

# POLÍMEROS BIODEGRADABLES A PARTIR DEL ALMIDÓN DE YUCA

GLADYS RUIZ AVILÉS

**UNIVERSIDAD EAFIT  
ICIPC  
MEDELLÍN  
2005**



# **POLÍMEROS BIODEGRADABLES A PARTIR DEL ALMIDÓN DE YUCA**

por

Gladys Ruiz Avilés

## **Proyecto de investigación**

como parte de los requerimientos para la  
obtención del título

## **Magíster en Ingeniería de Procesamiento de Polímeros**

Director: Doctor en Química  
**GUILLERMO LEÓN PALACIO GONZÁLEZ**

2005





# POLÍMEROS BIODEGRADABLES A PARTIR DEL ALMIDÓN DE YUCA

GLADYS RUIZ AVILÉS

**UNIVERSIDAD EAFIT  
ICIPC  
MEDELLÍN  
2005**



# **POLÍMEROS BIODEGRADABLES A PARTIR DEL ALMIDÓN DE YUCA**

por

Gladys Ruiz Avilés

## **Proyecto de investigación**

como parte de los requerimientos para la  
obtención del título

## **Magíster en Ingeniería de Procesamiento de Polímeros**

Director: Doctor en Química  
**GUILLERMO LEÓN PALACIO GONZÁLEZ**

2005



## TABLA DE CONTENIDO

Tabla de Contenido.....	viii
<b>LISTA DE TABLAS .....</b>	<b>X</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
<b>1. ANTECEDENTES Y FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....</b>	<b>4</b>
<b>2. JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>6</b>
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>8</b>
3.1 OBJETIVO GENERAL .....	8
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	8
<b>4. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>9</b>
4.1 Propiedades estructurales del almidón natural.....	9
4.2 Gelatinización. ....	13
4.3 Desestructuración. ....	14
4.4 Almidón Modificado .....	15
4.5 Plastificantes. ....	16
4.6 Rellenos .....	17
4.7 Fibras .....	18
4.8 Biodegradabilidad.....	18
4.9 Polímeros Biodegradables.....	19
4.10 Almidón de yuca.....	23
<b>5. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>25</b>
5.1 Materiales. ....	25
5.2 Equipos. ....	25
5.3 Metodología .....	27
5.3.1 Determinación de composiciones de mezclas que permitan procesamiento por extrusión.....	27
5.3.2 Desestructuración.....	28
5.3.2.1 Molinos abiertos utilizados:.....	28
5.3.2.2 Extrusora de monohusillo.....	29

5.3.3 Condiciones de procesamiento para obtener películas de las mezclas .....	30
5.3.4 Caracterización del Polímero Biodegradable .....	30
5.3.4.1 Ensayo de tensión .....	30
5.3.4.2 Análisis Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR).....	31
5.3.4.3 Análisis térmico .....	32
5.3.4.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	32
5.3.4.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	33
5.3.4.4 Morfología .....	34
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>35</b>
<b>6.1 Evaluación de las condiciones para la obtención del polímero biodegradable .....</b>	<b>35</b>
6.1.1 Evaluación de las condiciones para la desestructuración en molino abierto.....	35
6.1.2 Desestructuración en extrusora de monohusillo.....	37
<b>6.2 Evaluación de las condiciones para el procesamiento por extrusión.....</b>	<b>45</b>
<b>6.3 Evaluación de las características mecánicas y fisicoquímicas.....</b>	<b>52</b>
6.3.1 Evaluación de propiedades mecánicas.....	52
6.3.2 Evaluación de grupos funcionales obtenidos en el análisis de Infrarrojo.....	55
6.3.3 Evaluación de características obtenidas por DSC.....	57
6.3.4 Evaluación de las temperaturas de descomposición obtenidas por TGA.....	61
6.3.5 Evaluación de la morfología del polímero biodegradable obtenido.....	66
<b>7. CONCLUSIONES.....</b>	<b>70</b>
<b>8. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>74</b>
<b>9. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>76</b>
9.1 Referenciada.....	76
9.2 No referenciada.....	79
9.2.1 Revistas .....	79
9.2.2 Tomadas de Internet .....	81
<b>10. ANEXOS.....</b>	<b>82</b>
10.1 Ficha técnica del almidón.....	82
10.2 Ficha técnica de la glicerina.....	82
10.3 Ficha técnica del ácido esteárico.....	82

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. DSC característicos de varios almidones.	14
Tabla 2. Algunas características impartidas a los almidones por modificación	16
Tabla 3. Principales propiedades químicas y físicas de algunos plastificantes.	17
Tabla 4. Propiedades generales de algunos almidones	24
Tabla 5. Especificaciones de los molinos abiertos utilizados.	25
Tabla 6. Especificaciones de las extrusoras utilizadas.	26
Tabla 7. Otros equipos.	26
Tabla 8. Composiciones de mezclas.	28
Tabla 9. Muestras ensayadas en molino abierto de Grulla a diferentes temperaturas, tiempos y concentraciones de ácido esteárico	29
Tabla 10. Características de las mezclas ensayadas en el laboratorio de Polímeros de la U. de A.	38
Tabla 11. Mezclas extruidas en la empresa Procesadora de Plásticos	40
Tabla 12. Mezclas obtenidas en la extrusora del reómetro de torque del Instituto del Plástico	45
Tabla 13. Torque de carga y Torque total a los cinco minutos de proceso.	51
Tabla.14. Resultados del ensayo de tensión con probetas obtenidas a partir de películas fabricadas en la extrusora del reómetro de torque del ICIPC	52
Tabla 15. Resultados obtenidos en el análisis Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) realizado en el ICIPC	55
Tabla 16. Temperaturas de transición vítrea	60
Tabla 17. Resultados obtenidos en el análisis Termogravimétrico (TGA) realizado en el ICIPC	61

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Segmentos de una molécula de amilosa	11
Figura 2. Cadenas de amilosa formando hélices.	11
Figura 3. Segmento de una molécula de amilopectina	12
Figura 4. Estructura ramificada de la amilopectina	12
Figura 5. Estructura de la Glicerina	16
Figura 6. Muestra Procesada en el molino abierto del Instituto y luego extruida en Arcolor	36
Figura 7. Producto obtenido en molino abierto de Grulla	37
Figura 8. Muestras pasadas por el molino abierto de Grulla y luego extruidas en Arcolor	37
Figura 9. Mezclas con mejor comportamiento, procesadas en el laboratorio de Polímeros de la U. de A.. a. 75A10G15A; b. 70A18G12A; c. 67A24G9A; d. 65A35G	39
Figura 10. Producto obtenido en la empresa Procesadora de Plásticos con mezcla 75A10G15A muestra 3	41
Figura 11. Producto obtenido en la empresa Procesadora de Plásticos con mezcla 72A12G16A muestra 3	41
Figura 12. Producto obtenido en la empresa Procesadora de Plásticos con mezcla 72A12G16A muestra 4	42
Figura 13. Producto obtenido en la empresa Procesadora de Plásticos con mezcla 70A18G12A muestra 1	42
Figura 14. Producto obtenido en la empresa Procesadora de Plásticos con mezcla 70A18G12A muestra 2	43
Figura 15. Producto obtenido en la empresa Procesadora de Plásticos con mezcla 67A24G9A muestra 2	43
Figura 16. Producto obtenido en la empresa Procesadora de Plásticos con mezcla 65A35G muestra 1	44
Figura 17. Película obtenida con la extrusora del reómetro de torque del ICIPC para la mezcla 72A12G16A muestra 1	46

Figura 18. Película obtenida con la extrusora del reómetro de torque del ICIPC para la mezcla 72A12G16A muestra 2.	46
Figura 19. Película obtenida con la extrusora del reómetro de torque del ICIPC para la mezcla 70A18G12A muestra 1	47
Figura 20. Película obtenida con la extrusora del reómetro de torque del ICIPC para la mezcla 70A18G12A muestra 2	47
Figura 21. Película obtenida con la extrusora del reómetro de torque del ICIPC con la mezcla 67A24G9A.	48
Figura 22. Película obtenida con la extrusora del reómetro de torque del ICIPC con para la mezcla 65A35G	48
Figura 23. Temperatura, Torque y Torque total vs. Tiempo para la mezcla 72A 12G 16A	49
Figura 24. Temperatura, Torque y Torque total vs. Tiempo para la mezcla 70A 18G 12A	49
Figura 25. Temperatura, Torque y torque Total vs. Tiempo para la mezcla 67A 24G 9A	50
Figura 26. Temperatura, Torque y torque total vs. Tiempo para la mezcla 65A 35G	50
Figura 27. Ensayo de tensión de la mezcla 72A12G16A realizado en el ICIPC	52
Figura 28 Ensayo de tensión de la mezcla 70A18G12A realizado en el ICIPC	53
Figura 29. Ensayo de tensión de la mezcla 67A 24G 9A realizado en el ICIPC	53
Figura 30. Ensayo de tensión de la mezcla 65A 35G realizado en el ICIPC	53
Figura 31. Resistencia a la tensión vs. contenido de glicerina (%)	54
Figura 32 % de deformación vs. contenido de glicerina (%)	54
Figura 33. Espectros FTIR comparativos de las cuatro mezclas y del almidón realizados en el ICIPC	56 55
Figura 34. DSC del Almidón realizado en el ICIPC	57
Figura 35. DSC de la mezcla 72A12G16A realizado en la U. De A.	57
Figura 36. DSC de la mezcla 70A18G12A realizado en la U. De A	58
Figura 37. DSC de la mezcla 67A24G9A realizado en la U. De A.	58

Figura 38. DSC de la mezcla 65A35G realizado en la U. De A.	59
Figura 39. Temperatura de transición vítrea vs. contenido de glicerina (%)	60
Figura 40. TGA del Almidón realizado en el ICIPC	62
Figura 41. TGA de la mezcla 72A 12G 16A realizado en el ICIPC	63
Figura 42. TGA de la mezcla 70A 18G 12A realizado en el ICIPC	63
Figura 43. TGA de la mezcla 67A 24G 9A realizado en el ICIPC	64
Figura 44. TGA de la mezcla 65A 35G realizado en el ICIPC	64
Figura 45. Morfología, visión global, de la mezcla 72A 12G 16A a 50 aumentos (foto 1) y a 100 aumentos (foto 2) realizada en el ICIPC	66
Figura 46. Morfología, visión global, de la mezcla 70A 18G 12A a 50 aumentos (foto 3) y a 100 aumentos (foto 4) realizada en el ICIPC	67
Figura 47. Morfología, visión global, de la mezcla 67A 24G 9Aa 50 aumentos (foto 5) y a 100 aumento (foto 6) realizada en el ICIPC	68
Figura 48. Morfología, visión global, de la mezcla 65A 35G a 50 aumentos ( foto 7) y a 100 aumentos (foto8) realizada en el ICIPC	68

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos a las siguientes personas y entidades que en una u otra forma colaboraron en la realización de esta investigación y en especial a:

UNIVERSIDAD EAFIT, por la financiación del proyecto.

GUILLERMO PALACIO G. Por su asesoría, dedicación y acompañamiento.

LEONARDO MARTÍNEZ, Ingeniero químico, gerente propietario de la empresa ARCOLOR por su asesoría, colaboración y préstamo de equipos.

BENITO VILLEGAS MEJÍA, ingeniero de la empresa Del Maíz por el suministro de muestras de diferentes tipos de almidón.

JUÁN ESTEBAN RIOS, ingeniero de la empresa Plastextil, por el préstamo de equipos.

JUÁN DIEGO MELGUIZO, ingeniero químico de la empresa Andercol, por el préstamo de equipos.

ELIZABETH OTÁLVARO R., ingeniera propietaria de la empresa Grulla, por el préstamo de equipos para el procesamiento de las mezclas.

OVIDIO SALAZAR, Ingeniero de Producción, propietario de la empresa Procesadora de Plásticos por el préstamo de equipos para el procesamiento de las mezclas.

JOSÉ OSORNO, jefe del departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Antioquia por el préstamo de equipos del laboratorio de Polímeros.

INSTITUTO DEL PLÁSTICO, por la realización de los ensayos para la caracterización del polímero obtenido.

## RESUMEN

Los polímeros tradicionales tienen gran cantidad de aplicaciones especialmente en la industria del empaque, donde se consume un número de toneladas al año, bastante considerable.

Sin embargo, tienen dos desventajas que es necesario tenerlas en cuenta y tratar de resolver los problemas que ocasionan. La primera es que son fabricados a partir de materias primas obtenidas de recursos no renovables, como el petróleo, que cada día se hace más escaso y por ende más costoso. La segunda es su persistencia en el medio por tiempos muy largos, lo cual hace que ocupen espacio en los rellenos sanitarios, los cuales ya están produciendo problemas en nuestro país debido a la falta de espacio y dificultad para su ubicación.

En este trabajo se evalúan las condiciones para la obtención de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca, se determinan las condiciones para su procesamiento mediante extrusión y se realiza su caracterización.

El polímero biodegradable se obtiene al preparar diferentes mezclas de almidón modificado de yuca con glicerina como plastificante y agua, las cuales se procesan en un molino abierto, hasta producir bandas con un espesor reducido, que se cortan en tiras y se muelen para obtener escamas pequeñas que luego se alimentan a una extrusora de monohusillo.

Las muestras se secan antes de la extrusión donde las variables a controlar son: el perfil de temperatura, torque, y velocidad de rotación del husillo.

Se evalúan algunas características mecánicas y fisicoquímicas mediante ensayos de Tensión, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) y Morfología.

## INTRODUCCIÓN

La preocupación por la conservación del medio ambiente ha estimulado el desarrollo de investigaciones para la fabricación de polímeros biodegradables con base en recursos renovables de origen natural (1)

Actualmente tanto los gobiernos como las industrias ven los polímeros biodegradables y el biorreciclaje como la solución para el manejo alternativo de los desechos plásticos contaminantes (2)

Lo anterior ha creado una necesidad urgente de desarrollar nuevos materiales biodegradables con propiedades y costos similares a los polímeros utilizados actualmente. Existe una cantidad considerable de polímeros biodegradables y de biopolímeros obtenidos sintéticamente y de recursos naturales, pero la mayoría de ellos son costosos. El uso de productos agrícolas en aplicaciones poliméricas se considera una forma interesante de reducir los excedentes de estos productos y de desarrollar aplicaciones no comestibles. Los polímeros biodegradables basados en el almidón son de bajo costo y se obtienen de un recurso agrícola renovable. Se ha mostrado la posibilidad de transformar el almidón nativo en un almidón termoplástico (TPS) bajo condiciones de desestructuración y de plastificación, con los mismos procesos utilizados para los polímeros sintéticos como la extrusión y la inyección. Desafortunadamente el TPS es hidrofílico; por esto se ha tratado de modificar la estructura del almidón, por ejemplo por acetilación, con el fin de reducir la absorción de agua de las cadenas. Este proceso químico produce una disminución en las propiedades mecánicas y un incremento en el costo del material (3)

## 1. ANTECEDENTES Y FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Los polímeros sintéticos fueron inventados desde hace aproximadamente 60 años y desde entonces se han hecho numerosos progresos en el campo de sus aplicaciones. Una de sus características es su durabilidad lo cual constituye una desventaja debido a su persistencia en el medio durante tiempos muy largos, ocupando espacio en los rellenos sanitarios y a la emisión de gases durante la incineración. Por lo anterior, se han hecho grandes esfuerzos por desarrollar polímeros biodegradables con el fin de reemplazar los polímeros convencionales en aplicaciones tales como: empaques para alimentos y bolsas para basura (4)

La introducción del almidón en la obtención de polímeros biodegradables es de especial importancia por ser un recurso renovable que reemplaza los recursos no renovables como el petróleo, del cual se fabrican muchos polímeros sintéticos tradicionales. Los almidones que más se han utilizado son la papa y el maíz.

El almidón que se utiliza en esta investigación se obtiene de la raíz de la yuca (*Manihot esculenta* Grantz) porque éste es un recurso natural renovable, abundante en Colombia y de bajo costo. El almidón de yuca ofrece una ventaja competitiva sobre el almidón de papa por su menor costo. Existen diversas variedades de yuca para uso industrial, una composición típica es:

Humedad:	70%
Almidón:	24% - 30%
Fibra:	2%
Proteínas:	1%
Otros:	3%

El almidón está compuesto por una mezcla de polisacáridos, amilosa y amilopectina. Su utilidad depende de las propiedades físicas y químicas del gránulo, las cuales se pueden modificar para adaptarlo a diferentes aplicaciones; el almidón de yuca puede ser dulce o agrio según el proceso al cual haya sido sometido. El dulce se obtiene de las raíces de la yuca y se utiliza para usos alimenticios o industriales. El agrio se obtiene a partir del dulce, después de someterlo, entre otros, a un proceso de fermentación. Como resultado se presentan cambios en su estructura por la formación de radicales libres que durante la polimerización provocan la formación de una red que permite los cambios reométricos y la expansión del producto (5)

Dos proyectos de grado fueron realizados en la Universidad Eafit (5) y (6), cuyos objetivos fueron la obtención de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. En el primero se pretendió obtener un empaque biodegradable y en el segundo producir artículos desechables biodegradables. El polímero biodegradable obtenido no reunía las condiciones para su procesamiento por su alta viscosidad, su comportamiento plástico no favorable, la alta adherencia y la degradación durante el procesamiento (5) Además, las propiedades mecánicas no fueron adecuadas debido a su alta fragilidad. Los productos obtenidos presentaron contracción y pandeo indeseable (6)

Los problemas encontrados en estos proyectos, posiblemente se debieron a la falta de una desestructuración apropiada del almidón.

En esta investigación la desestructuración se realiza utilizando energía mecánica y térmica, inicialmente en un molino abierto y luego en una extrusora de monohusillo.

## 2. JUSTIFICACIÓN

En los últimos años se han incrementado los estudios concernientes a la sustitución total o parcial de los polímeros sintéticos por polímeros biodegradables (7)

La producción de polímeros biodegradables podría ofrecer ahorro en energía y beneficios en el medio ambiente.

La mayoría de los polímeros sintéticos se producen a partir de compuestos petroquímicos y sus desperdicios permanecen en el medio ambiente produciendo un alto grado de contaminación y potenciales daños en la vida silvestre. El reciclaje de los plásticos convencionales es una forma de reducir el problema pero muchos empaques plásticos no pueden reciclarse debido a que están contaminados con alimentos y tintas, así que es necesario limpiarlos previamente lo cual resulta costoso.

Las resinas utilizadas para fabricar plásticos biodegradables pueden clasificarse en dos categorías, naturales y sintéticas. Las resinas naturales (biopolímeros) se obtienen de recursos renovables como almidón, celulosa y polihidroxicanoatos (PHA), sintetizados por microorganismos. Los derivados del ácido poliláctico (PLA) como por ejemplo los poliésteres alifáticos producidos por polimerización del ácido láctico son comúnmente incluidos en esta categoría porque el monómero se obtiene por fermentación.

Un ejemplo de un polímero biodegradable sintético es la policaprolactona, una resina de poliéster termoplástico. Las modificaciones físicas o químicas de un polímero biodegradable natural da como resultado pérdidas en su biodegradabilidad

Los polímeros sintéticos convencionales obtenidos a partir del petróleo, no son fáciles de degradar debido a su alto peso molecular y estabilidad química, por lo tanto, los depósitos

de desperdicios plásticos han sido una gran preocupación ambiental, lo cual ha llevado a la creación de programas de relleno, reciclaje o incineración de estos desperdicios.

Los desperdicios plásticos representan entre el 20 y el 40% en volumen de los desechos sólidos municipales, en los países industrializados. La mayor demanda de plásticos procesados está en el sector de empaque siendo el mayor consumidor final el empaque de alimentos, seguido por la industria farmacéutica y de cosméticos, lo cual ha hecho que este sector esté muy interesado en encontrar disponibilidad en el mercado de empaque biodegradable, de bajo costo.

La ASTM D- 5488-944 define la biodegradabilidad como la capacidad de un material de descomponerse en dióxido de carbono, metano, agua y componentes orgánicos, o biomasa, en el cual el mecanismo predominante es la acción enzimática de microorganismos, y puede medirse por ensayos estándares en un período específico de tiempo reflejado en condiciones disponibles de almacenamiento.

El ciclo de un polímero biodegradable es el siguiente:

La tierra produce plantas como el maíz, papa o yuca, entre otros, que contienen almidón. Éste puede servir como base para producir un polímero biodegradable con el cual se pueden fabricar bolsas para recolectar desperdicios orgánicos, éstos se almacenan junto con la bolsa bioplástica y al descomponerse produce abono orgánico que sirve como fertilizante de los suelos que nuevamente producirán las plantas que contienen almidón.

El uso de los polímeros biodegradables tales como el almidón puede ser una solución interesante debido a su bajo costo, abundancia, y fácil biodegradabilidad (8)

En Colombia aún no se tiene una cultura bien establecida de reciclaje y ya se están presentando problemas con los rellenos sanitarios los cuales podrían resolverse con la obtención de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca que es un recurso renovable bastante abundante en nuestro medio y de bajo costo.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

Determinar las condiciones para obtener un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca, evaluar las variables para su procesamiento por extrusión y determinar algunas de sus características mecánicas y fisicoquímicas.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- 3.1.1. Determinar las condiciones para obtener un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca utilizando una mezcladora, un molino abierto y una extrusora de monohusillo.
- 3.1.2. Evaluar las condiciones para procesar el polímero obtenido, utilizando la extrusora del reómetro de torque.
- 3.1.3. Determinar algunas características fisicoquímicas del polímero biodegradable utilizando análisis térmicos, análisis infrarrojo, ensayo de tensión y morfología.

#### 4. MARCO TEÓRICO.

El almidón natural es un carbohidrato que se encuentra en algunas plantas y microorganismos. Los almidones comerciales se obtienen de cereales como el maíz, trigo, maíz con alto contenido de amilosa o de amilopectina y varios tipos de arroces, raíces o tubérculos como la yuca y la papa o legumbres como la arveja. El trigo y el maíz son las principales fuentes de almidón en los Estados Unidos (9)

El almidón ha sido considerado un material alternativo, en algunas aplicaciones termoplásticas, debido a su biodegradabilidad, disponibilidad y bajo costo (10)

El almidón de yuca es un carbohidrato muy importante en países tropicales. Su precio es bajo cuando se compara con almidones obtenidos de otros recursos. Tiene propiedades bastante deseables, en aplicaciones alimenticias, tales como: color blanco, seco, inodoro, insaboro, insoluble y neutro. (11)

##### 4.1 Propiedades estructurales del almidón natural.

Los granos de almidón están formados por macromoléculas organizadas en capas. Dos estructuras poliméricas diferentes componen los almidones: la amilosa y la amilopectina. Cerca del 20% de la mayoría de los almidones es amilosa y el 80% amilopectina. Las moléculas de amilosa, situadas en las capas interiores, están compuestas de aproximadamente 200 a 20.000 moléculas de glucosa unidas por enlaces glicosídicos  $\alpha$ -1,4 (figura 1) en cadenas no ramificadas o enrolladas en forma de hélice, como se observa en la figura 2. Muchas moléculas de amilosa tienen algunas ramificaciones  $\alpha$ -D-(1,6), aproximadamente entre 0.3 a 0.5% del total de los enlaces. Éstas generalmente, no son ni muy largas ni muy cortas y están separadas por grandes distancias permitiendo a las moléculas actuar, esencialmente como un polímero lineal, formando películas y fibras

fuertes y retrogradando fácilmente. Como consecuencia de la formación de cadenas en forma de hélice las fibras y películas de amilosa son más elásticas que las de celulosa. La amilosa es soluble en agua caliente lo cual se debe a la formación de una suspensión coloidal. Dos almidones de maíz de alta amilosa comerciales tienen cerca de 50 y 70% cada uno

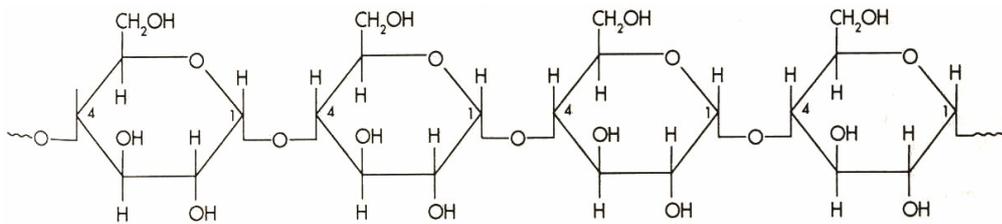
La estructura de la amilopectina, situada en las capas exteriores, es diferente a la de la amilosa. Las moléculas de la amilopectina contienen enlaces glicosídicos  $\alpha$ -1,4 y  $\alpha$ -1,6, como se observa en la figura 3. Los enlaces glicosídicos unen las moléculas de glucosa en la cadena principal de amilopectina. Con frecuencia se encuentran ramificaciones de la cadena principal, como se observa en la figura 4, las cuales se deben a los enlaces glicosídicos  $\alpha$ -1,6 con otras moléculas de glucosa. Los puntos de enlace de las ramificaciones constituyen entre el 4 y 5% del total de los enlaces (12) Las moléculas de amilopectina son significativamente más grandes que las moléculas de amilosa; algunas contienen entre 10.000 y 20.000.000 unidades de glucosa. La amilopectina es esencialmente insoluble en agua caliente (13) El peso molecular de la amilosa está entre 0.1 y un millón de g/mol. Y el de la amilopectina está entre (10.000 a 1.000 millones) g/mol. (14)

La cantidad de lípidos varía según el tipo de almidón. Los que se obtienen de raíces, tubérculos o legumbres tienen menor cantidad que los que se obtienen de cereales. El almidón de papa contiene menos de 0.06%. Estos pueden formar complejos con la amilosa por la inclusión de uno o más ácidos grasos en sus cadenas helicoidales. Esta interacción contribuye a la disminución de la viscosidad de los geles y a tornarlos más opacos.

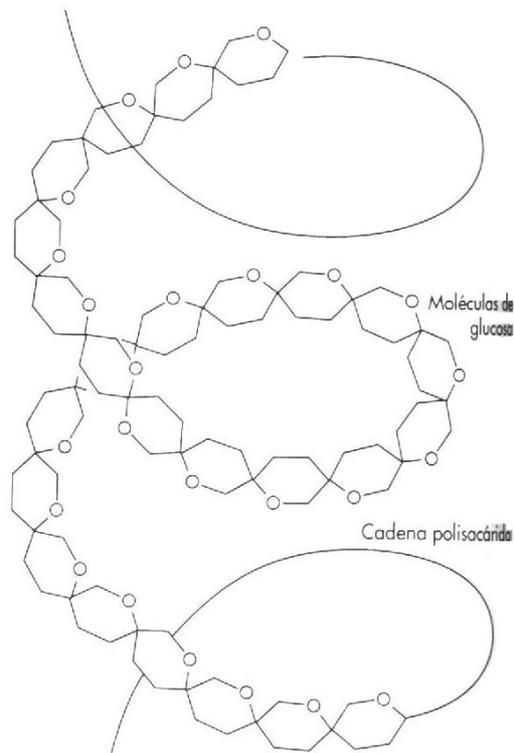
La amilopectina del almidón de papa es la única que contiene grupos ésteres de fosfato, situados cerca de las ramificaciones, los cuales tienen una carga negativa que es la responsable del hinchamiento rápido de los gránulos en presencia de agua caliente, de su viscosidad alta, buena claridad y velocidad de retrogradación baja (12)

La obtención del almidón natural requiere de varias etapas las cuales pueden variar según el proceso de producción. La relación entre la amilosa, amilopectina y contenido de agua influye tanto en los parámetros físicos como en las propiedades de procesamiento de diferentes tipos de almidones (4)

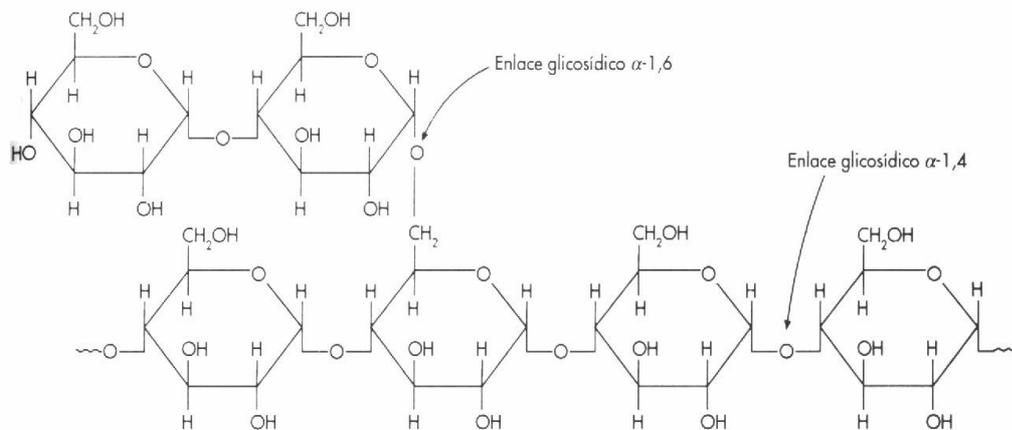
**Figura 1. Segmentos de una molécula de amilosa (13)**



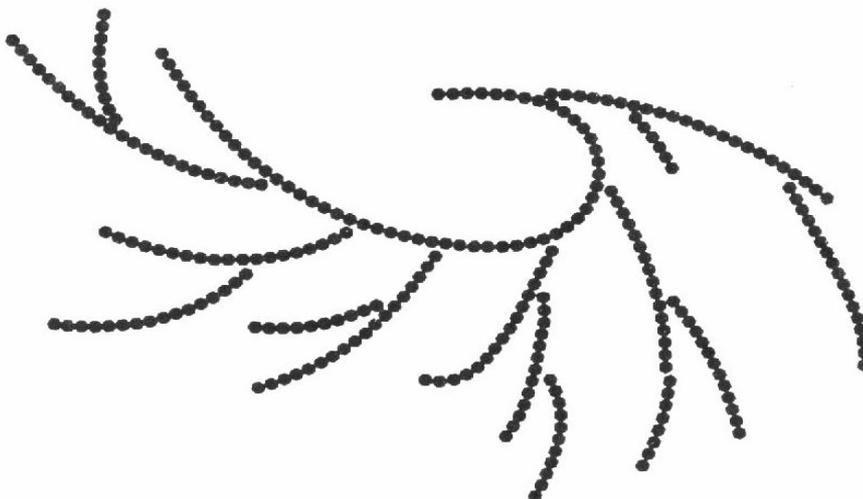
**Figura 2. Cadenas de amilosa formando hélices (13)**



**Figura 3. Segmento de una molécula de amilopectina (13)**



**Figura 4. Estructura ramificada de la amilopectina (13)**



Una de las propiedades más importantes del almidón natural es su semicristalinidad donde la amilopectina es el componente dominante para la cristalización en la mayoría de los almidones. La parte amorfa está formada por regiones ramificadas de amilopectina y amilosa.

Las propiedades comercialmente significativas del almidón dependen de la resistencia y carácter de la región cristalina, la cual depende de la relación de amilosa y amilopectina y

por lo tanto del tipo de planta, de la distribución del peso molecular, del grado de ramificación y del proceso de conformación de cada componente del polímero (9)

#### **4.2 Gelatinización.**

Se define como la pérdida de semicristalinidad de los granos de almidón en presencia de calor y altas cantidades de agua con muy poca o ninguna despolimerización. Los granos de almidón son insolubles en agua y en solventes orgánicos. En suspensión acuosa los granos tienden a hincharse por la acción del calor, a perder sus propiedades cristalinas y a una temperatura crítica forman un gel. (9) Durante la gelatinización el agua penetra inicialmente en las regiones amorfas iniciando el hinchamiento y produciendo una disminución en la birrefringencia. Esta es la primera etapa en muchos casos de la utilización del almidón donde se observa el comportamiento de un fluido no newtoniano. Luego el agua desaloja las cadenas de almidón desde la superficie de los cristales a medida que la temperatura aumenta; la movilidad térmica de las moléculas y la solvatación producida por las fuerzas de hinchamiento provocan una disminución de la cristalinidad por el desenrollado de las dobles hélices, hasta que la estructura granular es fragmentada casi completamente obteniéndose un sol-gel. La principal diferencia entre la preparación de geles, comidas, películas o materiales procesados de almidón termoplástico (TPS) es la cantidad de agua o plastificante durante la gelatinización o fusión de los gránulos de almidón. Para la obtención del almidón termoplástico, el almidón se funde con la ayuda de una cantidad relativamente baja de agua durante el proceso de extrusión, moldeo por presión o moldeo por inyección, donde la cantidad de agua está por debajo del 20% en la mayoría de los casos. Parte del agua generalmente se reemplaza por pequeñas cantidades de glicerina. Las diferencias en el contenido de agua y glicerina y las condiciones de procesamiento tales como: la velocidad de cizalladura y temperatura producen diferencias en la formación de la red de almidón y en la morfología del material producido (15) Las temperaturas de gelatinización para algunos almidones se observa en la tabla 1, donde  $T_0$  representa la temperatura a la cual se inicia la gelatinización,  $T_p$  es la temperatura de pico endotérmico y  $T_c$  la temperatura a la cual finaliza la gelatinización (16) Algunos métodos comúnmente utilizados para monitorear la gelatinización son: la pérdida de birrefringencia,

cambios en la viscosidad, solubilidad e hinchamiento de los gránulos, difracción de rayos X, espectroscopía por resonancia magnética nuclear y análisis térmico por DSC entre otros. (9)

**Tabla 1. DSC característicos de varios almidones (16)**

Almidón	Temperatura endotérmica, °C			-ΔH <sub>G</sub> , cal/g de almidón
	T <sub>o</sub>	T <sub>p</sub>	T <sub>c</sub>	
Arroz	70	76.3	82	3.1
Trigo	50	68	86	4.7
Papa	57	72	87	6.6
Yuca	68	78	92	5.5
Maíz comercial	60	67-78	89	3.3
Maíz de alta amilosa	71	82-105	114	4.2
Maíz de 100% de amilopectina	64	71-88	97	4.0

### 4.3 Desestructuración.

El proceso de desestructuración del almidón natural es la transformación de los granos de almidón semicristalino en una matriz homogénea de polímero amorfo y en la destrucción de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de almidón, de un lado y la despolimerización parcial de las moléculas del otro. Los factores fisicoquímicos que participan en el proceso son: temperatura, esfuerzo cortante, velocidad de cizalladura, tiempo de residencia, contenido de agua, y cantidad total de energía aplicada. La amilopectina se despolimeriza inicialmente y luego la amilosa, con la aplicación de mayor energía.

La desestructuración también puede ocurrir cuando se aplica calor. El aumento de temperatura incrementa la solubilidad del almidón en agua produciéndose una despolimerización significativa alrededor de los 150 °C, sin embargo solamente por encima de 190 °C puede confirmarse el incremento de la solubilidad. Cuando se aumenta el contenido de humedad de la mezcla disminuye el grado de desestructuración (9)

Durante el proceso de extrusión la cizalladura produce como resultado la fragmentación de los gránulos de almidón, la cual se evidencia por la parcial o completa destrucción de la estructura cristalina de éste, cuando se observa utilizando difracción de rayos X; adicionalmente disminuye la viscosidad o aumenta la solubilidad del almidón en solución después de la extrusión, debido a la polimerización en cadenas moleculares dispuestas en forma desordenada, la cual ha sido evidenciada por la variación en los valores del índice (n) de la ley de potencias durante las mediciones reológicas realizadas durante la extrusión (16)

#### **4.4 Almidón Modificado**

El almidón nativo es hidrofílico y según la humedad relativa puede absorber más o menos una cantidad significativa de agua. Como la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) es muy sensible al contenido de agua, las propiedades mecánicas del material muestran cambios importantes dependiendo de la variación en la humedad relativa (17)

La modificación del almidón se hace con el fin de aumentar su hidrofobicidad, para lo cual existen diferentes métodos tales como la acetilación, hidrólisis ácida, esterificación, eterificación, oxidación, reticulación y conversión enzimática. Los almidones modificados incluyen los geles móviles, almidones alquílicos, dextrinas, amino almidones, almidones dialdehídicos, entre otros. (18)

Las modificaciones comerciales más importantes del almidón son aquellas en las cuales solamente reaccionan algunos grupos hidroxilo. Normalmente los grupos éster o éter son ligados con niveles bajos de grados de sustitución. Los gránulos modificados y los no modificados se observan iguales pero los bajos niveles de modificación producen cambios dramáticos en las propiedades de los almidones y aumentan sus aplicaciones. En la tabla 2 se observan algunas características obtenidas en los almidones mediante la modificación. (12)

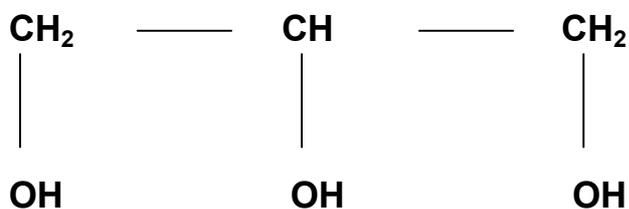
**Tabla 2. Algunas características impartidas a los almidones por modificación (12)**

Modificación	Principales características
Pregelatinización	Solubilidad y dispersión sin calentamiento Hincharse en agua fría
Esterificación y Acetilación	Mejora la claridad de las pastas y la estabilidad a bajas temperaturas. Fácil de cocinar
Fosforación	Mejora la claridad de las pastas y la estabilidad. Estabilidad al descongelarse
Octenilsuccinilación	Emulsificación y Propiedades estabilizantes a la emulsión
Reticulación con ésteres fosfatados	Incremento de la viscosidad. Estabilidad al calor, a la cizalladura, y a condiciones ácidas. Estabilidad durante el almacenamiento.
Esterificación /hidroxipropilación	Mejora la claridad de las pastas y su estabilidad. Estabilidad al descongelarse. Fácil de cocinar.

#### 4.5 Plastificantes.

En ausencia de aditivos, las películas fabricadas de almidón son frágiles. Los plastificantes generalmente se adicionan para convertir el almidón en un material termoplástico (TPS), con el fin de obtener formas extruidas u objetos moldeados. Pueden definirse como sustancias de bajo peso molecular que se incorporan en una matriz polimérica para incrementar su flexibilidad y su procesabilidad. La glicerina, cuya estructura se observa en la figura 5 y el agua son los plastificantes más utilizados para el almidón. También se utilizan el xylitol, sorbitol y maltiol cuya estructura química y propiedades físicas se muestran en la tabla tres (19)

**Figura 5. Estructura de la Glicerina (20)**



**Tabla 3. Principales propiedades químicas y físicas de algunos plastificantes (19)**

	Glicerina	Xylol	Sorbitol	Maltiol
Número de carbonos	3	5	6	12
Peso molecular (g/mol)	92	152	182	344
Temperatura de fusión (°C)	20	94	100	157
Estabilidad al calor (°C)	>160	>160	>160	>160
Higroscopicidad	alto	alto	Media	Media
Tg (°C)	-75	-27	0	45

Los plastificantes deben ser compatibles con el polímero formado. Ellos reducen las fuerzas intermoleculares e incrementan la movilidad de las cadenas poliméricas (8)

#### 4.6 Rellenos

Se adicionan al almidón termoplástico con el fin de mejorar algunas propiedades o de dar volumen para reducir costos. Los más utilizados son rellenos inorgánicos tales como: el caolín que mejora el acabado superficial disminuyendo la porosidad, la mica y otras arcillas proporcionan una superficie con brillo, cuando el tamaño de partículas es muy fino, el vidrio en forma de pequeñas esferas proporciona transparencia. Los geles inorgánicos de sílice, como el silicato de calcio y aluminato de calcio y las zeolitas se agregan con el fin de absorber agua y reducir el efecto negativo del agua durante el procesamiento de los almidones termoplásticos. Los geles o los micro geles absorben fácilmente la humedad del aire por lo cual pueden reducir la sensibilidad a la humedad que tiene los almidones termoplásticos.

También pueden adicionarse como rellenos metales y sus aleaciones tales como: acero, hierro, acero inoxidable y cobre; alúmina, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, talco, dióxido de titanio entre otros (21)

#### **4.7 Fibras**

Las fibras se adicionan preferiblemente en artículos moldeados de almidón termoplástico o sus mezclas, con el fin de aumentar su flexibilidad, tenacidad, resistencia a la flexión y a la tensión. Las fibras pueden ser orgánicas o inorgánicas. Las orgánicas incluyen fibras de celulosa obtenidas de la madera, hojas de plantas, algodón, papel reciclado etc. Las fibras inorgánicas se obtienen del vidrio, grafito, sílice, cerámicos o metales.

Las fibras con relaciones de longitud a espesor (relación de aspecto) altas, producen mayor resistencia mecánica a la matriz de almidón termoplástico.

En muchos casos se incluyen diferentes tipos de fibras para combinar diferentes propiedades como por ejemplo alta resistencia y alta ductilidad (21)

#### **4.8 Biodegradabilidad**

Para seleccionar un polímero como material biodegradable debe tenerse en cuenta tanto las propiedades mecánicas como el tiempo de degradación necesario para una aplicación en particular. Los factores que influyen en la velocidad de degradación son:

- Condiciones del medio tales como: temperatura, humedad, pH.
- Características del polímero, como presencia de enlaces químicos susceptibles a la hidrólisis, hidrofobicidad, peso molecular, cristalinidad, temperatura de transición vítrea y de fusión.
- Características de los microorganismos, tales como: cantidad, variedad, fuente, actividad.

La degradación de un polímero puede definirse como un cambio en la estructura química que conlleva una modificación apreciable de sus propiedades. Existen cinco mecanismos de degradación que pueden interactuar entre sí produciendo un efecto sinérgico:

- Foto degradación
- Oxidación mediante aditivos químicos
- Degradación térmica
- Degradación mecánica
- Degradación mediante microorganismos(bacterias, hongos o algas)

La biodegradabilidad tiene lugar por vía hidrolítica y normalmente se completa con procesos enzimáticos. En la primera fase el agua penetra en el material atacando los enlaces químicos de la fase amorfa y convirtiendo las cadenas poliméricas largas en fragmentos más cortos solubles en agua. Debido a que esto ocurre inicialmente en la fase amorfa hay una reducción en el peso molecular sin pérdidas en las propiedades mecánicas, porque la matriz del material está soportada aún por las regiones cristalinas. Una nueva reducción del peso molecular da lugar a una pérdida de propiedades físicas, cuando el agua empieza a fragmentar el material. En una segunda fase ocurren el ataque enzimático y la metabolización de los fragmentos, produciendo una pérdida rápida de masa del polímero. (22)

#### **4.9 Polímeros Biodegradables.**

La primera generación de polímeros biodegradables se desarrolló en los 80`s con poliolefinas con almidón como aditivo, el cual hacía que el artículo se fragmentara en pequeños pedazos en un ambiente biodegradable. Estos materiales biodegradables no fueron aceptados y en 1990 los productores se vieron forzados a retirarlos del mercado (23)

La segunda generación de polímeros totalmente biodegradables ha sido recientemente introducida en el mercado, sin embargo su costo es mayor que el de los polímeros tradicionalmente utilizados en la fabricación de empaques. La industria ha estado

trabajando en disminuir los costos incrementando la capacidad de producción y mejorando la tecnología de los procesos. Algunos polímeros biodegradables de esta generación son:

- Polímeros basados en almidón.
- Polilácticos.
- Polihidroxyalcanoatos.
- Policaprolactonas.

Muchos estudios realizados en la pasada década, se han centrado en las síntesis de mezclas basadas en almidón las cuales muestran excelente procesabilidad y buenas propiedades mecánicas cuando se mezclan con polímeros sintéticos que contienen grupos funcionales reactivos (10)

El ácido poliláctico (PLA) tiene buenas propiedades mecánicas, transparencia además de su procesabilidad. Pero su mayor defecto para muchas aplicaciones es su fragilidad. Además su alto costo disminuye las posibilidades de comercialización. También se han hecho mezclas de almidón con polímeros no biodegradables como el polietileno (PE), polivinil cloruro (PVC), copolímeros de etileno y de vinil alcohol, copolímeros de etileno y ácido acrílico. Además mezclas de almidón con otros polímeros biodegradables tales como poliésteres alifáticos. En los sistemas de mezclas con base en el almidón uno de los factores más importantes que afectan las propiedades mecánicas es la afinidad interfacial con la matriz de polímero las cuales pueden mejorarse con la gelatinización del almidón (24)

La termoplastificación de los polímeros naturales, en particular el almidón, ha sido discutida en gran número de patentes (por ejemplo: GB2190093A, U.S. Pat. 4,673,438,

EP 282 451 A3, EP0298420A3, EP0304401A2, EP0326517A1) en las cuales el almidón (generalmente de trigo, papa y maíz) se procesa a alta temperatura en presencia de agua y algunos plastificantes como glicerina, etilenglicol y oligómeros. Aunque los productos obtenidos son termoplásticos y biodegradables, su resistencia a la absorción de agua es pobre lo cual limita su utilización debido a los cambios producidos en sus propiedades mecánicas. De otro lado para contenidos de humedad bajos, el agua presente en los productos se evapora produciendo fragilidad en éstos. Por lo anterior, se han hecho mejoras en las propiedades (resistencia a la absorción de humedad y propiedades mecánicas) de los almidones termoplásticos mediante mezclas con polímeros sintéticos, las cuales se encuentran en las patentes: EP0404723 A2, EP0409788 A3, EP0404727 A3, EP0404728 A3, EP0408501 A3, EP0408502 A3, EP0409782A3, EP0409781 A3, F1902662, WO92/19680, F19291264 Y EP0519367A1. Con frecuencia, si los polímeros sintéticos utilizados son hidrofílicos, aunque las propiedades mecánicas mejoran, la resistencia a la absorción de humedad de los productos continúa siendo pobre. Las patentes antes mencionadas describen mejoras en la resistencia a la absorción de humedad de los almidones termoplásticos mediante mezclas con polímeros termoplásticos tradicionales como poliolefinas y poliésteres. Las mezclas obtenidas son heterofásicas y su biodegradabilidad disminuye cuando la cantidad del componente no biodegradable aumenta.

El almidón también ha sido mezclado con polímeros sintéticos biodegradables como el ácido poliláctico y la policaprolactona como se describe en las patentes: WO92/19680, EP0530987A1, EO0535994A1, donde el almidón incrementa la biodegradabilidad de la mezcla pero disminuye las propiedades mecánicas. Las mezclas obtenidas son también heterogéneas (25)

Una aplicación reciente del almidón es como material de empaque, hasta el presente se conocen tres aplicaciones diferentes:

- Almidón utilizado como relleno en polímeros sintéticos.
- Almidón mezclado a micro escala con polímeros sintéticos.
- Almidón mezclado con polioles para formar una masa termoplástica.

La biodegradabilidad, en las aplicaciones anteriores, aumenta en el orden mencionado. La forma más simple de utilizar el almidón como material de empaque es como relleno en los polímeros sintéticos. El almidón se mezcla físicamente con el polímero permaneciendo en forma de aglomerados separados en la matriz polimérica; el tamaño de los aglomerados es una función de la energía interfacial entre el polímero y el almidón y del proceso de cizalladura durante el mezclado. Aunque esta combinación de materiales es, algunas veces, llamada parcialmente biodegradable, es claro que este almidón encapsulado no puede ser alcanzado por los microorganismos y por lo tanto su biodegradabilidad es cuestionable. Y aunque el almidón pudiera degradarse la matriz polimérica remanente es muy fuerte y gruesa y no sería degradada hasta un tiempo bastante largo. Con el fin de hacer las combinaciones de almidón y plástico más biodegradables se requiere disminuir el tamaño de la fase plástica, lo cual se puede lograr de dos formas:

- Físicamente mediante la aplicación de altas fuerzas de cizalladura en combinación con disminuciones substanciales de la tensión superficial entre el almidón y el plástico, lo cual puede producir una mezcla a micro escala. El almidón puede formar una fase semicontinua con el fin de hacerlo accesible a los microorganismos. Después de la degradación del polímero la relación de superficie a volumen de polímero sintético remanente sigue siendo alta pero el polímero puede degradar (1)
- Mediante enlaces químicos al formarse copolímeros de bloque entre el almidón y el polímero sintético. Los copolímeros obtenidos de esta forma pueden procesarse como agentes compatibilizantes. Sin embargo su uso es restringido debido a su alto costo (17)

La tercera categoría de almidón como base para materiales de empaque consiste en una mezcla de almidón puro con polioles como el glicerol y sorbitol, sin utilizar polímeros sintéticos. Esta mezcla forma una masa amorfa que se puede procesar en forma de película o lámina. El poliol sirve como un lubricante interno para el almidón y previene la retrogradación (1)

#### **4.10 Almidón de yuca.**

La yuca es un cultivo con ventajas competitivas porque crece en condiciones adversas como sequía, baja fertilidad, suelos ácidos y resistencia a malezas, lo cual la convierte en una alternativa económica importante para Colombia con el fin de promover zonas deprimidas.

El cultivo de la yuca, en Colombia, se realiza en la Costa Atlántica, los Llanos Orientales, zonas de altura intermedia, como el Valle del Cauca y cafeteras bajas, a la vez zonas de 1500 m sobre el nivel del mar como Popayán. En Antioquia hay dos proyectos, uno en el nordeste y otro en Urabá, donde se analizan las variedades aptas para producir el almidón que proporcione el pegante requerido en la producción de cajas para el empaque del banano (26)

El Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico para la Industria de alimentos, CIAL, ha desarrollado una dextrina a partir de la yuca obtenida de los cultivos que se tienen en Urabá.

Los contenidos de amilosa en los almidones de yuca son diferentes según lo reportado por algunos autores: 23% (27), 19.8% (28), 17% (12) Estas diferencias se pueden explicar por las distintas condiciones de crecimiento, el método de extracción de lípidos y el método para determinar el contenido de amilosa (8) (Mali y otros)

El almidón de yuca produce un gel claro y cohesivo que fluye lentamente y tiene una harina blanca. En la tabla 4 se observan las propiedades generales de algunos tipos de almidón incluyendo el de yuca donde se observa que éste forma un gel traslúcido con alta viscosidad y una tendencia mediana a ser retrogradado (12)

**Tabla 4. Propiedades generales de algunos almidones (12)**

	Almidón de Maíz	Almidón de Maíz con alto contenido de Amilopectina	Almidón de Maíz con alto contenido de Amilosa	Almidón de Papa	Almidón de Yuca	Almidón de Trigo
Tamaño de gránulo (µm)	2-30	2-30	2-24	5-100	4-35	2-55
% de Amilosa	28	<2	50-70	21	17	28
Temperatura de gelatinización (°C)	62-80	63-72	66-170	58-65	52-65	52-85
Viscosidad relativa	Medio	Medio-alto	Muy bajo	Muy alto	Alto	Bajo
Tendencia a retrogradación del gel	Alta	Muy baja	Muy alta	Media-baja	Media	Alta
% de Lípidos en SS <sup>a</sup>	0.8	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	0.9
% de Proteínas en SS <sup>a</sup>	0.35	0.25	0.5	0.1	0.1	0.4
% de Fósforo en SS <sup>a</sup>	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00

<sup>a</sup> SS: Sólido Seco

Se ha encontrado que el esfuerzo de cizalladura para las soluciones de almidón de yuca es mucho mayor que el de trigo y maíz para la misma rata de cizalladura debido a su mayor viscosidad (29)

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 Materiales.

**Almidón de yuca.** Se utilizó un almidón de yuca modificado, micro pulverizado, marca Expandex, referencia 160901, suministrado por la empresa Del Maíz; con 33% de amilosa y 67% de amilopectina, cuya ficha técnica se observa en el anexo 10.1.

**Glicerina.** Grado comercial (USP) con 96% de pureza en volumen/volumen (Ficha técnica en anexo 10.2) Utilizado como plastificante.

**Agua.** Del acueducto de la ciudad de Medellín. Utilizado como plastificante

**Ácido esteárico.** Del 95% de pureza distribuido por Merk (ficha técnica en anexo 10.3). Utilizado para lubricar los rodillos del molino abierto para evitar que la mezcla de almidón se adhiera a ellos.

### 5.2 Equipos.

**Tabla 5. Especificaciones de los molinos abiertos utilizados.**

Empresa	Marca	Temp. de aceite (°C)	Temp.del vapor (°C)	Temp. de rodillos (°C)	Tiempo de mezclado por banda (min.)	Espesor de banda (mm)
Instituto del Plástico (ICIPC)	Francis Shaw	115		100	2	2.1
Grulla	Diseño propio		110	70-100	5-7	0.5-1.0

**Tabla 6. Especificaciones de las extrusoras utilizadas.**

Empresa	Marca	Diámetro del husillo (mm)	longitud del husillo (mm)	L/D	r.p.m.	Perfil de temperatura (°C)
Arcolor	Diseñada y fabricada por la empresa	25	280	11.2	100	80-100-100
Laboratorio de polímeros de la U.de A.	Laboratory de Mixing extruder	4	19	4.75	90-100	90-100-110
Procesadora de Plástico	Diseñada y fabricada por la empresa	30	600	20	45-92	Entre (90-115-125-130) y (118-156-149-160)
ICIPC	Haake	25	475	25	60	Entre (90-115-125-130) y (118-156-149-160)

**Tabla 7. Otros equipos**

Equipo	Empresa	Marca	Especificaciones
Mezcladora	Laboratorio de suelos de la Universidad Eafit	Controls, modelo B 75/Z	Electromagnética con aspas, gancho para agitación circular y velocidad de rotación planetaria. Capacidad 20 litros.
Molino de cuchillas para plástico	Procesadora de Plásticos	Diseñado y fabricado por la empresa	Con rotor de 200 mm, tamiz de 10 mm, dos cuchillas fijas y tres cuchillas en el rotor.
Secador de aire caliente (deshumidificador)	Procesadora de Plásticos	Diseñado y fabricado por la empresa	De un cuarto de kilowatt. El aire pasa por un serpentín donde se enfría y se condensa el agua. Luego el aire se calienta hasta 100°C.
Máquina universal de ensayos	ICIPC	Zwick modelo 1455	Con calibrador marca Mitutoyo.
Calorímetro diferencial de barrido	ICIPC y Universidad de Antioquia	T.A. Instruments Modelo DSC 2910	
Espectrofotómetro infrarrojo	ICIPC	Nicolet Magna System	Con detector DTGS y foto acústico con resoluciones de 4 cm <sup>-1</sup> y 8 cm <sup>-1</sup> utilizando la técnica de transmisión.

Analizador termogravimétrico	ICIPC	T.A. Instruments Modelo TGA 2950
Microscopio de luz polarizada	ICIPC	Marca Leitz Laborlux 12 Pol. S.

### 5.3 Metodología

La metodología empleada en el presente trabajo es experimental por ensayo y error. No se realiza un diseño de experimentos debido a que el número de ensayos que debe realizarse es bastante alto (aproximadamente 50), lo cual aumenta considerablemente los costos de la investigación. Además los equipos utilizados son gentilmente facilitados por algunas empresas.

#### *5.3.1 Determinación de composiciones de mezclas que permitan procesamiento por extrusión.*

- Se preparan 20 mezclas con el procedimiento dado por Averous y otros (3) con algunas modificaciones, variando la cantidad de almidón modificado, glicerina y agua, teniendo en cuenta la recomendación encontrada en (19) según la cual, la cantidad de plastificante debe fluctuar entre 20 y 34% para la obtención de un almidón termoplástico (TPS) Se utiliza una mezcladora cuyas especificaciones se muestran en la tabla 7.
- Luego se extruyen en una pequeña extrusora del laboratorio de Polímeros de la Universidad de Antioquia, a temperaturas de 90 y 110°C, con el fin de apreciar de una forma cualitativa, las características del extruído obtenido. Las mezclas preparadas y sus composiciones se observan en la tabla 8

**Tabla 8. Composiciones de mezclas**

N°	Almidón %	Glicerina %	Agua %	N°	Almidón %	Glicerina %	Agua %
1	80	0	20	11	70	25	5
2	80	10	10	12	70	30	0
3	80	15	5	13	67	0	33
4	80	20	0	14	67	10	23
5	75	0	25	*15	67	24	9
*6	75	10	15	16	67	33	0
7	75	20	5	17	65	0	35
8	75	25	0	18	65	10	25
9	70	0	30	19	65	25	10
*10	70	18	12	*20	65	35	0

Las mezclas marcadas con \* son las seleccionadas y se utiliza la siguiente nomenclatura para nombrarlas de acuerdo al contenido de almidón (A), glicerina (G) y agua (A) en este orden, por ejemplo (75A 10G 15A), equivale a 75% de almidón, 10% de glicerina y 15% de agua. Las mezclas que presentan el mejor comportamiento en cuanto a que extruyen bien, tienen buena fluidez, homogeneidad, y transparencia, son las siguientes: 75A 10G 15a, 70A 18G 12a, 67A 24G 9A y 65A 35G.

### ***5.3.2 Desestructuración.***

La desestructuración del almidón se logra, según la literatura, con una extrusora de doble husillo, con desgasificación (20), con el fin de obtener una buena mezcla y fuerte cizalladura. En Medellín no se dispone de una extrusora pequeña de este tipo, para hacer ensayos de laboratorio, por lo que se opta por proporcionar estas condiciones en un molino abierto y luego en una extrusora de monohusillo.

#### **5.3.2.1 Molinos abiertos utilizados:**

- Se prepara la mezcla 70A 18G 12A en la mezcladora, con el procedimiento anterior y se alimenta en el molino abierto del ICIPC cuyas especificaciones se muestran en la tabla 5. Se obtienen láminas de 2.1 mm de espesor que se

cortan en tiras de 10 mm de ancho y luego se alimentan en la extrusora de ARCOLOR para obtener un extruído heterogéneo, de dos colores, uno blanco parecido al almidón crudo y otro traslúcido parecido al plastificado, debido a la falta de un mezclado homogéneo en el molino porque el espesor de banda es muy grande, quedando algunas zonas con almidón sin plastificar.

- Se preparan varias muestras de la mezcla 70A 18G 12A y luego se alimentan a un molino abierto, del laboratorio de la empresa GRULLA cuyas especificaciones se muestran en la tabla 5. Se pesan muestras de 500 g, que se ensayan a diferentes temperaturas, tiempos y concentraciones de ácido esteárico como se observa en la tabla.9. Los espesores de banda obtenidos de este molino son menores que los obtenidos en el molino anterior.

**Tabla 9. Muestras ensayadas en molino abierto de Grulla a diferentes temperaturas, tiempos y concentraciones de ácido esteárico**

Muestra	Ácido esteárico (g)	Temperatura de ensayo (°C)	Tiempo (minutos)	Observaciones
1	0	120	3.5	El material no hace banda, se endurece debido a la elevada temperatura.
2	3.3	80	5.0	Dificultad para hacer banda, el material se adhiere a las masas
3	4.5	70	5.0	El material hace banda pero aún se adhiere un poco a las masas.
4	5.0	50	6.5	Se obtiene un producto uniforme.

La muestra cuatro presentó un producto uniforme y por lo tanto se seleccionaron estas condiciones para escalar la preparación a tres kilogramos, que es la cantidad requerida para alimentar la extrusora del reómetro de torque.

### 5.3.2.2 Extrusora de monohusillo.

Las cuatro mezclas procesadas en el molino abierto de Grulla, se parten en pequeños trozos, utilizando un molino de cuchillas, se secan a una temperatura de 100°C durante 12 horas y se alimentan en la extrusora de la empresa Procesadora de Plástico, cuyas

especificaciones aparecen en la tabla 6. Se determinan las condiciones de procesamiento, tales como: perfil de temperatura y velocidad de rotación del husillo para obtener el polímero biodegradable en forma de gránulos.

### ***5.3.3 Condiciones de procesamiento para obtener películas de las mezclas.***

Los gránulos de las cuatro mezclas obtenidos en la empresa Procesadora de Plásticos se alimentan a la extrusora del reómetro de torque del Instituto del Plástico, cuyas especificaciones se muestran en la tabla 6 y se determinan los parámetros de procesamiento para obtener películas tales como: perfil de temperatura velocidad de rotación del husillo, torque de carga y torque total a los cinco minutos de proceso.

### ***5.3.4 Caracterización del Polímero Biodegradable***

#### **5. 3.4.1 Ensayo de tensión**

Es un ensayo estandarizado muy utilizado para determinar algunas propiedades mecánicas de los polímeros. Se toman varias muestras del material, para después hacer promedio, se miden sus dimensiones originales y se colocan en una máquina universal de ensayos, donde se aplica una carga a velocidad constante hasta llegar a la fractura. La resistencia a la tensión se calcula como la carga máxima dividida por el área de la sección transversal inicial de la muestra, mediante la ecuación:

$$\sigma = \frac{F}{A} \text{ (MPa)}$$

Después de la fractura se toman las dimensiones finales de la muestra y se calcula el porcentaje de deformación o de elongación mediante la ecuación:

$$\%elongación = \frac{L_f - l_0}{l_0} \times 100$$

Donde  $l_f$  es la longitud final y  $l_o$  la longitud inicial de la muestra. El módulo de elasticidad se calcula como la pendiente de la zona inicial de la curva de esfuerzo-deformación. La energía absorbida por el material durante el ensayo es un indicativo de su tenacidad y se calcula como el área total bajo la curva del diagrama de esfuerzo deformación en  $J/mm^2$ .

El ensayo se realiza por triplicado a las películas obtenidas con cada una de las mezclas, en la extrusora del reómetro de torque, utilizando una máquina universal de ensayos, con las especificaciones indicadas en la tabla 7, de acuerdo a la norma NTC 444. La velocidad de prueba es de 5000mm/min. , el sensor utilizado es de desplazamiento horizontal, con una precisión de 0.01 mm y la probeta es del tipo D. El calibrador es de la firma Mitutoyo con una precisión de  $\pm 0.01$  mm.

#### **5.3.4.2 Análisis Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR)**

El análisis infrarrojo constituye una técnica espectroscópica de amplio uso que se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de la radiación infrarroja. Aunque ésta comprende longitudes de onda ( $\lambda$ ) entre el visible y el microondas, la región de infrarrojo medio entre 4000 y 300  $cm^{-1}$  es la más empleada desde un punto de vista práctico. Durante la excitación es necesaria una variación del momento bipolar de la molécula para que se produzca una absorción en el IR que puede asociarse a vibraciones de tensión (simétrica o asimétrica) o de deformación. La detección de los grupos funcionales presentes, es la principal aplicación de esta técnica con el fin de identificar o caracterizar un material, debido a que cada enlace tiene una energía vibracional específica en la región infrarroja. El espectro de absorción de una sustancia dada es característica de esa sustancia. La intensidad de una banda de absorción está relacionada con la concentración de la sustancia que absorbe la radiación incidente (30)

Las películas fabricadas en la extrusora del reómetro de torque del ICIPC, para cada una de las mezclas, se analizan por Infrarrojo, utilizando un espectrofotómetro Infrarrojo, con un detector DTGS, una resolución de 4  $cm^{-1}$  y la técnica de transmisión para las mezclas:

70A18G12A, 67A24G9, 65A35G y el almidón y un detector fotoacústico con una resolución de  $8 \text{ cm}^{-1}$ , para la mezcla 72A12G16A.

### 5.3.4.3 Análisis térmico

Comprende un conjunto de técnicas cuyo objetivo es la determinación del comportamiento térmico de un material en función de la temperatura o del tiempo. En el campo de los polímeros las técnicas más usuales son: análisis térmico diferencial (DTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y el análisis térmico dinámomecánico (DMTA)

#### 5.3.4.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En los materiales poliméricos las transiciones térmicas más importantes en DSC son la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de fusión ( $T_f$ ). En los polímeros amorfos la  $T_g$  es la única transición que se registra y aparece como un cambio abrupto de la línea base. Por otra parte, en los muy cristalinos la  $T_g$  es difícil de observar debido a la baja proporción de parte amorfa en el polímero. Los procesos de fusión/cristalización dan información cualitativa sobre la temperatura del pico de fusión y cuantitativa sobre la cristalinidad del polímero (área del pico). La fusión se manifiesta en un pico endotérmico con subida más o menos gradual y regular según la naturaleza e historia térmica de la muestra, y bajada brusca hasta recobrar la línea base, que si se mantiene después de la fusión puede decirse que el material es estable para ser procesado por fusión. Lo contrario es indicio de descomposición y debe estudiarse con más detalle por análisis termogravimétrico. La cristalinidad se evalúa usando como referencia el calor de fusión de un material 100% cristalino que puede estimarse a partir de las contribuciones de grupo.

Normalmente en una calorimetría rutinaria se registran cuatro barridos. En el primer barrido se obtiene información acerca de la fusión de una muestra cristalizada directamente en el proceso de polimerización. Inmediatamente después de la fusión se procede al enfriamiento lento de la muestra para observar la cristalización del fundido

(segundo barrido) Posteriormente se realiza un segundo calentamiento (tercer barrido) para verificar la fusión de la muestra cristalizada a partir del fundido y la reproducibilidad de las fusiones observadas. Por último, después de haber sometido la muestra a un enfriamiento rápido, se hace un tercer calentamiento (cuarto barrido) que permite determinar la temperatura de transición vítrea del material.

El ensayo se realiza a las muestras obtenidas de las películas fabricadas en la extrusora del reómetro de torque del ICIPC, para cada una de las mezclas seleccionadas anteriormente, siguiendo el método para la determinación de transiciones de primero y segundo orden basado en las normas ASTM 3417-99 3418-99.

Las muestras se colocan en cápsulas de aluminio herméticamente selladas, con 10 mg de material en cada una. Se hace un primer barrido desde 25 hasta 300°C, a una velocidad de 10°C/min. , en una atmósfera de nitrógeno para evitar la influencia de los eventos térmicos que pudieran haber ocurrido durante el procesamiento del material. Luego se hace un enfriamiento rápido hasta -30°C, para permitir al almidón termoplástico congelarse en estado amorfo. Posteriormente, se hace un segundo barrido, calentando de nuevo bajo las mismas condiciones anteriores, con el fin de obtener las transiciones de primero y segundo orden.

Este ensayo se repite en la universidad de Antioquia, el borrado térmico se hace calentando entre 25 y 200°C, en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de 20°C/min. Luego se hace un enfriamiento entre 200 y -40°C, a una velocidad de 20°C/min. Por último se hace un calentamiento entre -40 y 200°C, a 10°C/min. , para determinar la temperatura de transición vítrea.

#### *5.3.4.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)*

En esta técnica se detectan los cambios de peso que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. Los experimentos pueden realizarse midiendo el

cambio de peso de la muestra al variar la temperatura a una velocidad constante, o bien, variando el tiempo y manteniendo constante la temperatura. El análisis resultante se denomina, respectivamente, dinámico e isotérmico. También es posible medir el gradiente de la variación del peso con la temperatura o el tiempo, constituyendo el análisis térmico diferencial (DTA)

El análisis de TGA representa una forma fácil y rápida de análisis de la estabilidad térmica de los polímeros y puede ser utilizada como medida de las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión del polímero.

Los ensayos se realizan de acuerdo con la norma estándar ASTM E 1131-98. Cada muestra se calienta a una velocidad de 50 °C/min. , en una atmósfera de nitrógeno entre 50 y 550 °C y en una atmósfera de oxígeno entre 550 y 900°C.

#### **5.3.4.4 Morfología**

La morfología de las láminas procesadas en la extrusora del reómetro de torque del ICIPC se determina mediante un análisis de dispersión, siguiendo los lineamientos de la norma ISO 18553

Cada muestra se corta con un microtomo en seis trozos de 35 µm de espesor. Se toman cinco fotografías con luz transmitida, a 100 aumentos y una a 50, con el fin de tener una visión global del fenómeno de dispersión.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Evaluación de las condiciones para la obtención del polímero biodegradable

#### *6.1.1 Evaluación de las condiciones para la desestructuración en molino abierto.*

Después de realizar ensayos en molinos con diferentes especificaciones, cuyos resultados se observan en las figuras 6 a 8, se encuentra que los mejores desempeños se obtienen en el molino abierto de la empresa Grulla, por ser el que produce menores espesores de banda. Como se observa en la tabla 9, a 120°C, la mezcla no hace banda y el material se endurece. La temperatura óptima encontrada es de 50°C. Con tiempos menores de 6.5 minutos no se tiene una buena mezcla. Los espesores de banda con los cuales se obtiene una mezcla homogénea están entre 0.5 y 1.0 mm. El ácido esteárico debe adicionarse en cantidades hasta de 1.0%, para que actúe como lubricante externo y evitar que la mezcla se adhiera a los rodillos.

Inicialmente se produce una gelatinización o pérdida de la semicristalinidad de los gránulos de almidón, debido al incremento de la temperatura porque el agua penetra en las cadenas de éste desde la superficie de los cristales produciendo un hinchamiento, un desenrollado de las dobles hélices y una fragmentación de la estructura granular.

Luego se inicia la desestructuración del almidón al aplicar energía termomecánica en el molino abierto debido a las fuerzas de cizalladura producidas por sus rodillos sobre la mezcla y a la acción de la temperatura. A medida que se incrementa el tiempo de mezclado la glicerina y el agua actúan como plastificantes. Las mezclas con mayores contenidos de estos aditivos son más fáciles de procesar y producen bandas de mayor flexibilidad, debido a que son sustancias de bajo peso molecular que aumentan la distancia entre las cadenas moleculares, favoreciendo su deslizamiento. Éstas son de color blanco lo cual

corroborar que la desestructuración apenas se inicia y la estructura de las mezclas aún es semicristalina.

**Figura 6. Muestra Procesada en el molino abierto del Instituto y luego extruída en Arcolor**



**Figura .7. Producto obtenido en molino abierto de Grulla**



**Figura 8. Muestras pasadas por el molino abierto de Grulla y luego extruidas en Arcolor**



#### ***6.1.2 Desestructuración en extrusora de monohusillo.***

Se preparan 20 mezclas con diferentes cantidades de almidón, glicerina y agua, para determinar su comportamiento, en una pequeña extrusora de laboratorio, cuyos resultados se recopilan en la tabla 10. Las mezclas con contenidos de almidón superiores al 75%, no fluyen durante la extrusión debido a la baja cantidad de plastificante, que dificulta su procesamiento; lo mismo ocurre con las mezclas que no contienen glicerina, debido a que a la temperatura de procesamiento, 100°C, el agua se evapora, quedando el material sin plastificante. Se seleccionan las cuatro mezclas que presentan el mejor comportamiento con respecto a que extruyen bien, con buena fluidez, homogeneidad y transparencia, las cuales son: 75A 10G 15a, 70A 18G 12a, 67A 24G 9A y 65A 35G y se observan en la figura 9.

**Tabla 10. Características de las mezclas ensayadas en el laboratorio de Polímeros de la U. de A.**

N°	Extruye			Fluidez			Homogeneidad			Color		
	F	R	No	B	R	M	B	R	M	T	P.T	Bl.
1			0			0			0			0
2	5				3			2		2		
3	5				3			2			1	
4	5				3			2			1	
5			0			0			0			0
*6	5			4			3			2		
7	5			4				2			1	
8	5			4			3					0
9			0			0			0			0
*10	5			4			3			2		
11	5			4			3					0
12	5			4			3					0
13			0			0			0			0
14	5			4			3				1	
*15	5			4			3			2		
16	5			4			3					0
17			0			0			0			0
18												
19												
*20	5			4			3			2		

\* Mezclas seleccionadas

### Calificativo

F	Fácilmente	5
B	Buena	4
R	Regular	3
M	Mala	0
T	Traslúcido	2
P.T	Poco translúcido	1
Bl.	Blanco	0

Temperatura = 100°C

**Figura 9. Mezclas con mejor comportamiento, procesadas en el laboratorio de Polímeros de la U. de A.. a. 75A10G15A; b. 70A18G12A; c. 67A24G9A; d. 65A35G**



Las bandas obtenidas del molino abierto se parten en pequeñas escamas y luego se secan a una temperatura de 100°C, durante 12 horas, con el fin de eliminar la mayor cantidad de agua para luego alimentarlas a una extrusora de monohusillo, donde por ensayo y error, se determinan las siguientes condiciones para obtener el polímero biodegradable, como se observa en la tabla 11: La mezcla con 75A 10G 15A, no fue posible extruirla porque inicialmente obstruye la extrusora y luego se obtiene un producto rígido, tostado y heterogéneo debido a que no tiene la cantidad suficiente de plastificante. Se disminuye el contenido de almidón y se aumenta el de glicerina, encontrando que la mezcla con 72A 12G 16A, se puede procesar obteniendo un producto uniforme y traslúcido, aunque rígido, utilizando un perfil de temperatura de 90 115 125 130 °C y 45 r.p.m. Si se aumenta la temperatura, aparecen anomalías de flujo y el producto que se obtiene presenta hinchamiento del fundido. La mezcla con 70A 18G 12A, se obtiene con un perfil de temperatura de 70 120 105 120 °C y 65 r.p.m.. Para la mezcla con 67A 24G 9A, el perfil de temperatura es: 120 158 153 160 °C y la velocidad de rotación del husillo es de 65 r.p.m. Igualmente para la mezcla con 65A 35G, el perfil de temperatura es: 118 156 149 160 °C y

la velocidad de rotación 92 r.p.m. Los resultados obtenidos con estas mezclas de observan en las figuras 10 a 16

**Tabla 11. Mezclas extruidas en la empresa Procesadora de Plásticos**

Mezcla	Muestra	r.p. m.	Perfil de temperatura (°C)	Observaciones
75A10G15A	1	65	120 150 150 160	Se obstruye la extrusora
	2	65	140 160 180 190	Se obtiene un producto de color blanco, tostado e hinchado como se observa en la figura 10
	3	65	100 125 130 150	Espaguetis con menor hinchamiento pero heterogéneos..
	4		90 120 125 140	Espaguetis heterogéneos, unos hinchados y otros no.
72A12G16A	1	65	120 140 160 160	Espagueti hinchado
	2	55	100 120 140 140	Espagueti hinchado
	3	45	90 120 130 140	Espagueti heterogéneo con burbujas en algunas zonas como se observa en la figura 11.
	4	45	90 115 125 130	Espagueti traslúcido, homogéneo y rígido como se observa en la figura 12.
70A18G12A	1	65	70 120 105 120	Se obtiene un espagueti homogéneo, traslúcido y más flexible que en la mezcla anterior, como se observa en la figura 13.
	2	92	83 160 117 122	Al aumentar las r.p.m. se aumenta la temperatura en la zona 2 el material se degrada y se vuelve frágil, como se observa en la figura 14.
67A24G9A	1	52	80 125 130 130	No funde bien
	2	65	120 158 153 160	Se obtiene un producto homogéneo, traslúcido y más flexible, como se observa en la figura 15.
65A35G	1	92	118 156 149 160	Se obtiene un producto homogéneo, opaco y mucho más flexible, como se observa en la figura 16.

**Figura 10. Producto obtenido en la empresa Procesadora de Plásticos con mezcla 75A10G15A muestra 3**



**Figura 11. Producto obtenido en la empresa Procesadora de Plásticos con mezcla 72A12G16A muestra 3**



Figura 12. Producto obtenido en la empresa Procesadora de Plásticos con mezcla 72A12G16A muestra 4



Figura 13. Producto obtenido en la empresa Procesadora de Plásticos con mezcla 70A18G12A muestra 1



Figura 14. Producto obtenido en la empresa Procesadora de Plásticos con mezcla 70A18G12A muestra 2



Figura 15. Producto obtenido en la empresa Procesadora de Plásticos con mezcla 67A24G9A muestra 2



**Figura 16. Producto obtenido en la empresa Procesadora de Plásticos con mezcla 65A35G muestra 1**



Se puede observar que a medida que disminuye el contenido de almidón y aumenta el contenido de glicerina, se requiere un perfil de temperatura mayor, esto puede deberse a que durante el almacenamiento ocurre una recristalización de no equilibrio, la cual depende de la menor cantidad de almidón y diferente contenido de humedad; en estas condiciones el almidón puede ser retrogradado.

La energía termomecánica aplicada en la extrusora es mayor que la producida en el molino abierto, por lo tanto, la desestructuración producida también lo es, ésta ocurre debido a la transformación de los granos de almidón semicristalino en una matriz de polímero amorfo. Tanto la energía térmica como las fuerzas de cizalladura contribuyen a la destrucción de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de almidón y a su despolimerización parcial, esto se aprecia en que los productos obtenidos son más traslúcidos y se corrobora en los DSC de las figuras 34 a 38 donde se observa para el almidón puro un pico de fusión, el cual desaparece en las mezclas sometidas al proceso de extrusión.

## 6.2 Evaluación de las condiciones para el procesamiento por extrusión.

Los gránulos del polímero biodegradable, obtenidos para cada una de las mezclas seleccionadas, se alimentan en la extrusora del reómetro de torque del ICIPC, donde se encuentran las siguientes condiciones para su procesamiento en forma de película, ver tabla 12: Para la mezcla 72A 12G 16A, el perfil de temperatura en cada una de las zonas de la extrusora es: 120 130 150°C, y el torque máximo 32 N-m. Para la mezcla 70A 18G 12A, el perfil es igual al anterior y el torque máximo es 105 N-m. Para la mezcla 67A 24G 9A, el perfil es 130 150 160°C y el torque 100 N-m. La mezcla con 65A 35G se obtiene con un perfil de temperatura igual al anterior y un torque máximo de 55 N-m. La velocidad de rotación del husillo para las cuatro mezclas es de 60 r.p.m. Los resultados de las películas obtenidas se observan en las figuras 17 a 22

**Tabla 12. Mezclas obtenidas en la extrusora del reómetro de torque del Instituto del Plástico**

Mezcla	Muestra	r.p.m.	Perfil temperatura (°C)			de Observaciones
			Z1	Z2	Z3	
72A12G16A	1	60	130	150	160	Película rígida y con burbujas, como se observa en la figura 17
72A12G16A	2	60	120	130	150	Película homogénea, traslúcida y quebradiza, como se observa en la figura 18
70A18G12A	1	60	160	180	200	Se obtiene una película de color blanco con burbujas, como se observa en la figura 19 Lo anterior indica presencia de agua.
	2	60	120	130	140	Previamente se hace un secado en estufa a una temperatura de 100°C por dos horas, se extruye y se obtiene una película transparente y uniforme, como se observa en la figura 20.
67A24G9A	1	60	130	150	160	Esta mezcla había sido sometida a un secado por tres horas antes de extruirla la primera vez. Se obtiene una película transparente y uniforme y menos rígida que la anterior como se observa en la figura 21.

---

65A35G	1	60	130	150	160	También se somete a un secado similar al de la mezcla anterior. Se obtiene una película transparente, uniforme y muy flexible, como se observa en la figura 22
--------	---	----	-----	-----	-----	--

---

**Figura 17. Película obtenida con la extrusora del reómetro de torque del ICIPC para la mezcla 72A12G16A muestra 1**



**Figura 18. Película obtenida con la extrusora del reómetro de torque del ICIPC para la mezcla 72A12G16A muestra 2**

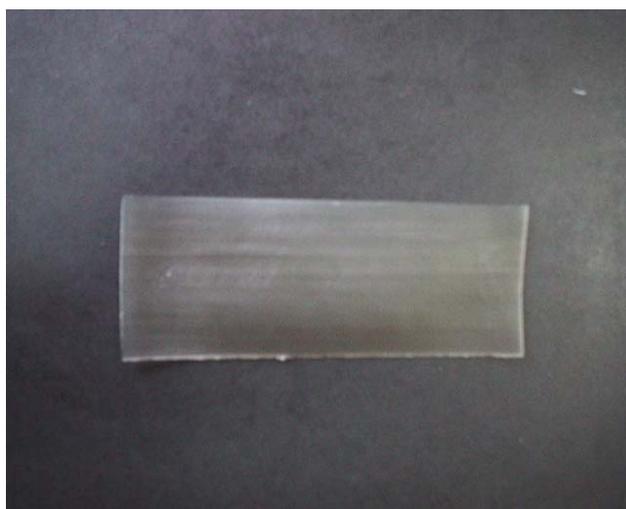
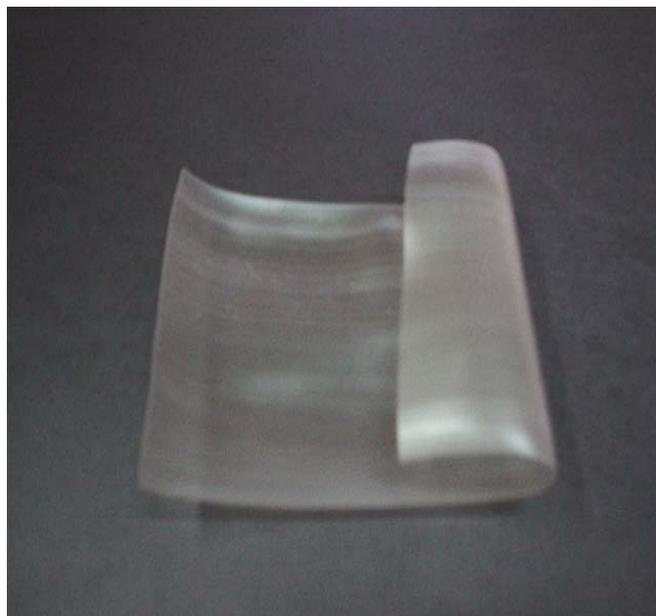


Figura 19. Película obtenida con la extrusora del reómetro de torque del ICIPC para la mezcla 70A18G12A muestra 1



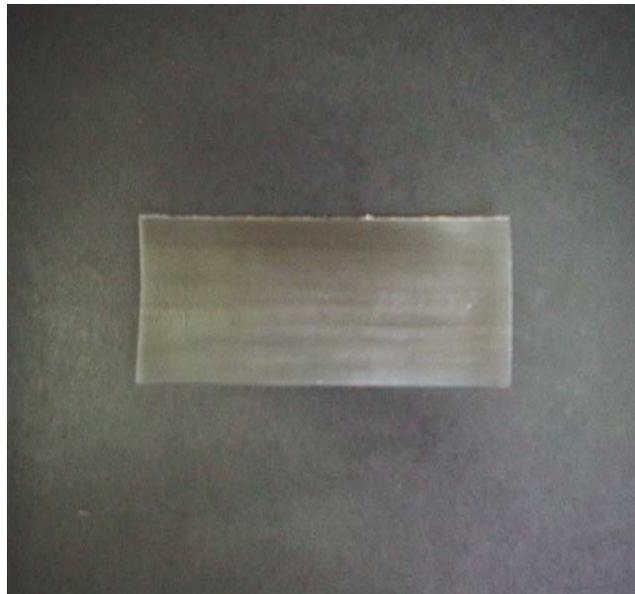
Figura 20. Película obtenida con la extrusora del reómetro de torque del ICIPC para la mezcla 70A18G12A muestra 2



**Figura 21. Película obtenida con la extrusora del reómetro de torque del ICIPC con la mezcla 67A24G9A**



**Figura 22. Película obtenida con la extrusora del reómetro de torque del ICIPC con para la mezcla 65A35G**

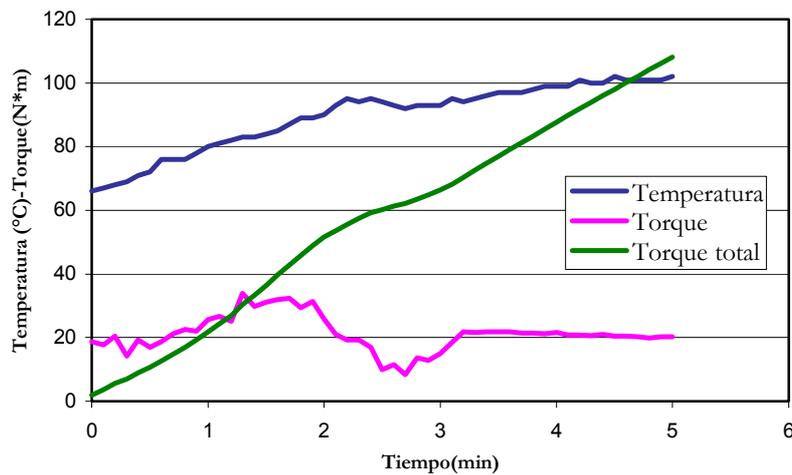


Se observa que al disminuir el contenido de almidón y aumentar el contenido de glicerina, el perfil de temperatura aumenta debido a la retrogradación de no equilibrio que ocurre

durante el almacenamiento, como ya se explicó. Los perfiles de temperaturas mayores, producen una lámina con burbujas, posiblemente por la evaporación de algunos de los componentes o por la presencia de anomalías de flujo. Cuando se aumenta el contenido de glicerina, la película obtenida se hace más flexible y menos traslúcida.

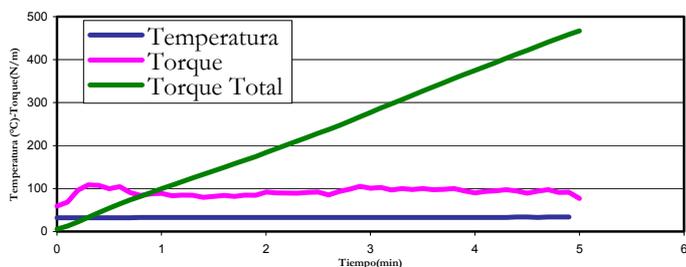
Con los datos de torque, torque total y temperatura obtenidos, se hacen gráficas (figuras 23 a 26) que muestran los siguientes comportamientos:

**Figura 23. Temperatura, Torque y Torque total vs. Tiempo para la mezcla 72A 12G 16A**



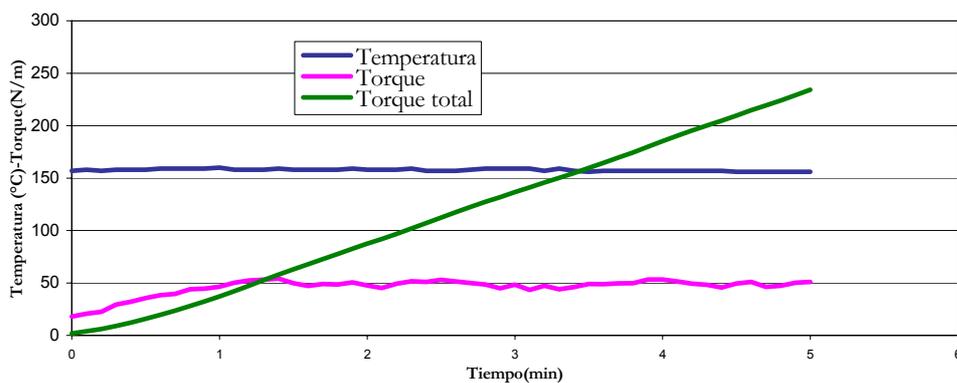
En la gráfica para la mezcla 72A 12G 16A, se observa que la temperatura no es estable durante el ensayo, por lo tanto, los resultados no son representativos del comportamiento del material.

**Figura 24. Temperatura, Torque y Torque total vs. Tiempo para la mezcla 70A 18G 12A**



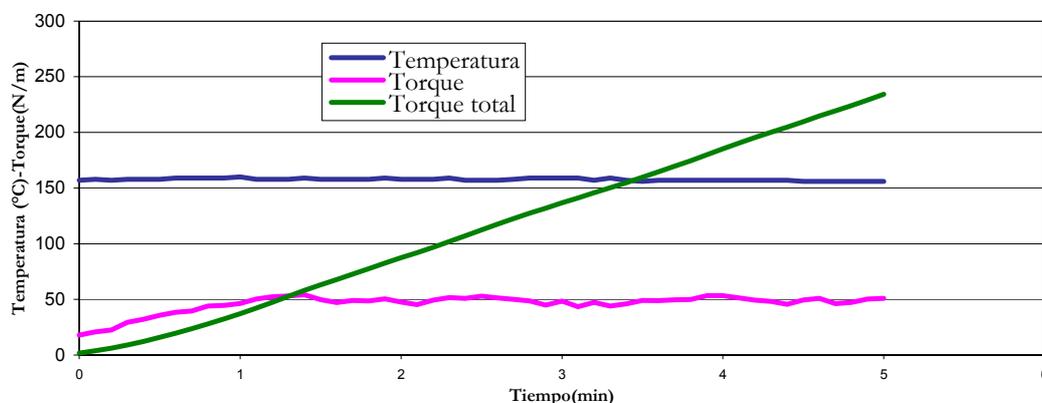
En la gráfica correspondiente a la mezcla 70A 18G 12A, se observa inicialmente un aumento del torque hasta un máximo de 108.8 N-m mientras se carga la muestra, luego se estabiliza entre 85 y 97 N-m aproximadamente durante cinco minutos. La disminución posterior puede atribuirse a problemas en la alimentación, dada la granulometría del material. El torque total, asociado con la cantidad de energía requerida para llevar a cabo el proceso, a los 5 minutos, es de 466.7 N-m/min.

**Figura 25. Temperatura, Torque y torque Total vs. Tiempo para la mezcla 67A 24G 9A**



La gráfica correspondiente a la mezcla 67A 24G 9A, muestra también un aumento inicial del torque hasta un máximo de 101.4 N-m mientras se carga la muestra. Posteriormente el torque permanece relativamente constante. El torque total, asociado con la cantidad de energía requerida para llevar a cabo el proceso, a los 5 minutos, es de 291.8 N-m/min.

**Figura 26. Temperatura, Torque y torque total vs. Tiempo para la mezcla 65A 35G**



El gráfico correspondiente a la mezcla 65A 35G, presenta un aumento inicial del torque hasta un máximo de 56.4 N-m a los 5.3 minutos. Luego permanece relativamente constante con un torque entre 43-54 N-m.

El torque total, asociado con la cantidad de energía requerida para llevar a cabo el proceso, a los 5 minutos, es de 234.2 N-m/min.

En la tabla 13 se presenta un resumen, para las muestras, del torque de carga y del torque total a los 5 minutos de proceso.

**Tabla 13. Torque de carga y Torque total a los cinco minutos de proceso.**

Mezcla	Torque de carga, N-m	Torque total a los cinco minutos, N-m/min.
70A 18G 12A	76.7	466.7
67A 24G 9A	58.9	291.8
65A 35G	51.0	234.2

De las tres mezclas analizadas se puede concluir que cuando aumenta el contenido de almidón y disminuye el contenido de glicerina, la mezcla se hace más viscosa, debido a que la distancia entre las macromoléculas es menor y el material opone mayor resistencia a fluir produciéndose un incremento en el torque de carga. Además, el torque total aumenta, lo cual sugiere que hay un mayor consumo de energía durante el proceso.

### 6.3 Evaluación de las características mecánicas y fisicoquímicas.

#### 6.3.1 Evaluación de propiedades mecánicas.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla.14

Tabla 14. Resultados del ensayo de tensión con probetas obtenidas a partir de películas fabricadas en la extrusora del reómetro de torque del ICIPC

Mezcla	Esfuerzo Máximo promedio MPa	Deformación promedia en Esf-máx %	Esfuerzo Fractura promedio MPa	Deformación promedia en Fractura %
72A12G16A	18.47	4.23	11.53	11.52
70A18G12A	6.31	40.16	6.27	44.30
67A24G9A	1.47	71.06	1.43	81.00
65A35G	0.38	31.93	0.23	68.88

Los diagramas de esfuerzo( $\sigma$ ) – deformación ( $\epsilon$ ) promedios para cada mezcla, se observan en las figuras 27 a 30

Figura 27. Ensayo de tensión de la mezcla 72A12G16A realizado en el ICIPC

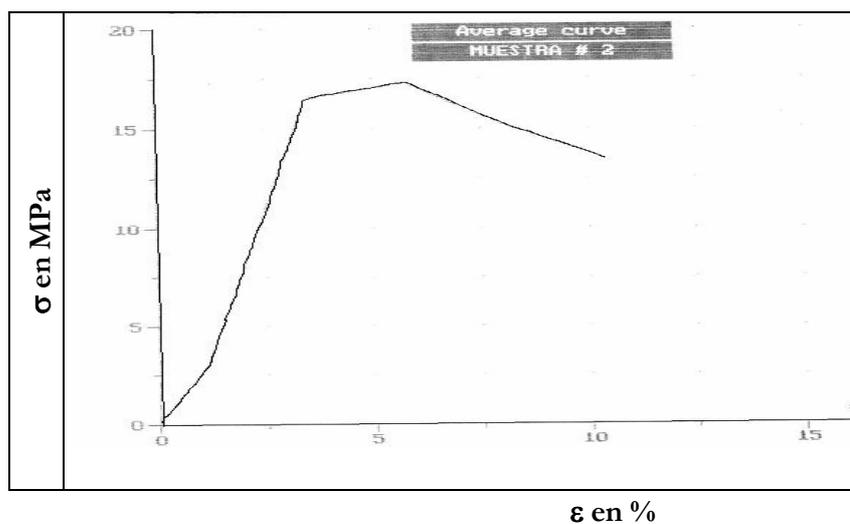


Figura 28. Ensayo de tensión de la mezcla 70A18G12A realizado en el ICIPC

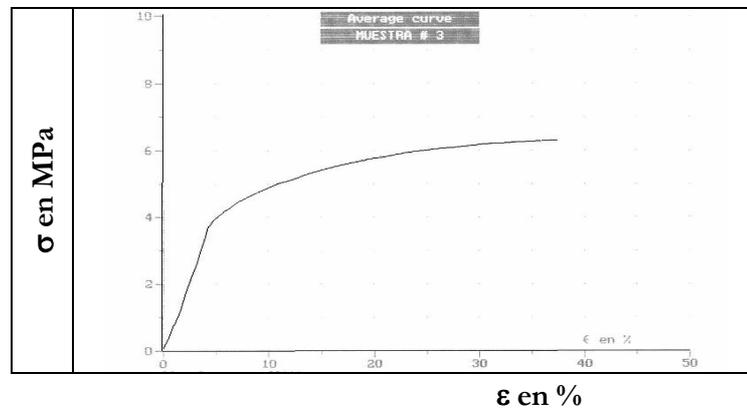


Figura 29. Ensayo de tensión de la mezcla 67A 24G 9A realizado en el ICIPC

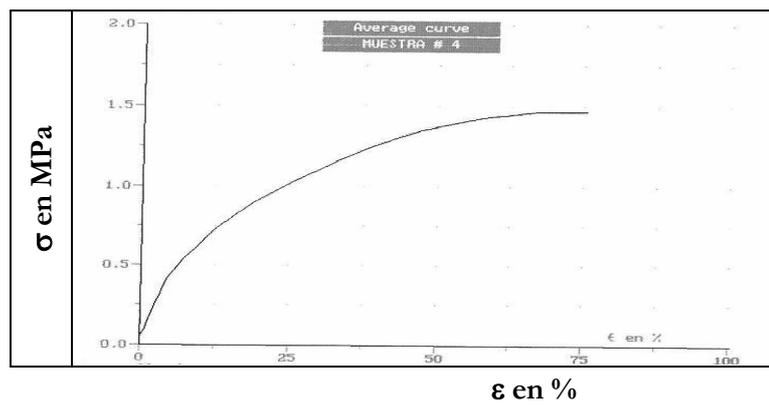
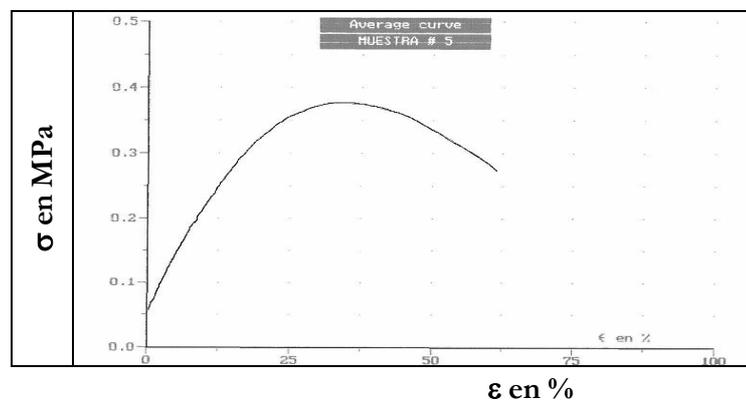
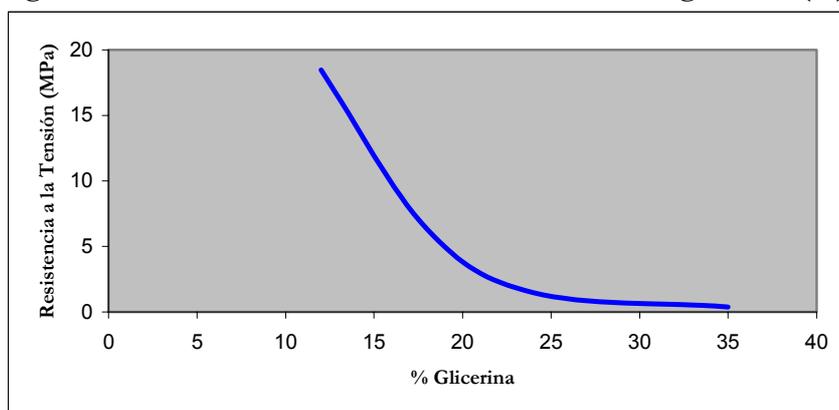


Figura 30. Ensayo de tensión de la mezcla 65A 35G realizado en el ICIPC

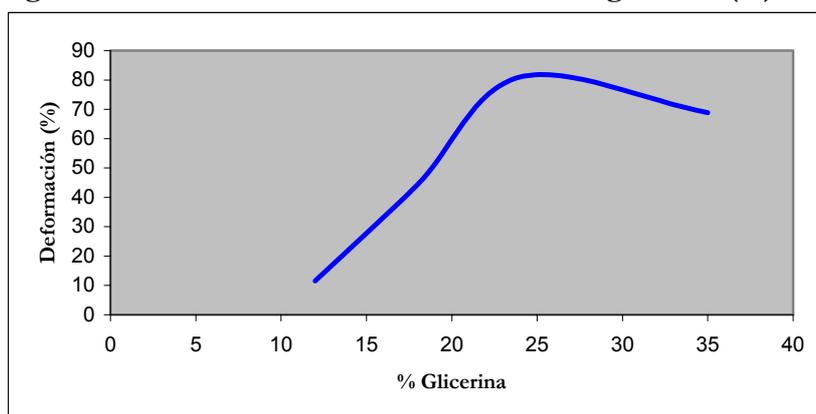


Con los resultados recopilados en la Tabla 14 se construyen gráficas de resistencia a la tensión vs. contenido de glicerina y % de deformación vs. contenido de glicerina (figuras 31 y 32) de las cuales se deduce que cuando disminuye el contenido de almidón y aumenta el contenido de glicerina la resistencia disminuye y la deformación en el punto de fractura aumenta, lo cual indica que el incremento en la cantidad de plastificante reduce las fuerzas intermoleculares, tales como los puentes de hidrógeno haciendo el material más flexible y menos resistente. El anterior comportamiento está en concordancia con las temperaturas de transición vítrea menores encontradas por DSC para las mezclas de mayor contenido de glicerina observadas en la figura 39

**Figura 31. Resistencia a la tensión vs. contenido de glicerina (%)**



**Figura 32. % de deformación vs. contenido de glicerina (%)**



De las mezclas anteriores la de mejor comportamiento mecánico es la 70A 18G 12A, porque aunque tiene menor resistencia a la tensión, 6.31 MPa, que la mezcla con 72% de almidón, su deformación en el punto de fractura es mayor. La mezcla 72A 12G 16A, aunque presenta la mayor resistencia a la tensión, es poco flexible porque su deformación en el punto de fractura es bastante baja. Las mezclas con menor contenido de almidón y mayor contenido de glicerina aunque presentan una deformación en el punto de fractura más alta, hasta 81%, muestran una resistencia a la tensión muy baja.

### ***6.3.2 Evaluación de grupos funcionales obtenidos en el análisis de Infrarrojo.***

Los resultados del ensayo con infrarrojo se recopilan en la tabla 15.

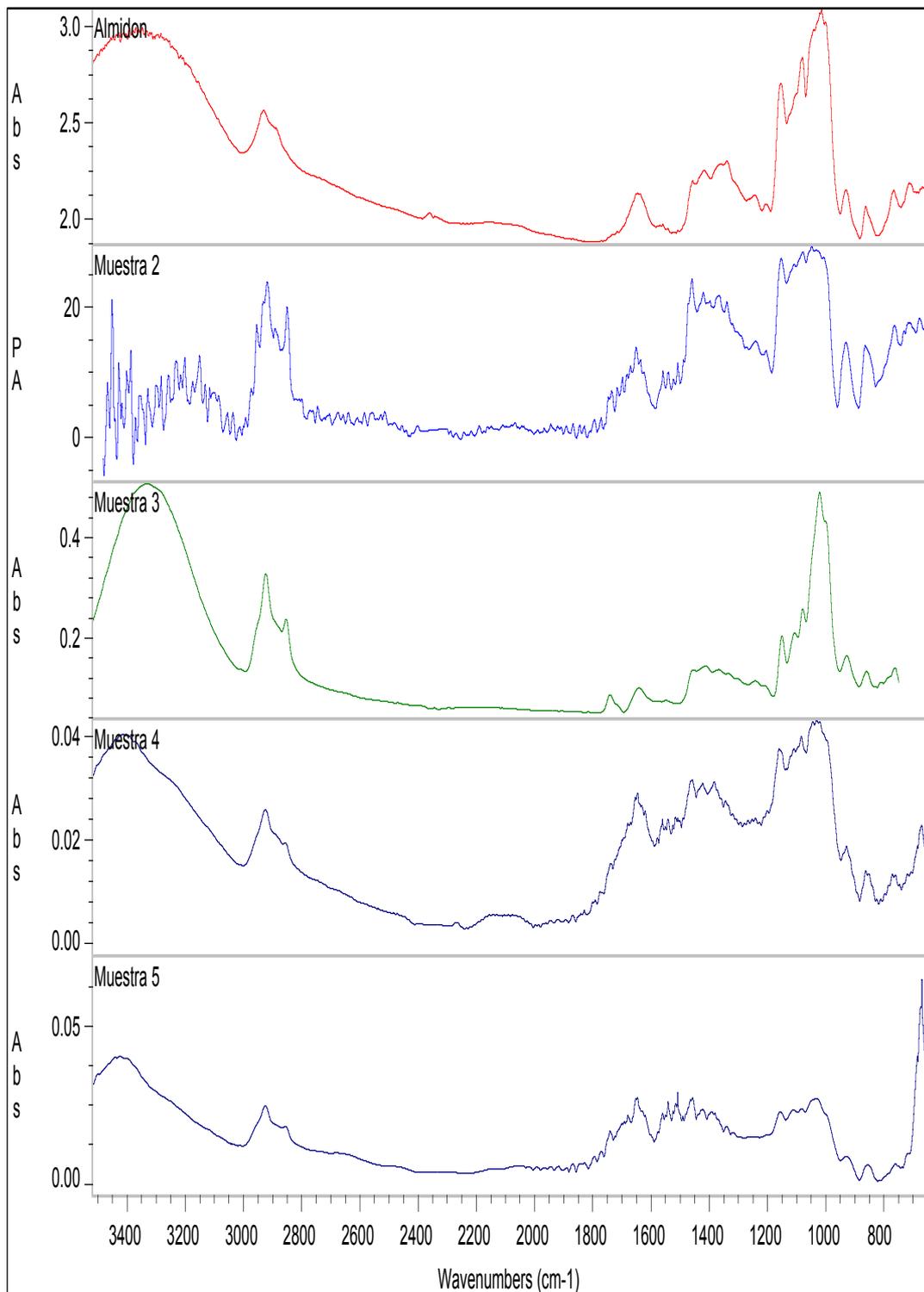
**Tabla 15. Resultados obtenidos en el análisis Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) realizado en el ICIPC**

Almidón	Mezcla/Absorbancias a números de onda (cm <sup>-1</sup> )			
	72A12G16A	70A18G12A	67A24G9A	65A35G
3387	3300	3331	3416	3400
2930	2900	2925	2927	2930
1646	1656	1650	1650	1646
1408	1449	1421	1459	1350
1022	1155	1026	1044	1030
929	929	923	925	925
855	855	860	680	846
596	683		682	682

Los espectros FTIR para el almidón y para cada una de las mezclas se observan en la figura

33

Figura 33. Espectros FTIR comparativos de las cuatro mezclas y del almidón realizados en el ICIPC



### 6.3.3 Evaluación de características obtenidas por DSC.

Los resultados de los ensayos realizados en el Instituto del Plástico y en la Universidad de Antioquia, para el almidón puro y para cada una de las mezclas anteriores, se muestran en los termogramas que se observan en las figuras 34 a 38

Figura 34. DSC del Almidón realizado en el ICIPC

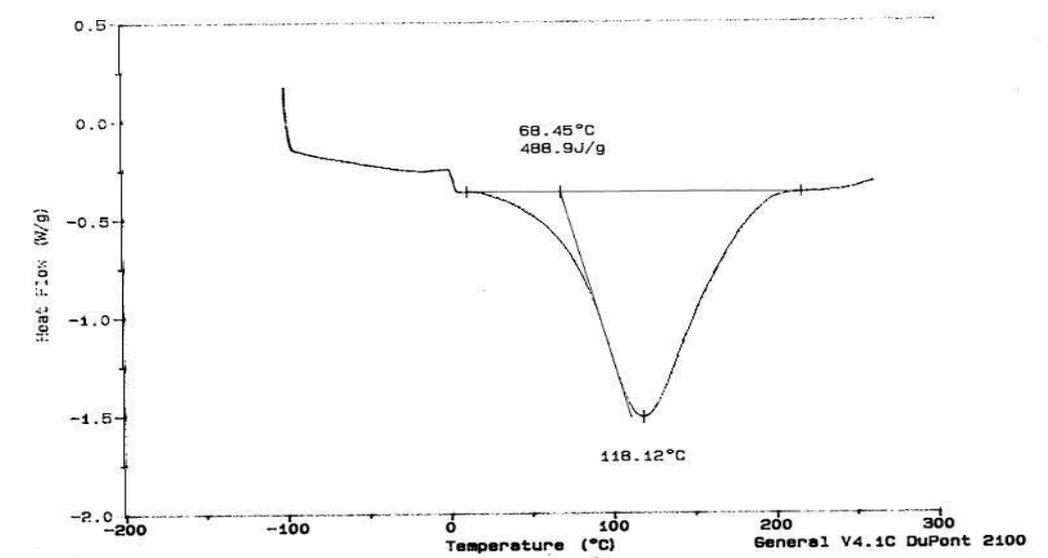


Figura 35. DSC de la mezcla 72A12G16A realizado en la U. De A.

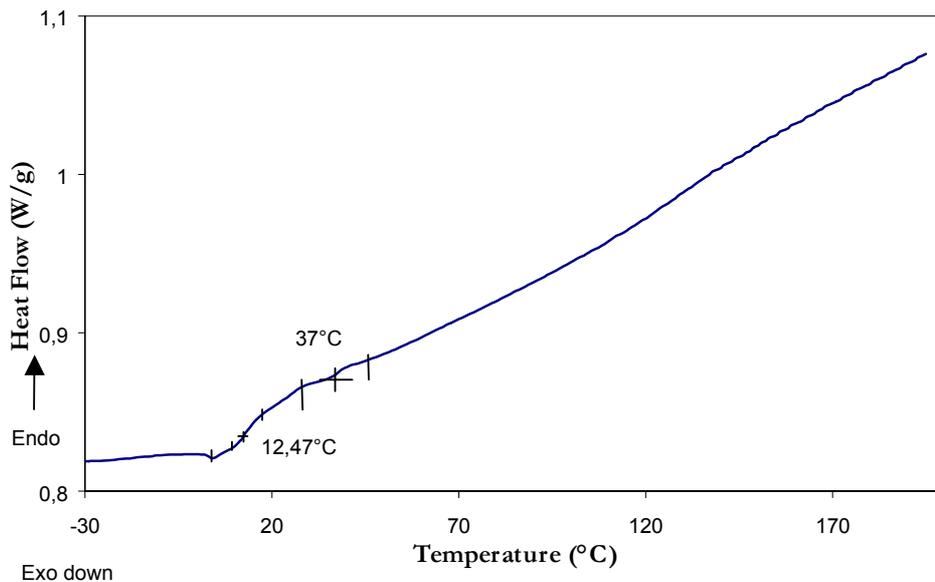


Figura 36. DSC de la mezcla 70A18G12A realizado en la U. De A.

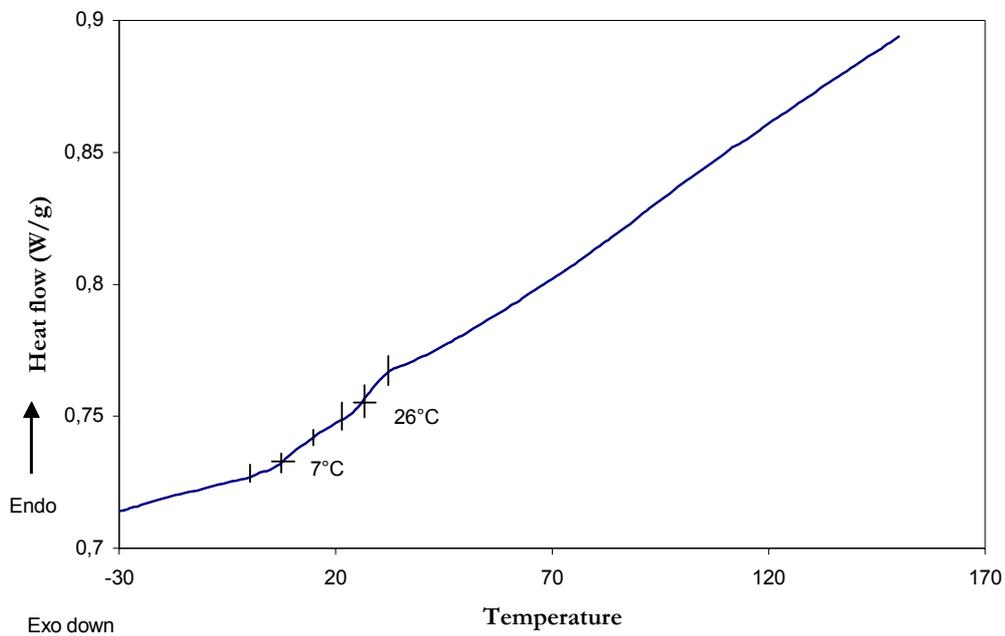


Figura 37. DSC de la mezcla 67A24G9A realizado en la U. De A.

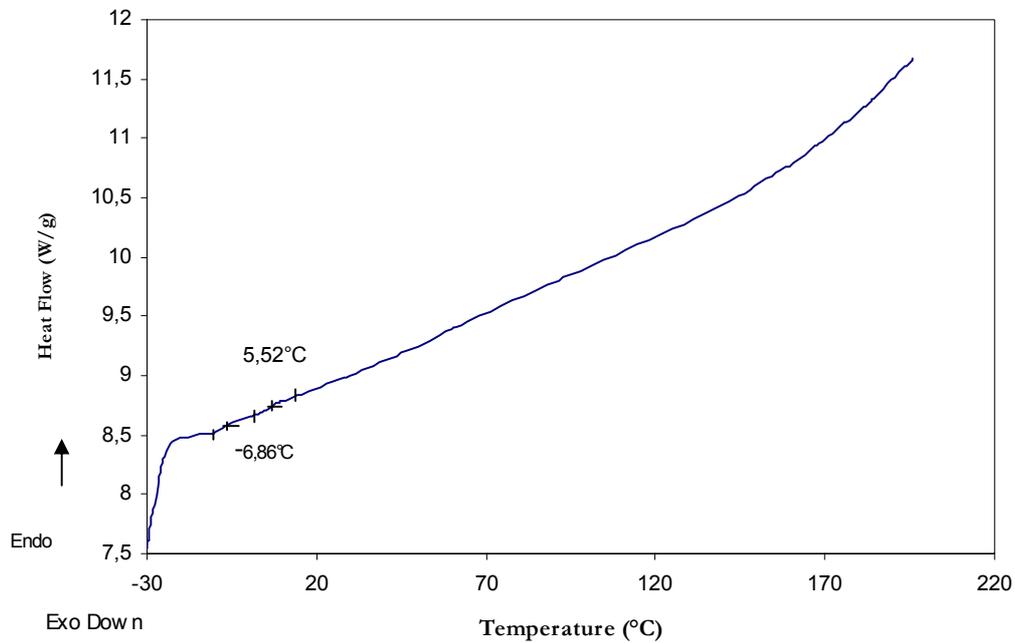
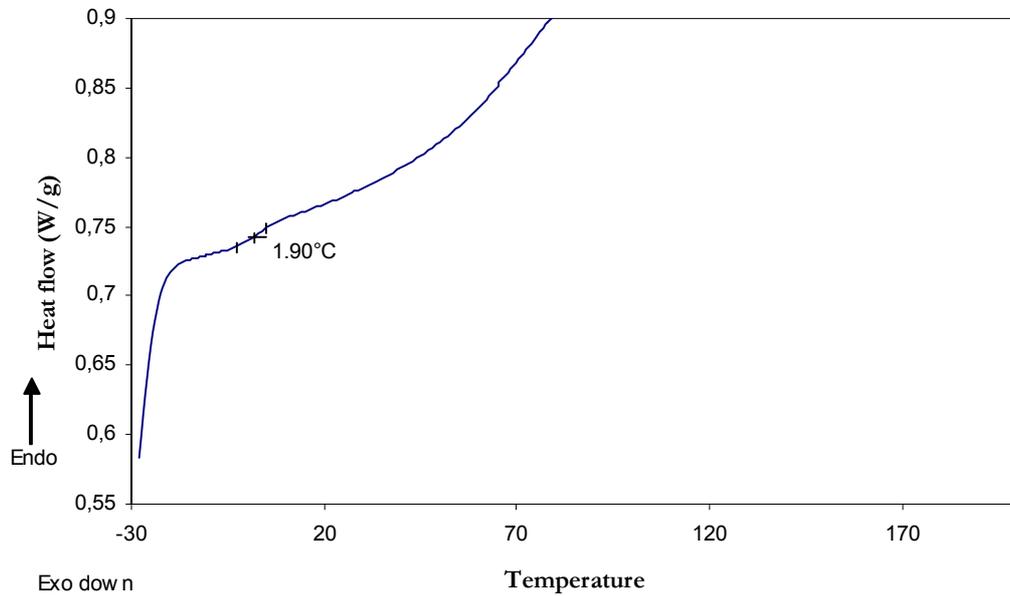


Figura 38. DSC de la mezcla 65A35G realizado en la U. De A.



El almidón puro muestra un pico endotérmico que indica una temperatura de fusión de 118°C con un flujo de calor de 488.9 J/g, debido a cierto grado de cristalinidad que posee. Después de la desestructuración, este pico desaparece como se observa en los termogramas de las figuras 35 a 38

La gráfica correspondiente a la mezcla 72A 12G 16A presenta, a 12.47°C, un pico endotérmico y otro a 37°C que indican la temperatura de transición vítrea; luego la pendiente permanece casi constante hasta un poco más de 170°C, lo cual indica según Fritz (9), un alto grado de desestructuración. Para la mezcla 70A 18G 12A, los picos endotérmicos se presentan a 7°C y a 26°C correspondientes a la temperatura de transición vítrea. La mezcla 67A 24G 9A presenta dos picos endotérmicos, a -6.86°C y a 5.52°C. Luego la pendiente de la gráfica permanece casi constante hasta los 170°C aproximadamente, como en las mezclas anteriores. La presencia de dos picos endotérmicos en dichas mezclas se debe a una dispersión pobre de los gránulos de almidón en la glicerina como se observa en las figuras 55 a 63, La mezcla 65A 35G, presenta sólo un pico endotérmico a 1.90°C correspondiente a la temperatura de transición vítrea, lo cual indica la homogeneidad de la mezcla como se observa en las figuras 64 a 66,

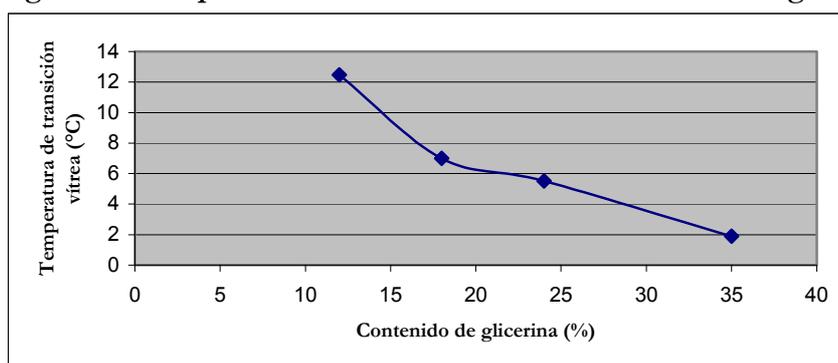
luego la pendiente de la gráfica permanece casi constante de una forma similar a las mezclas anteriores. Los resultados correspondientes a las temperaturas de transición vítrea para cada una de las mezclas se resumen en la tabla 16.

**Tabla 16. Temperaturas de transición vítrea**

Mezcla	Temperatura de transición vítrea °C
72A12G16A	12.47, 37
70A18G12A	7.00, 26
67A24G9A	5.52, -6.86
65A35G	1.90

Con los resultados de esta tabla se construye una gráfica de temperatura de transición vítrea vs. contenido de glicerina (%) ( figura 39) donde se puede observar que a medida que disminuye el contenido de almidón y aumenta el contenido de glicerina, disminuye la temperatura de transición vítrea, lo cual está de acuerdo con lo encontrado en la literatura, porque una de las funciones del plastificante es disminuir dicha temperatura haciendo el material más flexible.

**Figura 39. Temperatura de transición vítrea vs. contenido de glicerina (%)**



Los resultados anteriores muestran una banda de absorción ancha y fuerte con absorbancias entre 3300 y 3414  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los estiramientos de los grupos OH. La amplitud de la banda indica la presencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares. Las absorbancias entre 2925 y 2930  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de extensión C-H.

A  $1650\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda de flexión del OH del agua, lo cual indica que el polímero es higroscópico. A  $1459$  y  $1350$  están las vibraciones de flexión C-H (26) Y a  $1022$  y  $1155\text{ cm}^{-1}$  se observa una fuerte banda con tres picos, la cual es característica de los polisacáridos y es atribuida a las deformaciones de tensión del C-O-C y a flexión del OH (7), porque la estructura del almidón presenta interacciones C-O con diferente ambiente químico (C-O-C,  $\text{CH}_2\text{OH}$  y  $\text{COH}$ )

Todas las mezclas analizadas presentan bandas de absorción a las longitudes de onda mencionadas, las cuales están presentes en la estructura de la amilosa y amilopectina, como se observa en las Figuras 1 y 3.

Esta similitud en los espectros, tanto del almidón como de las mezclas, permite concluir que la interacción entre el almidón y la glicerina no es de tipo químico sino físico, es decir, atracciones moleculares de diferentes tipos.

#### ***6.3.4 Evaluación de las temperaturas de descomposición obtenidas por TGA.***

Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 17. Los termogramas para el almidón y para cada una de las mezclas se observan en las figuras 40 a 44

**Tabla 17. Resultados obtenidos en el análisis Termogravimétrico (TGA) realizado en el ICIPC**

Mezcla	Transición, Temperatura de máxima descomposición (°C) y % en peso		
	Compuestos de bajo peso molecular	Material Polimérico	Cenizas y material inorgánico
Almidón	<57.80°C; 6.59%	294.68°C, 581.82°C; 93.41%	>815.01; 0.00%
72A12G16A	<139.87°C; 1.62%	292.24°C, 584.74°C; 97.07%	>812.94; 0.68%

70A18G12A	<117.84°C; 1.18%	277.92°C, 294.53 y 563.69°C;	>818.80; 1.63%
		97.19%	
67A24G9A	<129.92°C; 1.91%	278.97°C, 297.68°C y 618.93;	>814.54; 019%
		97.90%	
65A35G	<45.32°C; 0.26%	276.70°C, 297.98°C y 595.65;	>819.79; 0.00%
		99.74%	

Figura 40. TGA del Almidón realizado en el ICIPC

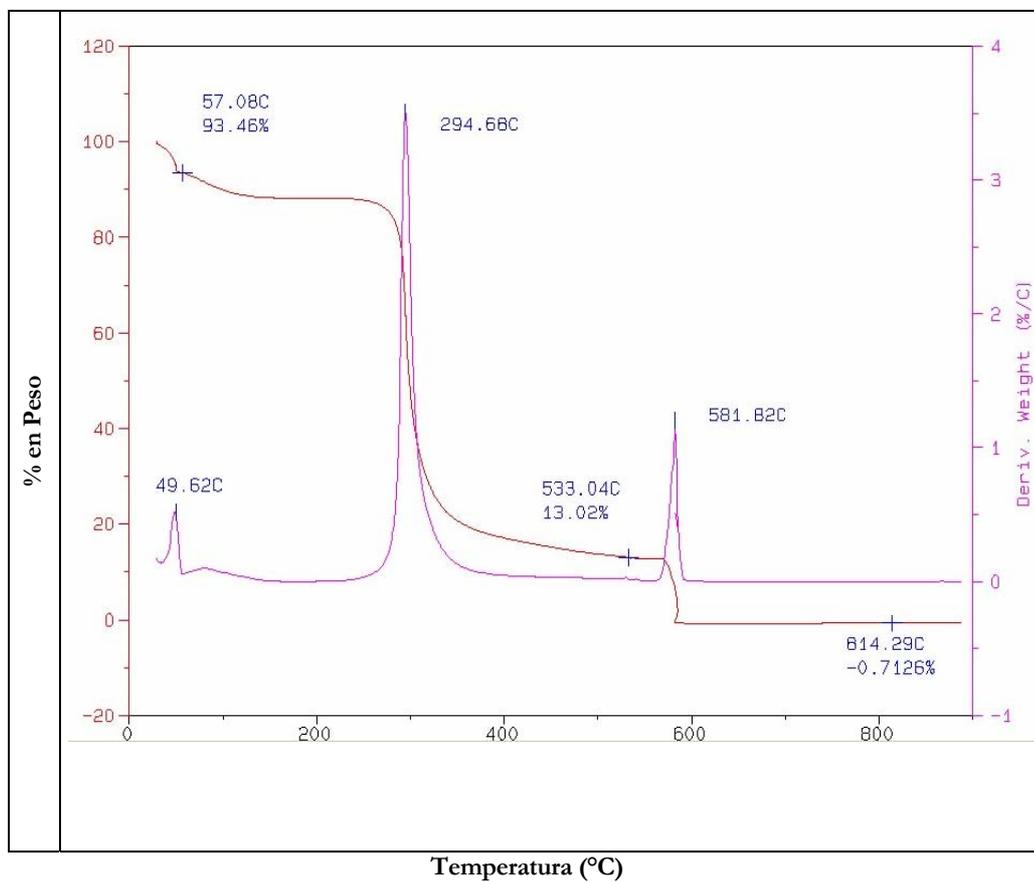


Figura 41. TGA de la mezcla 72A 12G 16A realizado en el ICIPC

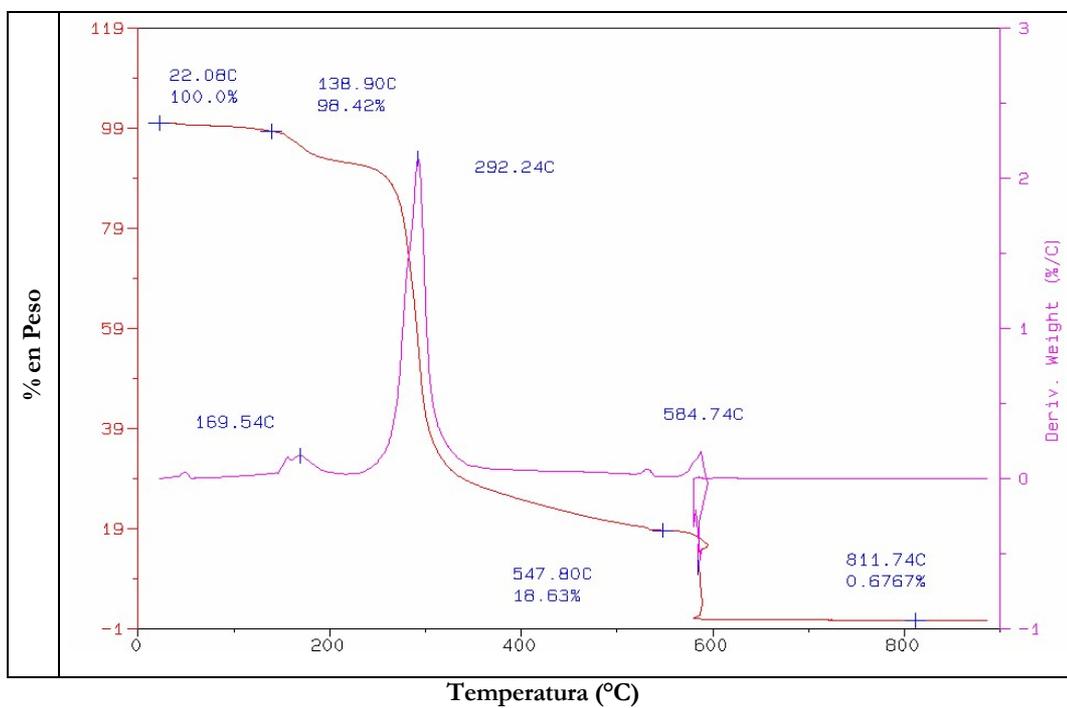


Figura 42. TGA de la mezcla 70A 18G 12A realizado en el ICIPC

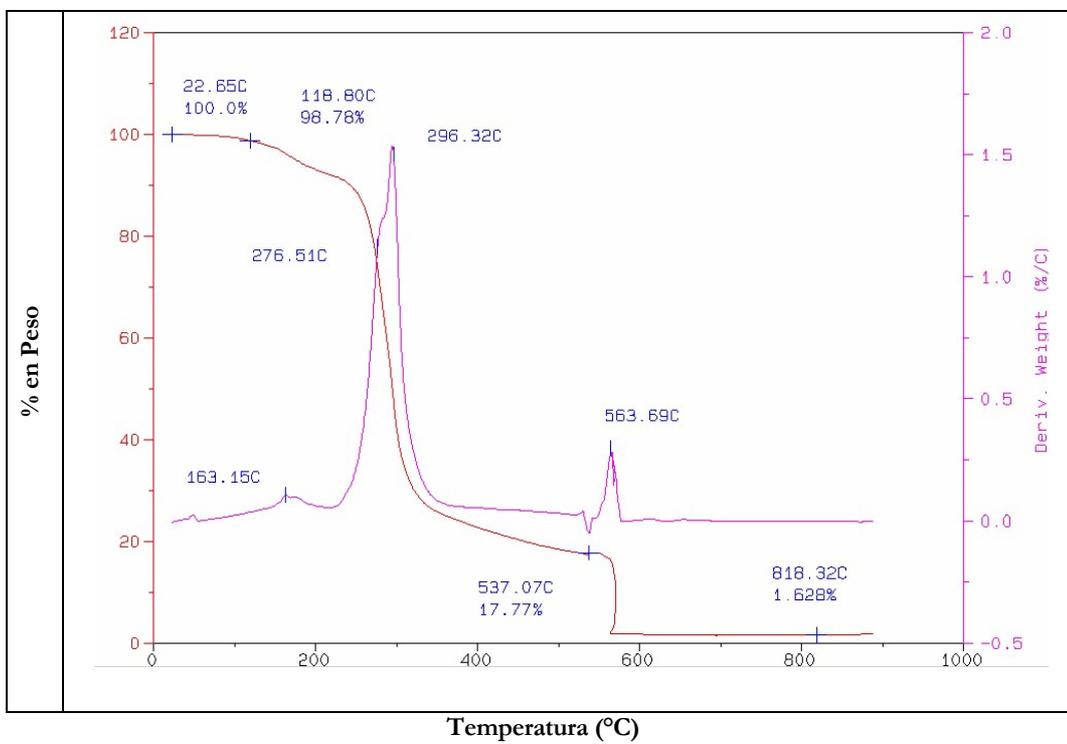


Figura 43. TGA de la mezcla 67A 24G 9A realizado en el ICIPC

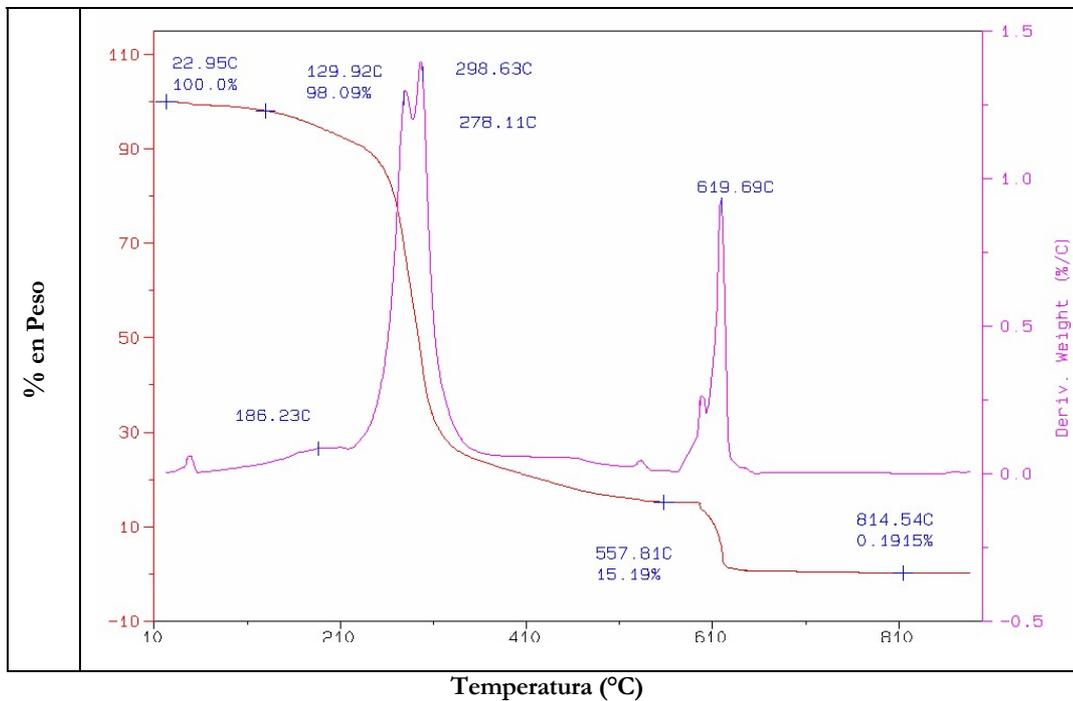
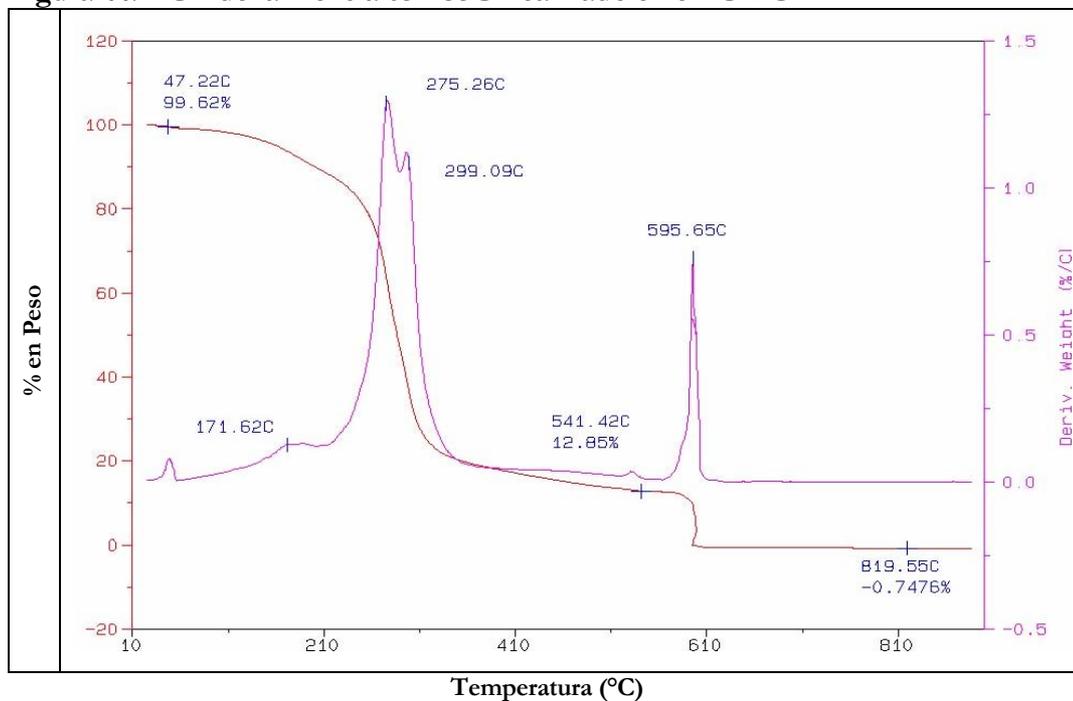


Figura 44. TGA de la mezcla 65A 35G realizado en el ICIPC



Los resultados anteriores muestran que el material polimérico se descompone en una proporción entre el 97 y 99% a una temperatura entre 276 y 299°C.

En el termograma correspondiente al almidón puro se observa que por debajo de 57°C se eliminan compuestos de bajo peso molecular y a 100°C se evapora el agua. Es estable hasta 260°C, la máxima velocidad de descomposición ocurre a 294°C. En la primera etapa se pierde hasta un 60% del peso inicial, la segunda etapa se inicia por encima de los 300°C y finaliza a 581°C.

Los termogramas correspondientes a las mezclas anteriores muestran que la mezcla 72A 12G 16A presenta una temperatura de descomposición del almidón, en el punto de inflexión de 292.24°C; la mezcla 70A 18G 12A a 296.32°C, la mezcla 67A 24G 9A a 278.11 y 298.63°C, y la mezcla 65A 35G a 275.26 y 299.09°C..

Los resultados anteriores muestran que entre 100 y 150°C ocurre la descomposición de la glicerina y entre 290 y 350°C, la descomposición del almidón. Las mezclas con un contenido de glicerina mayor de 12% presentan un hombro en el termograma diferencial entre 275 y 278°C debido, posiblemente, a la diferente velocidad de degradación de la amilosa y amilopectina causada por su diferente grado de interacción con la glicerina. La amilosa se degrada a una temperatura menor por ser una estructura más lineal. Entre las moléculas de almidón y de glicerina hay una interacción física debido a que ambos son alcoholes que no reaccionan entre sí, a menos que estén en un medio ácido, el cual no existe en este caso.

Entre 560 y 610°C ocurre una descomposición de una estructura entrecruzada del almidón o posibles anillos aromáticos formados por descomposición térmica, la cual se inicia por condensación térmica entre los grupos hidroxilo que forman uniones éter y deshidratación de los hidroxilos vecinos en el anillo de la glucosa que causan ruptura del anillo y/o formación de enlaces dobles.

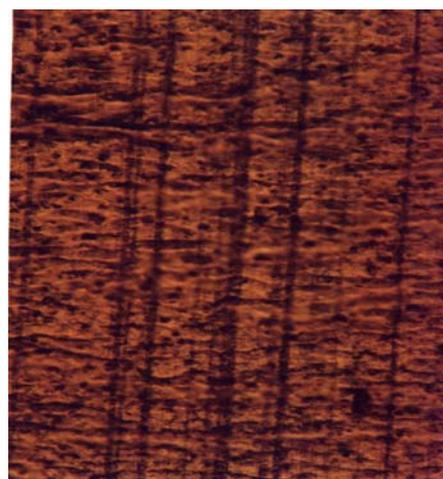
Aunque la glicerina se descompone a una temperatura entre 100 y 150°C, a las temperaturas de procesamiento por extrusión, que oscilan entre 120 y 160°C no alcanza a ocurrir esta descomposición debido a que los tiempos de residencia son cortos.

### ***6.3.5 Evaluación de la morfología del polímero biodegradable obtenido.***

En las figuras 45 a 46 se observa la morfología de los cortes realizados a cada una de las muestras. Las zonas oscuras y grises corresponden a los gránulos de almidón y las zonas más claras a la glicerina.

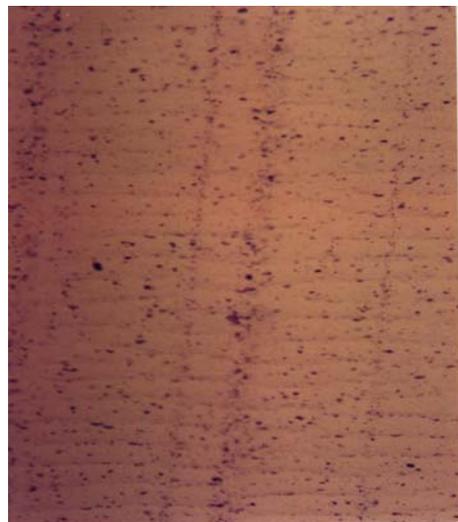
La mezcla con 72A 12G 16A a 50 aumentos, figura 45, foto 1, muestra poca cantidad de gránulos de almidón. La glicerina se encuentra uniformemente distribuida en esta zona de la muestra. En el corte hechos y observado a 100 aumentos, figura 45, foto 2 se aprecia una distribución poco uniforme de los gránulos de almidón, los cuales tienen un tamaño entre 0.01 y 0.02 mm. Lo anterior indica una pobre dispersión del almidón en la mezcla. Esto se confirma con las dos temperaturas de transición vítrea encontradas por DSC y que se observan en la figura 35.

**Figura 45. Morfología, visión global, de la mezcla 72A 12G 16A a 50 aumentos (foto 1) y a 100 aumentos (foto 2) realizada en el ICIPC**



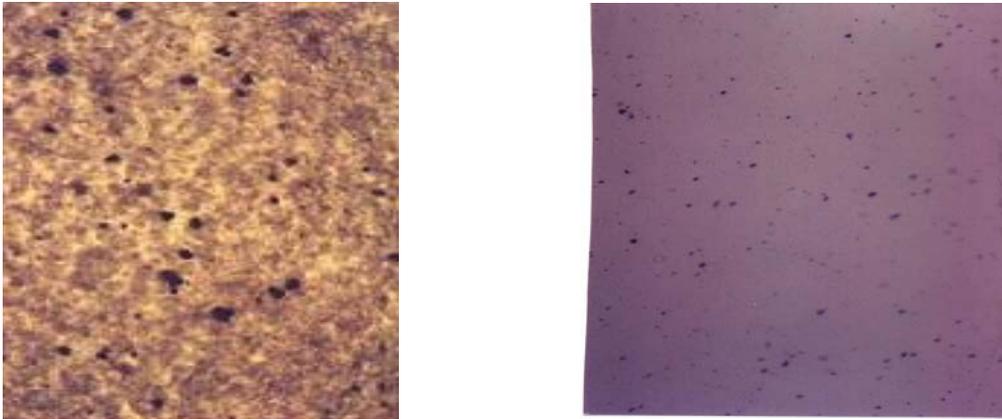
En la mezcla con 70A 18G 12A se observa también a 50 aumentos, figura 46, foto 3, una poca dispersión de los gránulos de almidón y una distribución menos uniforme de la glicerina. En el corte, observado a 100 aumentos, figura 46, foto 4, se aprecia una distribución poco homogénea de los gránulos de almidón, con un tamaño entre 0.005 a 0.015 mm. , lo cual indica una pobre dispersión de éstos en la mezcla. Esto se confirma con las dos temperaturas de transición vítrea encontradas por DSC y que se observan en la figura 36.

**Figura 46. Morfología, visión global, de la mezcla 70A 18G 12A a 50 aumentos (foto 3) y a 100 aumentos (foto 4) realizada en el ICIPC**



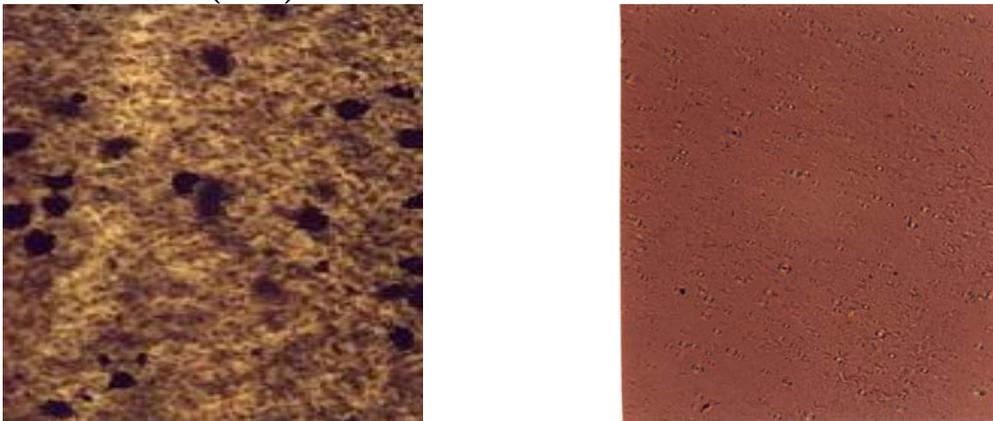
La mezcla con 67A 24G 9A a 50 aumentos, figura 47, foto 5, muestra mayor cantidad de gránulos de almidón que las anteriores, con una distribución poco uniforme. La glicerina se encuentra uniformemente distribuida en esta zona de la muestra. En el corte hecho y observado a 100 aumentos, Figuras 47, foto 6, se aprecia también una distribución poco uniforme de los gránulos de almidón, los cuales tienen un tamaño entre 0.005 y 0.015 mm. Lo anterior indica una dispersión pobre y no uniforme del almidón en la mezcla.. Esto se confirma con las dos temperaturas de transición vítrea encontradas por DSC y que se observan en la figura 37

**Figura 47. Morfología, visión global, de la mezcla 67A 24G 9Aa 50 aumentos (foto 5) y a 100 aumento (foto 6) realizada en el ICIPC**



La mezcla con 65A 35G a 50 aumentos, figura 48, foto 7, muestra mayor cantidad de gránulos de almidón y de mayor tamaño. La glicerina se encuentra en mayor cantidad y con mayores concentraciones en algunas zonas de la muestra. En el corte hecho y observado a 100 aumentos, figuras 48, foto 8, se aprecia la glicerina rodeando algunos gránulos de almidón y en algunos casos dentro de ellos, los cuales tienen un tamaño entre 0.005 y 0.01 mm. Lo anterior indica una buena dispersión del almidón en la mezcla. Esto se confirma con la temperatura única de transición vítrea encontrada por DSC y que se observa en la figura 38

**Figura 48. Morfología, visión global, de la mezcla 65A 35G a 50 aumentos( foto 7) y a 100 aumentos (foto8) realizada en el ICIPC**



Los resultados anteriores muestran la desintegración de los gránulos de almidón, la cual está relacionada con el grado de desestructuración (9) Lo anterior indica que en todas las mezclas se logró un grado de desestructuración bastante alto si se compara con las figuras 34 y 35 de la referencia anterior.

## 7. CONCLUSIONES

- Las condiciones para obtener el polímero biodegradable en el molino abierto son: temperatura de 50°C y tiempos de mezclado de 6.5 minutos. Los espesores de banda con los cuales se obtiene una mezcla homogénea están entre 0.5 y 1.0 mm, con espesores mayores el mezclado es irregular y los espaguetis obtenidos en el proceso de extrusión posterior, no son uniformes y presentan anomalías de flujo y en otros casos no es posible procesar el polímero por extrusión.
- El ácido esteárico debe adicionarse en cantidades hasta de 1.0%, el cual actúa como lubricante externo, con el fin de evitar que la mezcla se adhiera a los rodillos.
- El secado del material después de pasarlo por el molino abierto se realiza a una temperatura de 100°C durante un tiempo de 12 horas con el fin de eliminar la mayor cantidad de agua y luego alimentarlo a una extrusora de monohusillo.
- Los perfiles de temperatura en la extrusora de monohusillo para obtener gránulos y completar la desestructuración del polímero biodegradable, oscilan entre 90 115 125 130 °C para las mezclas de mayor contenido de almidón y 120 158 153 160 °C para las de menor contenido. La velocidad de rotación del husillo para las muestra de mayor contenido de almidón es de 45 r.p.m. y de 92 r.p.m. para las de menor contenido.
- Los gránulos de las mezclas alimentados a la extrusora del reómetro de torque requieren las siguientes condiciones para la preparación de películas: El perfil de temperatura varía entre 120 130 150 °C, para las mezclas de mayor

contenido de almidón y 130 150 160 °C, para las de menor contenido. El torque de carga varía entre 76.7 y 51 N-m y el torque total entre 466.7 y 234.2 N-m/min. La velocidad de rotación del husillo es de 60 r.p.m.

- De las mezclas analizadas la de mejor comportamiento mecánico es la 70A 18G 12A, porque presenta un buen balance entre resistencia a la tensión, 6.31 MPa, y deformación en el punto de fractura de 44.3%. Cuando disminuye el contenido de almidón y aumenta el contenido de glicerina la resistencia disminuye y la deformación en el punto de fractura aumenta.
- Las temperaturas de transición vítrea oscilan entre 12.47 - 37°C para la mezcla de mayor contenido de almidón, hasta 1.90°C, para la de menor contenido de almidón y mayor contenido de glicerina. Los resultados del DSC muestran dos temperaturas de transición vítrea para tres mezclas donde la dispersión del almidón en la glicerina no es homogénea y una Tg única en una de las mezclas donde esta dispersión sí lo es.
- Todas las mezclas analizadas presentan bandas de absorción correspondientes a las longitudes de onda de los grupos funcionales presentes en la estructura de la amilosa y amilopectina, que son los componentes básicos del almidón. Esta similitud en los espectros infrarrojos, tanto del almidón como de las mezclas, permite concluir que la interacción entre el almidón y la glicerina no es de tipo químico sino físico, es decir, atracciones moleculares de diferentes tipos.
- La descomposición de la glicerina ocurre entre 100 y 150°C y entre 290 y 350°C, la del almidón. Las mezclas con un contenido de glicerina mayor de 12% presentan un hombro en el termograma diferencial entre 275 y 278°C

- Entre 560 y 610°C ocurre una descomposición de una estructura entrecruzada del almidón o posibles anillos aromáticos formados por descomposición térmica, la cual se inicia por condensación térmica entre los grupos hidroxilo que forman uniones éter y deshidratación de los hidroxilos vecinos en el anillo de la glucosa que causan ruptura del anillo y/o formación de enlaces dobles.
- Aunque la glicerina se descompone a una temperatura entre 100 y 150°C, a las temperaturas de procesamiento por extrusión, que oscilan entre 120 y 160°C, no alcanza a ocurrir esta descomposición debido a que los tiempos de residencia son cortos.
- En la mayoría de las mezclas no se observa una distribución homogénea de los gránulos de almidón, con un tamaño entre 0.005 a 0.02 mm. , lo cual indica una dispersión pobre de éstos. También se logra un alto grado de desintegración de los gránulos de almidón el cual está relacionado con el grado de desestructuración lo que indica que en todas las mezclas éste se logró en una proporción bastante alta.
- En este trabajo se determinaron las condiciones de procesamiento para preparar películas de mezclas de almidón de yuca, glicerina y agua. Si se desea obtener un producto por otra técnica de procesamiento se deben determinar los nuevos parámetros.
- En la obtención de película por extrusión-soplado, para la fabricación de empaques se requiere una resistencia a la tensión por encima de 25 MPa. La cual no fue posible lograr en el polímero biodegradable obtenido.
- Una posible aplicación sería en la fabricación de las cápsulas que contienen algunos medicamentos, investigando previamente si ocurre cualquier tipo de reacción entre el polímero biodegradable y el medicamento. También se podría

utilizar en la fabricación de cápsulas con vitaminas para animales, bandejas desechables para comidas rápidas, cubiertos desechables, etc.

## 8. RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos indican que las mezclas ensayadas proporcionan una resistencia a la tensión moderada lo mismo que su deformación en el punto de fractura. Para aumentar estas propiedades se pueden hacer mezclas con otros polímeros biodegradables agregando agentes compatibilizantes o reforzando con cargas, fibras u otro polímero sintético en pequeñas cantidades.

Algunos autores han descrito cambios en las propiedades mecánicas del almidón termoplástico (TPS), relacionados con la cristalinidad y los contenidos de plastificante y agua durante el envejecimiento. La sensibilidad a la humedad junto con el envejecimiento, ha conducido a la necesidad de mezclar el TPS con otro polímero biodegradable, manteniendo la biodegradabilidad final de la mezcla. Esto puede hacerse por mezclado o con productos multicapas, éstas pueden obtenerse por recubrimiento o por el proceso de coextrusión. Se han comercializado algunas mezclas con el almidón, como por ejemplo: el Mater-Bi, de la Novamont en Italia y el Bioplast de Bistec en Alemania. Con el fin de mantener la biodegradabilidad, se han utilizado componentes biodegradables, tales como: Poliésteres alifáticos como la caprolactona, ácido poliláctico (PLA) o el Polihidroxibutirato-co-valerato. Los Poliéster amidas son copolímeros de poliamidas y ésteres alifáticos comercializados por la Bayer como diferentes grados de BAK el cual es totalmente biodegradable y posee menos sensibilidad a la humedad que el almidón. Se han desarrollado varias mezclas de TPS/BAK sin utilizar compatibilizantes, donde el TPS se ha mantenido por encima de un 50%. El BAK es un polímero dúctil con una relativa alta deformación en el punto de fractura, alta resistencia al impacto y medianos valores del módulo de elasticidad. Cuando se mezcla con formulaciones de TPS flexibles y de baja resistencia mecánica, produce un incremento en el módulo de elasticidad, resistencia a la tensión y deformación en el punto de fractura. (3)

La BASF de Alemania ha comercializado un copoliéster alifático-aromático con el nombre de ECOFLEX totalmente biodegradable con bajos contenidos de la secuencia aromática. (31).

## 9. BIBLIOGRAFÍA.

### 9.1 Referenciada.

1. De Graaf, R. A. – Janssen, L. P. B. M. - *Properties and Manufacturing of a new Starch Plastic*. En: Polymer Engineering and Science, Vol 41, N° 3. - Brookfield-USA - March 2001. - P. 584 – 585.
2. Dennis Kitch. - *Biodegradable Polymers and Organics Recycling*. - En Biocycle International. Tokio-Japón - February 2001. - P 74 – 75.
3. Averous, L. – Fauconneir, N. – Moro, L: - Friengant – *Blends of thermoplastic starch and Polyesteramide Processing and Properties*. En Journal of Applied Polymer Science – Vol 76 N° 7 – 16<sup>th</sup> - May 2000 – p. 1117 - 1128
4. Mark; James E.; Peterson; Brooke Zhao; Eman; Burak; Bahar; Ivet; Kloczkowski; Andrzej - *High Performance Biodegradable Materials from Oriented Starch Derivates*. - U.S patent 6,218,532 – Cincinnati-USA - April 17, 2001 – p 5- 6
5. Maturana Carlos A - Rendón Alexander - *Diseño para obtener empaque Biodegradable de Almidón de Yuca* - proyecto de grado Universidad Eafit – Medellín-Colombia - 2000. - P. 10, 45.
6. Ramos B. Natalia - Sánchez S. Catalina. - *Diseño del Proceso de Producción de Artículos Desechables Biodegradables a partir del Almidón de Yuca*. - Proyecto de grado Universidad Eafit Medellín – Colombia – 2000 – p. 55, 64
7. Aburto, J-Alric, I- Thiebaud ,S- Borredon, E- Bikiaris, D- Prinos, F- Panayiotou, C- *Synthesis Characterization and Biodegradability of Fatty Acid Esters of Amilose and Starch*. En Journal of Applied Polymer Science- Vol 74- February 1999- p 1440-14521
8. Mali, S., Grossmann, V.E, García, M.A., Martino, M.N., Zaritsky, N.E. *Microstructural characterization of Yam starch films*. Carbohydrate Polymers, 50, 379-386, 2002
9. Fritz H.G.-. *Study of Production of Thermoplastics and Fibers based mainly on Biological Material* - European commission. - Stuttgart-German – June 1994. P. 15-19, 22-27, 34, 44, 45,48, 49
10. Ramaswamy Mani - Mrinal Bhattacharya. - *Properties of Injection Molded starch/Synthetic Polymer Blends-IV. Thermal and Morphological Properties*. - European Polymer - Vol 34, N° 10 - Great Britain 1998 -. P1477.
11. Atichokudomchai, M- Varavinit, S. *Characterization and utilization of acid-modified cross-linked Tapioca starch in pharmaceutical tablets*. En Carbohydrate Polymers- Vol 53-2003
12. Whistler, R.L., BeMiller, J.N. (1997) *Carbohydrate chemistry for food scientists*. St Paul; Eagan Press, pp 117-151
13. Wolfe, Drew H. – *Química General Orgánica* – Editorial. McGraw Hill - segunda edición –México 1996 – p.432, 433.

14. Matzinos P. - Bikiaris D. - Kokkou S. – Panayiotou C. – *Processing and Characterization of LDPE/Starch Products* - En Journal of Applied Polymer Science- vol. 79 – 2000 – p. 2548-2557
15. Van Soest, J- De Wit, D- Vliegthart, J. *Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch*. En Journal of Applied Polymer Science- Vol 61- 1996- p 1927-1937
16. Lai L. S. – Kokini J. L. – *Physicochemical Changes and Rheological Properties of starch during Extrusion (A Review)* – En Biotechnologic Program – Vol 7 – 1991 – p 251-266.
17. Fringant C., Desbrières J., Rinaudo M. – *Physical properties of acetylated starch bases materials: relation with their molecular characteristics*- En Polymer, Vol 37 N° 2663 – Elsevier Science Ltd- 1996.
18. Andersen, P.J.; Hodson, S. K. – *Starch based composition having uniformly dispersed fibers used to manufacture high strength article having a fiber-reinforced, starch –bound cellular matrix* - U.S patent 5,679,145 - October 21 – 1999 – Santa Barbara-California – p 53
19. Mathew Aji P. – Dufresne Alain – *Plasticized waxy Maize starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties* – en Macromolecules – Vol 3 – 2002 – p 1101-1108.
20. Aichholzer Walter – *Herstellung, Verarbeitung sowie Charakterisierung von bioabbaubaren Verbundwerkstoffen auf Basis der nachwachsenden Rohstoffe Stärke und Flachs.* – Institut für Kunststofftechnologie Universität Stuttgart – 1999
21. Andersen, P.J., Hudson, S. K. – *Thermoplastic Starch composition incorporating a particulate filler component* - U.S patent 6,231,970 – May 15 - 2001 – Santa Barbara-California – p 44-45.
22. Armellín, E.A. – *Síntesis y caracterización de nuevos Poliésteramidas: Estudio de sus propiedades* – Tesis doctoral Ingeniería Química – Barcelona: Universidad Politécnic de Cataluña – 2002 – p 9-11.
23. Greg Bohlmann - Yoshida Yuka. - *Biodegradable Polymers.* - CEH Report February 2000.
24. Park, J. W. - Soon, S. - Kim, S. H. - Kim Y. H. - *Biodegradable polymer Blends of poly (l- lactic acid) and gelatinized starch* - vol. 40, N° 12 - Polymer Engineering and Science – Brookfield-USA -December 2000. P.2539-2540.
25. Seppala, J., Malin, M.; Peltonen, S.; Heikkila, E.; Vuorenmaa, J. – *Thermoplasticized starch component and process for the preparation thereof* - U.S patent 6,011,092 - January 4 – 2000 - Helsinki-FI – p 6-8.
26. Agudelo Restrepo Ángela - El Colombiano, Domingo 10 de Octubre de 1999 – Medellín-Colombia - p 8B
27. Freitas, R. A, Paula, R.C, Feitosa, U.P.A., Sierakowski M.R. - *Amilosa contents, rheological properties and gelatinization kinetics of Yam (Dioscorea alata) and cassava (Manihot utilissima) starches* - carbohydrate Polymers – 2004 – Vol. 55 - p 3-8,
28. Guanaratne, A. and Hoover, R. - *Effect of heat moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches* - carbohydrate Polymer, in Press, 2001
29. Chen, C.R, Ramaswamy, H.S. - *Rheology of tapioca starch* - Food Research International – 1999 – vol. 32, - p 319-325,

30. Conley R.T, *Espectroscopía Infrarroja*. Editorial Alambra. Primera edición Española – 1979 – p. 94, 99, 126-135.
31. Witt, U. - Eining, T. - Yamamoto, M – Kleeberg, I. - Deckwer, W. D. - Muller, R. J. - *Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of de final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. En Chemosphere* - Vol. 44 – April 2000 p 289 –299.

## 9.2 No referenciada

### 9.2.1 Revistas

- Andersen; Per Just; Ong; Shaode; Christensen; Bruce J.,C.A; Hudson; Simon K. *Compositions and methods for manufacturing starch-based compositions*. U.S patent 6,168,857. January 2, 2001. Santa Bárbara-California-USA
- Andersen; Per Just; Ong; Shaode; Christensen; Bruce J; Hudson; Simon K.6,200,404, *Compositions and methods for manufacturing starch-based sheets*. U.S patent 6,200,404. March 13, 2001 - Santa Bárbara-California-USA
- Andersen; Per Just; Ong; Shaode; Christiansen; Bruce J.; Hudson; Simon K. *Methods for manufacturing molded sheets having a high starch content* U.S patent 5,810,961. September 22 - 1998 - Santa Bárbara-California-USA
- Bastioli; Catia; Bellotti; Vittorio; Lombi; Roberto; Nicolini; Matteo. *Biodegradable polymeric composition* U.S patent. 6,277,899. August 21, 2001 – Milán-Italia.
- Buléonac, P. Colonia - V. Planchota - S. Ballb.-. *Starch granules: structure and biosynthesis*. [Review article] International Journal of Biological Macromolecules – 1998 - 23:2:85-112
- Doane; William M.; John W; Shogren; Randal. *Biodegradable polyester and natural polymer laminates*. .U.S patent 5,861,216 January 19 – 1999 – Washington- DC.
- Doane; William M. - Lawton, Jr.- John W. - Shogren; Randal. - *Biodegradable Polyester and natural polymer laminates*. - U.S patent. 6,040,063 - March 21, 2000 – Washington- DC.
- Kiatkamjornwonga, Suda - Thakeowb - Sonsuok Manit P. M. - *Chemical modification of cassava starch for degradable polyethylene sheets* [Full Length Article] - Polymer Degradation and Stability – 73:2:363-375 Chulalongkorn-Tailand - 2001
- Kiatkamjornwonga, Suda - Wiwatwarrapan Chairat - *Development of Cassava Starch-based High-water Absorbing Polymers for Agricultural Application*. - Department of Photographic Science and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University Department of Prosthodontics, Faculty of Dentistry, Chulalongkorn-Tailand - 2001
- Kossmann; Jens - Springer; Franziska - DE; Buttcher - Volker. - *Modified starch from plants, synthesizing this starch, and processes for its preparation*. - U.S patent 6,162,966. - December 19, 2000 – Berlín- German.

- Loercks; Jurgen - Pommeranz; Winfried - Schmidt; Harald - Timmermann; Ralf - Grigat; Ernst – Schulz, Schlitte Wolfgang.- *Biodegradable polymeric mixtures based on thermoplastic starch* U.S patent. 6,235,815. May 22, 2001 - Berlin- German.
- Qiang Liu - Donald B. Thompsona. - *Effects of moisture content and different gelatinization heating temperatures on retrogradation of waxy-type maize starches.* - [Full Length Article] Carbohydrate Research -1998, 314:3-4:221 – 235
- Ramaswamy Mani - Mrinal Bhattacharyaa - *Properties of injection moulded starch/ synthetic polymer blends - III. Effect of amylopectin to amylose ratio in starch.* - [Full Length Article] - European Polymer Journal - Vol 34, N° 10 - Great Britain 1998 – p.1467-1475...
- Sriroth K. - Recent developments in cassava utilization in Thailand. - Faculty of agro– Industry, Thailand. 1995. P.646-650.
- Sun; Xiuzhi S. -Seib; Paul; Wang; Hua. - *High strength plastic from reactive blending of starch and polylactic acids* - U.S patent 6,211,325. April 3, 2001 – Manhattan-USA
- TI: *Effect of emulsifiers on the physical properties of native and fermented cassava starches.* SO: J-agric-food-chem. Washington, D.C.: American Chemical Society. Sept 1996. v. 44 (9) p. 2595-2599.
- TI: *Utilization of cassava and sweet potato starch to produce degradable polystyrene plastic for packaging.* AU: Sarawanee-KrisanawanCA: Asian Inst. of Technology, Bangkok (Thailand). SO: Bangkok (Thailand). 1992. 126 leavesNT: Thesis (M.Sc. in Agricultural and Food Engineering). 64 ill. 14 tables. Summary
- V.D. Athawalea - V. Lele - *Syntheses and characterization of graft copolymers of maize starch and methacrylonitrile* -[Full Length Article] -Carbohydrate Polymers - 2000, 41:4:407-416
- Willett; Julius L.- Doane; William M. - *Biodegradable polymer compositions, methods for making same and articles therefrom.* - U.S patent 6,200,404. - February 20, 2001 - Santa Barbara-USA.
- Zhou, Genwen – Willett, J.L. – Carriere, J. C. – *Effect of Starch Content of Starch-Filled Poly (Hydroxy Ester Ether) Composites* - Polymer Engineering and Science – Vol. 41 – N° 8 - Brookfield-USA –2001.

### *9.2.2 Tomadas de Internet*

- ◆ <http://www.webpage.com/hindu/960601/22/3025b.html> Biodegradable Plastic from tapioca starch—Down
- ◆ <http://www.anl.gov/LabDB/Current/Ext/M388.html> Synthesis of Biodegradable Plastics
- ◆ <http://www-cmrc.sri.com/CIN/mar-apr95/article04.html>. CEH Abstract BIODEGRADABLE POLYMERS. Second-generation biodegradable polymers are promoted by the industry as being fully biodegradable.
- ◆ Almidón agrio de yuca en Colombia e-mail: [corpoica@org.co](mailto:corpoica@org.co)

## **10.ANEXOS**

**10.1 Ficha técnica del almidón.**

**10.2 Ficha técnica de la glicerina.**

**10.3 Ficha técnica del ácido esteárico**