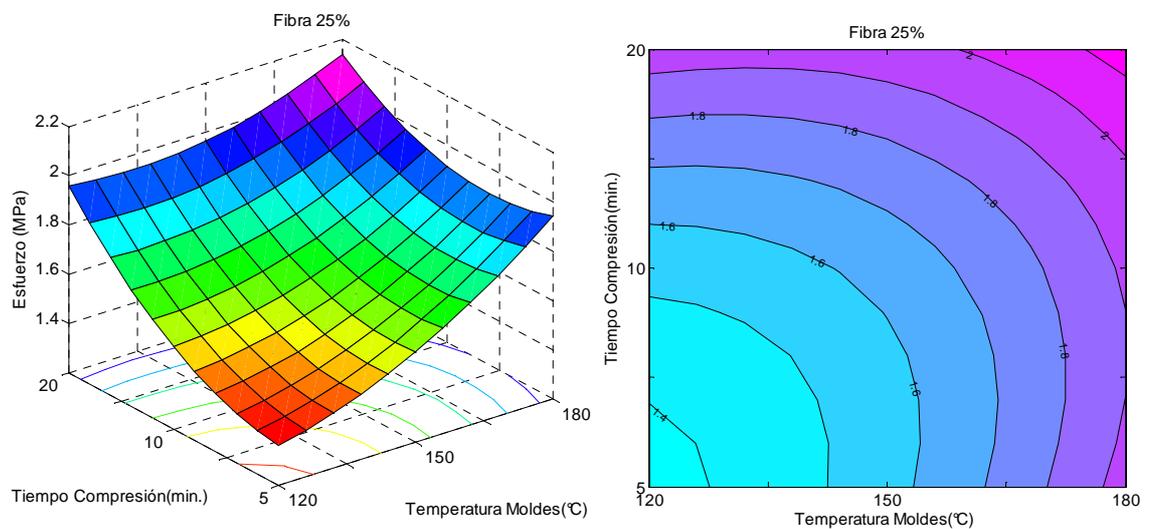
La ecuación 18 (Ec. 18) modeló adecuadamente el experimento para predecir la resistencia máxima de tensión de los materiales moldeados por compresión, con un coeficiente de correlación $R^2=0.95$.

$$y = 1.7134 + 0.0646X_1 + 0.0511X_2 + 0.1268X_3 + 0.0864X_1^2 + 0.1267X_2^2 - 0.2017X_3X_3 - 0.09916X_1X_2 + 0.1252X_1X_3 + 0.1477X_2X_3 \quad \text{Ec. (18)}$$

Las figuras 2 a 4 presentan mediante superficies de respuesta y gráficos de contorno, el efecto de las variables tiempo de compresión, temperatura de moldes

(compresión) y concentración de fibra sobre σ_T . En el anexo C, se muestran las figuras complementarias para valores fijos de porcentaje de fibra (20 y 15%), temperatura de moldes (120 y 150°C) y tiempo de compresión (10 y 20 minutos). La figura 2, evidencia que el incremento en el tiempo y temperatura de compresión, aumentó el σ_T , y comparando con las superficies de porcentajes de fibra 20 y 15% (Anexo C), la figura 2, presentó el valor más alto de σ_T , indicando el efecto reforzante de la fibra de fique incorporada.

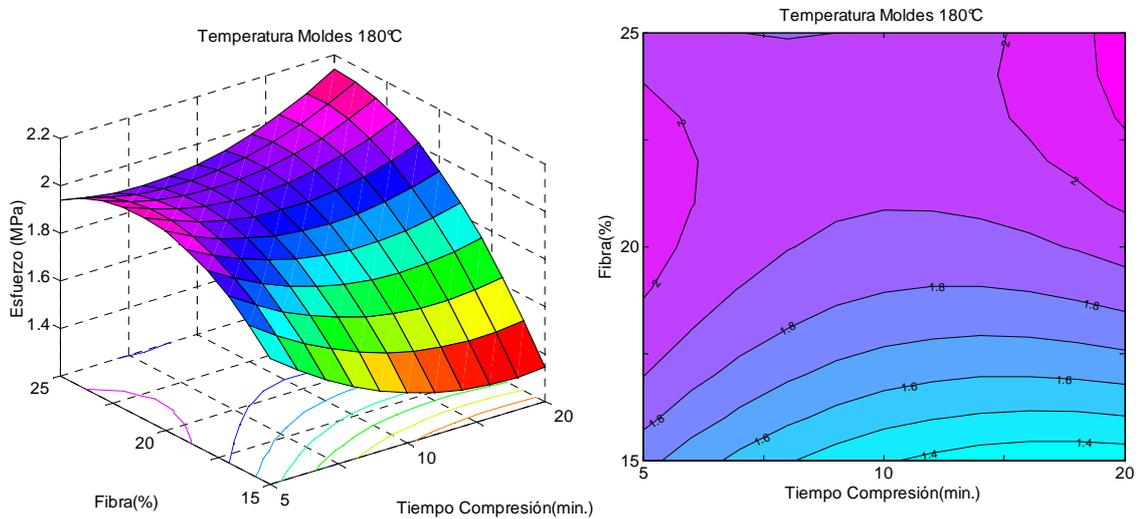
Figura 2. Influencia del tiempo y temperatura de compresión sobre σ_T en muestras con 25% de fibra, representada mediante superficie de respuesta y contorno.



Fuente: Autor

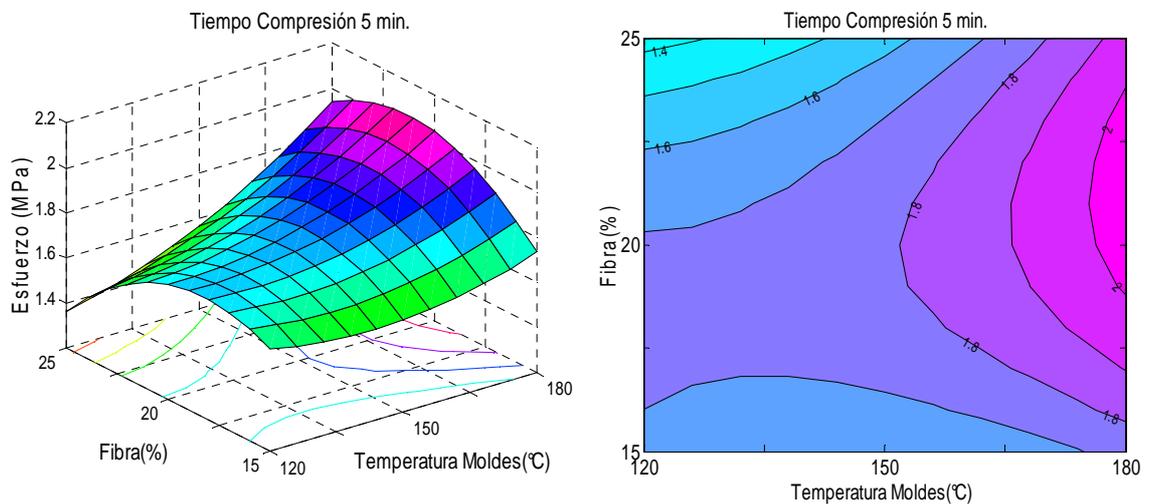
Con el propósito de obtener un material en el menor tiempo de compresión con alta resistencia mecánica ante el esfuerzo de tensión, se deduce con la figura 3 que para tiempos inferiores o iguales a 5 min se requieren temperaturas de los moldes de 180°C o superiores, y con respecto a la fibra se requieren concentraciones entre 20 y 25%. En la figura 4 se representa la superficie de respuesta y contorno para el tiempo de compresión de moldes de 5 min, apreciándose una valor mayor de σ_T con el nivel más alto de temperatura de compresión propiciada por los moldes (180°C).

Figura 3. Influencia del % de fibra y el tiempo de compresión sobre σ_T de tensión en muestras comprimidas a 180°C, representada mediante superficie de respuesta y contorno.



Fuente: Autor

Figura 4. Influencia del % de fibra y el temperatura de compresión sobre σ_T en muestras comprimidas durante 5 minutos, representada mediante superficie de respuesta y contorno.



Fuente: Autor

5.1.2 Diseño exploratorio 2. Con base en los resultados obtenidos en el diseño exploratorio 1, en este segundo diseño exploratorio se evaluaron la temperatura y tiempo de compresión (Tabla 2) en la mezcla XXI (seleccionada aleatoriamente).

Los resultados de los 27 tratamientos se presentan en el anexo A y fueron valorados estadísticamente mediante análisis de varianza de un factor (Anexo A).

Se planteó la siguiente hipótesis:

-Hipótesis alternante 2: “Existen diferencias significativas en la resistencia máxima de tensión entre los tratamientos valorados en diseño exploratorio 2”.

De acuerdo a la información del anova para este segundo diseño exploratorio (Anexo A), la hipótesis alternante 2 se acepta con una confianza del 99%. Por lo tanto, se realizó un análisis por superficie de respuesta para σ_T con las variables presentadas en la tabla 9.

Tabla 9. Variables para análisis de superficie de respuesta. Diseño exploratorio 2

Factor	Variable	Nivel	Código
Temperatura de los molde (°C)	X ₁	Alto:200	1
		Bajo: 180	-1
		Centro: 190	0
Tiempo de compresión (minutos)	X ₂	Alto: 4	1
		Bajo: 2	-1
		Centro: 3	0
Contenido de agua en la mezcla* (%)	X ₃	Alto: 70	1
		Bajo: 60	-1
		Centro: 65	0

*Mezcla: HY: Harina de Yuca + FF: Fibra de fique + G: Glicerol

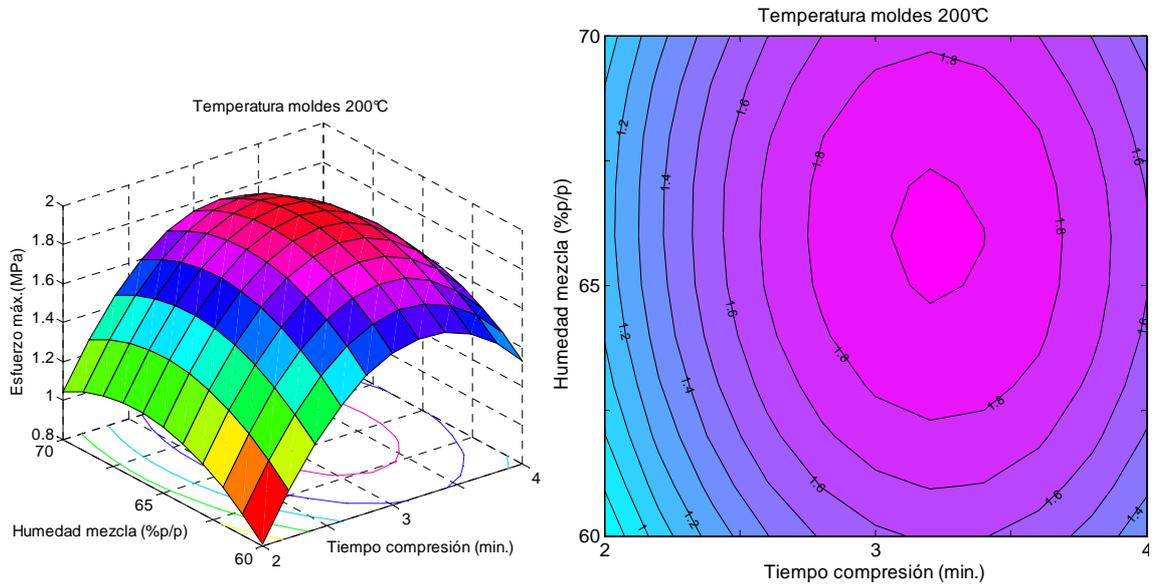
Fuente: Autor

La ecuación 19 modeló adecuadamente el experimento para predecir el σ_T de los materiales moldeados por compresión, con un coeficiente de correlación $R^2=0.96$.

$$y = 1.2559 + 0.00676X_1 + 0.2788X_2 + 0.0734X_3 + 0.6204X_1^2 - 0.5110X_2^2 - 0.2123X_3^2 - 0.0461X_1X_2 + 0.0162 X_1X_3 - 0.0282 X_2X_3 \quad \text{Ec. (19)}$$

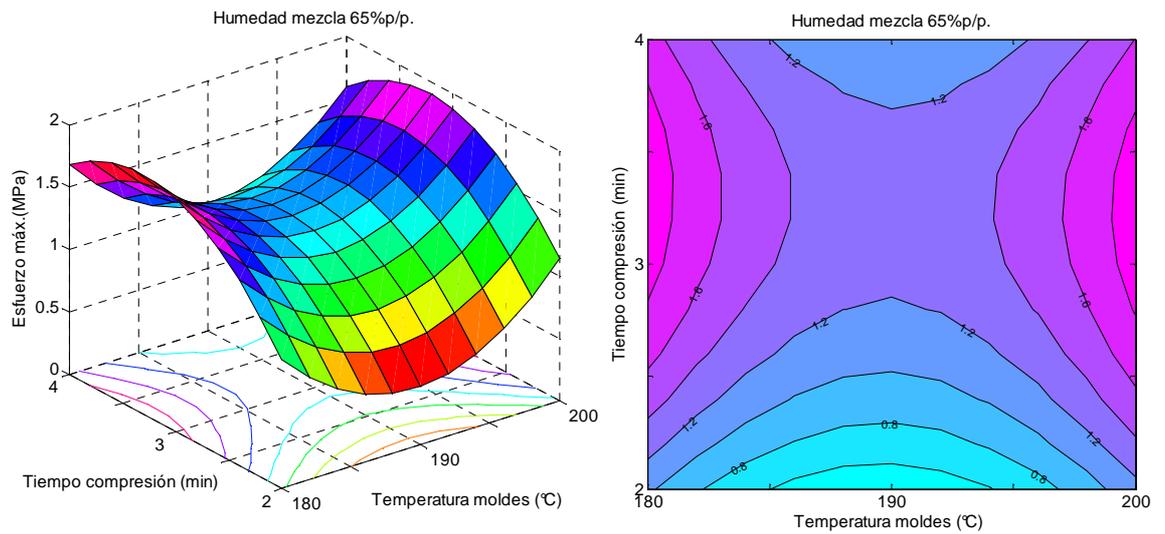
Las figuras 5 a 7, presentan mediante superficies de respuesta y gráficos de contorno, el efecto de las variables tiempo de compresión, temperatura de moldes (compresión) y humedad de la mezcla sobre σ_T . En el anexo D, se muestran las figuras complementarias para valores fijos de temperatura de moldes (180 y 190°C), tiempo de compresión (2 y 4 minutos) y porcentaje de humedad en la mezcla (60 y 70%).

Figura 5. Influencia del contenido de humedad en la mezcla y el tiempo de compresión sobre σ_T en muestras comprimidas a 200°C, representada mediante superficie de respuesta y contorno.



Fuente: Autor

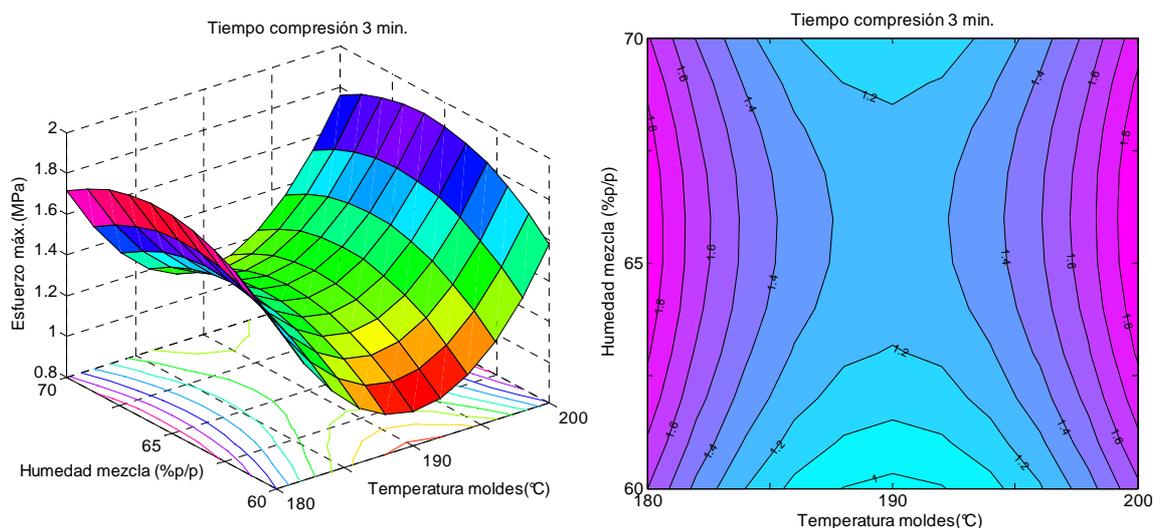
Figura 6. Influencia del tiempo y temperatura de compresión sobre σ_T en muestras con 65% de humedad en la mezcla, representada mediante superficie de respuesta y contorno.



Fuente: Autor

Puede observarse en la figura 5 que la temperatura óptima para la elaboración de las muestras moldeadas por compresión fue 200°C (ver figuras de temperaturas 180 y 190°C fijas, Anexo D), ya que con este valor, se pueden obtener σ_T superiores a 1.9 MPa, comprimiendo la muestra a 3.3 minutos con humedad en la mezcla de 65%. Las figuras que muestran valores de porcentaje de humedad fijos (Anexo D), indican que 65% fue el valor de agua en la mezcla adecuado con el que se lograron σ_T superiores a 1.8 MPa, comprimiendo a 200°C durante 3.2 ± 0.2 minutos. Respecto al tiempo de compresión, al evaluar 3 minutos como valor fijo (Figura 7), se logró obtener muestras con σ_T superior a 1.8 MPa, a temperatura de 200°C y contenido de agua de la mezcla de 65 ± 2 %, mientras que a 2 y 4 minutos se presentaron valores de σ_T 1.2 y 1.6 MPa respectivamente (Anexo D).

Figura 7. Influencia del contenido de humedad y la temperatura de compresión sobre σ_T en muestras comprimidas durante 3 minutos, representada mediante superficie de respuesta y contorno.



Fuente: Autor

Finalmente, las condiciones óptimas para la producción de los materiales en estudio fueron: 200°C en los moldes (temperatura de compresión), 3 minutos de compresión y 65% de contenido de humedad en la mezcla. Variables similares se reportaron en la elaboración de empaques moldeados por compresión a base de almidón de yuca a 200°C y 3 minutos de proceso (Reo Ion, 2006).

A estas condiciones determinadas (200°C, 3 min y 65% de humedad) se realizaron pruebas preliminares para evaluar el comportamiento de la humedad del material. Se observó que los materiales ganaron rápidamente humedad, por lo cual se realizaron tratamientos adicionales (Cuadro 3), en los que se agregó cera

de abejas, cera de carnauba, cera para frutas, goma guar, sin obtener resultados favorables. Posteriormente se adicionó aceite vegetal y tween 80 en diversas proporciones (Cuadro 3) (experimentando con la mezcla XXI) y se evaluó el contenido de humedad en el tiempo vs el σ_T encontrando que la composición con alto σ_T y baja higroscopicidad fue la correspondiente al tratamiento A7 (Figura 8), por lo que el desarrollo experimental se continuó con esta composición.

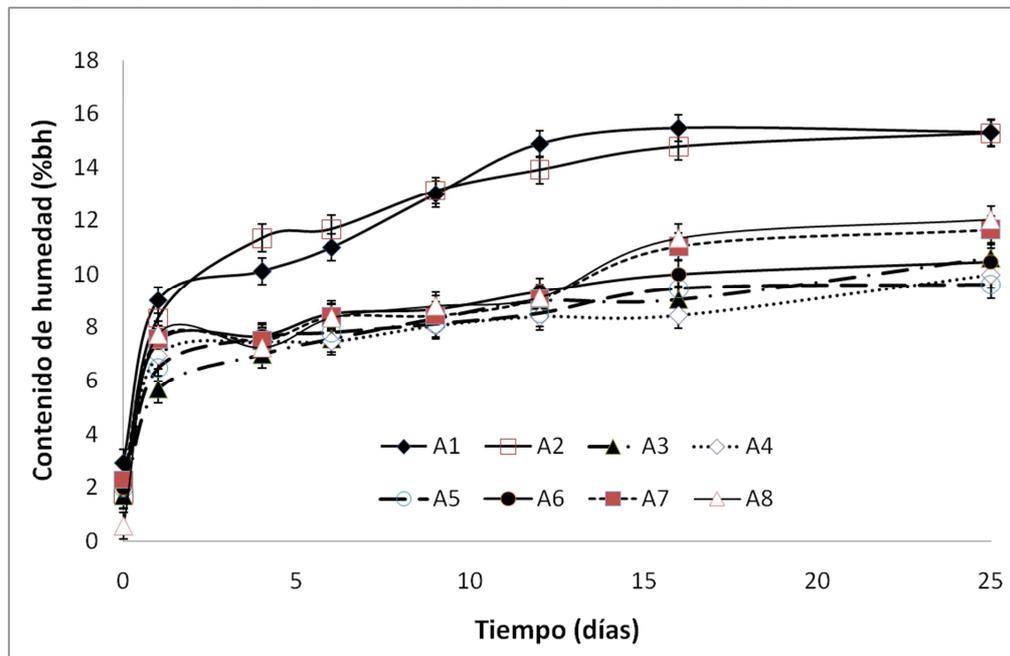
Cuadro 3. Pruebas adicionales composición mezclas

Tratam.	Harina de yuca (g)	Fibra de fique (g)	Glicerol (g)	Aceite vegetal (g)	Tween 80 (g)	Agua (g)	Esfuerzo tensil* (MPa)
A1	48	20	12	0	0.00	52	1.81
A2	48	20	12	0	1.60	52	1.68
A3	48	20	0	12	0.00	52	1.45
A4	48	20	0	12	1.60	52	1.40
A5	48	20	0	12	4.46	52	1.10
A6	48	20	6	6	0.00	52	1.74
A7	48	20	6	6	1.60	52	1.83
A8	48	20	6	6	4.46	52	1.48

*Evaluado en día 25 a 70%HR

Fuente: Autor

Figura 8. Evaluación adsorción humedad tratamientos Cuadro 3



Fuente: Autor

5.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

Como resultado de las pruebas y diseños exploratorios preliminares, para el desarrollo de la evaluación de las propiedades mecánicas, térmicas y de sorción las mezclas 1, 2 y 3 fueron:

M1: Harina: 60%; Fibra: 25%;

M2: Harina: 65%; Fibra: 20%;

M3: Harina: 70%; Fibra: 15%;

En todas las mezclas se usó Glicerol: 7.5%; Aceite vegetal: 7.5% y se adicionó el 65% en peso de agua y el 2% en peso de Tween 80.

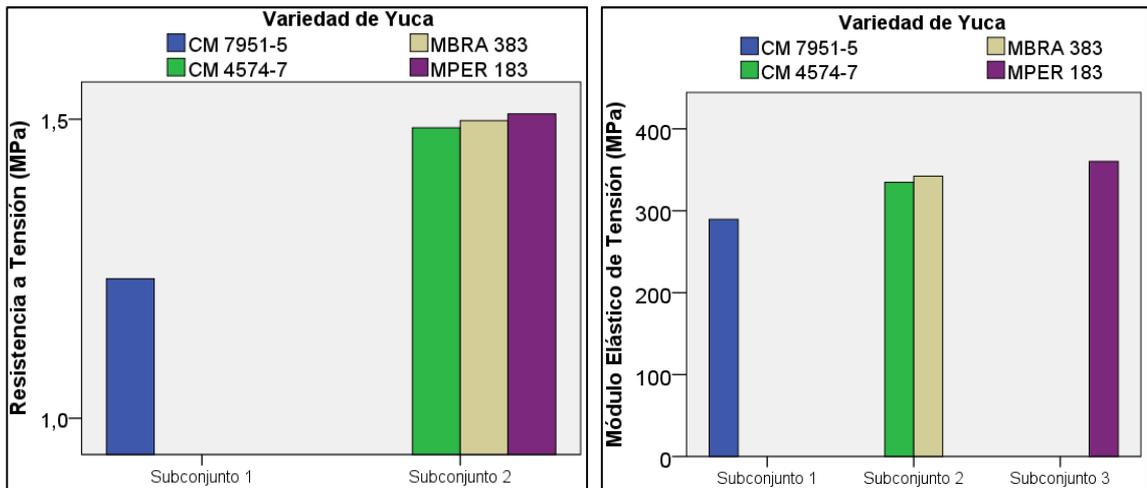
5.2.1 Tensión. Los resultados de la prueba de tracción o tensión de las muestras acondicionadas con humedad final de $10 \pm 0.5\%$ en base húmeda, se presentan en el anexo E. Se realizó un análisis de varianza multivariante para determinar el efecto de los factores variedad de yuca y mezcla sobre la resistencia máxima de tensión (σ_T), y modulo de elasticidad (E_T) obtenidos tras la tracción de las muestras.

El análisis de varianza (Anexo E), mostró que los factores “Variedad de Yuca” y “Mezcla” afectaron significativamente el σ_T y E_T de las muestras moldeadas por compresión, al someterlas a una prueba de tensión. Los valores F indicaron que la “variedad de yuca” afectó en mayor medida el E_T y en menor medida el σ_T , y la “mezcla” afectó mayormente el σ_T , y en menor grado el E_T . Las figuras 9 y 10 muestran el agrupamiento de las variables en las respuestas evaluadas.

La figura 9, muestra que los materiales elaborados con harina de yuca de variedad MPER 183 presentaron mayor σ_T , y E_T , comparado con las otras variedades. Las muestras de poliestireno expandido (patrón de comparación) presentaron E_T de 60.4MPa, σ_T de 1.15MPa (Anexo B). En general, las muestras de bioplásticos presentaron valores superiores al patrón de comparación en cuanto a σ_T y E_T , destacándose la variedad de yuca MPER 183 con 1.75 MPa y 366.66 MPa respectivamente. Otros estudios mostraron valores de E_T menores a 250 MPa, en barras moldeadas por compresión elaboradas con almidón termoplástico de papa con glicerol y agua (Hulleman *et al.*, 1999). Los valores promedio de propiedades mecánicas de tensión de los bioplásticos a base de harina de yuca MPER 183 son cercanos a los reportados por Reolon, 2006, quien evaluó muestras de bandejas moldeadas por compresión a base de almidón de yuca, cal y fibras celulósicas, y encontró valores de σ_T 1.7 MPa en muestras de 3 mm de espesor con 15% de fibra y comprimidas a 200°C durante 3 minutos; en otro estudio realizado en espumas extruidas a partir de almidón de papa y fibra de coco para uso como material de empaque, reportaron valores de $\sigma_T < 1$ MPa (Aguilar-Palazuelos *et al.*, 2007). Sin embargo, comparados con otro tipo de compuestos biodegradables, los

valores de σ_T y E_T de las muestras moldeadas basadas en harina de yuca, son bajos. Un estudio en compuestos biodegradables moldeados por compresión a base de Mater-Bi® (mezcla comercial de almidón, celulosa y aditivos) con refuerzos de fibra de sisal, encontró valores de σ_T : 16.8 MPa y E_T : 2.20 GPa (Alvarez, Ruscekaite y Vazquez, 2003).

Figura 9. Comparación de medias prueba de Tukey para variedades de yuca. Prueba de tensión



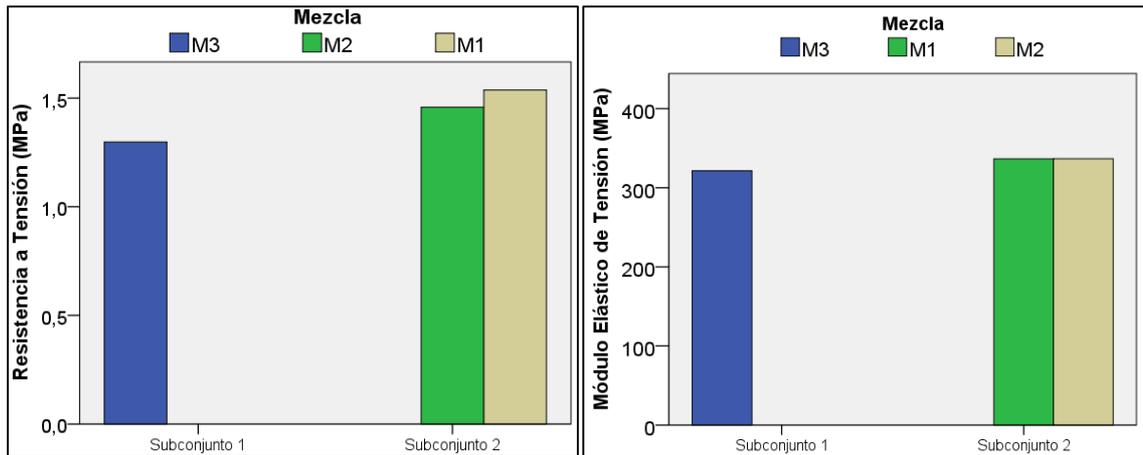
Fuente: Autor

Por otra parte, de acuerdo con Janssen y Moscicki (2010), la excesiva expansión y la presencia de poros afecta adversamente los valores de σ_T de los materiales termoplásticos; en las muestras valoradas la presencia de porosidades se evidencia con las micrografías tomadas con la técnica SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) (Anexo F), en las que se observan grietas y espacios intersticiales en la superficie del material, y también se aprecia una incompleta plastificación de los gránulos de almidón en el material moldeado, lo que puede estar influyendo en las respuestas a la tensión observadas. Se ha reportado que los valores más bajos de E_T fueron obtenidos en muestras extruidas basadas en almidón de maíz por causa de la presencia de poros en los extruidos (Janssen y Moscicki, 2010).

La figura 10, indica que la composición adecuada para la elaboración de los bioplásticos es la mezcla 1 (M1), la cual está integrada por 6 partes de harina, 2.5 de fibra de fique, 7.5 de plastificante, 7.5 de aceite vegetal, 65%p/p de agua y 2%p/p de tween 80 con respecto a la mezcla (harina, fibra, plastificante y aceite). El incremento en el contenido de harina y disminución en el contenido de fibra de fique (M3) disminuye el σ_T y E_T de los bioplásticos semirrígidos evaluados. Este es un fenómeno esperado, considerando que la incorporación de fibra imparte rigidez y restringe el estiramiento o deformación del material lo que conlleva a una

inevitable disminución en la ductilidad del mismo (Belhassen *et al.*, 2009). Similar comportamiento presentado en las probetas estudiadas, fue evidente en muestras termoplásticas extruidas de almidón de papa mezclado con polietileno de baja densidad (LDPE) en las que el incremento del contenido de almidón disminuyó las propiedades mecánicas de σ_T y E_T (Park *et al.*, 2002).

Figura 10. Comparación de medias prueba de Tukey para composición de la mezcla. Prueba de tensión



Fuente: Autor

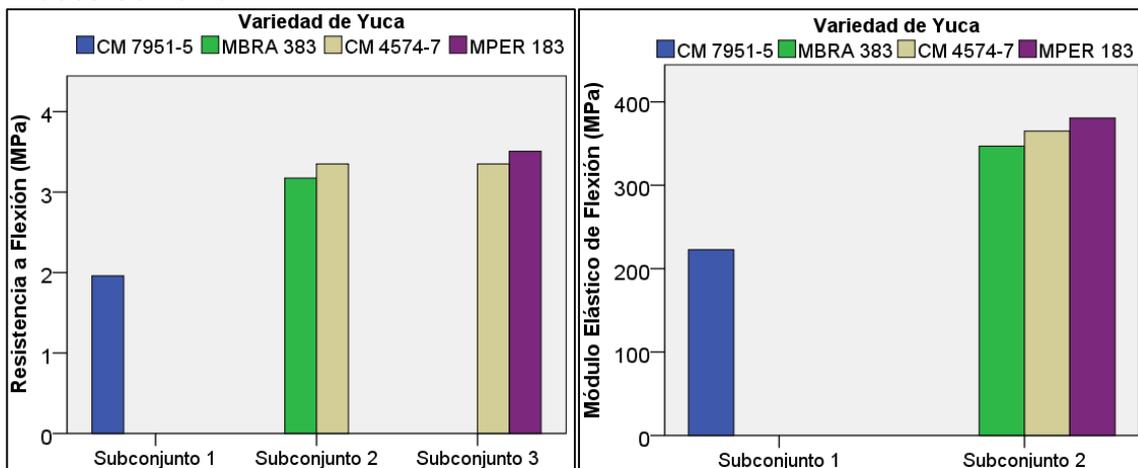
Se realizaron pruebas de tensión de muestras moldeadas por compresión sin adición de fibra de fique, obteniéndose valores de 1.1 MPa y 164 MPa para σ_T y E_T , respectivamente (Anexo B). Además, la inclusión de fique en la matriz incrementó la resistencia a la tensión en 37.2%, 36.2%, 35.1% y 12.1% y el módulo elástico en 119.7%, 108.7%, 104.1% y 76.5% para las muestras con harina de variedades MPER 183, MBRA 383, CM 4574-7 y CM 7951-5, respectivamente. Esto indica que la fibra está actuando como refuerzo en la matriz termoplástica, dado el incremento de dichas propiedades mecánicas al ser incorporada como componente en la mezcla. Otro parámetro que justifica la cualidad reforzante de la fibra de fique en las muestras valoradas es la razón de proporción o de aspecto “*aspect ratio*” de la fibra (Kalaitzidou *et al.*, 2007), la cual está dada por “L/D” donde “L” es la longitud de la fibra y “D” el diámetro de la fibra. Los valores de razón de aspecto menores a 10 son indicativos de que la fibra no refuerza el material, sino que actúa como relleno; valores entre 10 y 50 representan un efecto moderado de la fibra al incrementar la resistencia tensil y flexural de la matriz a la que se añaden y valores superiores a 50, ratifican el incremento significativo de dichas propiedades mecánicas por efecto de la fibra incorporada (todoenplastico.com). De acuerdo con los resultados de la morfometría de fibra de fique realizada por la técnica de microscopía óptica de alta resolución MOAR (Anexo F), las fibras con longitud promedio de 860 μm y diámetro promedio de 36.2 μm presentaron razón de aspecto de 23.76, indicando

que ejercen un incremento moderado de la resistencia tensil y flexural de los bioplásticos basados en harina de yuca moldeados por compresión.

Al incorporar el 25% de fibra a la mezcla para elaborar el bioplástico, se presentó un aumento del 37% en el σ_T y el 105.3% en el E_T , con respecto a las muestras sin fibra de fique. Este incremento es un indicativo del alto nivel de adhesión entre las fibras de fique y las matriz de harina de yuca plastificada con glicerol y agua, dado su similitud química, la cual favorece el proceso de termoplastificación durante el moldeo por compresión y posteriormente la unión intermolecular entre los puentes de hidrógeno. Este fenómeno de compatibilidad en materiales amiláceos reforzados con fibras naturales también se ha reportado en otros estudios (Puglia, Tomassucci, y Kenny, 2003; Averous, Fringant y Moro, 2001).

5.2.2 Flexión. Los valores de σ_f y E_B obtenidos en la prueba de flexión de las muestras acondicionadas con humedad final entre $10 \pm 0.5\%$ en base húmeda se presentan en el anexo G. El análisis de varianza (Anexo G), mostró que el factor “Variedad de Yuca” afectó significativamente el σ_f y E_B obtenidos en la prueba de flexión de las muestras moldeadas por compresión. Los valores F indicaron que la “variedad de yuca” afectó en mayor medida el σ_f y en menor medida el E_B . La figura 11 muestra el agrupamiento de las variables en las respuestas evaluadas. Puede notarse que las muestras del tratamiento MPER 183, mostraron un comportamiento superior en cuanto a σ_f (3.50 MPa) y E_B (380.51 MPa), frente a las muestras fabricadas con harina de las variedades restantes. Se realizaron ensayos de flexión para el patrón de comparación de poliestireno expandido (Anexo B) y se encontraron valores de E_B : 78.87 MPa y σ_f : 0.96 MPa, lo que permite deducir que las muestras objeto de estudio fueron superiores al patrón de comparación.

Figura 11. Comparación de medias prueba de Tukey para variedades de yuca. Prueba de flexión



Fuente: Autor

Algunos investigadores han reportado estudios de propiedades flexurales para espuma de poliestireno comercial (E_B : 124 MPa; σ_f : 1.61 MPa) y cartón (σ_f : 3.06 MPa) (Shey *et al.*, 2006); al comparar las muestras basadas en harina de yuca éstas fueron superiores en propiedades mecánicas de flexión, dado que σ_f estuvo entre 1.95 y 3.50 MPa y E_B mostró valores entre 222 y 380 MPa. Estos mismos investigadores reportaron similar comportamiento en materiales basados en almidón de papa, trigo y maíz elaborados por moldeo compresión, en condiciones similares de acondicionamiento, con valores de E_B entre 64 y 225 MPa y σ_f entre 1.45 y 3.7 MPa (Shey *et al.*, 2006); y Aguilar-Palazuelos *et al.*, 2007, reportaron valores de E_B entre 14 y 351 MPa en materiales amiláceos obtenidos por extrusión reforzados con fibra de coco.

Adicionalmente se realizaron ensayos de flexión en muestras elaboradas sin adición de fibra de fique (Anexo B), resultados que validan el efecto de refuerzo que está ejerciendo la fibra en las muestras evaluadas, ya que al incorporarla, la resistencia σ_f incrementó en 115.2%, 105.5%, 94.8% y 20.2% y el módulo elástico y E_B en 99.2%, 91.1%, 81.6% y 16.6% para las muestras con harina de variedades MPER 183, CM 4574-7, MBRA 383 y CM 7951-5, respectivamente.

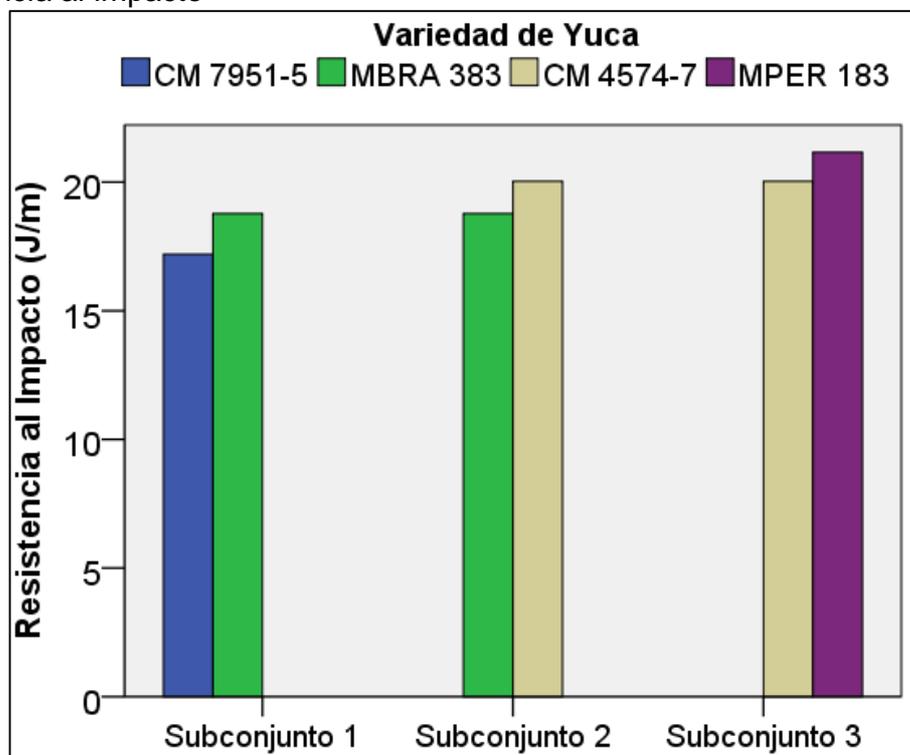
Sin embargo, los valores más altos de propiedades mecánicas flexurales obtenidos en el presente trabajo en muestras manufacturadas con harina de variedad de yuca MPER 183, se consideran bajos frente a otros materiales con aplicaciones similares como espumas biodegradables con 10% de humedad obtenidas por horneado a partir de almidón de yuca reforzadas con fibra de yute, en las que el σ_f en muestras con 1% y 10% de contenido de fibra estuvo entre 3 y 3.5 MPa, y entre 6.5 y 7 MPa respectivamente, siendo $L/D=28.8$; conjuntamente, cuando L/D aumentó a 287.5 el σ_f en muestras con contenido de 10% de fibra resultó por encima de 10 MPa (Soykeabkaew, Supaphol y Rujiravanit, 2004). En otro estudio de compuestos biodegradables elaborados por moldeo compresión reforzados con fibras de sisal se obtuvieron valores de E_B : 2.8 GPa al incorporar 15% de fibra (Alvarez, Ruscekaite y Vazquez, 2003).

5.2.3 Impacto. Los resultados de la resistencia al impacto (RI) de las muestras acondicionadas con humedad final entre $10 \pm 0.5\%$ en base húmeda, se presentan en el anexo H.

El análisis de varianza (Anexo H), mostró que el factor “Variedad de Yuca” afectó significativamente la RI de las muestras moldeadas por compresión. La figura 12 muestra que las probetas elaboradas con harina de la variedad de yuca MPER 183, fueron las que mayor RI presentaron, mientras las elaboradas con harina de CM 7951-5 fueron las de RI más bajo. A diferencia de las pruebas de tensión y flexión, los ensayos de impacto son ensayos de fractura a elevada velocidad en

los que se comunica a una probeta de material una importante cantidad de energía de forma puntual con el fin de provocar su ruptura, determinándose la energía necesaria para ello (Collar, 1996 en Quesada *et al.*, 2006). En los ensayos de tensión, las velocidades de deformación son muy lentas, por lo que las moléculas de la muestra polimérica tienen la oportunidad de deslizar sus cadenas entre sí, logrando altos niveles de deformación; en la prueba de impacto, la velocidad de deformación es extremadamente rápida, por lo que el tiempo es insuficiente para que estos mecanismos ocurran y la muestra se fractura de forma instantánea reflejando la fragilidad de la muestra (Askeland y Phulé, 2004).

Figura 12. Comparación de medias prueba Tukey para variedades de yuca. Resistencia al impacto



Fuente: Autor

Las muestras basadas en harina de yuca presentaron valores superiores frente a compuestos no biodegradables elaborados por curado a partir de resina epóxica reforzados con fibra de sisal y vidrio cuya RI estuvo entre 10 y 12.8 J/m (Ashok *et al.*, 2010), materiales curados a base de resina epóxica y aceite epoxidizado de soya con valores de RI entre 16 y 20 J/m y compuestos biodegradables obtenidos por inyección-moldeo a partir de MaterBi® reforzados con cañamiza (subproducto industria caña) los cuales presentaron valores de RI entre 8.7 y 18.6 J/m (Mutjé *et*

al., 2008). Otro estudio realizado en muestras de resina de poliéster reforzadas con fibra de rastrojo de piña, reportó valores de RI de 8 J/m (Quesada *et al.*, 2005). La literatura reporta que los valores de RI están muy influenciados por la elección fibra/matriz (Plackett *et al.*, 2003; Yu, Li y Ren, 2009). Los valores presentados en la figura 12 reflejan una alta adherencia entre los componentes de la mezcla: fibras y matriz termoplástica, evidenciando la respuesta más alta para las muestras elaboradas con harina de variedad MPER 183. Usualmente, los compuestos reforzados con fibras presentan alta resistencia al impacto, debido a que los altos pesos moleculares del polímero generan entrelazamientos entre sus cadenas, por lo tanto, su movilidad relativa se reduce y la adherencia entre la fibra y la matriz polimérica aumenta, y esto, a su vez aumenta la capacidad de absorción de energía de los compuestos (Srinivasa *et al.*, 2011). Para comprobar el efecto de la adición de fibra en las propiedades de impacto de las muestras, se realizaron ensayos con muestras sin adición de fibra y los resultados se presentan en el anexo B. Estos resultados indican, que efectivamente la adición de fibra mejoró en 23.5% la RI de las muestras valoradas. Sin embargo, frente al patrón de poliestireno expandido (Anexo B) se evidenció una disminución del 2.12% en la RI, lo cual es justificado por la gran cantidad de aire presente dentro de la matriz del poliestireno expandido vs. la presente en el material basado en harina de yuca, la cual favorece la cantidad de energía requerida para impactar la muestra del material sintético no biodegradable.

En general, las muestras moldeadas por compresión sometidas a pruebas de tensión, flexión e impacto, elaboradas con harina de variedad de yuca MPER 183, presentaron características adecuadas en cuanto a comportamiento mecánico.

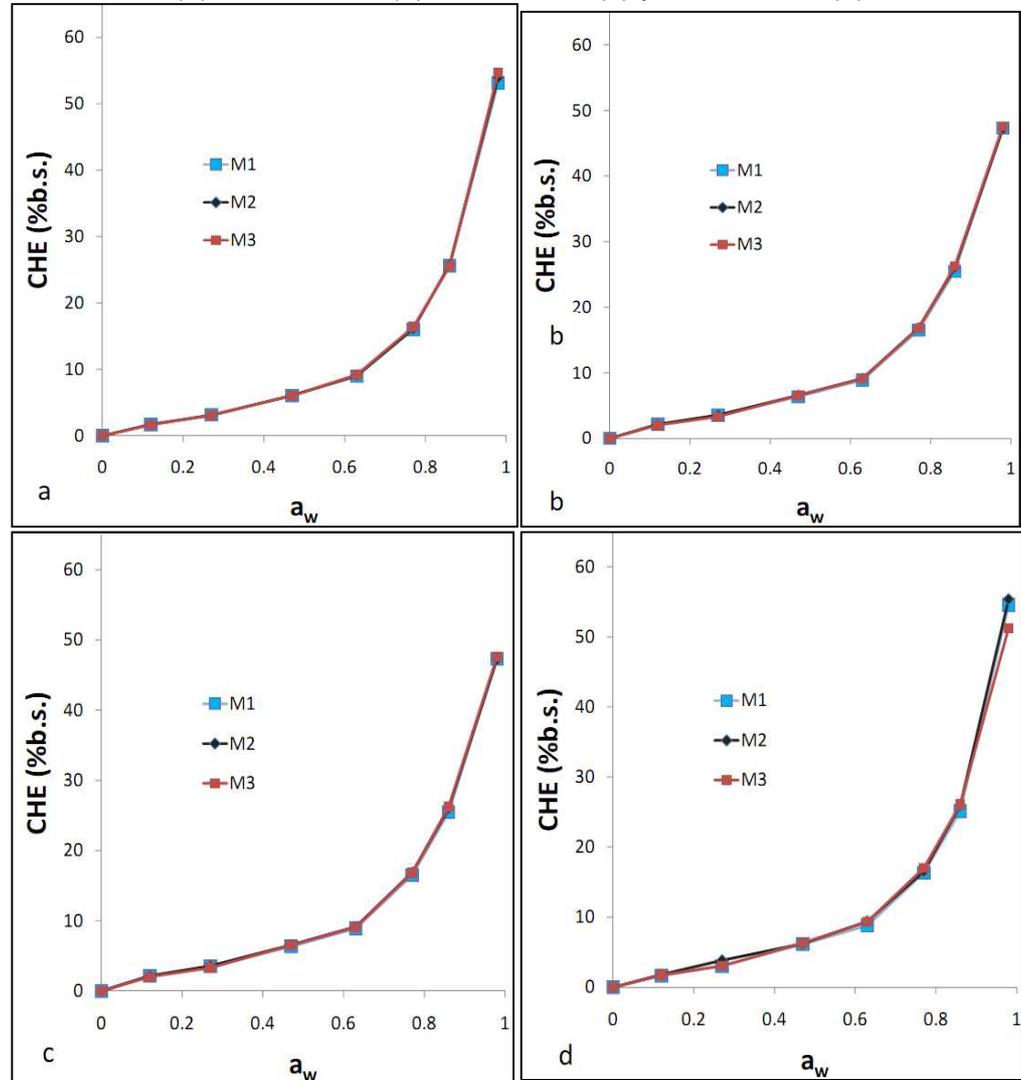
5.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Los valores experimentales de contenido de humedad de equilibrio (CHE) de adsorción de las muestras de los materiales moldeados por compresión de las variedades de harina de yuca evaluadas a las diferentes temperaturas se muestran en las figuras 13 y 14. La forma de las isotermas de adsorción muestra dos tipos de comportamiento, uno en el que se presenta una leve pendiente a bajos valores de a_w estableciendo una curva de tipo sigmoidea como en el caso de la figura 13b y 14c, mientras que en la figura 13d, la curva tiende a ser convexa al eje de la abscisa.

En la figura 14, se evidencia la forma sigmoidea a temperatura de 15°C (Figura 14a), de la convexa a temperatura de 35°C (Figura 14c). La forma sigmoidea de las isotermas de adsorción de los materiales corresponden a las tipo II de acuerdo a la clasificación IUPAC (Bart y Von Gemmingen, 2005) y Brunauer (Ruthven, 2001), este comportamiento es típico en biopolímeros hidrofílicos sensibles al

vapor de agua como películas de almidón, gluten, celulosa en los que se presenta una pendiente leve a baja a_w y un incremento exponencial a alta a_w (Chen y Lai, 2008). Esta característica es frecuente para productos y alimentos ricos en almidón (Aboubakar *et al.*, 2008; Vega, Aravena y Lemus, 2006; Kaymak-Ertekin y Gedik, 2004; Erbas, Ertugay y Certel, 2005; Enrione, Hill y Mitchell, 2007; McMinn, McKee y Magee, 2007), al igual que para fibras naturales (Gouanvé *et al.*, 2006). Similares resultados fueron reportados en muestras de almidón termoplástico con glicerol (Enrione, Hill y Mitchell, 2007) y productos amiláceos como harina de maíz y ñame (Oyelade, Tunde-Akintunde y Igbeka, 2008; Oyelade *et al.*, 2008).

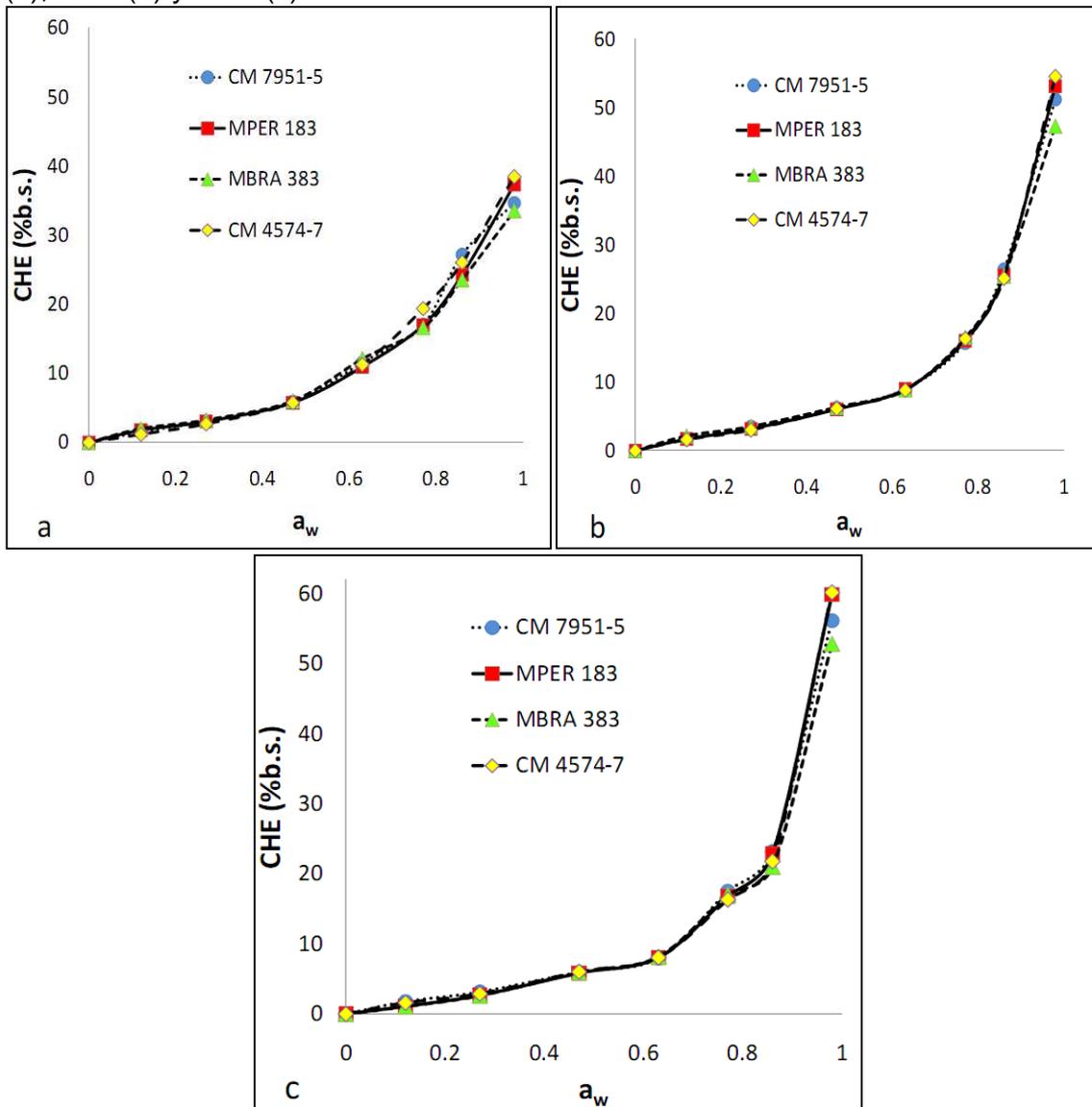
Figura 13. Isotermas de adsorción de los bioplásticos moldeados por compresión CM 7951-5 (a), MPER 183 (b) MBRA 383 (c) y CM 4574-7 (d) a 25°C.



Fuente. Autor

De otro lado, la forma convexa clasifica las isotermas de adsorción como tipo III (Bart y Von Gemmingen, 2005). Comportamientos similares de adsorción de vapor de agua fueron reportados en chocolate en polvo (Medeiros *et al.*, 2006), fruta en polvo (Ceballos, 2008) y raíces de bambú (Choudhury, Sahu y Sharma, 2011), mostrando que las curvas de adsorción eran convexas al eje “x”.

Figura 14. Isotermas de adsorción de los bioplásticos elaborados con M1 a 15°C (a), 25°C (b) y 35°C (c).



Fuente: Autor

De acuerdo a la Figura 14 puede notarse que los materiales adsorbieron menor contenido de agua a valores bajos de a_w , mientras que a valores superiores de 0.6 se presentó un incremento exponencial de adsorción. Las tres zonas en las que se puede dividir la isoterma de sorción son 1 (a_w : 0-0.22), 2 (a_w : 0.22-0.73) y 3 (a_w : 0.73 - 1.0) (Van den Berg y Bruin, 1981). En las zonas 2 y 3 las moléculas de agua penetran en los poros del bioplástico-cuya estructura ya se encuentra hinchada- y se ubican en los espacios vacíos que aún existen. Las moléculas de almidón contenidas en la harina de yuca poseen regiones cristalinas y amorfas, siendo las primeras resistentes a la penetración de solventes por el contrario de las amorfas. El hinchamiento del biopolímero reduce la cristalinidad de las moléculas de almidón presentes en el bioplástico, generando así mayor disponibilidad de grupos polares (Al-Muhtaseb, McMin y Magee, 2004 Feb). La adsorción de agua a valores altos de a_w está influenciada por el tipo de estructura del material, composición y tratamientos precedentes (Chuzel y Zakhia, 1991), estos últimos relacionados con procesos de calentamiento, secado, entre otros. En este contexto, la técnica utilizada para elaborar el bioplástico es el moldeo-compresión, la cual implica incrementos elevados de temperatura y sometimiento a altas presiones, que posiblemente generen cambios en la estructura del compuesto y por ende influyan en su comportamiento de adsorción de agua. Wlodarczyk-Stasiak y Jamroz, 2008, reportaron que la extrusión (procesamiento de polímeros a altas temperaturas) de mezclas almidón-proteína, disminuyó los valores de la monocapa, indicando que efectivamente los tratamientos efectuados sobre el material afectan su comportamiento de sorción, y esto se refleja en el incremento de los sitios de adsorción. También, se debe tener en cuenta que la mayor parte de componentes que forman el bioplástico evaluado (harina de yuca, glicerol y fibra de fique) son de carácter hidrófilo, y esto facilita las interacciones entre los grupos afines al agua.

5.3.1 Clasificación cuantitativa de las isotermas. Las tablas 10 a 12 muestran los valores de las constantes encontradas con las ecuaciones 3 a 9, los cuales permitieron establecer la clasificación cuantitativa de las isotermas de adsorción de los bioplásticos moldeados por compresión. De acuerdo a dichos valores, las isotermas de adsorción de las muestras evaluadas en este estudio corresponden al tipo III. Las curvas de adsorción tipo III son características de productos ricos en componentes solubles (Raj *et al.*, 2002). Existen reportes de isotermas tipo III, en chocolate en polvo (Medeiros *et al.*, 2006), frutas en polvo (Ceballos, 2008) harina de guandul (Corzo y Fuentes, 2004), pestil de uva (masa de uva seca) (Kaya, Fahrettin y Medeni, 2002; Kaya y Kahyaoglu, 2005) y raíces de bambú (Choudhury, Sahu y Sharma, 2011), entre otros.

Tabla 10. Clasificación de las isotermas de adsorción de las muestras elaboradas con M1 a 25°C

Muestra	D_{10}	R_{fi}	a_{wm}	$X4$	R^2	Tipo
CM 7951-5	-0.124	1.014	0.048	-3.762	0.9971	III
MBRA 383	-0.113	.0996	0.637	-1.569	0.9979	III
MPER 183	-0.127	0.998	0.594	-1.578	0.9987	III
CM 4574-7	-0.133	1.000	0.325	-2.147	0.9990	III

Fuente: Autor

Tabla 11. Clasificación de las isotermas de adsorción de las muestras elaboradas con M2 a 25°C

Muestra	D_{10}	R_{fi}	a_{wm}	$X4$	R^2	Tipo
CM 7951-5	-0.118	1.014	0.523	-1.751	0.9983	III
MBRA 383	-0.112	1.000	1.431	-0.858	0.9966	III
MPER 183	-0.132	1.000	1.304	-0.895	0.9987	III
CM 4574-7	-0.121	1.249	1.334	-0.895	0.9987	III

Fuente: Autor

Tabla 12. Clasificación de las isotermas de adsorción de las muestras elaboradas con M3 a 25°C

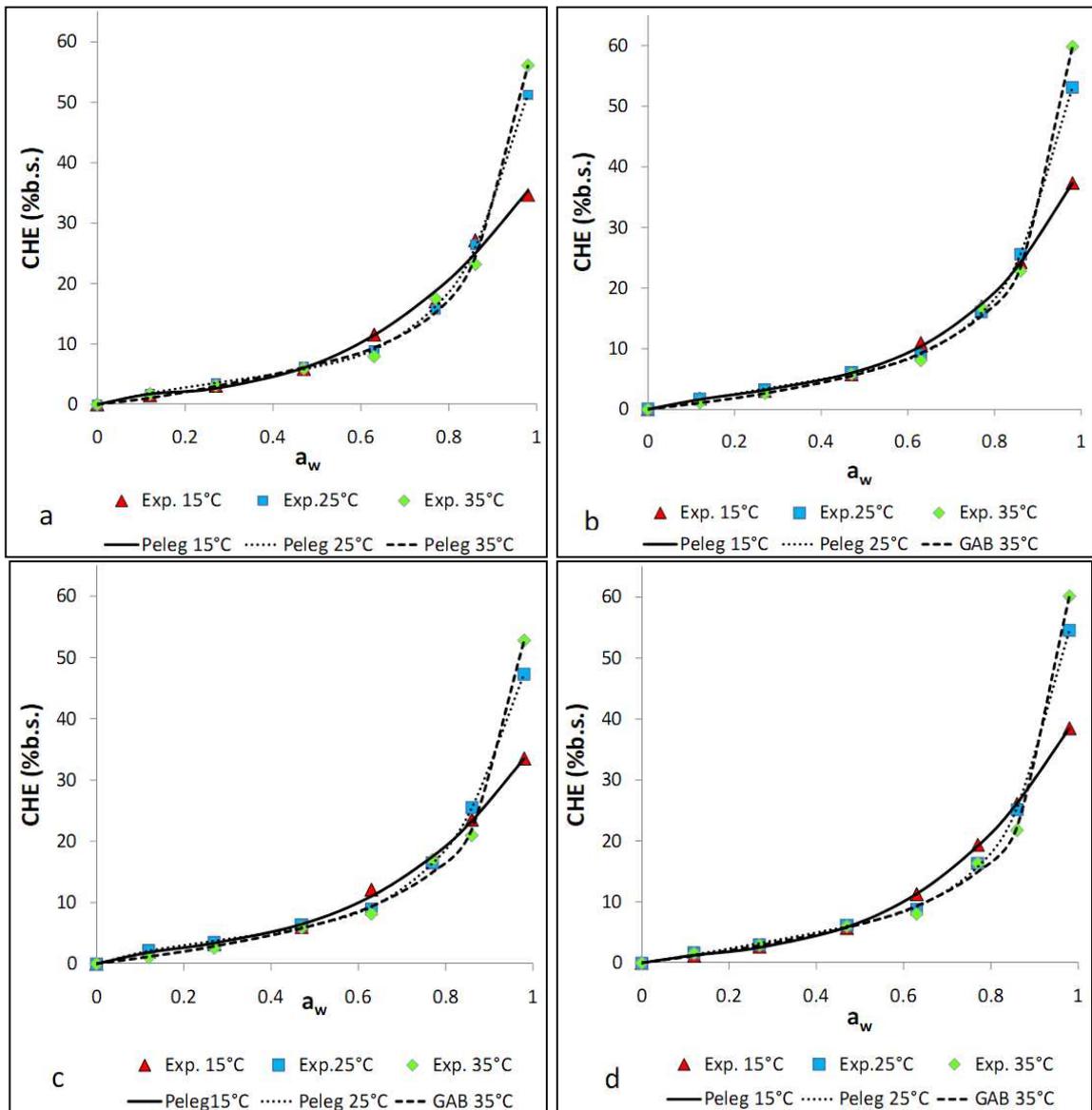
Muestra	D_{10}	R_{fi}	a_{wm}	$X4$	R^2	Tipo
CM 7951-5	-0.117	1.000	0.372	-2.141	0.9972	III
MBRA 383	-0.114	1.000	0.376	-2.152	0.9969	III
MPER 183	-0.132	0.996	0.815	-1.265	0.9992	III
CM 4574-7	-0.115	0.999	0.449	-1.940	0.9984	III

Fuente: Autor

La interpretación de los valores de las ecuaciones 3 a 9, permitió deducir el comportamiento de las isotermas. El primer término de la Ec. 3 representa la cantidad de agua unida a los sitios de sorción de sólidos no solubles, es decir la contribución de la adsorción superficial del total de agua unida al sustrato, y el segundo término representa la cantidad de agua en solución acuosa compleja (Yanniotis y Blahovec, 2009). La figura K1 (anexo K), ilustra la participación o contribución de cada término de la ecuación respecto del agua adsorbida en la muestra, apreciándose que la adsorción de agua en las muestras de bioplásticos evaluadas está regida principalmente por adsorción superficial en el adsorbente. Este mismo comportamiento se presentó para las muestras elaboradas con las variedades restantes, y es típico en alimentos ricos en componentes solubles (Yanniotis y Blahovec, 2009).

5.3.2 Modelación de datos experimentales. La figura 15 presenta los valores experimentales y modelados de los materiales bioplásticos elaborados con M1. El cuadro 4 y el anexo K, muestran los valores experimentales ajustados con los diferentes modelos evaluados.

Figura 15. Isotermas de adsorción experimentales y modeladas de los bioplásticos elaborados con M1, CM 7951-5 (a), MPER 183 (b) MBRA 383 (c) y CM 4574-7 (d)



Fuente: Autor

De acuerdo al cuadro 4, los modelos de Peleg y GAB fueron los de mayor ajuste, lo que indica que son los más apropiados para predecir el CHE. El modelo de Peleg ajustó bien en la variedad MBRA (15°C y 25°C), MPER 183 (25°C), CM 7951-5 (15, 25 y 35°C) y CM 4574-7 (15°C y 25°C), mientras que el modelo GAB presentó buen ajuste en MBRA 383, MPER 183 y CM 4574-7 a 35°C y el modelo de Caurie ajustó la adsorción de las muestras fabricadas con MPER 183 a 15°C.

Los ajustes experimentales de dichos modelos evidenciaron valores altos de R^2 (> 0.996) y porcentajes de error medio relativo por debajo de 10%. De forma similar, estos modelos describieron adecuadamente los datos experimentales de las muestras elaboradas con M2 y M3 (Anexo K). Entre tanto, los modelos Oswin, Smith y Henderson presentaron ajustes deficientes para modelar el experimento.

Cuadro 4. Parámetros y datos de adsorción muestras moldeadas con Mezcla 1

Modelo	Par.	Adsorción a 15°C				Adsorción a 25°C				Adsorción a 35°C			
		MB	C7	MP	C4	MB	C7	MP	C4	MB	C7	MP	C4
GAB	m_0	8.227	7.930	5.808	7.235	7.059	7.029	3.504	7.059	5.951	5.744	3.488	6.314
	C	1.504	1.769	1.637	1.555	1.129	1.017	1.608	1.020	1.041	1.105	1.413	0.956
	k	0.683	0.668	0.743	0.726	0.860	0.885	0.878	0.899	0.909	0.907	0.916	0.930
	MRE	9.342	13.784	8.68	9.36	13.116	13.610	10.92	9.34	6.671	10.914	4.6	7.21
	R^2	0.996	0.990	0.998	0.999	0.997	0.997	0.998	0.999	0.996	0.997	0.998	0.998
Caurie	A	0.351	0.336	0.05	0.17	-0.744	-1.082	-1.29	-1.43	-1.721	8.225	-2.21	-2.43
	B	3.236	3.314	3.63	3.56	4.679	5.106	5.36	5.53	5.775	0.496	6.41	6.63
	MRE	4.325	10.324	2.98	11.19	19.911	23.280	25.29	26.41	30.004	28.296	33.74	37.41
	R^2	0.995	0.987	0.998	0.997	0.993	0.9921	0.991	0.990	0.980	0.987	0.984	0.979
Oswin	A	9.597	10.032	9.39	10	9.073	8.920	8.68	8.57	7.744	8.225	7.77	7.56
	B	0.336	0.337	0.36	0.36	0.431	0.454	0.47	0.47	0.496	0.496	0.52	0.53
	MRE	45.00	60.664	46.7	74.67	30.359	32.333	32.21	32.87	40.877	28.292	37.54	22.71
	R^2	0.922	0.885	0.936	0.914	0.969	0.972	0.979	0.982	0.988	0.987	0.990	0.994
Smith	A	1.628	1.435	0.82	0.8	-0.653	-1.819	-1.78	-2.04	-2.255	-2.349	-3.25	-3.19
	B	-8.92	-9.503	-9.92	-10.4	-12.255	-13.431	-13.6	-14.8	-13.43	-14.272	-15.1	-15.1
	MRE	18.59	24.559	13.21	25.73	15.218	21.132	23.46	25.21	29.952	30.636	44.48	40.53
	R^2	0.958	0.932	0.977	0.963	0.991	0.989	0.989	0.988	0.984	0.982	0.976	0.970
Hender.	A	0.096	0.094	0.094	0.091	0.086	0.088	0.083	0.082	0.084	0.082	0.08	0.08
	B	1.084	1.046	1.035	1.01	0.965	0.888	0.92	0.91	0.945	0.913	0.89	0.89
	MRE	14.34	11.867	10.97	14.13	13.083	14.824	16.79	19.09	27.599	22.023	37.28	29.54
	R^2	0.947	0.925	0.974	0.961	0.990	0.985	0.983	0.981	0.9748	0.973	0.960	0.955
Peleg	k1	6.934	2.135	8.47	4.79	9.435	10.192	11.91	13.4	22.666	15.958	21.66	19.99
	k2	28.56	35.167	31.54	36.08	43.100	47.368	48.32	48.93	44.793	49.317	50.89	53.93
	n1	0.626	0.124	0.78	0.64	0.709	0.802	0.96	1.08	2.248	1.274	1.77	1.59
	n2	3.437	2.844	4.22	3.32	6.183	6.819	7.59	8.25	28.078	9.821	13.29	13.86
	MRE	4.171	6.175	3.1	2.06	2.506	2.830	2.45	4.51	20.121	10.316	13.63	13.08
	R^2	0.997	0.992	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.996	0.996	0.997	0.997

MBRA 383:MB; CM 4574-7:C4; MPER 183:MP; CM 7951-5: C7; Par.: Parámetro

Fuente: Autor

Por otra parte, los parámetros k_1 y k_2 del modelo Peleg, representan la transferencia de masa y la capacidad de adsorción de agua del material, respectivamente (Turhan, Sayar y Gunasekaran, 2002). Los valores bajos de k_1 indican velocidades iniciales altas de adsorción de agua y valores bajos de k_2 , indican alta capacidad de adsorción (Turhan, Sayar y Gunasekaran, 2002). Los valores de k_1 y k_2 , (Anexo K), indicaron que los bioplásticos elaborados con CM 7951-5 tienen la velocidad de adsorción inicial más alta a 15 y 35°C, mientras los elaborados con MBRA 383 adsorben más rápido a 25°C; y la mayor capacidad de adsorción la tienen las muestras elaboradas con MBRA 383 a 15, 25 y 35°C. Esto tiene gran relación con el PH e IAA, cuyos valores son los más altos para la

variedad MBRA 383. Los parámetros del modelo GAB, son útiles en la interpretación del comportamiento de adsorción. El parámetro m_0 representa el contenido de humedad de la monocapa, que es la primera capa de agua que se forma sobre la superficie adsorbente y es de gran interés por que es considerado el valor óptimo en el cual el producto es más estable durante el almacenamiento.

El m_0 de las muestras evaluadas varió entre 3.5 y 8.2% b.s., valores similares se han reportado en almidón de yuca entre 4.5 y 12.7% b.s. (Perdomo *et al.*, 2009), almidón de yuca nativo y modificado entre 5.1% a 10.7% b.s. (Cova *et al.*, 2010), nanocompuestos biodegradables elaborados con almidón de papa entre 7.5 a 9% b.s. (Zeppa, Gouanvé y Espuche, 2008), películas de almidón de yuca reforzadas con fibra de celulosa entre 5.8 y 8.7% b.s. (Müller, Yamashita y Laurindo, 2009), empaques de alimentos basados en almidón elaborados por moldeo-compresión entre 4.5 a 6.9% (Tsiapouris y Linke, 2000) y bandejas moldeadas elaboradas con fibras entre 4.18 y 5.33% b.s. (Sørensen y Hoffmann, 2003). Se realizó un análisis de varianza para los valores de m_0 y se determinó que la variedad de harina de yuca y la mezcla afectaron significativamente el contenido de humedad de la monocapa de las muestras de bioplástico ($p < 0.01$). El aumento en la proporción de harina de yuca en el material aumentó el valor de m_0 en las muestras elaboradas con MBRA 383, MPER 183, y CM 4574-7, mientras que para las elaboradas con CM 7951-5 disminuyó, esto posiblemente se relaciona con las características de IAA, PH y composición de esta última variedad de yuca (Anexo J), la cual tiene el valor más bajo de IAA y PH.

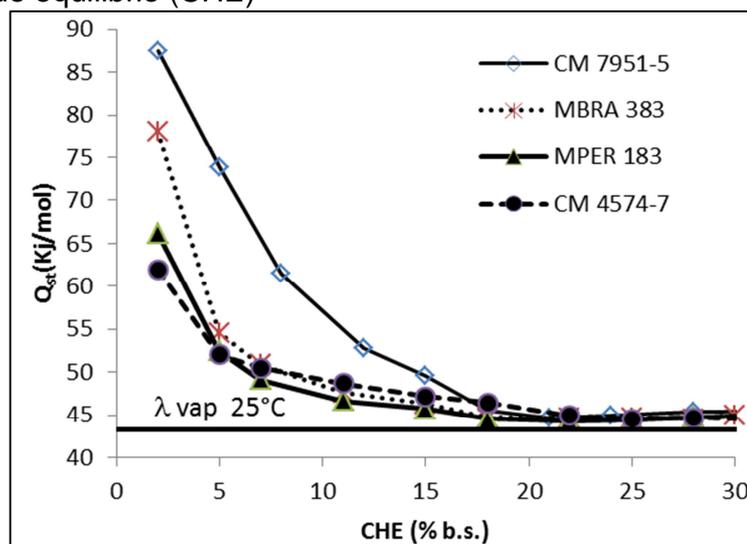
En cuanto a los valores de C y k del modelo GAB (cuadro 4), el primero fue mayor a 1 en la mayoría de los casos y el segundo cercano a 1. Cuando el valor de $C > 1$ significa que existen moléculas estructuradas en monocapa y en multicapa y que su comportamiento difiere al de las moléculas de la fracción líquida (Quirijns *et al.*, 2005); si $k \approx 1$, que es lo que se presentó en este estudio, significa que las moléculas de agua que se encuentran después de la monocapa no están estructuradas en una multicapa y que su comportamiento es similar a las moléculas de la fracción líquida (Quirijns *et al.*, 2005), cuando $c \approx 1$ no hay diferencia entre las moléculas de la monocapa y las de la multicapa, que es la característica de la adsorción en los bioplásticos valorados. Además, cuanto más grande sea el valor de C, más fuertes serán los enlaces del agua en la monocapa (agua fuertemente ligada) y mayor será la diferencia de entalpía entre las moléculas de la monocapa y las de la multicapa (capas posteriores a la monocapa) (Quirijns *et al.*, 2005); bajo estos conceptos, las muestras del tratamiento MPER 183 presentaron mayor fuerza de enlaces a 25 y 35°C, mientras a 15°C fueron las de CM 7951-5 (Cuadro 4). Para el caso en estudio, la fuerza entre los enlaces no es alta, ya que C estuvo entre 0.96 y 1.77, comparada con valores de C mayores como los encontrados en bandejas moldeadas

elaboradas con fibras ($15 \geq C \leq 200$) (Sørensen y Hoffmann, 2003), empaques de alimentos basados en almidón elaborados por moldeo-compresión ($8 \geq C \leq 10$) (Tsiapouris y Linke, 2000), nanocompuestos de almidón y arcillas ($3.4 \geq C \leq 10.2$) (Zeppa, Gouanvé y Espuche, 2008). El parámetro “C”, también permite relacionar la forma o clasificación de las isothermas de adsorción. Valores de $C > 2$ indican que existe punto de inflexión en la curva (típico de la forma sigmoidea forma de “S” en la clasificación II) (Martínez *et al.*, 1998). Cuando $C < 2$ la isoterma es tipo III indicando que no hay punto de inflexión en la curva. Los datos del anexo K, corroboraron la clasificación cuantitativa descrita en las tablas 10 a 12, indicando que las isothermas de adsorción de agua son tipo III.

5.3.3 Calor isostérico de sorción. El calor isostérico de sorción ó entalpía diferencial (ΔH) representa la energía existente en las interacciones agua-material adsorbente, y puede interpretarse también como la energía requerida para romper las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de vapor de agua y la superficie adsorbente en los procesos de deshidratación (Rhim y Lee, 2009) y en los procesos de rehidratación corresponde a la energía necesaria para que ocurra lo contrario.

La figura 16, muestra la evolución del Q_{st} frente al CHE. Se observa que Q_{st} disminuye con el incremento del contenido de humedad de equilibrio, lo que significa que a valores bajos de CHE existe mayor interacción sólido-agua en los sitios activos de unión en la superficie solida del bioplástico; debido a que los sitios polares altamente activos están ocupados por la primera capa de moléculas de agua, representando alta energía en la interacción molecular (Moreira *et al.*, 2008).

Figura 16. Calor isostérico de sorción de los bioplásticos en función del contenido de humedad de equilibrio (CHE)



Fuente: Autor

Dicha energía disminuye, conforme aumenta el contenido de humedad, debido a que el agua ocupa menos sitios activos ocasionado una reducción en la interacción de energía entre las moléculas de agua y el material; por consiguiente el Q_{st} disminuye con tendencia a igualar el calor de vaporización del agua pura (λ), lo que indica presencia de agua libre en la muestra. Similar comportamiento fue reportado en productos ricos en almidón (McMinn y Magee, 2003; Kaya y Kahyaoglu, 2005). Al-Muhtaseb, McMinn y Magee, 2004 Apr, reportaron valores similares del inicio de ΔH para almidón de papa (80 KJ/mol), polvos ricos en amilosa (70 KJ/mol) y ricos en amilopectina (60 KJ/mol).

En general el material elaborado con la harina de yuca variedad CM 7951-5 presentó los mayores valores de Q_{st} frente al CHE, lo que indica que las moléculas de agua presentan mayor energía de unión con el sustrato del material biopolimérico, mientras que los materiales elaborados con la variedad MPER 183 mostraron el valor más bajo hasta un CHE de 18%.

5.3.4 Análisis estadístico. De los resultados del análisis de varianza multivariante (Anexo I), se concluye que la variedad de yuca y la temperatura afectaron significativamente la adsorción de agua de las muestras moldeadas por compresión desde 0.12 hasta 0.98 de a_w ($p < 0.05$). La mezcla afectó significativamente la adsorción de las muestras desde 0.47 hasta 0.77 de a_w ($p < 0.05$). En cuanto a las interacciones entre los factores, todas fueron significativas desde 0.12 hasta 0.98 de a_w , excepto Variedad de yuca-Mezcla que no fue significativa para 0.12 de a_w ($p > 0.05$).

Las figuras 17 a 19, muestran el análisis post-varianza con la prueba de Tukey. De la figura 17 se puede inferir que las muestras elaboradas con harina de la variedad MPER 183 y CM 4574-7 presentaron baja higroscopicidad en 0.12 y 0.27 de a_w , las elaboradas con harina de MPER 183 fueron menos higroscópicas en 0.47 y 0.63 de a_w , y las fabricadas con harina de CM 7951-5 y MBRA 383 adsorbieron la menor cantidad de agua en 0.77 y 0.86-0.98 de a_w respectivamente. Estos resultados, pueden relacionarse con el poder de hinchamiento (PH) -relacionado con la cantidad de agua que puede adsorber el gránulo del almidón- (Garnica *et al.*, 2010), índice de adsorción de agua (IAA) e índice de solubilidad en agua (ISA) de las harinas de yuca de las variedades en estudio (Anexo J). La harina de la variedad de yuca MBRA 383 presentó el valor más alto en PH e IAA, como se ve reflejado en el experimento de adsorción, en el cual las muestras elaboradas con MBRA 383 adsorben alta cantidad de agua en rangos de 0.12 a 0.63 de a_w . De otro lado la variedad de harina MPER 183, tiene valores bajos de IAA y PH, y en los resultados presentados se caracterizó como una de las muestras de baja higroscopicidad en el rango de a_w anteriormente mencionado. Otro factor que

puede influir en el proceso de adsorción es el tamaño de granulo de almidón el cual es mayor en MPER 183 y menor en MBRA 383 (Anexo J). Los gránulos de almidón pequeños, permiten el paso de mayor cantidad de agua, facilitando el proceso de adsorción de agua en las muestras, tal como lo afirman Alvis *et al.*, 2008. Cuando los gránulos de almidón son más pequeños, la relación superficie/volumen es mayor y esto incrementa la tasa de adsorción de agua (Chiotelli y Le Meste, 2002), esta podría ser una de las razones por las cuales las muestras elaboradas con la variedad MBRA 383, son más higroscópicas en ciertos rangos de a_w .

Figura 17. Comparación de medias prueba de Tukey para variedades de yuca. Isotermas de adsorción

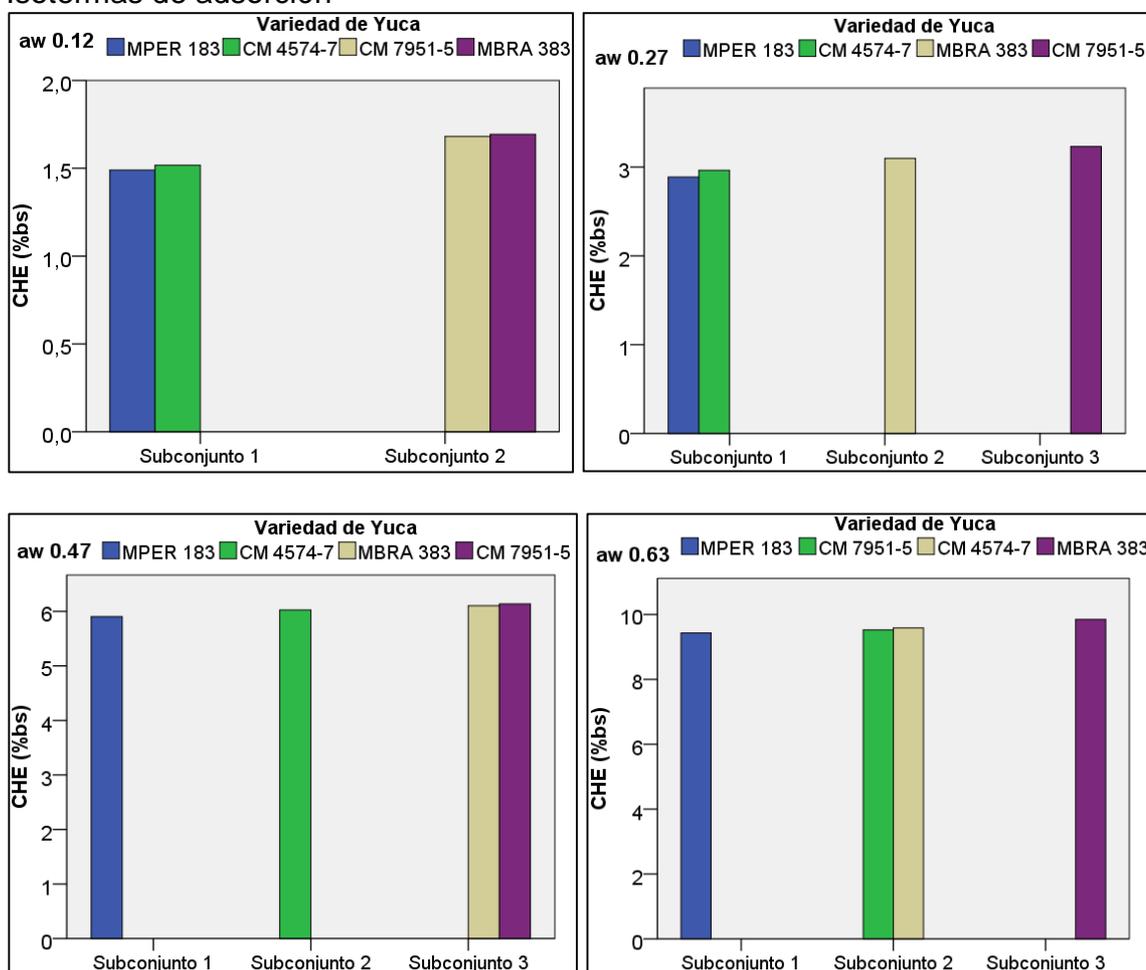
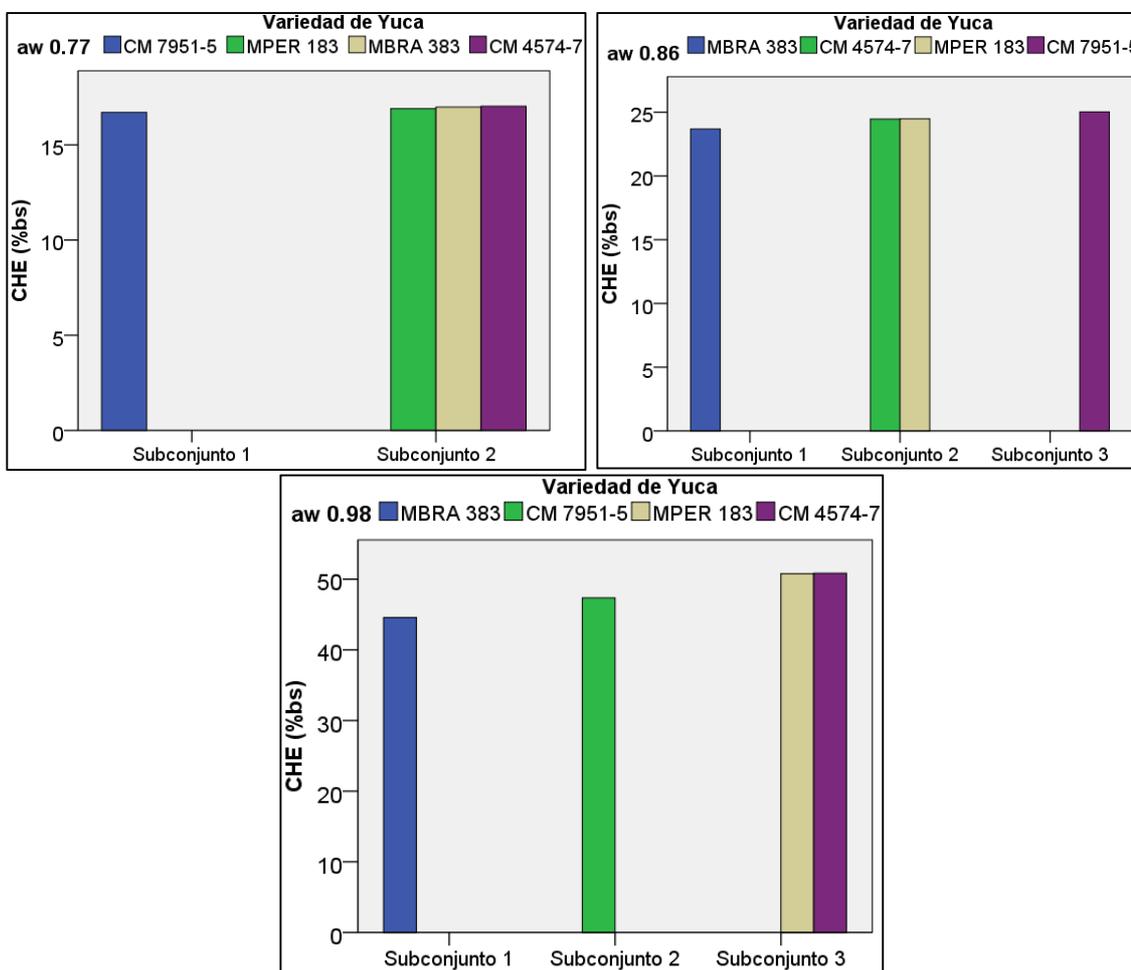


Figura 17. Continuación

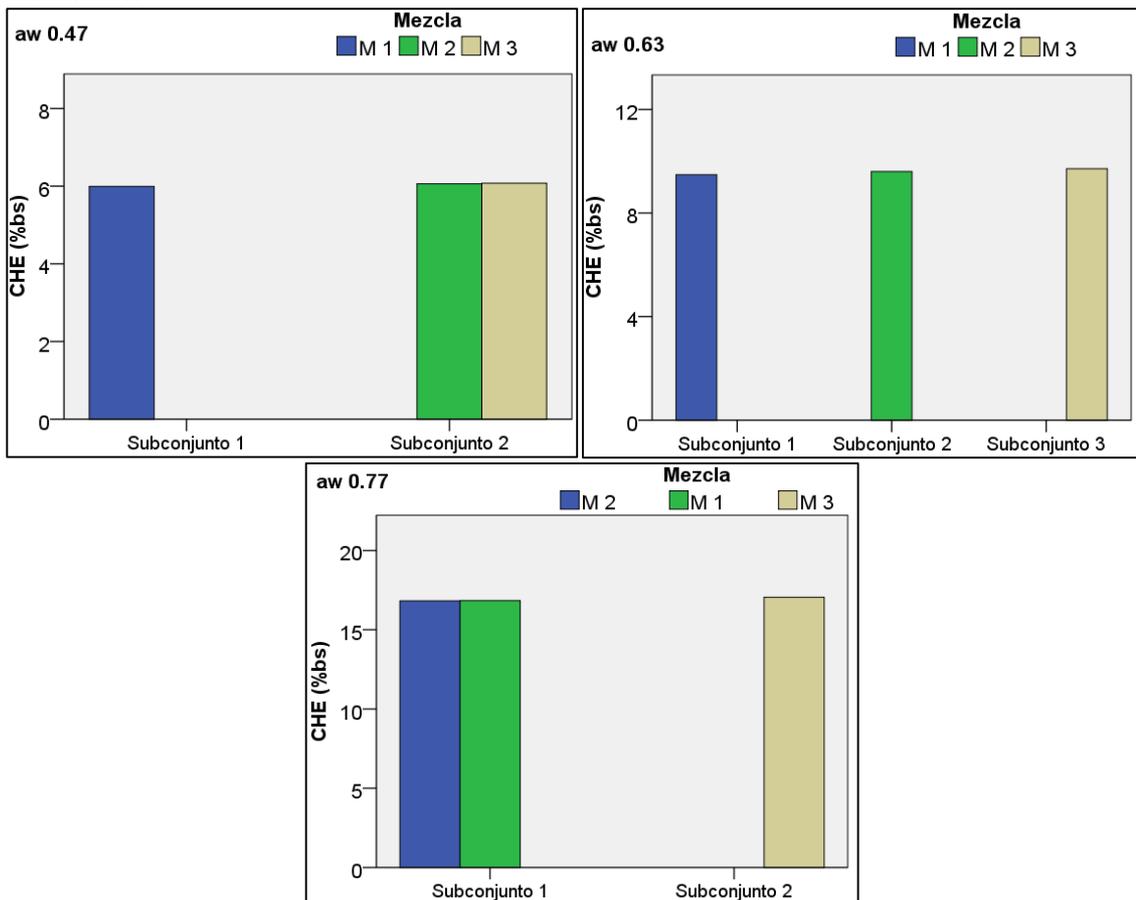


Fuente: Autor

De la figura 18 se infiere que M1 (60% harina de yuca, 25% fibra de fique, 7.5% de glicerol y 7.5 de aceite vegetal), fue la menos higroscópica en los rangos de actividad de agua en donde se presentaron diferencias significativas en cuanto a composición de la mezcla para elaborar el material moldeado, ya que en todos los casos pertenece al grupo de menor higroscopicidad, mientras que M3 (70% harina de yuca, 15% fibra de fique y 7.5% de glicerol y 7.5 de aceite vegetal) fue la más higroscópica. Teniendo en cuenta que la fibra de fique es de característica hidrofílica, se esperaría que las muestras con mayor porcentaje de esta fibra sean las de mayor adsorción de agua, sin embargo, el resultado de la experimentación refleja lo contrario. Este fenómeno, obedece a que el carácter hidrófilo de la harina domina sobre el de la fibra, además se debe tener en cuenta que la harina es la

materia prima con mayor porcentaje en la mezcla para la fabricación de las muestras moldeadas por compresión.

Figura 18. Comparación de medias prueba de Tukey para mezclas. Isotermas de adsorción



Fuente: Autor

Por otra parte, la figura 19, muestra que las tres temperaturas evaluadas fueron evidentemente diferentes una de la otra y su efecto en la adsorción de las muestras varió en los valores de a_w evaluados. La temperatura de 35°C mostró la menor adsorción de las muestras en valores de a_w de 0.12, 0.27, 0.63 y 0.86, inversamente en 0.98 las muestras adsorbieron más agua. Este efecto, puede atribuirse a que conforme incrementa la humedad relativa y la temperatura, se presentan algunos cambios de tipo físico y químico que se relacionan con el incremento de la disponibilidad de centros de adsorción activos en las muestras, estos cambios suelen ser solubilidad de constituyentes del adsorbente como por ejemplo las fracciones de amilosa y/o proteínas, favoreciendo así el fenómeno de

adsorción de agua. A 25°C, las muestras presentaron las tasas de adsorción de agua más altas en valores de a_w de 0.12, 0.27, 0.47 y 0.86, mientras que en a_w de 0.63 y 0.77, fue 15°C la temperatura de mayor adsorción. Este comportamiento ocurrió de forma similar en almidón de yuca (Perdomo *et al.*, 2009) y puede ser atribuido al incremento de sitios activos o grupos hidrofílicos con el aumento de la temperatura (Moreira *et al.*, 2008; Rhim y Lee, 2009).

Figura 19. Comparación de medias prueba de Tukey para temperatura. Isotermas de adsorción.

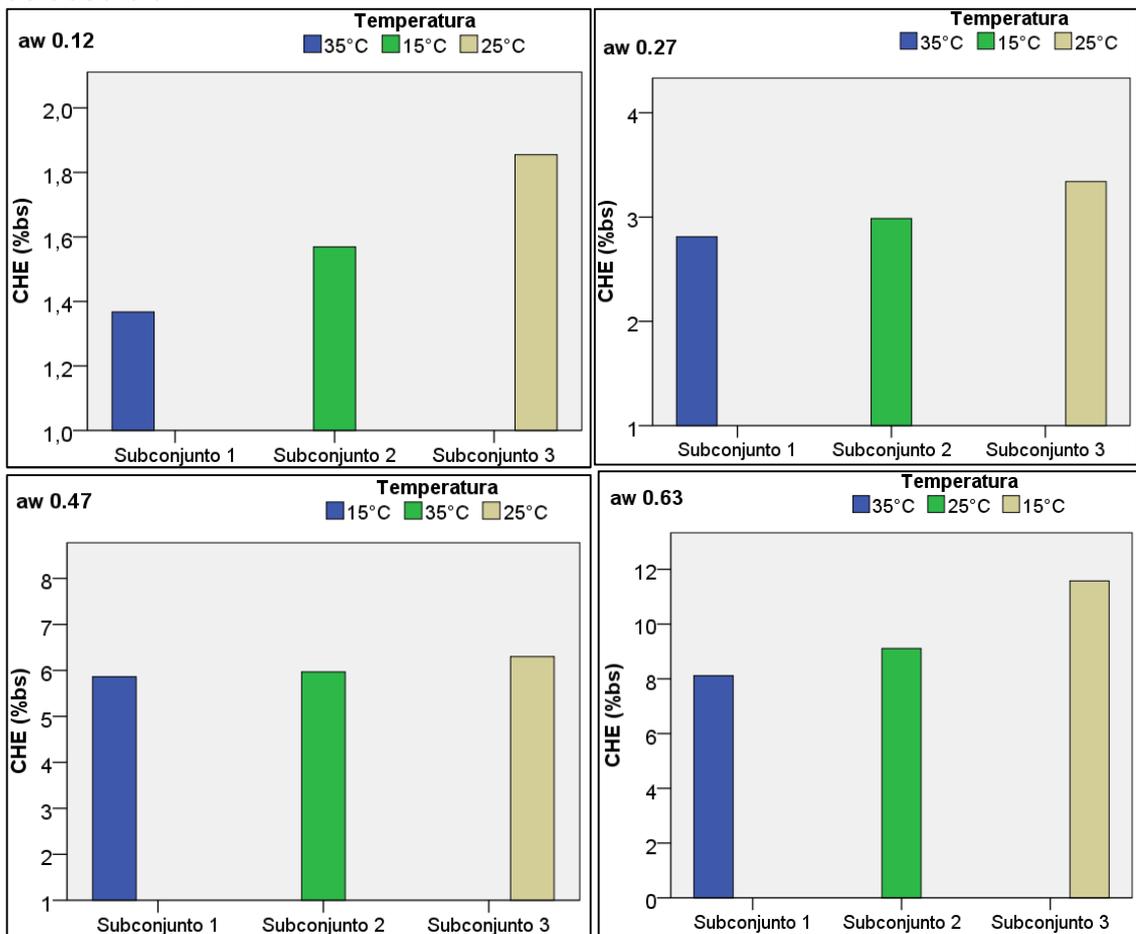
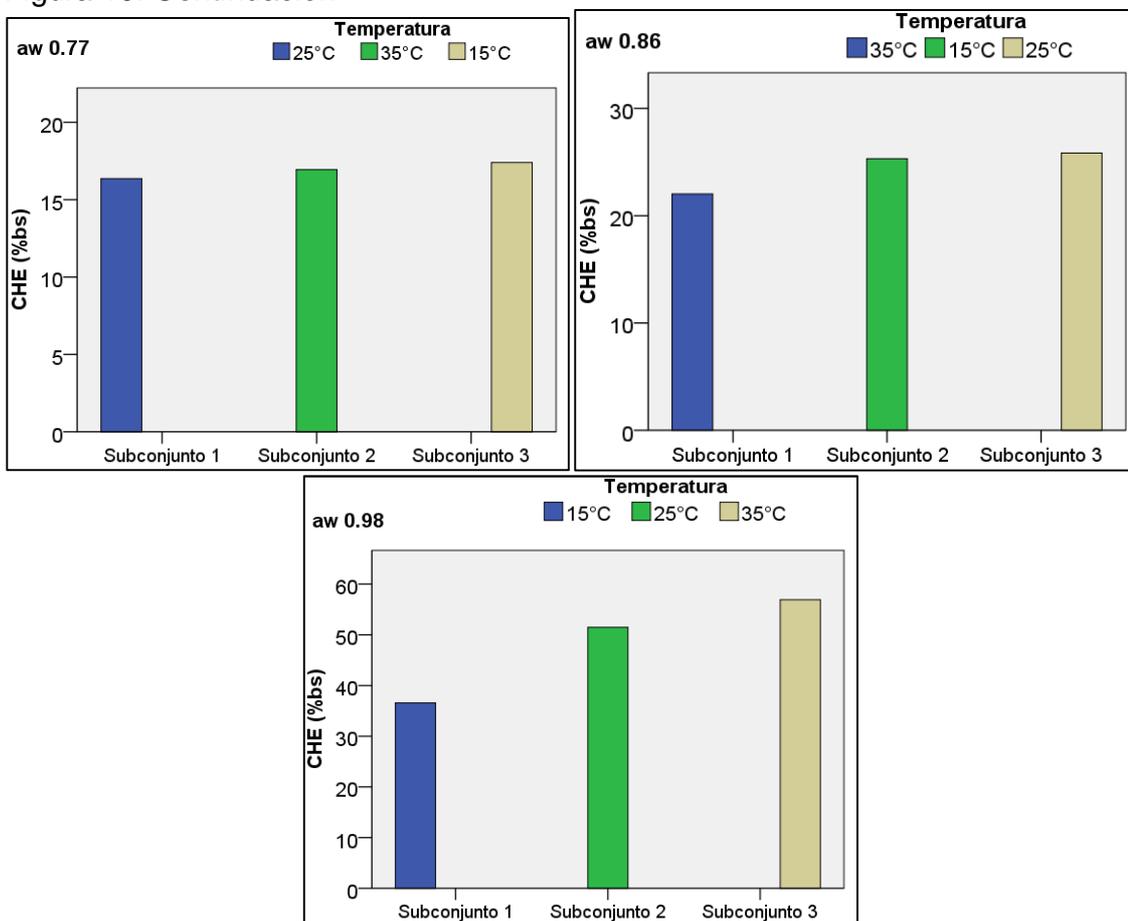


Figura 19. Continuación



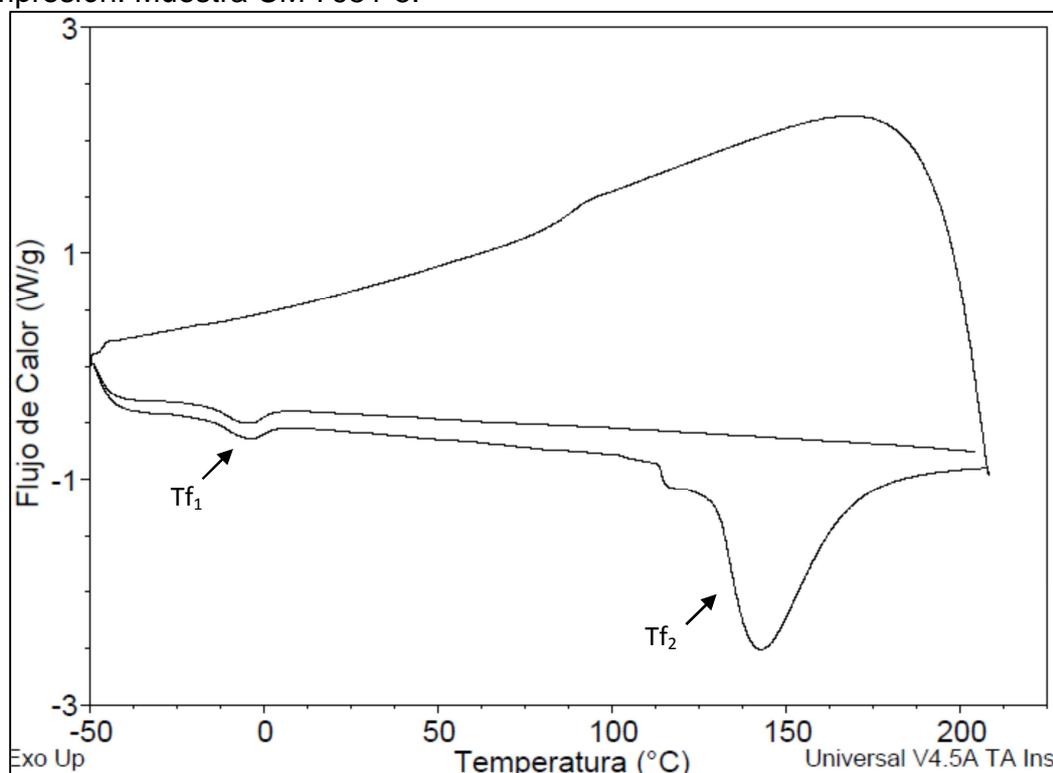
Fuente: Autor

5.4 PROPIEDADES TÉRMICAS

Debido a que el comportamiento más apropiado en la evaluación de propiedades mecánicas y de adsorción de agua lo presentó la mezcla 1 (60% harina de yuca, 25% fibra de fique, 7.5% de glicerol y 7.5 de aceite vegetal), se seleccionó ésta para evaluar las muestras moldeadas por compresión usando la harina de las variedades de yuca descritas en la tabla 5.

5.4.1 Calorimetría de barrido diferencial. La figura 20 muestra los tres ciclos a los que fueron sometidas las muestras moldeadas por compresión en el DSC (Calorímetro de Barrido Diferencial). Las transiciones de fase del material fueron tomadas del primer ciclo de calentamiento para su comparación entre variedades y días de almacenamiento, como se aprecia en la figura 21.

Figura 20. Termograma DSC ciclos efectuados en las muestras modeadas po compresión. Muestra CM 7951-5.



Fuente: Autor

Todas las muestras valoradas presentaron el comportamiento expuesto en la figura 20, en el primer barrido de calentamiento se presentó un primer pico endotérmico antes de 0°C, posteriormente una transición vítrea y un segundo pico endotérmico de fusión del material cercano a 150°C. Posteriormente se enfrió la muestra con la caída respectiva del flujo de calor y finalmente se calentó en el tercer ciclo evidenciándose únicamente un pico endotérmico por debajo de 0°C, tal como se presentó en el primer ciclo. Cuando se someten materiales poliméricos a barridos en DSC, se recomienda eliminar la memoria o historia térmica del material (ASTM D3418; Hatakeyama y Liu, 1998), la cual está relacionada con el comportamiento del polímero por efectos de su procesamiento (moldeado, comprimido o extruido), lo que puede generar algún tipo de distorsión en la muestra durante los experimentos de DSC, implicando resultados anómalos (Chartoff y Sircar, 2004). Con el primer ciclo se espera eliminar el desorden de las moléculas con la fusión completa del material y lograr que ellas se organicen libremente durante el enfriamiento (segundo ciclo) para obtener las transiciones de fase reales del material en el tercer ciclo. Sin embargo, el primer ciclo realizado (Figura 20) muestra las transiciones típicas del material, las cuales no se

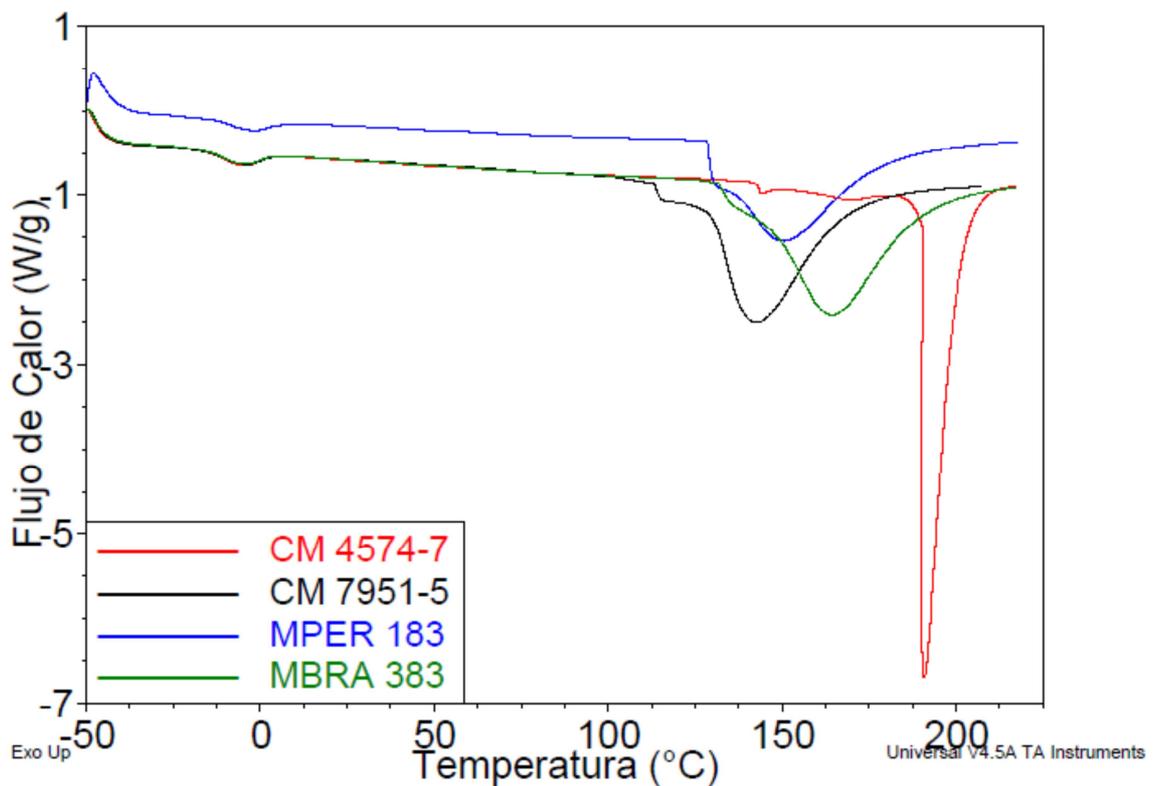
presentaron en el tercer ciclo, como ocurre usualmente (Mohamed *et al.*, 2010). En un estudio de películas de gelatina se presentó similar comportamiento, el pico de fusión no se evidenció en el segundo ciclo de calentamiento debido a que después del enfriamiento, el material quedó amorfo (Vanin *et al.*, 2005). Otros autores reportaron que la T_g se obtuvo en el primer calentamiento en láminas de ácido poliláctico mezcladas con almidón termoplástico de yuca por extrusión (Lee, Chen y Hanna, 2008). Posiblemente las moléculas de las muestras valoradas en el presente estudio, no alcanzaron a organizarse libremente durante el enfriamiento, tal vez porque requieren un proceso mucho más lento para su ordenamiento, ocasionando que en el tercer ciclo, no se evidenciara la transición vítrea y la fusión del material; adicionalmente, el enfriamiento podría generar cambios y transformaciones estructurales irreversibles a nivel molecular, los cuales impiden que las transiciones de fase evidentes en el primer ciclo de calentamiento se generen en el segundo.

El primer pico endotérmico (T_{f1}) se presentó en el primer y tercer ciclo, por debajo de 0°C , ésta transición obedece principalmente a la fusión de dos de los aditivos agregados a la mezcla: aceite vegetal y tween 80, los cuales funden en este rango (Anexo L). Esto indica que estos dos componentes alcanzan a ordenarse molecularmente y presentan nuevamente la fusión característica en su estado puro. La amplitud de este pico y su altura es pequeña debido a que la proporción de estos dos componentes en la mezcla para elaborar las muestras es baja (7.5% aceite vegetal y 2% tween 80). Esta fusión posiblemente esté relacionada con la migración de estos componentes hacia la superficie del material evidenciando una leve separación de las fases hidrofóbica e hidrofílica. Esto está relacionado con el hecho de que la combinación de aceite y tween 80 disminuyeron la adsorción de agua (Figura 8) en la muestra, precisamente porque se encontraban dispersos en la superficie de la misma. En este aspecto, un estudio realizado en bandejas elaboradas con almidón de yuca y cal, reportó que las adicionadas con aceite vegetal evidenciaron disminución en la porosidad superficial de las muestras (Reolón, 2006), asimismo, Schelemmer, Angelica y Sales (2010), afirmaron que la presencia de aceite en la estructura del polímero contribuye al mejoramiento de sus propiedades en términos de adhesión y resistencia al agua.

La T_g es la temperatura a la cual el material cambia desde su estado sólido vítreo a sólido gomoso (Kumar *et al.*, 2011). En el estado vítreo los movimientos moleculares (cadenas-segmentos, torsión de fragmentos terminales de cadenas, rotación, entre otros) del material están “congelados”, pero al llegar a la T_g , dichos movimientos ya tienen lugar (Tolstoguzov, 2000), y el material se torna más blando, sin cambiar de fase. No fue posible establecer si existían diferencias significativas para las transiciones de fase de segundo orden (transición vítrea) en las muestras valoradas ya que en algunos tratamientos, ésta, no se presentó (ver

anexo M), lo cual ocurre usualmente, ya que la determinación con exactitud de esta temperatura en polímeros es difícil, principalmente porque el cambio es pequeño y muchas veces se encuentra sumergido en la línea base (Tester y Debon, 2000). Otros autores, también afirmaron que la determinación de la Tg en materiales de almidón termoplástico suele ser compleja (Da Róz *et al.*, 2011).

Figura 21. Termogramas DSC muestras moldeadas por compresión en día 1 de almacenamiento

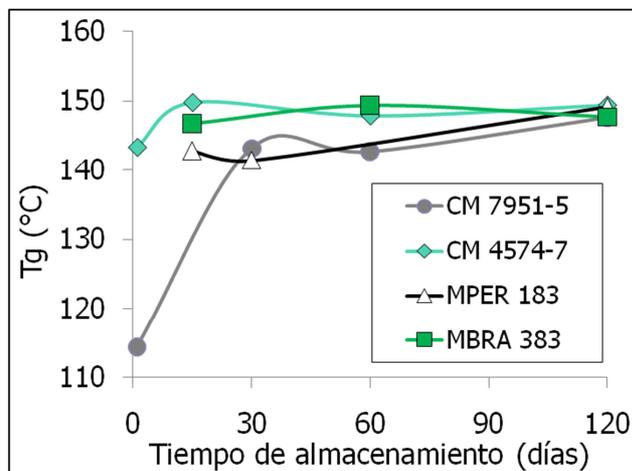


Fuente: Autor

Sin embargo, en la figura 22, puede apreciarse que el rango en el que se presentó la Tg estuvo entre 114 y 150°C. Estos valores de Tg suelen ser altos dado que normalmente las cadenas rígidas de los biopolímeros son muy largas y presentan altas barreras rotacionales, altos contenidos de grupos iónicos polares que forman puentes de hidrógeno y con esto fuertes atracciones intra e intermoleculares, lo que disminuye la flexibilidad de las cadenas y aumenta el valor de la Tg (Tolstoguzov, 2000). Valores similares de Tg fueron presentados en películas de almidón termoplástico entre 145 y 147°C (Godbole *et al.*, 2003) y Tg de 132.7°C en materiales termoplásticos biodegradables con 15% de glicerol (Mitrus, 2004 en Janssen y Moscicki, 2010).

Como era de esperarse, los materiales valorados en el día 1, presentaron una disminución en la Tg con respecto al valor de la harina nativa de yuca y la fibra de fique (Anexo L), esto se debe al efecto del plastificante del glicerol, el cual incrementa la distancia entre las macromoléculas generando un aumento en la movilidad y con esto incrementando la gomosidad del material. Otro aspecto importante en la disminución de la Tg, es la hidrofiliicidad del glicerol, que al adicionarse a la matriz polimérica puede formar sitios activos donde las moléculas de agua se adhieren fácilmente (Mali *et al.*, 2006).

Figura 22. Temperatura de transición vítrea de las muestras valoradas en el tiempo



Fuente: Autor

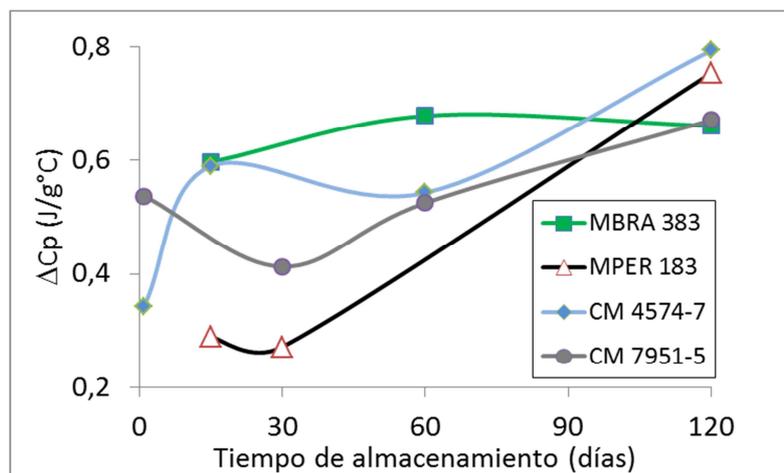
El agua adicionada a la mezcla, también ejerce un efecto plastificante (Bertolini, 2010), gracias a su bajo peso molecular que le permite aumentar la movilidad de cadenas amorfas y parcialmente cristalinas, contribuyendo a la disminución de la Tg del material. No obstante, el efecto de los plastificantes adicionados también está relacionado con la afinidad de los mismos a los componentes macromoleculares del polímero y las interacciones con los grupos polares (Tolstoguzov, 2000), en el caso de estudio, el glicerol es un plastificante hidrofílico afín a las moléculas de almidón y fibra presentes en el bioplástico, y el tween 80 es un surfactante derivado de la glucosa cuya característica anfifílica permite mantener unión intermolecular con el aceite vegetal y las moléculas hidrófilas del material (Fernandez, Salager y Scorzza, 2004). En general se ha reportado que la adición de plastificantes a los polímeros disminuye los valores de Tg (Hatakeyama y Liu, 1998).

En la figura 22, puede observarse una tendencia de incremento de la transición vítrea con el paso del tiempo, encontrando los valores más bajos de T_g en el día 1 de envejecimiento frente a valores más altos en el día 120 de envejecimiento. De acuerdo con Acioli y Susan (2008), el volumen libre y la energía interna de un polímero usualmente disminuyen con el envejecimiento. Además, con el transcurso del tiempo las cadenas laterales de la amilopectina presentes en los gránulos de almidón de la harina de yuca, se reorganizan y forman dobles hélices o clusters (Janssen y Moscicki, 2010) resultando en una disminución de la movilidad intermolecular y un incremento en la temperatura de cambio del estado vítreo al gomoso, estas reorganizaciones estructurales están muy relacionadas con la afinidad de los componentes de la matriz termoplástica, la cual permite la formación de dichos arreglos ordenados. Janssen y Moscicki, (2010), afirmaron que el almacenamiento por largos periodos de tiempo del almidón termoplástico induce a procesos de recristalización, de igual forma se establece en estudios similares en películas de almidón de maíz reforzadas con nanoarcillas y plastificadas con sorbitol (Viguié, Molina y Dufresne, 2007). Adicionalmente, se debe tener en cuenta que las fracciones de amilosa que pueden liberarse en el material luego de su procesamiento, también tienen la capacidad de formar cristales. A diferencia de la recristalización de la amilopectina, la de la amilosa es un proceso más rápido e irreversible (Janssen y Moscicki, 2010), pero igualmente contribuye en la formación de las zonas cristalinas en las muestras, contribuyendo así con la pérdida de la movilidad y el consecuente aumento de la T_g .

El calor específico (C_p) es la energía necesaria para elevar la temperatura de un gramo del material en un grado centígrado y ocurre debido al movimiento molecular dentro del material (Cassel, TA279), por ello el C_p del material en el estado cristalino es diferente al de su estado vítreo, ya que en el primero las cadenas están ordenadas por lo que su movilidad molecular es baja y consecuentemente el valor de C_p será bajo. La magnitud del cambio de la línea de base (ΔC_p) durante la transición vítrea está relacionada con la proporción de las cadenas amorfas en la muestra y se afecta por la movilidad molecular y el volumen libre (Chartoff y Sircar, 2004). El volumen libre es el volumen disponible para el movimiento interno de una molécula y aumenta conforme aumenta la temperatura (Kumar *et al.*, 2011). Otros autores afirman que el ΔC_p representa la energía requerida para la movilidad rotacional de las cadenas laterales en torno a sus enlaces primarios (Galicia *et al.*, 2011). Puede observarse (Figura 23) una tendencia de disminución en ΔC_p desde el primer día de almacenamiento hasta el día 30 y un posterior aumento hasta el día 120 para las muestras elaboradas con harina de la variedad CM 7951-5, mientras que para las elaboradas con harina de las variedades CM 4574-7, MBRA 383 y MPER 183, se percibió un aumento de ΔC_p con el paso del tiempo.

La tendencia de ΔC_p a disminuir podría explicarse por el efecto de adsorción de agua hasta alcanzar el equilibrio en el almacenamiento, favoreciendo la plastificación de las moléculas de la matriz polimérica aumentando la movilidad de las cadenas en la zona amorfa con lo que la energía requerida para su movimiento será menor e igualmente el valor de ΔC_p , esto concuerda con los resultados presentados en el numeral 5.3.4, en el que las muestras elaboradas con la variedad CM 7951-5 fueron altamente higroscópicas en el rango de humedad relativa correspondiente al de la evaluación por DSC; en tanto que la tendencia al incremento, podría relacionarse con posibles reacomodamientos estructurales en los que participan las fracciones amorfas, formando arreglos moleculares ordenados, de esta manera, la rigidez de la zona amorfa incrementa con el paso del tiempo y posiblemente esto hace que se requiera mayor energía para generar el movimiento molecular, con el consecuente aumento del ΔC_p .

Figura 23. Variación en la capacidad calorífica de las muestras valoradas en el tiempo

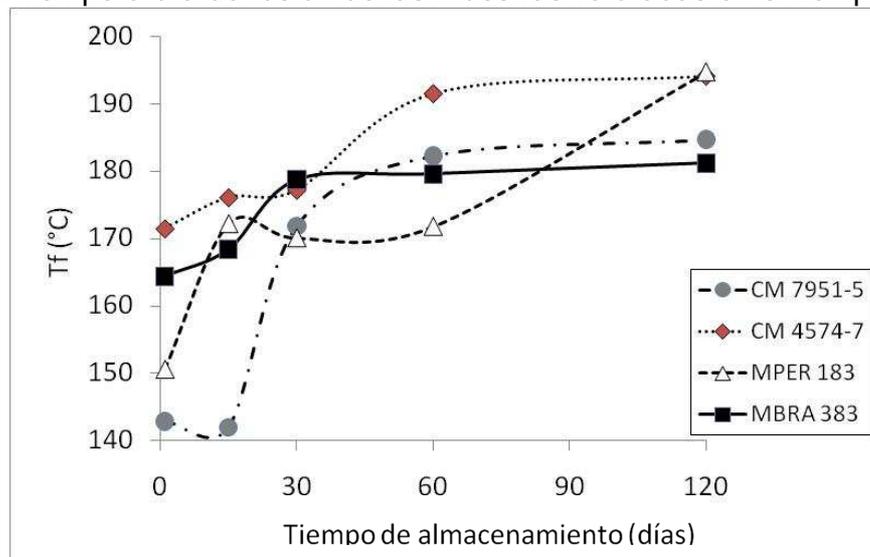


Fuente: Autor

Por otra parte, la entalpía de fusión ΔH denota la proporción o nivel de cristalinidad del polímero analizado, el cual está relacionado con las propiedades mecánicas del mismo, como son módulo elástico, esfuerzo, entre otras (Chartoff y Sircar, 2004). En este contexto, un polímero será más cristalino cuanto más rígidas sean sus cadenas y cuanto más fuertes sean las interacciones existentes entre ellas, así, es importante ratificar, que la mayor fracción composicional del material es harina de yuca la cual está compuesta en 93% b.s. aproximadamente por almidón (Anexo J), polímero semicristalino en el cual se presenta el fenómeno de retrogradación (Sandoval, Rodríguez y Fernández, 2005). La técnica DSC empleada, permitió monitorear el desarrollo progresivo de dichas estructuras

ordenadas en las muestras, gracias a la formación de la endoterma debida al envejecimiento (incremento del tiempo de almacenamiento). La fusión del material valorado ocurrió en temperaturas entre 140 y 195°C, variación causada por el día de almacenamiento, como se muestra en la figura 24. Resultados similares han presentado muestras extruidas elaboradas a base de almidón de maíz plastificadas con glicerol con picos endotérmicos en 150°C, los cuales se han atribuido a la recristalización del almidón (Shi *et al.*, 2007), también en películas de almidón termoplástico con Tf de 165°C (Godbole *et al.*, 2003), en láminas de almidón termoplástico de maíz procesadas por moldeo en caliente con valores de Tf entre 140 y 189°C (Da Roz *et al.*, 2011), en películas extrudadas de almidón termoplástico reforzado con fibra de bagazo valores de Tf de 160°C (Galicía *et al.*, 2011), y en películas de almidón de maíz reforzadas con fibras de cáscara y mazorca de maíz adicionadas con surfactante, con valores de Tf entre 160 y 200°C (Mondragon, Arroyo y Romero, 2008).

Figura 24. Temperatura de fusión de las muestras valoradas en el tiempo

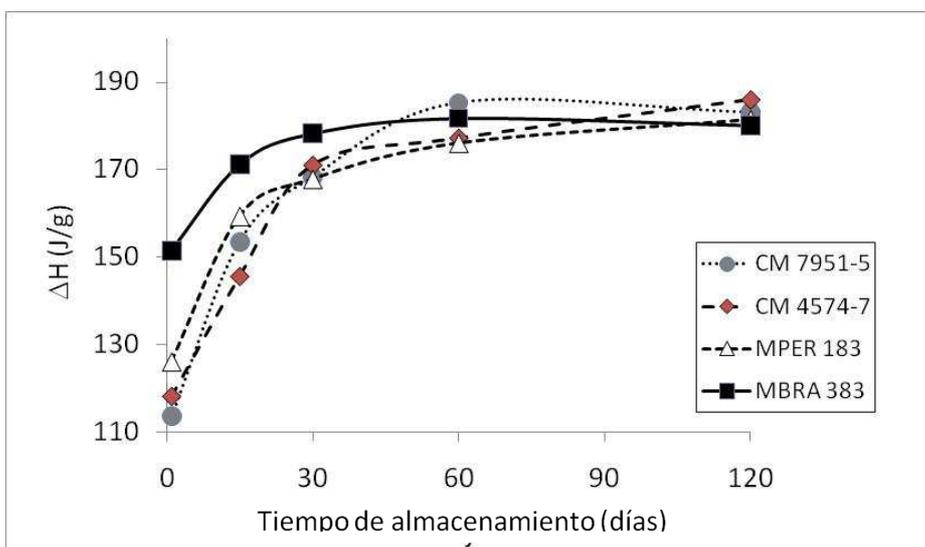


Fuente: Autor

De otro lado, el valor de ΔH para las muestras osciló entre 113.6 y 185 J/g, valores similares entre 169 y 197J/g fueron reportados en nanocompuestos basados en almidón reforzados con fibra de celulosa (Kaushik, Singh y Verma, 2010). La tendencia en las muestras elaboradas con harina de las diferentes variedades de yuca, fue incrementar la temperatura y entalpía de fusión Tf y ΔH , con el paso del tiempo durante el periodo de almacenamiento valorado, como se aprecia en la figura 25. Esto se debe al evidente efecto de la retrogradación que se está apreciando en el material.

El valor de T_f aumentó principalmente debido al incremento del tamaño de los cristales, ya que la forma de la endoterma está relacionada específicamente con el peso molecular de los componentes cristalinos. En este sentido, es importante relacionar la compatibilidad de los componentes de las muestras valoradas, siendo la fibra un posible agente de nucleación que induce la interface para la formación de cristales, como se ha reportado en otros estudios de compuestos termoplásticos reforzados con fibra (Viguié, Molina y Dufresne, 2007).

Figura 25. Variación de la entalpía de fusión de las muestras valoradas en el tiempo



Fuente: Autor

Adicionalmente Anglès y Dufresne, 2000 (en Kumar y Singh, 2008), mencionaron que existe una fuerte afinidad entre las moléculas de amilopectina y las de celulosa a través de la alta densidad de grupos hidroxilo, por lo que en materiales elaborados con almidón de maíz (Kumar y Singh, 2008), se dedujo que la acumulación de glicerol en la zona interfacial celulosa/amilopectina mejoró la habilidad de las cadenas de amilopectina para cristalizar permitiendo la formación de posibles zonas cristalinas alrededor de las fibras, lo que probablemente ocurrió en el material evaluado. De acuerdo con Elgadir *et al.*, 2009, ΔH aumentó (Figura 25) debido al incremento del nivel de cristalinidad, ya que se requiere mayor energía para fundir los nuevos cristales formados.

Es relevante mencionar que la aparición de una sola transición vítrea en los termogramas (Figura 21) es el reflejo de una buena compatibilidad de los componentes del material moldeado evaluado incluso durante su almacenamiento,

ya que en mezclas poliméricas la aparición de dos o más valores de Tg indican incompatibilidad de las mismas (Tolstoguzov, 2000).

Finalmente, de acuerdo al análisis de varianza realizado (Anexo M) se concluye que no se presentaron diferencias significativas ($p > 0.05$) en la T_f y ΔH entre las muestras con respecto a los factores variedad de yuca y día de envejecimiento evaluados.

6. CONCLUSIONES

Se estableció la metodología de producción de materiales semirrígidos por moldeo-compresión con temperatura de 200°C, tiempo de proceso de 3 minutos y proporción de componentes de: 6 partes de harina de yuca, 0.75 partes de glicerol y 2.5 partes de fibra de fique, 0.75 partes de aceite vegetal, con 65% de agua y 2% de tween 80.

Las muestras moldeadas por compresión elaboradas con harina de variedad de yuca MPER 183 presentaron valores más altos en propiedades de tensión, flexión y resistencia al impacto, frente a las elaboradas con harina de las variedades MBRA 383, CM 4574-7, CM 7951-5, siendo esta última la de propiedades más bajas. Además, todas las muestras estudiadas presentaron valores más altos en propiedades mecánicas comparados con el patrón de poliestireno expandido.

Se evidenció que los factores temperatura de adsorción, composición de la mezcla y variedad de yuca influyeron significativamente ($p < 0.05$) en el CHE de adsorción de todas las muestras bioplásticas evaluadas, siendo el primer factor el más influyente. Asimismo, los factores variedad de yuca y composición de la mezcla afectaron significativamente ($p < 0.05$) las propiedades mecánicas de las muestras estudiadas. Sin embargo, los factores variedad de yuca y tiempo de almacenamiento no afectaron significativamente ($p > 0.05$) las propiedades térmicas valoradas en los bioplásticos.

Las muestras bioplásticas fabricadas con harina de yuca de la variedad MPER 183 presentaron la menor higroscopicidad en valores de a_w entre 0.12 y 0.63, mientras que las fabricadas con MBRA 383 y CM 7951-5 presentaron alta higroscopicidad en este rango. Las muestras elaboradas con harina de yuca de la variedad CM 7951-5 presentaron la menor higroscopicidad en a_w de 0.77, pero en a_w de 0.86 fueron las más higroscópicas, y las muestras fabricadas con MBRA 383 fueron menos higroscópicas en a_w de 0.86 y 0.98, mientras que las muestras de MPER 183 y CM 4574-7 fueron las más higroscópicas en a_w 0.98 y 0.77.

Mediante DSC se evidenció el proceso de retrogradación durante el almacenamiento de las muestras por el incremento en las temperaturas de transición vítrea y fusión y la entalpía de fusión, además la presencia de una sola temperatura de transición vítrea en los termogramas obtenidos por calorimetría de barrido diferencial indicó compatibilidad entre los componentes de la mezcla usada para la obtención del material moldeado por compresión.

Se desarrolló un material bioplástico semirrígido a base de harina de yuca cuyas propiedades mecánicas (tensión, flexión e impacto), térmicas (transiciones de fase) y de adsorción de agua, lo hacen técnicamente factible para su aplicación como empaque de alimentos.

RECOMENDACIONES

La valoración de las propiedades mecánicas del material acondicionado en diferentes ambientes de humedad relativa es relevante para continuar el proceso de aplicación del mismo como empaques de alimentos.

El incremento de la relación "L/D" de las fibras incorporadas en la mezcla polimérica es una alternativa para el incremento de las propiedades mecánicas del bioplástico moldeado por compresión.

BIBLIOGRAFÍA

Aboubakar, Njintang Y, Scher J, Mbofung C. Physicochemical, thermal properties and microstructure of six varieties of taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) flours and starches. *J Food Eng.* 2008 May; 86 (2): 294–305.

Acioli R, Susan X. Thermal degradation and physical aging of poly(lactic acid) and its blends with starch. *Polim Eng Sci.* 2008 Abr; 48 (4): 829-236.

Acosta H, Villada H, Narváez A, Escandón J, Ramírez P, Ossa O, Ospina O. Efecto de las variables de operación de un extrusor de uso sencillo sobre las propiedades mecánicas de almidón termoplástico hecho de almidón agrio de yuca. *Biotechnol Sect Agropecu Agroindu.* 2004 Feb; 2 (1): 18-26.

Acosta M, Salcedo M. Estudio de las aplicaciones comerciales, el mercado potencial en Colombia y diseño de un producto a partir de pirodextrinas de yuca. Trabajo de grado, Pontificia Universidad Javeriana, Santiago de Cali, Colombia; 2004, 145 p.

Aguilar-Palazuelos E, Zazueta-Morales J, Jiménez-Arévalo O, Martínez-Bustos F. Mechanical and structural properties of expanded extrudates produced from blends of native starches and natural fibers of henequen and coconut. *Starch – Stärke.* 2007 Nov; 59 (11):533-542.

Amash A, Zugenmaier P. Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre–polypropylene composites. *Polymer.* 2000 Feb; 41 (4): 1589–1596.

Al-Muhtaseb A, McMinn W, Magee R. Water sorption isotherm of starch powders Part 1: Mathematical description of experimental data. *J Food Eng.* 2004 Feb; 61 (3): 297–307.

Al-Muhtaseb A, McMinn W, Magee R. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. *J Food Eng.* 2004 Abr; 62 (2): 135–142.

Al-Muhtaseb A, Muhanned A, Megahey E, McMinn W, Magee R. Moisture adsorption isotherms of microwave-baked Madeira cake. *LWT - Food Sci. Technol.* 2010 Sep; 43 (7): 1042- 1049.

Alvarez V, Ruscekaite R, Vazquez A. Mechanical properties and water absorption behavior of composites made from a biodegradable matrix and alkaline-treated sisal fibers. *J Compos Mater.* 2003 Sep; 37 (17): 1575-1588.

Alvis A, Vélez C, Villada H, Rada M. Análisis físico-químico y morfológico de almidones de ñame, yuca y papa y determinación de la viscosidad de las pastas. *Información Tecnol.* 2008 Ene; 19 (1): 19-28.

American Society for Testing and Materials. ASTM D618. Standard practice for conditioning plastics for testing. West Conshohocken: ASTM International; 2008.

American Society for Testing and Materials. ASTM D256. Standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics. West Conshohocken: ASTM International; 2010.

American Society for Testing and Materials. ASTM D790. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. West Conshohocken: ASTM International; 2010.

American Society for Testing and Materials. ASTM D638. Standard test method for tensile properties of plastics. West Conshohocken: ASTM International; 2010.

American Society for Testing and Materials. ASTM D3418. Standard test method for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry. West Conshohocken: ASTM International; 2008.

Anglès M, Dufresne A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules.* 2000 Oct; 33 (22): 8344–8353.

Aryee F, Oduro I, Ellis W, Afuakwa J. The physicochemical properties of flour samples from the roots of 31 varieties of cassava. *Food Control.* 2006 Nov; 17 (11): 916–922.

Ashok M, Ramachandra G, Siva Y, Venkata S, Naga V. Frictional coefficient, hardness, impact strength, and chemical resistance of reinforced sisal-glass fiber epoxy hybrid composites. *J Compos Mater.* 2010 Dic; 44 (26): 3195-3202.

Askeland D, Phulé P. *Ciencia e ingeniería de los materiales.* 4th ed. Mexico D.F.: International Thomson Editores S.A.; 2004. 1005 p.

Avérous L, Boquillon N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydr Polym.* 2004 Jun; 56 (2): 111–122.

Avérous L, Fringant C, Moro L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer.* 2001 Jul; 42 (15): 6565-6572.

Avérous L, Le Digabel F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. *Carbohydr Polym.* 2006 Nov; 66 (4): 480–493.

Bart HJ, Von Gemmingen U. Adsorption. *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry* (Internet). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2005 Ene [citado 2011 Feb 12]. 75 p. Disponible en: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.b03_09.pub2/full

Bastioli C. *Handbook of Biodegradable Polymers*. Shawbury: Rapra Technology Limited; 2005. 517 p.

Belhassen R, Boufi S, Vilaseca F, López JP, Méndez JA, Franco E, Pèlach MA, Mutjé P. Biocomposites based on alfa fibers and starch-based biopolymer. *Polym Advan Technol.* 2009 Dic; 20 (12): 1068-1075.

Bergo P, Carvalho R, Sobral P, Dos Santos J, Da Silva F, Prison J, Solorza J, Habitante A. Physical properties of edible films based on cassava starch as affected by the plasticizer concentration. *Packag Technol Sci.* 2008 Mar; 21 (2): 85–89.

Bernal M, Diaz S, Acosta H, Villada H, Torres A, Narvaez A, Escandon J, Ospina B. Variación de los tiempos de fermentación de almidón agrio y de la velocidad de rotación del tornillo de un extrusor de uso sencillo en la obtención de almidón termoplástico. *Biotechnol Sect Agropecu Agroindu.* 2005 Feb;3 (1): 8-13.

Bertolini A. *Starches: Characterization, Properties and Applications*. New York: CRC Press; 2010. 290 p.

Blahovec J, Yanniotis S. Modified classification of sorption isotherms. *J Food Eng.* 2009 Mar; 91 (1): 72–77.

Bodros E, Pillin I, Montrelay N, Baley C. Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications?. *Compos Sci Technol.* 2007 Mar; 67 (3-4): 462–470.

Boischot C; Moraru C, Kokini J. Factors that influence the microwave expansion of glassy amylopectin extrudates. *Cereal Chem.* 2003 Ene; 80 (1): 56-61.

Bolaños P, Hernández C, Rojas J. *Agroindustria II Parte: Aspectos tecnológicos de la agroindustria*. 2nd ed. San José de Costa Rica: EUNED;1993. 224 p.

Carvalho A, Zambon M, Curvelo A, Gandini A. Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites. 1. Influence of plasticizer and fibre content. *Polym Degrad Stabil.* 2003; 79 (1): 133–138.

Cassel B. How Tzero™ Technology improves DSC performance part III: The measurement of specific heat capacity (Internet). New Castle: TA Instruments . Report No. TA 279. (Citado 2011 15 Abr) 4 p. Disponible en: http://www.tainstruments.co.jp/application/pdf/Thermal_Library/Applications_Briefs/TA279.PDF

Castañeda J, Villada H, Mosquera A. Evaluación de las propiedades mecánicas en harinas de amaranto termoformadas (*amaranthus caudatus*) con polvillo de fique. *Biotechnol Sect Agropecu Agroindu*. 2008 Feb; 6 (1): 61-65.

Caurie M. A new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods. *J Food Technol*. 1970 Sep; 5 (3): 301–307.

Ceballos A. Estudio comparativo de tres sistemas de secado para la producción de un polvo deshidratado de fruta (Tesis de maestría), Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia; 2008, 111 p.

Ceballos H. La yuca en Colombia y el Mundo: Nuevas perspectivas para un cultivo milenario. En: Centro Internacional de Agricultura Tropical CIAT., editor. *La yuca en el tercer milenio. Sistemas modernos de producción, procesamiento, utilización y comercialización*. Palmira: CIAT; 2002. Capítulo 1, p. 1-13.

Chandra R, Rustgi R. Biodegradable Polymers. *Prog Polym Sci*. 1998 Nov; 23 (7): 1273-1335.

Chang YP, Abd A, Seow CC. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. *Food Hydrocolloid*; 2006 Ene; 20 (1): 1-8.

Chartoff R, Sircar A. Thermal analysis of polimers. In Jhon Wiley & Sons Inc., editors. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Malden: Jhon Wiley & Sons Inc.; 2004, p. 1-86.

Chen B, Evans J. Thermoplastic starch–clay nano composites and their characteristics. *Carbohyd Polym*. 2005 Sep; 61 (4): 455–463.

Chen C, Lai L. Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films in the presence of plasticizer. *Food Hydrocolloid*. 2008 Dic; 22 (8): 1584–1595.

Chiotelli E, Le Meste M. Effect of small and large wheat starch granules on thermomechanical behavior of starch. *Cereal Chem*. 2002 Mar; 79 (2):286–293.

Choudhury D, Sahu J, Sharma G. Moisture sorption isotherms, heat of sorption and properties of sorbed water of raw bamboo (*Dendrocalamus longispatus*) shoots. *Ind Crop Prod.* 2011 Ene; 33 (1): 211–216.

Chuzel G, Zakhia N. Adsorption isotherms of gari for estimation of packaged shelf-life. *International J Food Sci Technol.* 1991 Dic; 26 (6): 583-593.

Cladera-Olivera F, Ferreira L, Zapata C, Pettermann A. Modeling water adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) flour and thermodynamic analysis of the adsorption process. *J Food Process Eng.* 2011; 34 (doi: 10.1111/j.1745-4530.2009.00437.x).

Collar EP. Propiedades y Ensayo de los Materiales Plásticos. *Rev Plast Mod.* 1996; 475 (32): 32-41.

Corbière-Nicollier T, Gfeller B, Lundquist L, Leterrier Y, Manson J, Jolliet O. Life cycle assessment of biofibres replacing glass fibres as reinforcement in plastics. *Resour Conserv Recy.* 2001Nov; 33 (4): 267–287.

Cornish M. El ABC de los plásticos. México D.F.: Universidad Iberoamericana; 1997. 134 p.

Corzo O, Fuentes A. (2004). Moisture sorption isotherms and modeling for pre-cooked flours of pigeon pea (*Cajanus cajan* L millsp) and lima bean (*Canavalia ensiformis*). *J Food Eng.* 2004 Dic; 65 (3): 443–448.

Cova A, Sandoval A, Balsamo V, Müller A. The effect of hydrophobic modifications on the adsorption isotherms of cassava starch. *Carbohydr Polym.* 2010 Jul; 81 (3): 660–667.

Curvelo A, Carvalho A, Agnelli J. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydr Polym.* 2001Jun; 45 (2): 183-188.

Cyras V. Relación estructura, propiedades y procesamiento del material compuesto biodegradable obtenido a partir de policaprolactona/almidón y fibra sisal (Trabajo de grado), Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina; 2001, 11 p.

Da Róz A, Zambon M, Curvelo A, Carvalho A. Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties. *Ind Crop Prod.* 2011 Ene; 33 (1): 152-157.

Davis G, Song J. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *Ind Crop Prod.* 2006 Mar; 23 (2): 147–161.

De Albuquerque A, Joseph K, Hecker L, Morais J. Effect of wettability and ageing conditions on the physical and mechanical properties of uniaxially oriented jute-roving-reinforced polyester composites. *Compos Sci Technol*. 2000 May; 60 (6): 833–844.

Dias V, Mali S, Belèia A, Grossmann M. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *J Food Eng*. 2007 Feb; 78 (3): 941–946.

Elgadir M, Bakar J, Zaidul I, Abdul R, Abbas K, Hashim D, Karim R. Thermal behavior of selected starches in presence of other food ingredients studied by differential scanning calorimetry (DSC)–Review. *Compr Rev Food Sci Food Safety*. 2009 Jul; 8 (3): 195-201.

Enrione J, Hill S, Mitchell J. Sorption and diffusional studies of extruded waxy maize starch-glycerol systems. *Starch/Stärke*. 2007 Ene; 59 (1): 1–9.

Erbas M, Ertugay M, Certel M. Moisture adsorption behaviour of semolina and farina. *J. Food Eng*. 2005 Jul; 69 (2): 191–198.

Famá L, Goyanes S, Gerschenson L. Influence of storage time at room temperature on the physicochemical properties of cassava starch films. *Carbohyd Polym*. 2007 Oct; 70 (3): 265–273.

Feng H. Modeling of vapor sorption in glassy polymers using a new dual mode sorption model based on multilayer sorption theory. *Polymer*. 2007 May; 48 (10): 2988-3002.

Fernandez A, Salager J, Scorzza C. Surfactantes. IV Surfactantes no lónicos. Universidad de los Andes, Mérida (Venezuela); 2004. 28 p.

Food and Agriculture Organization-FAO. Guía técnica para producción y análisis de almidón de yuca (Internet). Roma: FAO, 2007 (Citado 2010 20 Dic) 153 p. Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/010/a1028s/a1028s00.htm>.

Galicia T, Martínez F, Jiménez O, Martínez A, Ibarra R, Gaytán M, Mendoza M. Thermal and microstructural characterization of biodegradable films prepared by extrusion–calendering process. *Carbohyd Polym*. 2011 Ene; Santiago de Cali, Colombia, 83 (2): 354-361.

García M, Pinottia A, Martinoa M, Zaritzkya N. Characterization of composite hydrocolloid films. *Carbohyd Polym*, 2004 Jul; 56 (3): 339–345.

Garnica A, Romero A, Cerón M, Prieto L. Características funcionales de almidones nativos extraídos de clones promisorios de papa (*Solanum tuberosum* L.

subespecie *andigena*) para la industria de alimentos. Rev Aliment Hoy. 2010; 21: 3-15.

Gaviria D, Serna A. Comportamiento ambiental de materiales compuestos reforzados con fibra de fique. (Trabajo de grado); Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín (Colombia), 2004, p.

Godbole S, Gote S, Latkar M, Chakrabarti T. Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate-starch blend films. Bioresource Technol. 2003 Ene; 86 (1): 36-37

Gottret M, Escobar Z, Pérez S. El sector yuquero en Colombia: Desarrollo y Competitividad. En: Centro Internacional de Agricultura Tropical CIAT., editor. La yuca en el tercer milenio. Sistemas modernos de producción, procesamiento, utilización y comercialización. Palmira: CIAT; 2002. Capítulo 20, p 340-376.

Gouanvé F, Marais S, Bessadok A, Langevin D, Morvan C, Métayer M. Study of water sorption in modified flax fibers. J Appl Polym Sci. 2006 Jun; 101 (6): 4281–4289.

Halley P. Thermoplastic starch biodegradable polymers, Part 1. En: Smith R., editor. Biodegradable polymers for industrial applications. Cambridge: Woodhead Publishing Limited; 2005. p. 140-159.

Hatakeyama T, Liu Z. Handbook of thermal analysis. West Sussex: Jhon Wiley & Sons; 1998. 471 p.

Henao S, Aristizábal J. Influencia de la variedad de yuca y nivel de sustitución de harinas compuestas sobre el comportamiento reológico en panificación. Rev Ing Invest. 2009; 29 (1): 39-46.

Henderson SM. A basic concept of equilibrium moisture. Agr Eng. 1952; 33: 29–32.

Henry G, Hershey C. Cassava in South America and the Caribbean. En: Hillocks RJ, Thresh JM, Belloti AC., editors. Cassava: Biology, Production and Utilization. New York: CABI Publishing; 2002. Capítulo 2, p. 17-39.

Hulleman S, Kalisvaart M, Janssen F, Feil H, Vliegenthart J. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticized, compression moulded potato starches. Carbohydr Polym. 1999 Ago; 39 (4): 351–360.

- Jangchud K, Phimolsiripol Y, Haruthaithanasan V. Physicochemical properties of sweet potato flour and starch as affected by blanching and processing. *Starch/Stärke*. 2003 Jun; 55 (6): 258–264.
- Janssen L, Moscicki L. Thermoplastic starch. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2010. 242 p.
- Jiménez J, Sobral P, Menegalli F. Development of films based on blends of *Amaranthus cruentus* flour and poly(vinyl alcohol). *Carbohyd Polym*. 2009 Feb; 75 (4): 592–598.
- John M, Thomas S. Biofibres and biocomposites. *Carbohyd Polym*. 2008 Feb; 71 (3): 343–364.
- Johnson M, Tucker N, Barnes S, Kirwan K. Improvement of the impact performance of a starch based biopolymer via the incorporation of *Miscanthus giganteus* fibres. *Ind Crop Prod*. 2005 Nov; 22 (3): 175–186.
- Kalaitzidou K, Fukushima H, Miyagawa H, Drzal L. Flexural and tensile moduli of polypropylene nanocomposites and comparison of experimental data to halpin-tsai and tandon-weng models. *Polym Eng Sci*. 2007 Nov; 47 (11): 1796-1803.
- Kaushik A, Singh M, Verma G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. *Carbohyd Polym*. 2010 Sep; 82 (2): 337-345.
- Kaya A, Fahrettin G, Medeni M. Moisture sorption isotherms of grape pestil and foamed grape pestil. *Nahrung*. 2000 Abr; 46 (2): 73–75
- Kaya S, Kahyaoglu T. Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather). *J Food Eng*. 2005 Nov; 71 (9): 200–207.
- Kaymak-Ertekin F, Gedik A. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *Lebensm Wiss Technol*. 2004 Jun; 37(4): 429–438.
- Kumar A, Singh R. Biocomposites of cellulose reinforced starch: improvement of properties by photo-induced crosslinking. *Bioresource Technol*. 2008 Dic; 99 (18): 8803–8809.
- Kumar P, Sandeep K, Alavi S, Truong V. A Review of Experimental and Modeling Techniques to Determine Properties of Biopolymer-Based Nanocomposites. *J Food Sci*. 2011 Ene; 76 (1): E2-E14.

- Labuza T. Sorption phenomena in foods. *Food Technol.* 1968; 22: 15-24.
- Lawton J, Shogren L, Tiefenbacher K. Aspen fiber addition improves the mechanical properties of baked cornstarch foams. *Ind Crop Prod.* 2004 Ene; 19 (1): 41–48.
- Leblanc N, Saiah R, Beucher E, Gattin R, Castandet M, Saiter J. Structural investigation and thermal stability of new extruded wheat flour based polymeric materials. *Carbohydr Polym.* 2008 Sep; 73 (4): 548–557.
- Lee S, Chen H, Hanna M. Preparation and characterization of tapioca starch–poly(lactic acid) nanocomposite foams by melt intercalation based on clay type. *Ind Crop Prod.* 2008 Ene; 28 (1): 95-106.
- Lindeboom N, Chang P, Tyler R. Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: A review. *Starch/Stärke.* 2004 Abr; 56 (34): 89–99.
- Li Y, Mai Y, Ye L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. *Compos Sci Technol.* 2000 Ago; 60 (11): 2037–2055.
- Lomauro C, Bakshi A, Labuza T. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part 1. Fruit, vegetable and meat products. *Lebensm Wiss Technol.* 1985; 18: 111-117.
- Lourdin D, Bizot H, Colonna P. “Antiplasticization” in starch-glycerol films?. *J Appl Polym Sci.* 1991Feb; 63 (8): 1047–1053.
- Mali S, Grossmann M, García M, Martino M, Zaritzky N. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *J Food Eng.* 2006 Ago; 75 (4): 453-460.
- Mali S, Sakanaka L, Yamashita F, Grossmann M. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydr Polym.* 2005 May; 60 (3): 283–289.
- Martínez A, Andrés A, Chiralt A, Fito P. *Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno.* Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 1998. 369 p.
- Ma X, Yu J. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. *Carbohydr Polym.* 2004 Ago; 57 (2): 197–203.
- Ma X, Yu Y, Kennedy J. Studies on the properties of natural fibers reinforced Thermoplastic starch composites. *Carbohydr Polym.* 2005 Oct; 62 (1): 19–24.

- McMinn W, McKee D, Magee R. Moisture adsorption behaviour of oatmeal biscuit and oat flakes. *J Food Eng.* 2007 Mar; 79 (2): 481–493.
- McMinn W, Magee R. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *J Food Eng.* 2003 Nov; 60 (2):155–157.
- Medeiros M, Bartolomeu A, Nogueira R, Caetano S. Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products. *J Food Eng.* 2006 Abr; 73 (4): 402–406.
- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial (Colombia). Guía Ambiental Sector Plásticos. Bogota D.C.: Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial; 2004, 123 p.
- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial (Colombia). Guía Ambiental Subsector Fiquero. 2nd ed. Bogota D.C.: Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial; 2006, 122 p.
- Mitrus M. Influence of barothermal treatment on physical properties of biodegradable starchy biopolymers [Tesis doctoral]. Lublin: Agricultural University. 2004.
- Mohanty A, Wibowo A, Misra M, Drzal L. Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites. *Compos Part A Appl S.* 2004 Mar; 35 (3): 363–370.
- Mohamed A, Finkenstadt V, Gordon S, Palmquist D. Thermal and mechanical properties of compression-molded pmdi-reinforced PCL/gluten composites. *J Appl Polym Sci.* 2010 Dic; 118 (5):2778-2790.
- Mondragon M, Arroyo K, Romero J. Biocomposites of thermoplastic starch with surfactant. *Carbohyd Polym.* 2008 Oct; 74 (2): 201-208.
- Montalvo C, Narváez M. Influencia de las variables de extrusión (Velocidad de tornillo, perfil de temperatura y mezcla) en las propiedades de harina termoplástica de yuca. (Trabajo de grado), Universidad Nacional de Colombia, Palmira (Colombia), 2005, 161 p.
- Moreira R, Chenlo F, Torres M, Vallejo N. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *J Food Eng.* 2008 Oct; 88 (4): 514–521.
- Müller C, Yamashita F, Borges J. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohyd Polym.* 2008 Abr; 72 (1): 82–87.

Müller C, Yamashita F, Laurindo J. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocolloid*. 2009 Jul; 23 (5): 1328–1333.

Muñoz D, Cabrera G. El fique como aislante térmico. *Biotechnol Sect Agropecu Agroindu*. 2007 Feb; 5 (1): 9-16.

Mutjé P, Méndez JA, Vilaseca F, López JP, Flandez J, Barberà L, Pérez I, Pèlach MA., editors. Utilización de residuos industriales de la producción de filamento de cáñamo como refuerzo de matrices poliméricas biodegradables. I Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos; 2008 Jul 23-24; Castellón, España. Castellón: Redisa, 2008 Jul. 9 p.

Nayak P. Biodegradable polymers: opportunities and challenges. *J Macromol S R M C*. 1999; 39 (3): 481–505.

Nishino T, Hirao K, Kotera M, Nakamae K, Inagaki H. Kenaf reinforced biodegradable composite. *Compos Sci Technol*. 2003 Jul; 63 (9): 1281–1286.

Noriega M, Sierra J, Medina J. Empaque flexible en la región Andina: Escenarios y estrategias 2003–2013. *Tecnol Plástico*. 2008 Jun; 23 (5):44-48.

Oksman K, Skrifvars M, Selin J. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Compos Sci Technol*. 2003 Jul; 63 (9): 1317–1324.

Osswald T, Baur E, Brinkmann S, Schmachtenberg E. *International Plastics Handbook The Resource for Engineers*. Munich: Hanser Publishers; 2006. 920 p.

Oswin CR. The kinetics of package life III. The Isotherm. *J Soc Chem Ind*. 1946 Dic; 65 (12): 419–421.

Oyelade O, Tunde-Akintunde T, Igbeka J. Predictive equilibrium moisture content equations for yam (*Dioscorea rotundata*, Poir) flour and hysteresis phenomena under practical storage conditions. *J Food Eng*. 2008 Jul; 87 (2): 229–235.

Oyelade O, Tunde-Akintunde T, Igbeka J, Oke M, Raji O. Modelling moisture sorption isotherms for maize flour. *J Stored Prod Res*. 2008; 44 (2): 179–185.

Park H, Lee S, Chowdhury S, Kang T, Kim H, Park S, Ha C. Tensile properties, morphology, and biodegradability of blends of starch with various thermoplastics. *J Appl Polym Sci*. 2002 Dic; 86 (11): 2907-2915.

Peleg M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *J Food Process Eng.* 1993 Feb; 16(1): 21–37.

Perdomo J, Cova A, Sandoval A, García L, Laredo E, Müller A. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. *Carbohydr Polym.* 2009 Mar; 76 (2): 305–313.

Peressini D, Bravin B, Lapasin R, Rizzotti C, Sensidoni A. Starch–methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions. *J Food Eng.* 2003 Ago; 59 (1): 25–32.

Plackett D, Løgstrup T, Batsberg W, Nielsen L. Biodegradable composites based on l-poly lactide and jute fibres. *Compos Sci Technol.* 2003 Jul; 63 (9): 1287-1296.

Puglia D, Tomassucci A, Kenny J. Processing, Properties and Stability of Biodegradable Composites Based on Mater-Bi and Cellulose Fibres. *Polym Advan Technol.* 2003 Dic; 14 (11-12): 749–756.

Quesada K, Alvarado P, Sibaja R, Vega J. Utilización de las fibras del rastrojo de piña (*Ananas comusus*, variedad *champaka*) como material de refuerzo en resinas de poliéster. *Rev Iberoam Polym.* 2005 Jun; 6 (2): 157-179.

Quirijns E, Boxtel A, Loon W, Straten G. Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *J Sci Food Agr.* 2005 Ago; 85 (11): 1805–1814.

Raj B, Raj A, Madan P, Siddaramaiah. (2002). Modeling of Moisture Sorption Isotherms of Poly (vinyl alcohol)/Starch Films. *J Appl Polym Sci.* 2003 Sep; 89 (14), 3874–3881.

Razza F, Fieschi M, Innocenti F, Bastioli C. Compostable cutlery and waste management: An LCA approach. *Waste Manage.* 2009 Abr; 29 (4): 1424–1433.

Reolon V. Desenvolvimento de bandejas biodegradáveis a partir da fécula de mandioca, calcário e fibra de celulose. (Tesis de maestría), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (Brasil); 2006. 76 p.

Rhim J, Lee J. Thermodynamic analysis of water vapor sorption isotherms and mechanical properties of selected paper-based food packaging materials. *J Food Sci.* 2009 Nov; 74 (9): E502-E511.

Rizvi SSH. Thermodynamic properties of food in dehydration. En: Rao MA, Rizvi SSH, editors. *Engineering properties of foods.* New York: Marcel Dekker Inc.; 1986, p. 223–309.

Rodríguez E, Fernández A, Alonso L, Ospina B. Reología de suspensiones preparadas con harina precocida de yuca. *Ing Desarrollo*. 2006; 19: 17-30.

Rodríguez F, Ramsay B, Favis B. Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. *Carbohydr Polym*. 2004 Nov; 58 (2): 139–147.

Romhàny G, Karger-Kocsis J, Czigàny T. Tensile fracture and failure behavior of thermoplastic starch with unidirectional and cross-ply flax fiber reinforcements. *Macromol Mater Eng*. 2003 Sep; 288 (9): 699–707.

Ruiz G. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Ing Cienc*. 2006; 4: 5-28.

Ruthven D. Adsorption, Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology. Malden: John Wiley & Sons, Inc.; 2001. 36 p.

Salgado P, Schmidt V, Molina S, Mauri A, Laurindo J. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. *J Food Eng*. 2008 Abr; 85 (3): 435–443.

Samapundo S, Devlieghere F, De Meulenaer B, Atukwase A, Lamboni Y, Debevere J. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. *J Food Eng*. 2007 March; 79 (1): 168-175.

Sandoval A, Farhat I, Fernández A. Comportamiento reológico de harinas y almidones de yuca (*Manihot esculenta Crantz*) durante un proceso de extrusión. *Vitae*. 2007; 14 (1): 6-15.

Sandoval A, Rodriguez E, Fernández A. Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido DSC para la caracterización de las modificaciones del almidón. *Dyna*. 2005 Jul; 72 (146): 45-53.

Seymour R, Carraher C. Introducción a la química de los polímeros. Barcelona: Editorial Reverté, S.A. 2002. 715 p.

Shey J, Imam S, Glenn G, Orts W. Properties of baked starch foam with natural rubber latex. *Ind Crop Prod*. 2006 Jul; 24 (1): 34-40.

Shi R, Zhang Z, Liu Q, Han Y, Zhang L, Chen D, Tian W. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydr Polym*. 2007 Jul; 69 (4): 748-755.

Singh J, Kaur L, McCarthy O. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. *Food Hydrocolloid*. 2007 Ene; 21 (1): 1-22.

Sinha R, Bousmina S. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: Ingreening the 21st century materials world. *Prog Mat Sci*. 2005 Nov; 50 (8): 962–1079.

Siracusa V, Roculli P, Romani S, Dalla R. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends Food Scie Tech*. 2008 Dic; 19 (12): 634-643.

Smith SE. The sorption of water vapour by high polymers. *J Am Chem Soc*. 1947 Mar; 69 (3): 646-651

Sørensen G, Hoffmann J. Moisture sorption in moulded fibre trays and effect on static compression strength. *Packag Technol Sci*. 2003 Jul; 16 (4): 159–169.

Soykeabkaew N, Supaphol P, Rujiravanit R. Preparation and characterization of jute- and flax-reinforced starch-based composite foams. *Carbohyd Polym*. 2004 Jun; 58 (1):53-63.

Srinivasa C, Arifulla A, Goutham N, Santhosh T, Jaeethendra H, Ravikumar R, Anil S, Santhosh D, Ashish J. Static bending and impact behaviour of areca fibers composites. *Mater Design*. 2011 Abr; 32 (4): 2469-2475.

Tester R, Debon S. Anealing of starch: a review. *Int J Biol Macromol*. 2000 Mar; 27 (1): 1-12.

Tharanathan R. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends Food Sci Tech*. 2003 Mar; 14 (3): 71–78.

Todoenplástico.com. Termoplásticos: Composites de alto desempeño (Internet). (Sitio desconocido): Todo en plástico; 2008 May 24 [descargado 2011 Ene 13; citado 2011 Mar 16]. Disponible en: http://www.todoenplastico.com/noticias/noticia.asp?id_noticia=142.

Toğrul H, Arslan N. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. *J Stored Prod Res*. 2007; 43 (3): 252-264.

Tolstoguzov V. The importance of glassy biopolymer components in food. *Nahrung*. 2000 Abr; 44 (2):76-84

Tserki V, Matzinos P, Kokkou L, Panayiotou C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. *Compos Part A Appl S.* 2005 Jul; 36 (7): 965–974.

Tserki V, Matzinos P, Panayiotou C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part II. Development of biodegradable composites using treated and compatibilized waste flour. *Compos Part A Appl S.* 2006 Sep; 37 (9): 1231–1238.

Tsiapouris A, Linke L. Water vapor sorption determination of starch based porous packaging materials. *Starch/Stärke.* 2000 May; 52 (2-3): 53–57.

Turhan M, Sayar S, Gunasekaran S. Application of peleg model to study water absorption in chickpea during soaking. *J Food Eng.* 2002 Jun; 53 (2): 153–159.

Universidad de los Andes (Col), Universidad Nacional de Colombia (Col), Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y Caucho (Col), Acoplásticos (Col). Estudio prospectivo de los empaques plásticos y semirrígidos en Colombia (Internet). Bogotá D.C.: Universidad Externado de Colombia; 2003 [citado 2010 Jul 26]. 71 p. Disponible en: <http://administracion.uexternado.edu.co/posgrado/espep/matdi/GENERAL/prospectiva%20tecnologica/ptEmpaquesPlasticosOrtizMyriam.pdf>.

Van den Berg C, Bruin S. Water activity and its estimation in food systems En: Rockland LB, Stewart F., editors. *Water Activity: Influence on food quality*, New York: Academic Press; 1981. p. 147–177.

Vanin F, Sobral P, Menegalli F, Carvalho R, Habitante A. Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films. *Food Hydrocolloid.* 2005 Sep; 19 (5): 899-907.

Vega A, Aravena E, Lemus R. Isotermas de adsorción en harina de maíz (*Zea mays L.*). *Cienc Tecnol Alimentos.* 2006 Oct; 26 (4): 821-827.

Viguié M, Molina S, Dufresne A. Processing and characterization of waxy maize starch films plasticized by sorbitol and reinforced with starch nanocrystals. 2007 Nov; 7 (11): 1206-1216.

Villada H, Acosta H, Velasco R. Biopolímeros naturales usados en empaques biodegradables. *Temas Agrarios.* 2007 Jul; 12 (2): 5–13.

Villada H. Influencia de mezclas de almidón agrio, perfil de temperatura y velocidad de tornillo de un extrusor sencillo en la producción de almidón

termoplástico, su caracterización físico-química, mecánica y microestructural y comportamiento durante el almacenamiento (Tesis doctoral), Universidad del Valle, Cali (Colombia) 2005, 170 p.

Vincent M, Álvarez S, Zaragoza J. Ciencia y tecnología de polímeros. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia; 2006. 127 p.

Wambua P, Ivens J, Verpoest I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?. *Compos Sci Technol*. 2003 Jul; 63 (9):1259–1264.

Willett J, Shogren L. Processing and properties of extruded starch/polymer foams. *Polymer*. 2000; 43 (22): 5935–5947.

Włodarczyk-Stasiak M, Jamroz J. Analysis of sorption properties of starch–protein extrudates with the use of water vapour. *J Food Eng*. 2008 Abr; 85 (4): 580–589.

Wolf W, Spiess W, Jung G. Standardization of isotherm measurements. COST-project 90 and 90 BIS. En: Simatos D, Multon JL., editors. *Properties of Water in Foods*. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers; 1985. p. 661-679.

Wollerdorfer M, Bader H. Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers. *Ind Crop Prod*. 1998 May; 8 (2): 105-112.

Yanniotis S, Blahovec J. Model analysis of sorption isotherms. *Food Sci Technol-LEB*. 2009 Dic; 42 (10): 1688–1695.

Yu T, Li Y, Ren J. Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites. *Trans. Nonferrous Met Soc China*; 2009 Sep; 19: s651-s655.

Zeppa C, Gouanvé F, Espuche E. Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable starch/clay nanocomposites: thermal, water-sorption, and oxygen-barrier properties. *J Appl Polym Sci*. 2009 May; 112 (4): 2044–2056.

Zhang Y, Han J. Crystallization of high-amylose starch by the addition of plasticizers at low and intermediate concentrations. *J Food Sci*. 2010 Ene; 75 (1): N8-N16.

Zuluaga M, Baena Y, Mora C, Ponce L. Physicochemical characterization and application of yam (*Dioscorea cayenensis-rotundata*) starch as a pharmaceutical excipient. *Starch/Stärke*. 2007 Jul; 59 (7): 307–317.

ANEXOS

ANEXO A. Resultados diseños exploratorios

Diseño exploratorio 1

Factores	Niveles	Variables de respuesta
Temperatura de compresión (°C)	120 (a)	Tensión - Esfuerzo máximo
	150 (b)	
	180 (c)	
Tiempo de compresión (minutos)	5 (d)	
	10 (e)	
	20 (f)	
Plastificante (%)	15	
	20	
	25	
Fibra de fique (%)	15	
	20	
	25	
Agua en la mezcla (%)*	20	
	40	
	60	

En el siguiente cuadro de resultados:

Trat.: Tratamiento E máx.: Esfuerzo máximo

Código tratamiento: XIXad: mezcla XIX, temperatura moldes 120°C, tiempo compresión 5 minutos.

Trat.	E máx. (MPa)	Trat.	E máx. (MPa)	Trat.	E máx. (MPa)	Trat.	E máx. (MPa)
Iad	0.76	IVbf	0.29	VIIIae	0.20	XIcd	2.22
Iae	0.94	IVcd	0.21	VIIIaf	0.19	XIce	2.12
Iaf	0.41	IVce	0.31	VIIIbd	0.16	XIcf	1.92
Ibd	0.66	IVcf	0.28	VIIIbe	0.20	XIad	2.52
Ibe	0.57	Vad	1.02	VIIIbf	0.16	XIIae	2.05
Ibf	0.66	Vae	0.89	VIIIcd	0.16	XIIaf	1.95
Icd	0.56	Vaf	0.89	VIIIce	0.14	XIId	2.54
Ice	0.68	Vbd	0.90	VIIIcf	0.15	XIIbe	1.71
Icf	0.65	Vbe	0.98	IXad	0.16	XIIf	1.57
IId	1.54	Vbf	0.80	IXae	0.25	XIId	1.85
Iae	2.33	Vcd	0.98	IXaf	0.26	XIce	2.12
Iaf	2.87	Vce	0.89	IXbd	0.21	XIIf	2.12
IId	2.41	Vcf	0.87	IXbe	0.16	XIId	0.26
Ibe	2.30	VIad	1.28	IXbf	0.13	XIIae	0.26
Ibf	2.15	VIae	0.63	IXcd	0.22	XIIaf	0.18
IId	2.00	VIaf	0.48	IXce	0.18	XIId	0.21
Ice	1.97	VId	0.48	IXcf	0.21	XIIbe	0.24
Icf	1.79	VIbe	0.48	Xad	0.63	XIIf	0.26
IId	1.72	VIf	0.48	Xae	0.70	XIId	0.24
Iae	1.49	VId	0.88	Xaf	0.68	XIce	0.29
Iaf	1.59	VIce	0.72	Xbd	0.55	XIIf	0.28
IId	1.61	VIf	0.61	Xbe	0.87	XIVad	0.65
Ibe	1.38	VIad	0.18	Xbf	0.81	XIVae	0.62
Ibf	1.64	VIae	0.17	Xcd	0.78	XIVaf	0.76
IId	1.64	VIaf	0.21	Xce	0.70	XIVbd	0.62
Ice	1.92	VId	0.23	Xcf	0.84	XIVbe	0.67
Icf	1.38	VIbe	0.20	XId	1.26	XIVbf	0.82
Iad	0.19	VIf	0.20	XIae	2.41	XIVcd	0.41
Iae	0.18	VId	0.20	XIaf	2.40	XIVce	0.63
Iaf	0.28	VIce	0.14	XIbd	1.84	XIVcf	0.71
Ibd	0.34	VIf	0.15	XIbe	2.19	XVad	0.58
Ibe	0.16	VIIad	0.28	XIbf	2.09	XVae	0.54

Trat.	E máx. (MPa)						
XVaf	0.47	XVIIIbe	0.19	XXlcd	2.00	XXIVcf	0.55
XVbd	0.46	XVIIIbf	0.24	XXlce	2.24	XXVad	0.23
XVbe	0.37	XVIIIcd	0.37	XXlcf	2.07	XXVae	0.24
XVbf	0.35	XVIIIce	0.47	XXllad	0.29	XXVaf	0.31
XVcd	0.46	XVIIIcf	0.37	XXllae	0.30	XXVbd	0.31
XVce	0.40	XIXad	0.64	XXllaf	0.21	XXVbe	0.27
XVcf	0.48	XIXae	0.66	XXllbd	0.25	XXVbf	0.28
XVlad	0.21	XIXaf	0.56	XXllbe	0.28	XXVcd	0.23
XVlae	0.22	XIXbd	0.62	XXllbf	0.27	XXVce	0.22
XVlaf	0.32	XIXbe	0.60	XXllcd	0.34	XXVcf	0.25
XVlbd	0.28	XIXbf	0.65	XXllce	0.43	XXVlad	0.31
XVlbe	0.26	XIXcd	0.74	XXllcf	0.32	XXVlae	0.34
XVlbf	0.27	XIXce	0.69	XXlllad	0.35	XXVlaf	0.32
XVlcd	0.24	XIXcf	0.85	XXlllae	0.57	XXVlbd	0.23
XVlce	0.19	XXad	1.52	XXlllaf	1.40	XXVlbe	0.25
XVlcf	0.22	XXae	2.45	XXlllbd	0.80	XXVlbf	0.25
XVIIad	0.36	XXaf	2.54	XXlllbe	0.37	XXVlcd	0.24
XVIIae	0.37	XXbd	2.15	XXlllbf	0.21	XXVlce	0.25
XVIIaf	0.28	XXbe	2.19	XXlllcd	0.33	XXVlcf	0.20
XVIIbd	0.30	XXbf	2.34	XXlllce	0.46	XXVIIad	0.33
XVIIbe	0.29	XXcd	1.82	XXlllcf	0.49	XXVIIae	0.34
XVIIbf	0.25	XXce	1.84	XXIVad	1.03	XXVIIaf	0.34
XVIIcd	0.26	XXcf	2.31	XXIVae	0.88	XXVIIbd	0.23
XVIIce	0.19	XXlad	1.92	XXIVaf	0.62	XXVIIbe	0.24
XVIIcf	0.21	XXlae	2.10	XXIVbd	0.63	XXVIIbf	0.30
XVIIIad	0.29	XXlaf	2.02	XXIVbe	0.63	XXVIIcd	0.23
XVIIIae	0.26	XXlbd	2.16	XXIVbf	0.55	XXVIIce	0.22
XVIIIaf	0.22	XXlbe	1.96	XXIVcd	0.47	XXVIIcf	0.24
XVIIIbd	0.18	XXlbf	1.99	XXIVce	0.62		

Análisis de varianza para σ_r en tratamientos (mezclas III, XII y XXI) seleccionados en diseño exploratorio 1.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F*	Valor crítico para F
Entre grupos	7.045	26	0.270	2.584	2.120
Dentro de los grupos	5.663	54	0.104		
Total	12.708	80			

* $\alpha=0.01$. Fuente: Autor

Diseño exploratorio 2

Factores	Niveles	Variables de respuesta
Temperatura de compresión (°C)	180 (a)	Tensión - Esfuerzo máximo
	190 (b)	
	200 (c)	
Tiempo de compresión (minutos)	2 (d)	
	3 (e)	
	4 (f)	
Agua en la mezcla*(%)	60 (g)	
	65 (h)	
	70 (i)	

ANEXO A. Continuación

Resultados Diseño exploratorio 2

Trat.	E máx. (MPa)						
gad	1.10	gce	1.00	Hbf	1.32	ibd	0.92
gae	1.25	gcf	1.40	Hcd	0.58	ibe	1.70
gaf	1.36	had	0.82	Hce	1.45	ibf	1.49
gbd	0.89	hae	1.11	Hcf	1.60	icd	1.12
gbe	1.24	haf	1.09	lad	1.13	ice	1.30
gbf	0.94	hbd	0.70	lae	1.71	icf	1.38
gcd	0.73	hbe	1.25	laf	1.58		

Análisis de varianza para σ_f de en resultados de diseño exploratorio 2.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F*</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	8.558	26	0.329	12.021	2.120
Dentro de los grupos	1.478	54	0.027		
Total	10.036	80			

* $\alpha=0.01$

Fuente: Autor

ANEXO B. Pruebas Mecánicas Comparativas

Poliestireno Expandido

Tipo de Prueba	Esfuerzo máx. (MPa)	Módulo Elástico (MPa)
TENSIÓN	1.15	60.41
FLEXIÓN	0.96	78.87
IMPACTO IZOD	Resistencia al impacto (J/m):21.62	

Fuente: Autor

Muestras moldeadas por compresión sin adición de fibra de fique

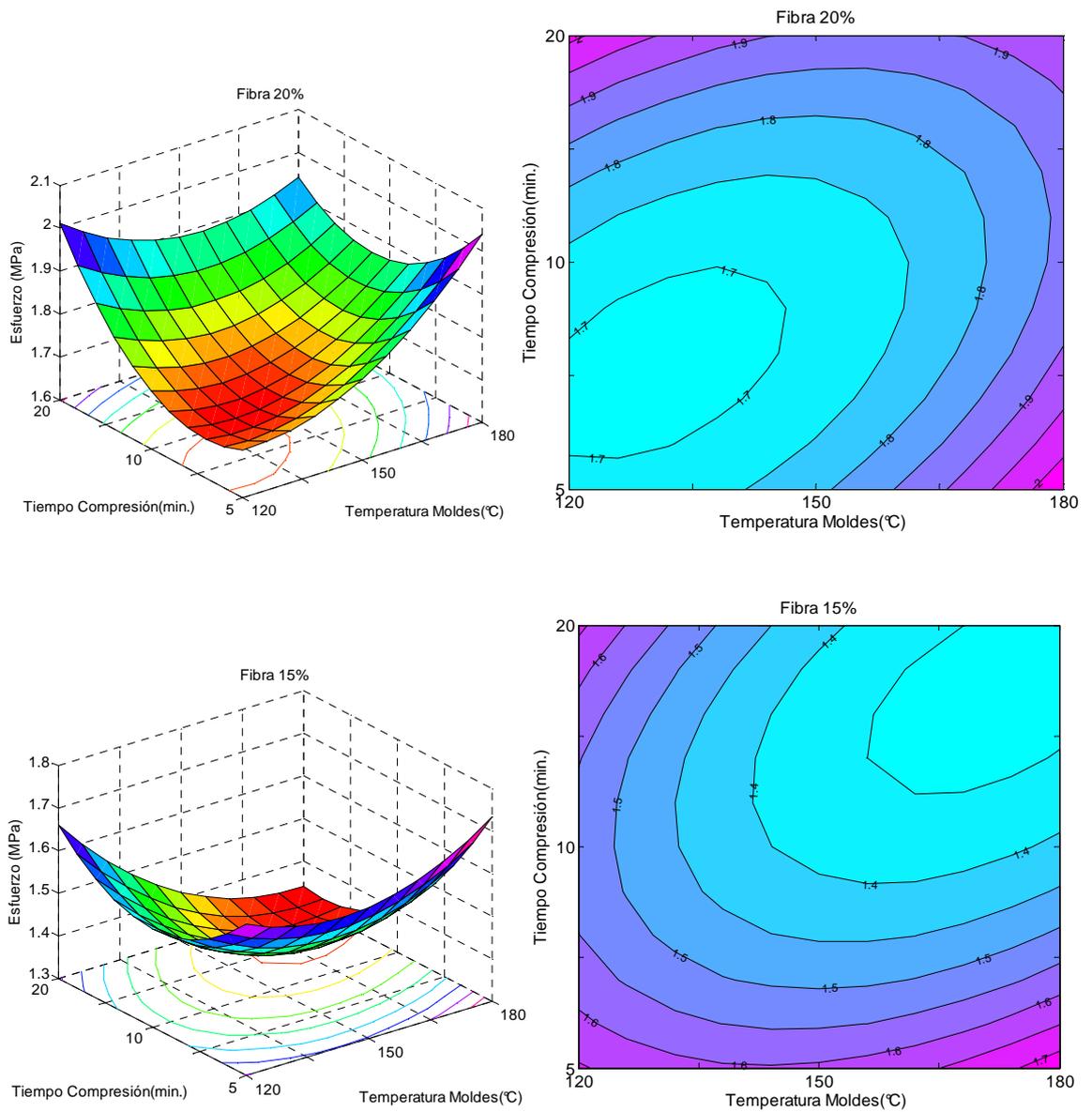
Tipo de Prueba	Esfuerzo máx. (MPa)	Módulo Elástico (MPa)
TENSIÓN	1.1	164
FLEXIÓN	1.63	191
IMPACTO IZOD	Resistencia al impacto (J/m): 17.134	

Fuente: Autor

Los datos corresponden al promedio de 10 valoraciones por prueba. Los ensayos de tensión y flexión se realizaron en el laboratorio de Reología, Textura y Empaques de la Facultad de Ciencias Agropecuarias en una máquina universal de ensayos (Shimadzu, EZ Test L, Japón). Los ensayos de impacto se realizaron en los laboratorios de Ingeniería Mecánica de la Universidad de los Andes usando un equipo de Impacto Izod (Impact Tester TNI No. 43-1, Testing Machines Inc). La metodología empleada en los tres ensayos fue similar a la planteada en los numerales 6.4.1 a 6.4.3. Se usó harina de yuca variedad MPER 183 para la elaboración de las muestras sin adición de fibra de fique.

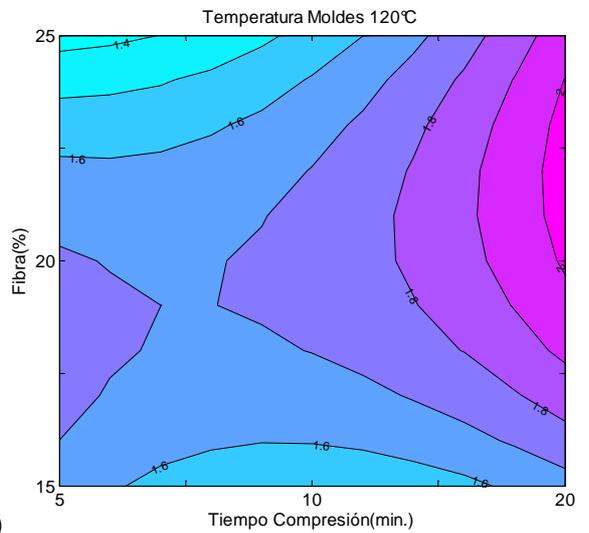
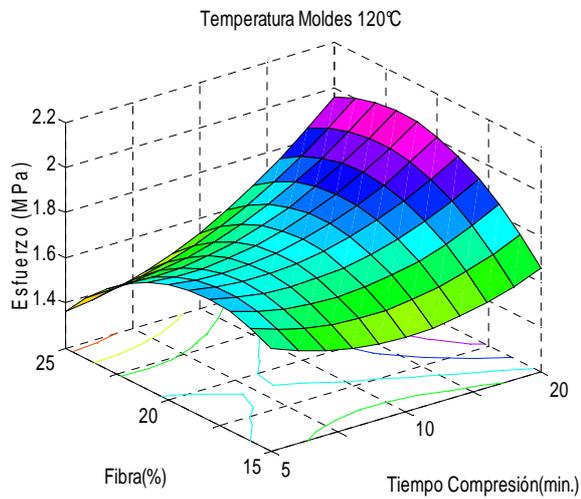
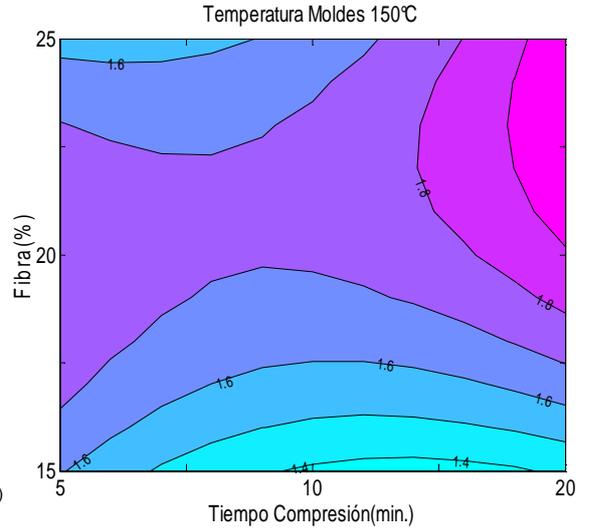
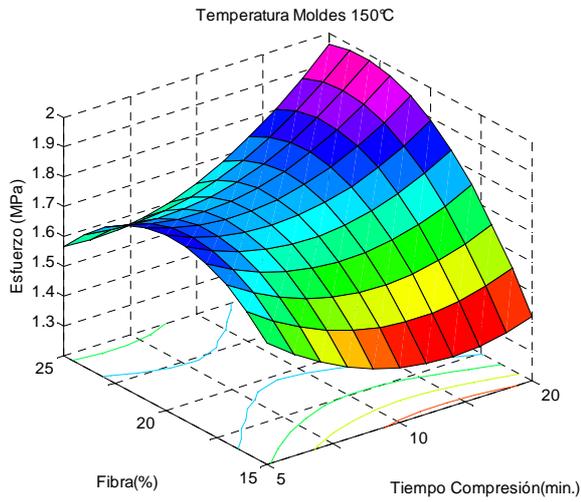
ANEXO C. Figuras de superficie de respuesta complementarias. Diseño exploratorio 1

1. Valores de porcentaje de fibra fijos



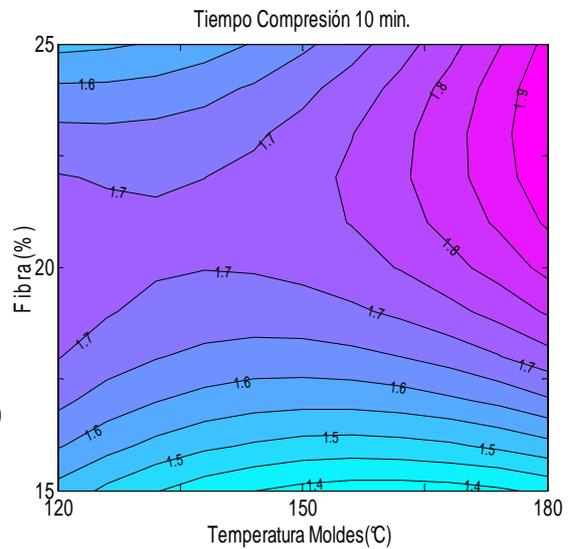
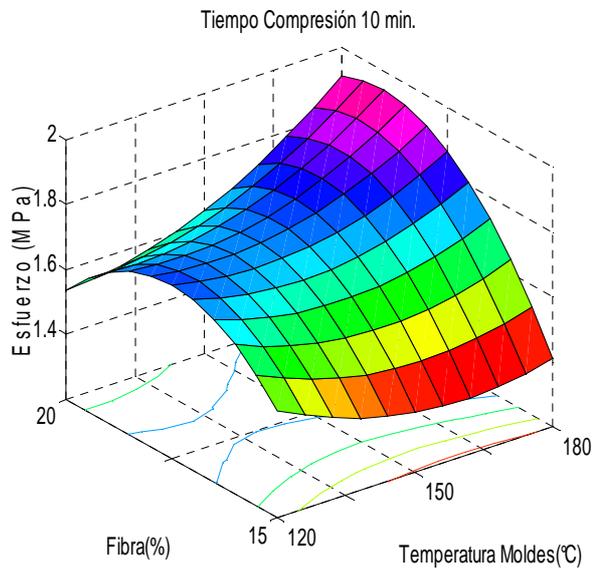
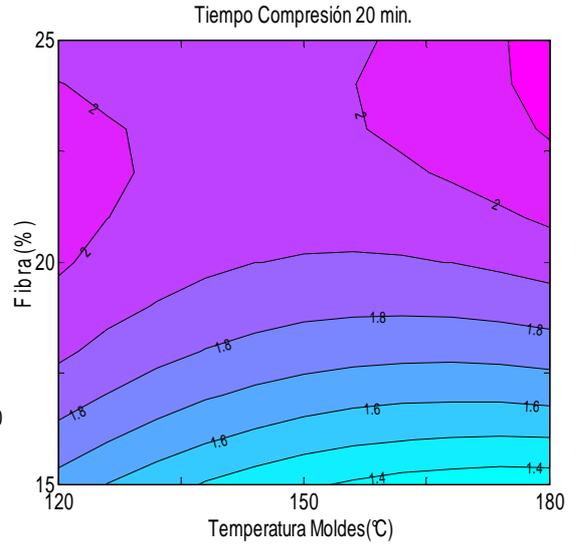
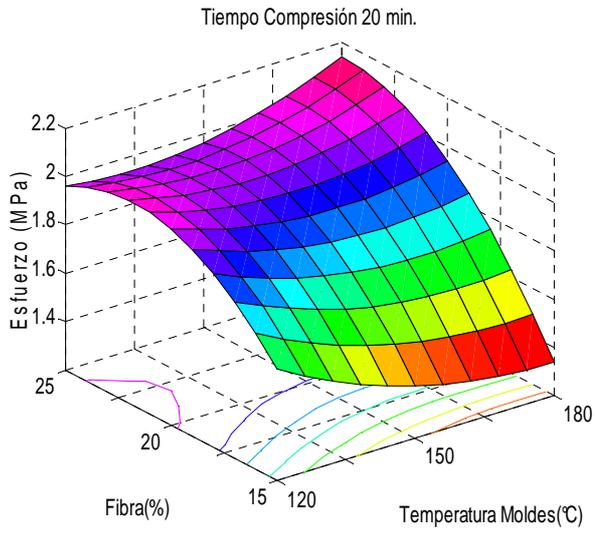
ANEXO C. Continuación

2. Valores de temperatura de moldes fijos



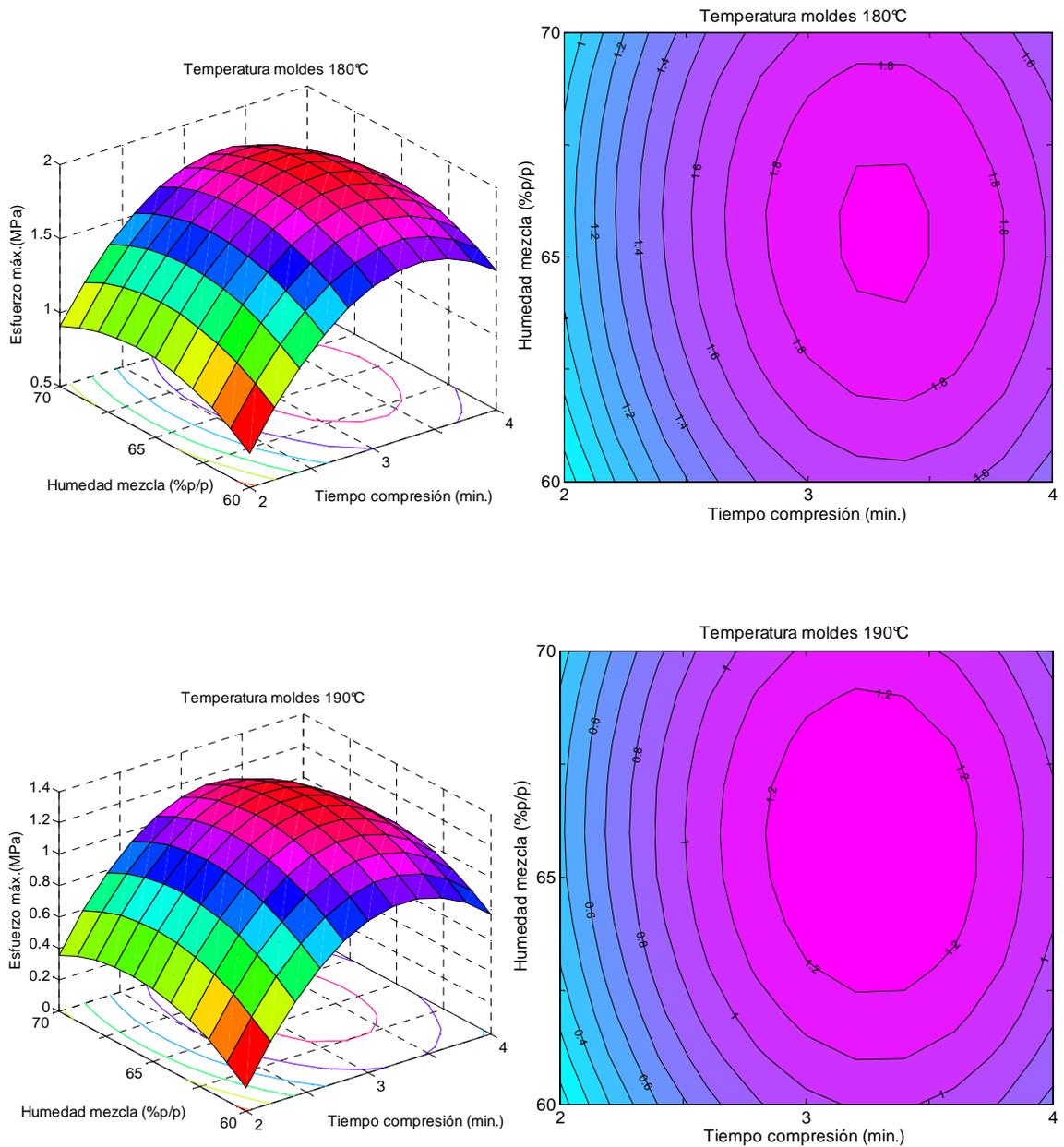
ANEXO C. Continuación

3. Valores de tiempo de compresión fijos



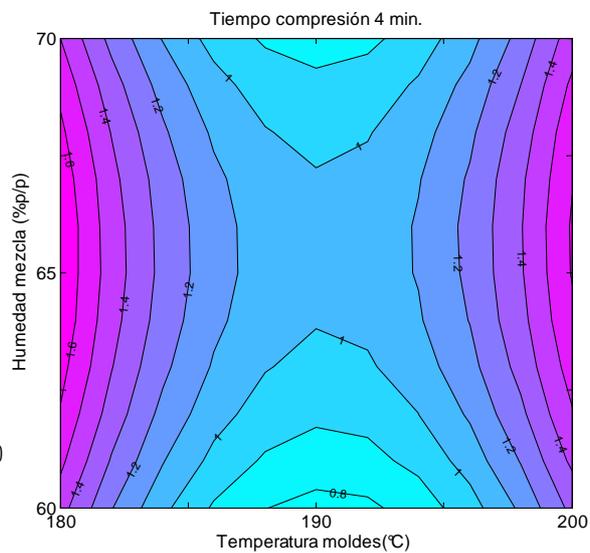
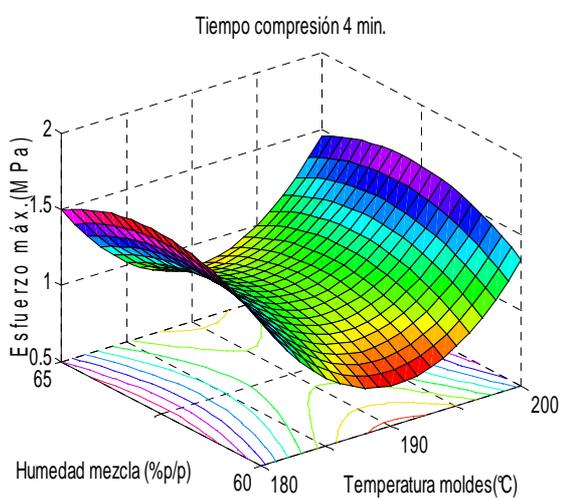
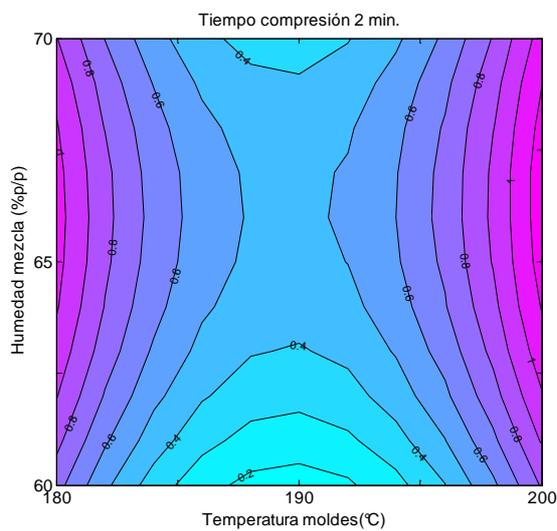
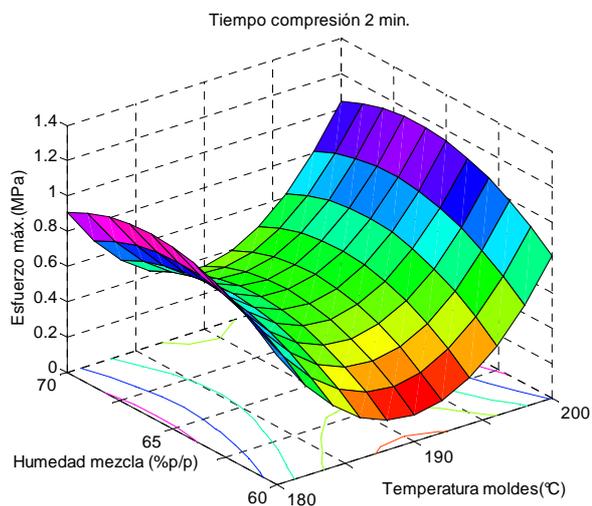
ANEXO D. Figuras de superficie de respuesta complementarias. Diseño exploratorio 2

1. Valores de temperatura de moldes fijos



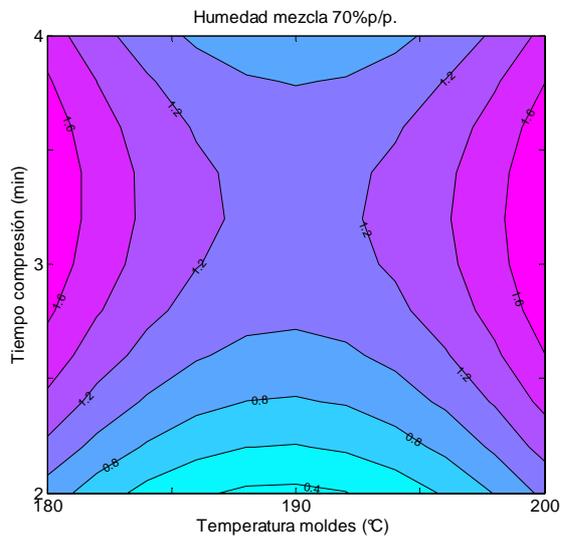
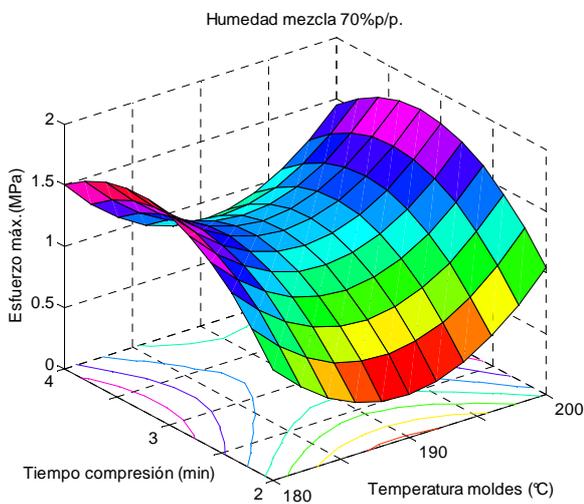
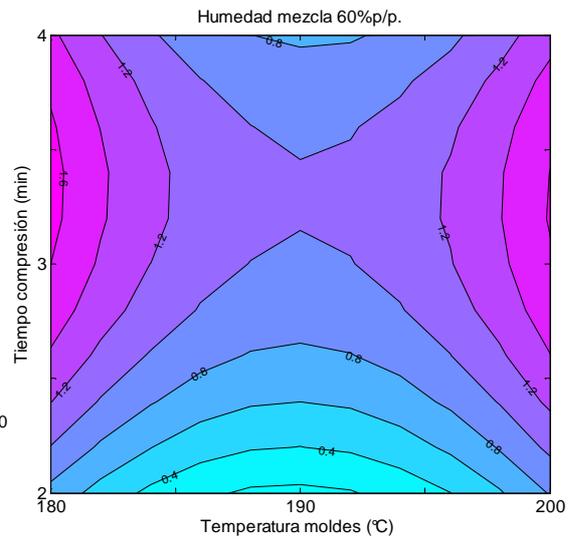
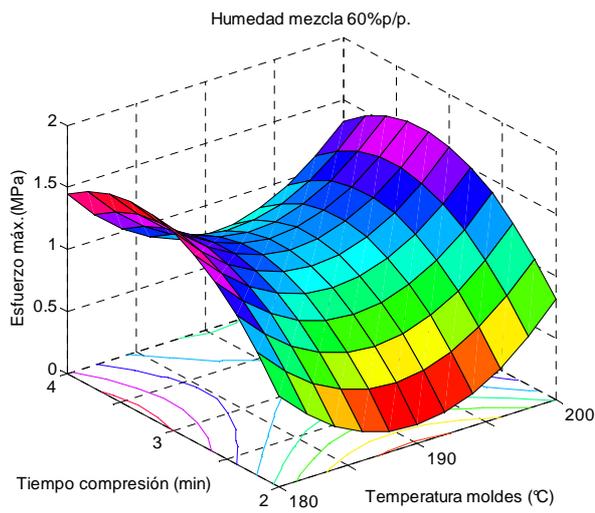
ANEXO D. Continuación

2. Valores de tiempo de compresión fijos



ANEXO D. Continuación

3. Valores de porcentaje de humedad en la mezcla fijos



ANEXO E. Resultados y Análisis de varianza multivariante “Prueba Tensión”

Variedad	Esfuerzo máximo σ_T (MPa)			Módulo de Elástico E_T (MPa)		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3
CM 7951-5	1.23	1.32	0.99	302.38	305.58	265.65
	1.22	1.258	1.05	287.49	299.64	284.28
	1.27	1.28	0.96	309.47	285.93	269.52
	1.57	1.38	1.10	312.99	289.46	295.46
	1.44	1.52	1.00	326.62	300.09	241.80
	1.28	1.23	1.43	305.43	295.75	323.77
	1.25	1.24	1.04	263.77	291.64	256.78
	1.22	1.33	1.09	301.56	301.26	259.51
	1.25	1.20	1.24	304.51	296.54	256.78
	1.23	1.23	1.02	307.99	302.87	240.70
MPER 183	1.77	1.65	1.27	386.51	388.01	368.23
	1.54	1.30	0.81	350.99	327.55	334.38
	2.08	1.38	1.27	410.91	356.75	391.62
	1.57	1.76	1.27	352.21	398.07	350.15
	1.70	1.72	1.27	376.10	372.76	315.02
	1.78	1.50	1.22	345.44	374.02	304.30
	1.50	1.82	1.20	380.69	395.17	329.96
	1.78	1.81	1.27	372.76	372.82	329.51
	1.90	1.42	1.26	332.19	358.68	386.09
	1.60	1.43	1.27	358.80	335.04	352.07
MBRA 383	1.71	1.47	1.35	358.06	330.07	361.00
	1.63	1.57	1.59	387.01	365.82	359.32
	1.38	1.49	1.62	338.44	355.42	346.60
	1.39	1.70	1.68	330.26	345.78	363.84
	1.85	1.66	1.50	355.48	374.73	364.30
	1.60	1.71	1.39	321.09	349.38	336.83
	1.03	1.50	1.42	285.93	353.84	363.49
	1.25	1.56	1.13	280.49	342.57	290.63
	1.63	1.29	1.38	352.83	354.20	327.45
	1.23	1.50	1.56	282.17	339.32	352.84
CM 4574-7	1.70	1.47	1.64	353.89	361.80	329.70
	1.75	1.39	1.34	361.66	333.94	350.16
	1.68	1.41	1.56	349.22	350.75	329.21
	1.46	1.35	1.51	350.28	329.00	335.72
	1.61	1.38	1.19	343.71	330.18	333.25
	1.65	1.42	1.62	377.14	354.51	314.38
	1.55	1.48	1.09	343.42	321.45	333.18
	1.55	1.31	1.38	324.03	312.83	292.48
	1.63	1.37	1.49	345.43	317.40	319.30
	1.86	1.33	1.26	337.08	301.72	302.79

ANEXO E. Continuación

ANOVA. Efecto de Variedad de Yuca

1. Esfuerzo

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Significancia
Entre grupos	1.580	3	0.527	21.707	0.000
Dentro de los grupos	2.620	116	0.024		
Total	4.200	119			

1. Módulo elástico

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Significancia
Entre grupos	81460.855	3	27153.618	55.922	0.000
Dentro de los grupos	52440.951	116	485.564		
Total	133901.806	119			

ANOVA. Efecto de Mezcla

1. Esfuerzo

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Significancia
Entre grupos	1.190	2	0.595	24.521	0.000
Dentro de los grupos	2.620	117	0.024		
Total	3.810	119			

1. Módulo elástico

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Significancia
Entre grupos	6147.785	2	3073.883	6.331	0.003
Dentro de los grupos	52440.951	116	485.564		
Total					

ANOVA. Efecto Variedad de Yuca- Mezcla

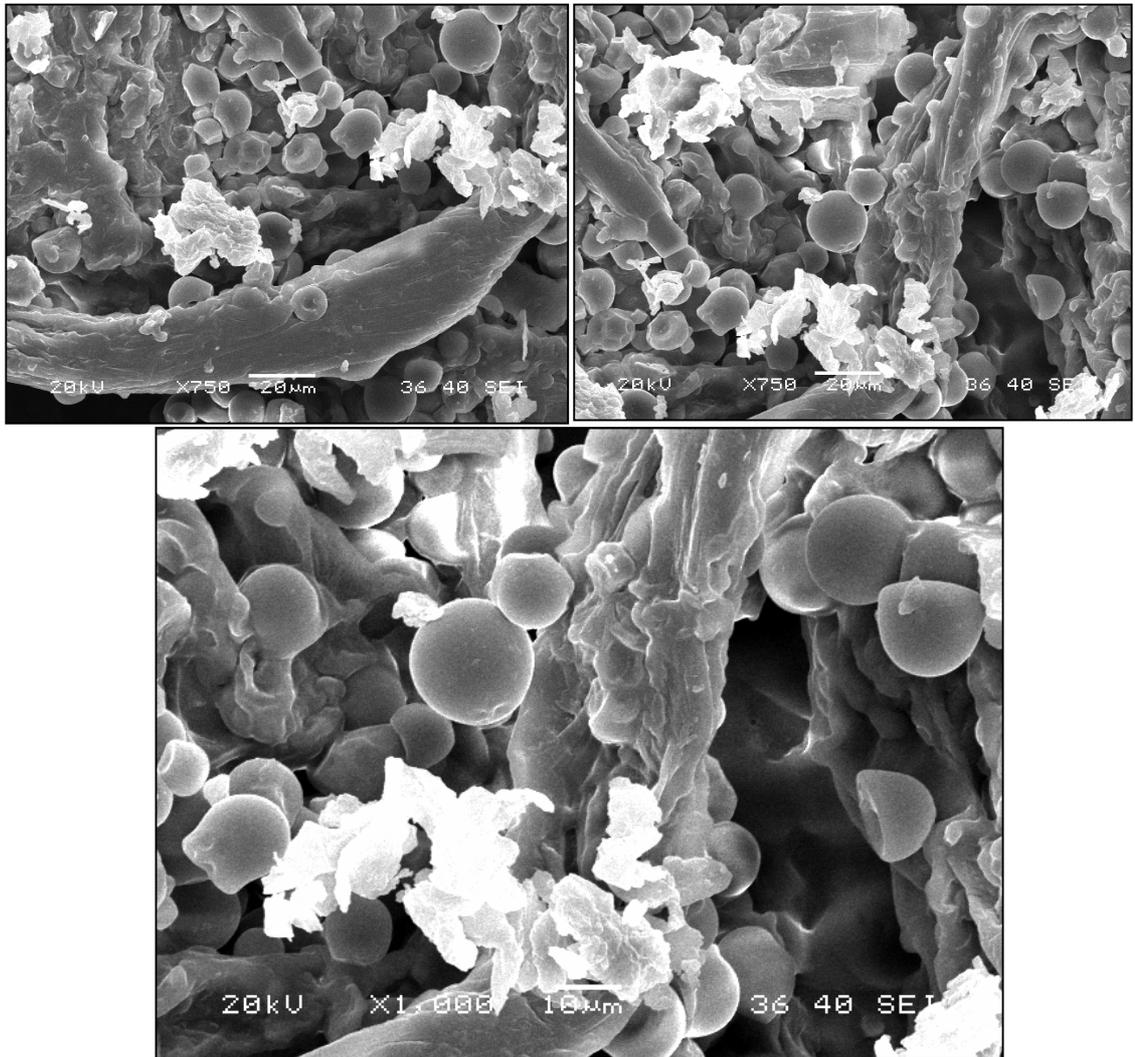
1. Esfuerzo

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Significancia
Entre grupos	0.913	6	0.152	6.273	0.000
Dentro de los grupos	2.620	113	0.024		
Total	3.533	119			

1. Módulo elástico

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Significancia
Entre grupos	8898.915	6	1483.152	3.054	0.008
Dentro de los grupos	52440.951	113	485.564		
Total	61339.866	119			

ANEXO F. Micrografías SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) de los materiales moldeados



Fuente: Autor

Las micrografías fueron tomadas con el equipo SEM (Jeol, JSM 636OLV) en el Centro de Investigación Científica de Yucatán CICY (Mérida, México), con la colaboración del Ph.D Alex Valadez.

Morfometría de fibra de fique por microscopía óptica de alta resolución-MOAR

Magnitud (μm)			
Área(μm^2)	Diámetro	Perímetro	Longitud
44500.8	36.2	2458.0	860.0

ANEXO G. Resultados y Análisis de varianza multivariante datos “Prueba Flexión”

Variedad	Esfuerzo máximo σ_f (MPa)	Módulo de Elástico E_B (MPa)
CM 7951-5	2.17	274.05
	1.91	237.64
	2.26	202.17
	1.80	207.91
	1.96	246.12
	1.79	232.23
	1.90	201.97
	1.85	205.65
	1.96	201.65
MPER 183	1.99	218.20
	3.84	412.43
	3.32	295.99
	3.34	404.34
	3.35	377.55
	3.72	426.84
	3.66	395.93
	3.45	382.88
	3.50	369.68
MBRA 383	3.56	376.06
	3.34	363.44
	2.93	303.14
	3.27	379.28
	3.35	381.86
	2.52	271.48
	3.68	399.75
	2.91	293.87
	3.08	351.01
CM 4574-7	3.46	367.67
	3.39	379.76
	3.16	341.25
	3.18	392.02
	3.89	423.46
	3.69	382.20
	3.54	385.35
	3.65	277.00
	2.81	364.82
3.13	354.76	
3.23	342.98	
3.17	357.42	
3.21	369.07	

ANOVA. Efecto de Variedad de Yuca

1. Esfuerzo

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Significancia
Entre grupos	14.929	3	4.976	72.822	0.000
Dentro de los grupos	2.460	36	0.068		
Total	17.389	39			

1. Módulo elástico

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Significancia
Entre grupos	155507.100	3	51835.718	39.546	0.000
Dentro de los grupos	47187.466	36	0.013		
Total	202694.619	39			

ANEXO H. Resultados y análisis de varianza univariante “Prueba Impacto Izod”

Muestra	Resistencia al impacto (RI) tipo Izod (J/m)			
	CM 7951-5	MBRA 383	MPER 183	CM 4574-7
1	17.382	19.259	21.053	19.707
2	18.272	19.259	21.185	21.521
3	14.579	18.989	19.822	19.096
4	17.793	18.727	22.902	20.543
5	17.982	17.633	20.859	19.314

ANOVA . Resistencia al impacto

1. Variedad de yuca

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Significancia
Entre grupos	43.486	3	14.495	11.748	0.000
Dentro de los grupos	19.741	16	1.234		
Total	63.227	19			

ANEXO I. Resultados y análisis de varianza multivariante datos isotermas de adsorción

Resultados adsorción (g. agua/g. materia seca) a 15°C

a _w	CM 7951-5			MPER 183			MBRA 383			CM 4574-7		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3
0.12	1.532	2.021	1.107	1.773	1.098	1.685	1.993	1.423	1.998	1.182	1.747	1.201
0.27	3.076	3.377	2.975	3.036	2.540	2.979	3.246	2.947	3.347	2.690	2.939	2.696
0.47	5.896	6.138	5.869	5.763	5.543	5.891	6.018	5.810	6.095	5.751	5.862	5.715
0.63	11.56	11.36	11.32	10.94	11.12	11.43	12.09	12.00	12.14	11.27	11.49	12.14
0.77	17.06	17.08	17.33	16.97	17.95	18.68	16.60	17.17	17.73	19.38	15.88	16.97
0.86	27.19	25.42	25.63	24.28	25.46	25.51	23.55	23.80	23.98	26.06	27.07	25.75
0.98	34.66	34.43	37.92	37.33	39.07	39.80	33.53	35.46	35.62	38.49	37.51	35.17

Resultados adsorción (g. agua/g. materia seca) a 25°C

a _w	CM 7951-5			MPER 183			MBRA 383			CM 4574-7		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3
0.12	1.742	1.949	1.990	1.703	1.726	1.656	2.147	2.152	2.022	1.623	1.807	1.751
0.27	3.478	3.523	3.416	3.186	3.093	3.102	3.525	3.575	3.306	3.016	3.844	3.051
0.47	6.259	6.519	6.522	6.034	6.089	6.053	6.341	6.574	6.522	6.141	6.204	6.316
0.63	8.950	9.103	9.298	8.969	9.082	9.199	8.900	9.14	9.082	8.821	9.39	9.344
0.77	15.70	15.89	16.13	16.02	16.15	16.40	16.50	16.88	16.81	16.33	16.54	17.03
0.86	26.42	26.01	25.86	25.58	25.79	25.56	25.46	26.00	26.24	25.12	25.94	26.08
0.98	51.21	50.96	50.22	53.14	53.96	54.69	47.32	47.20	47.57	54.57	55.36	51.24

Resultados adsorción (g. agua/g. materia seca) a 35°C

a _w	CM 7951-5			MPER 183			MBRA 383			CM 4574-7		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3
0.12	1.759	1.236	1.733	1.096	1.527	1.143	1.062	1.585	1.052	1.587	1.140	1.477
0.27	3.142	2.935	3.136	2.650	2.859	2.587	2.602	2.883	2.590	2.888	2.644	2.801
0.47	5.968	5.986	6.077	5.820	5.968	5.965	5.918	6.026	5.730	6.020	5.992	6.129
0.63	7.951	8.153	8.031	8.051	7.972	8.101	8.170	8.164	8.186	8.051	8.270	8.259
0.77	17.50	17.08	16.53	16.78	16.51	16.73	16.98	16.91	17.21	16.32	17.75	17.02
0.86	23.18	23.21	22.23	22.83	22.61	22.57	20.98	20.93	21.55	21.78	21.49	21.09
0.98	56.12	56.02	54.05	59.84	59.42	59.50	52.79	52.34	52.26	60.16	60.02	59.94

ANEXO I. Continuación

Factor	Variable dependiente (a_w)	Suma de cuadrados. Tipo 3	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Significancia
Variedad de yuca	0.12	0.948	3	0.316	23.353	0.000
	0.27	1.878	3	0.626	25.802	0.000
	0.48	0.897	3	0.299	32.484	0.000
	0.63	1.825	3	0.608	44.340	0.000
	0.77	1.529	3	0.510	8.758	0.000
	0.86	26.377	3	8.792	86.654	0.000
Mezcla	0.98	605.980	3	201.993	278.759	0.000
	0.12	0.067	2	0.034	2.483	0.091
	0.27	0.221	2	0.111	4.557	0.064
	0.48	0.111	2	0.056	6.039	0.004
	0.63	1.009	2	0.505	36.786	0.000
	0.77	0.999	2	0.500	8.582	0.000
Temperatura	0.86	0.235	2	0.118	1.160	0.319
	0.98	2.301	2	1.151	1.588	0.211
	0.12	4.354	2	2.177	160.909	0.000
	0.27	5.303	2	2.652	109.321	0.000
	0.48	3.809	2	1.904	206.800	0.000
	0.63	226.448	2	113.224	8252.58	0.000
Variedad-Mezcla	0.77	18.730	2	9.365	160.885	0.000
	0.86	309.878	2	154.939	1527.00	0.000
	0.98	7894.685	2	3947.343	5447.49	0.000
	0.12	0.131	6	0.022	1.611	0.157
	0.27	0.429	6	0.071	2.944	0.013
	0.48	0.131	6	0.022	2.367	0.038
Variedad-Temperatura	0.63	0.752	6	0.125	9.137	0.000
	0.77	4.181	6	0.697	11.972	0.000
	0.86	9.378	6	1.563	15.403	0.000
	0.98	38.513	6	6.419	8.858	0.000
	0.12	1.220	6	0.203	15.035	0.000
	0.27	0.697	6	0.116	4.790	0.000
Mezcla-Temperatura	0.48	0.664	6	0.111	12.021	0.000
	0.63	2.551	6	0.425	30.992	0.000
	0.77	6.820	6	1.137	19.528	0.000
	0.86	27.646	6	4.608	45.411	0.000
	0.98	77.180	6	12.863	17.752	0.000
	0.12	0.140	4	0.035	2.587	0.044
Variedad-Mezcla-Temperatura	0.27	0.389	4	0.097	4.013	0.005
	0.48	0.112	4	0.028	3.044	0.022
	0.63	0.436	4	0.109	7.939	0.000
	0.77	3.017	4	0.754	12.956	0.000
	0.86	1.391	4	0.348	3.427	0.013
	0.98	11.358	4	2.839	3.919	0.006
Variedad-Mezcla-Temperatura	0.12	4.573	12	0.381	28.169	0.000
	0.27	1.818	12	0.152	6.247	0.000
	0.48	0.590	12	0.049	5.340	0.000
	0.63	0.833	12	0.069	5.061	0.000
	0.77	22.881	12	1.907	32.758	0.000
	0.86	7.473	12	0.623	6.138	0.000
	0.98	40.470	12	3.373	4.654	0.000

ANEXO J. Caracterización fisicoquímica de las harinas nativas de yuca

Harinas nativas de yuca			
Muestra	Índice de absorción de agua (I.A.A.)	Índice de solubilidad de agua (ISA)	Poder de hinchamiento (PH)
CM7951-5	3,3494 (± 0,1036)	8,332 (± 0,000)	3,456 (± 0,107)
MPER-183	4,6313 (± 0,0145)	3,122 (± 0,448)	4,931 (± 0,038)
MBRA-388	6,3616 (± 0,0319)	2,827 (± 0,029)	6,743 (± 0,036)
CM 4574-7	5,8601 (± 0,0517)	2,653 (± 0,031)	6,189 (± 0,054)

Morfometría de gránulos de almidón en harina nativa de yuca			
Variedad yuca	Magnitud (µm)		
	Área(um ²)	Diámetro (medio)	Perímetro
CM 4574-7	154.7	13.0	44.6
CM 7951-5	167.6	13.7	45.9
MBRA 383	139.7	12.7	42.9
MPER 183	173.9	14.1	48.5

Composición en macronutrientes en base seca (g/100g) Harinas nativas de yuca					
Muestra	Minerales	Grasa	Proteína	Fibra	Carbohidratos solubles
CM7951-5	2,2122 (±0,0153)	0,2601 (±0,0002)	1,2618 (±0,2062)	2,2969 (±0,1587)	93,9690 (±0,3631)
MPER-183	1,4263 (±0,0214)	0,5068 (±0,0033)	2,5831 (±0,0003)	2,1231 (±0,0520)	93,3606 (±0,0470)
MBRA-388	1,4670 (±0,0035)	0,4967 (±0,0064)	2,3765 (±0,0163)	2,7259 (±0,0061)	92,9338 (±0,0172)
CM 4574-7	1,4295 (±0,0028)	0,3364 (±0,0086)	1,8760 (±0,0441)	2,8096 (±0,0086)	93,5486 (±0,0361)

Composición almidón de la harina nativa de yuca (% base húmeda)		
MUESTRA	Amilosa	Amilopectina
CM 7951-5	19.41	80.13
MPER-183	18.69	81.30
MBRA-383	20.10	79.89
CM 4574-7	19.58	80.34

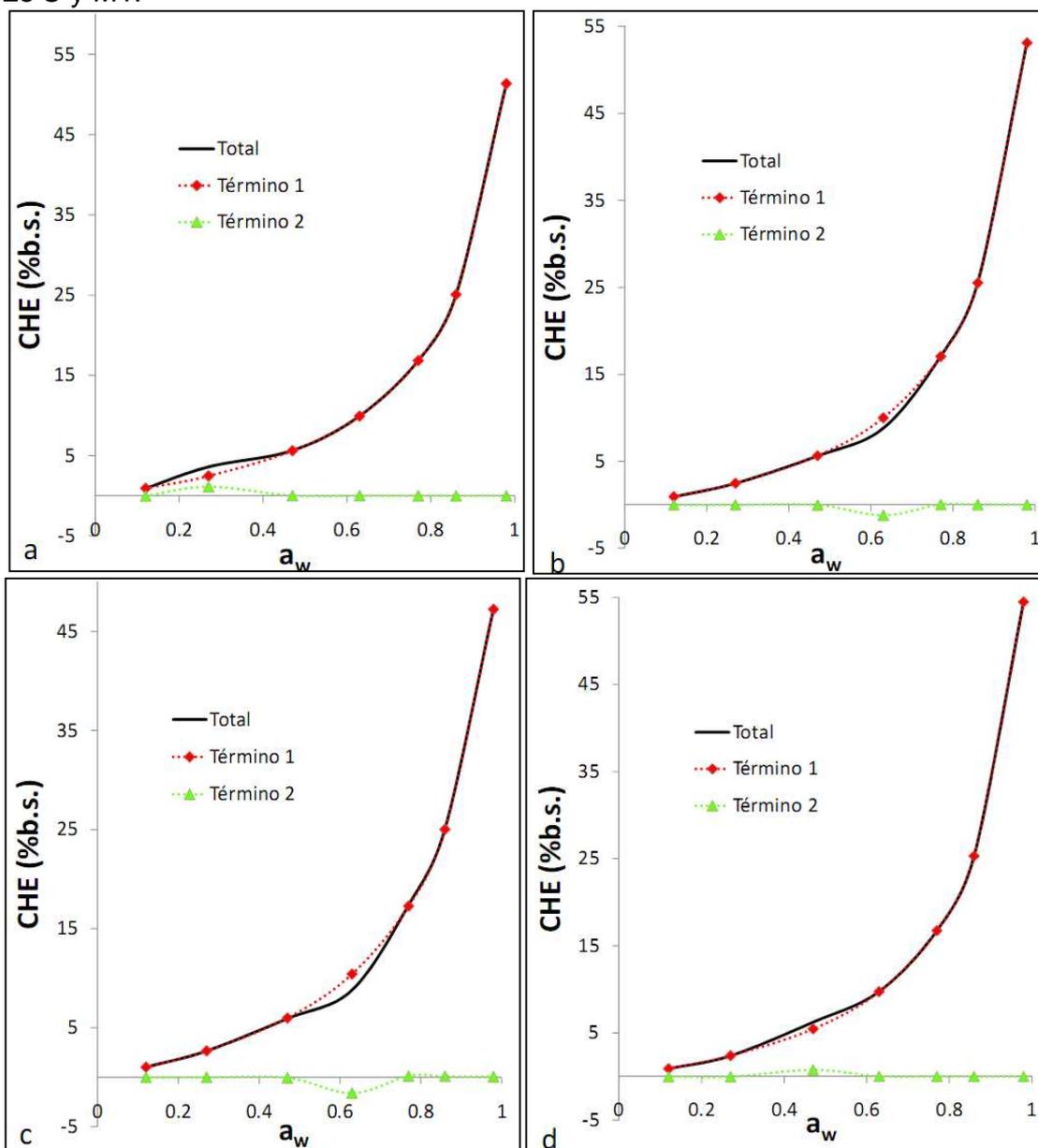
ANEXO K. Ajuste modelos isotermas de adsorción

Parámetros de ajuste para los modelos de adsorción evaluados en las muestras moldeadas por compresión a 25°C con mezclas 2 y 3.

Modelo	Parámetro	M2				M3			
		MBRA	CM7951	MPER	CM4574	MBRA	CM 7951	MPER	CM 4574
GAB	m ₀	9.30674	5.24934	9.63679	7.18011	10.5151	5.507154	7.77562	8.2105
	C	0.87345	1.30800	0.94718	1.03925	0.80222	1.286533	1.0893	1.00513
	k	0.90009	0.87208	0.86165	0.89551	0.90537	0.8681357	0.85689	0.87844
	MRE	10.56	15.92	13.02	13.43	9.12	14.99	13.02	10.19
	R ²	0.9988	0.9964	0.9971	0.9983	0.9992	0.9974	0.9972	0.9989
Caurie	A	-0.62	-1.035	-1.32	-1.32	-0.66	-0.94	-1.32	-0.94
	B	4.55	50.51	5.4	5.42	4.6	4.94	5.4	4.96
	MRE	18.82	23.83	25.59	27.01	18.34	22.76	25.59	20.64
	R ²	0.9936	0.9909	0.9915	0.9891	0.9944	0.9914	0.9915	0.9935
Oswin	A	9.32	9.87	8.73	8.95	9.27	9.04	8.72	9.11
	B	0.42	0.45	0.48	0.47	0.42	0.44	0.47	0.44
	MRE	31.61	29.01	32.44	27.79	34.5	29.84	32.96	36.94
	R ²	0.9664	0.9754	0.9798	0.9831	0.9649	0.9749	0.9818	0.9736
Smith	A	-0.48	-1.21	-1.87	-1.79	-0.64	-1.074	-1.96	-1.29
	B	-12.15	-13.13	-13.89	-14.16	-12.39	-12.95	-14.05	-13.28
	MRE	13.48	19.19	23.64	24.4	13.61	17.21	24.27	16.95
	R ²	0.9917	0.9905	0.9894	0.9889	0.9913	0.992	0.9896	0.9932
Hender.	A	0.086	0.084	0.082	0.081	0.085	0.084	0.082	0.084
	B	0.96	0.93	0.91	0.9	0.96	0.94	0.91	0.93
	MRE	11.97	14.42	17.63	15.08	13.11	13.98	18.06	14.86
	R ²	0.9912	0.9875	0.9831	0.9833	0.9903	0.9896	0.9828	0.9899
Peleg	k1	9.6	10.81	12.36	12.48	9.66	11.25	13.5	12.48
	k2	42.64	46.51	48.89	50.54	43.03	45.12	48.84	44.94
	n1	0.71	0.81	0.99	0.91	0.75	0.84	1.07	1
	n2	6	7	7.73	7.92	6	6.96	8.12	7.04
	MRE	2.58	2.28	3.27	1.3	3.49	2.94	3.59	4.24
	R ²	0.9997	0.9997	0.9999	0.9999	0.9996	0.9998	0.9998	0.9998

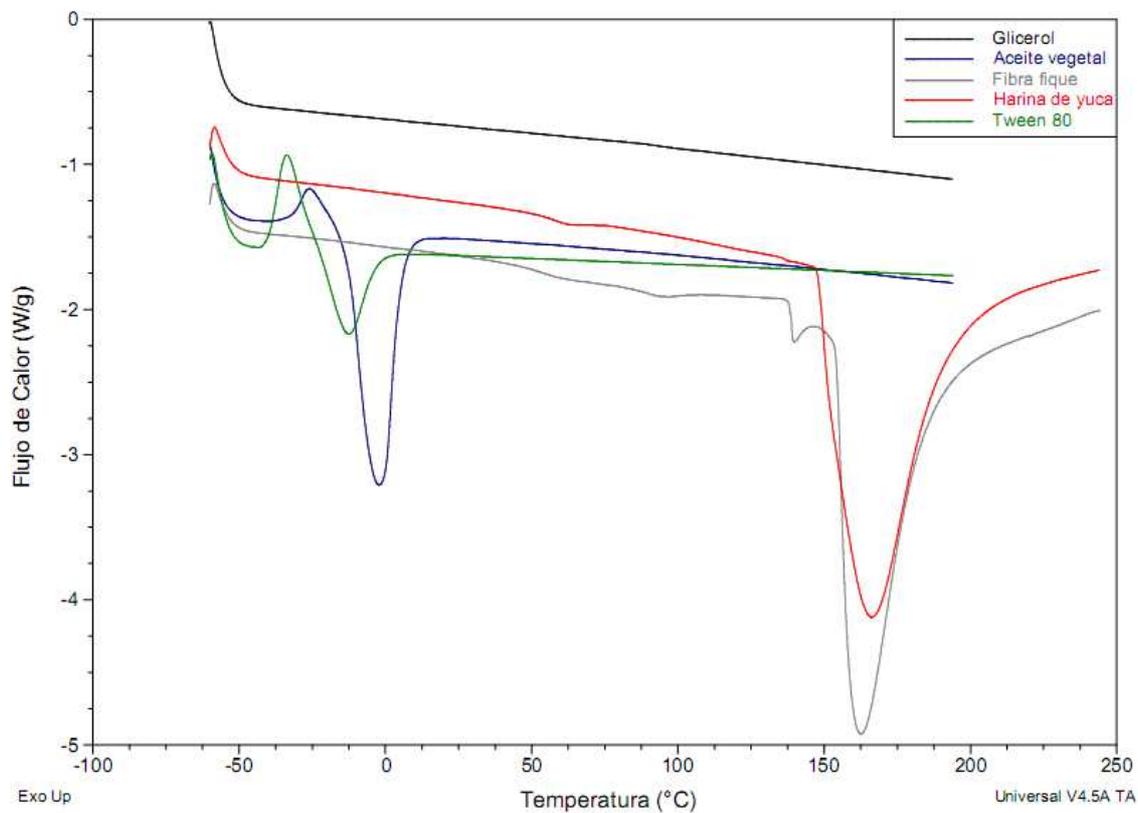
ANEXO K. Continuación.

Figura K1. Contribución de los términos de la ecuación 5 en la adsorción de agua de las muestras CM 7951-5 (a), MPER 183 (b) MBRA 383 (c) y CM 4574-7 (d) a 25°C y M1.



Fuente: Autor

ANEXO L. Termograma DSC materias primas



Resultados calorimetría de barrido diferencial materias primas

Medición		Aceite	Fibra de fique			Harina	Tween	
Transición vitrea	Tg (°C)	NP	52.76	88.55	138.4	136.760	NP	
	Cp (J/g°C)	NP	0.228	0.166	0.570	0.04586	NP	
Fusión	Tf (°C)	-2.25	162.59			62.45	166.1	-12.6
	ΔH (J/g)	66.11	210.00			1.280	211.8	20.76

ANEXO M. Resultados y análisis de varianza DSC

Harina de yuca variedad CM 7951-5

Medición		Día 1	Día 15	Día 30	Día 60	Día 120
Transición vítrea	Tg (°C)	114.45	NP	143.17	142.71	147.61
	ΔC_p (J/g°C)	0.5373	NP	0.4127	0.5251	0.6714
Fusión	Tf (°C)	142.9	142.0	171.9	182.3	184.7
	ΔH (J/g)	113.6	153.5	168.3	185.3	183.1

Harina de yuca variedad CM 4574-7

Medición		Día 1	Día 15	Día 30	Día 60	Día 120
Transición vítrea	Tg (°C)	143.32	149.79	NP	147.87	149.41
	ΔC_p (J/g°C)	0.3427	0.5897	NP	0.5429	0.7936
Fusión	Tf (°C)	171.5	176.1	177.2	191.5	194.1
	ΔH (J/g)	118.1	145.6	171.2	177.3	186.1

Harina de yuca variedad MPER 183

Medición		Día 1	Día 15	Día 30	Día 60	Día 120
Transición vítrea	Tg (°C)	NP	142.82	141.43	NP	149.12
	ΔC_p (J/g°C)	NP	0.2895	0.2716	NP	0.7539
Fusión	Tf (°C)	150.6	172.2	170.1	171.8	194.7
	ΔH (J/g)	126.1	159.4	167.9	176.1	181.5

Harina de yuca variedad MBRA 383

Medición		Día 1	Día 15	Día 30	Día 60	Día 120
Transición vítrea	Tg (°C)	NP	146.71	NP	149.42	147.71
	ΔC_p (J/g°C)	NP	0.5968	NP	0.6785	0.6608
Fusión	Tf (°C)	164.4	168.4	178.7	179.6	181.2
	ΔH (J/g)	151.5	171.2	178.3	181.8	180.2

NP: No se presentó

ANEXO M. Continuación

ANOVA . Temperatura de Fusión

1. Variedad de yuca

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Significancia
Entre grupos	387.755	3	129.252	0.458	0.716
Dentro de los grupos	4518.830	16	282.427		
Total	4906.586	19			

1. Día de almacenamiento

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Significancia
Entre grupos	1809.785	4	452.446	2.192	0.119
Dentro de los grupos	3096.801	15	206.453		
Total	4906.585	19			

ANOVA . Entalpía de Fusión

1. Variedad de yuca

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Significancia
Entre grupos	2240.536	3	746.845	1.393	0.281
Dentro de los grupos	8577.444	16	536.090		
Total	10817.980	19			

1. Día de almacenamiento

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Significancia
Entre grupos	3670.950	4	917.738	1.926	0.158
Dentro de los grupos	7147.030	15	476.469		
Total		19			

ANEXO L. Equipo de Moldeo por Compresión

Es un equipo diseñado con molde macho y hembra, cuya cavidad tiene forma de probeta tipo I (ASTM D638-10). El equipo tiene accionamiento neumático y está acoplado a un sistema de control de tiempo y temperatura de compresión. El equipo fue construido por la empresa PLASMEGA S.A. (Cali-Colombia).

