

<https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/ingenieria/index>
www.ucr.ac.cr / ISSN: 2215-2652

Ingeniería

Revista de la Universidad de Costa Rica
ENERO/JUNIO 2025 - VOLUMEN 35 (1)



Producción de plástico biodegradable a base de almidón de yuca mediante un proceso termomecánico

Biodegradable plastic production based on cassava starch through a thermomechanical process

Guillermo Moya Alvarado ¹ , Bárbara Miranda Morales ² , Guillermo Jiménez Villalta ³ 

¹ Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica
correo: guillermo.moya@ucr.ac.cr

² Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica
correo: barbara.mirandamoraes@ucr.ac.cr

³ Laboratorio de Polímeros (POLIUNA), Escuela de Química, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica
correo: gjime@una.ac.cr

Palabras Clave:

Almidón, biodegradable, plástico, procesamiento termomecánico, yuca.

Resumen

El presente trabajo pretende elaborar un polímero termoplástico a base de almidón (TPS) extraído de una variedad de yuca, mediante un procesamiento termomecánico en un mezclador interno de polímeros. Se examinaron preliminarmente tres formulaciones para establecer una formulación base y se escogió el alcohol polivinílico (PVOH) para reforzar el TPS. Asimismo, se realizó un estudio estadístico de las condiciones de procesamiento, las cuales se establecieron en una temperatura de 110 °C, una velocidad de 75 rpm (1,25 Hz) y un tiempo de mezcla de 6 min. Finalmente, mediante un ajuste de los porcentajes relativos de los componentes, se llegó a obtener un material con una resistencia en tensión de (15,4 ± 0,9) MPa y una elongación de (44 ± 11) %. Por medio de una prueba de envejecimiento, se observó que las propiedades del TPS se estabilizaron a los 15 días de su elaboración. Además, a través de un estudio de la biodegradabilidad, se observó una reducción en la masa del plástico del (98,5 ± 0,3) %, luego de 22 días de enterrado. Bajo condiciones controladas, el material presenta propiedades mecánicas adecuadas para ser usado en aplicaciones cotidianas; sin embargo, es necesario subsanar su sensibilidad a la humedad ambiental, ya que esta influye de manera importante en dichas propiedades mecánicas.

Recibido: 13/04/2024

Aceptado: 07/08/2024

Keywords:

Biodegradable, cassava, plastic, starch, thermomechanical processing.

Abstract

The present research aims to formulate a thermoplastic polymer based on starch (TPS) extracted from a cassava variety, through a thermomechanical processing in an internal mixer. Three formulations, guided by preliminary tests, were analyzed to choose a base formulation. Polyvinyl alcohol (PVOH) was chosen to reinforce TPS. Likewise, a statistical study of the processing conditions was carried out, from which the temperature was optimized at 110 °C, the rotor speed at 75 rpm (1,25 Hz), and the processing time at 6 min. Finally, through adjustment of the relative percentages of the components, a material with a tensile stress of (15,4 ± 0,9) MPa and a strain deformation of (44 ± 11) % was achieved. An aging test showed that properties of the TPS materials reached stabilization after 15 days of their formation. In the same way, a biodegradability test showed a reduction in the plastic mass of (98,5 ± 0,3) % after 22 days of being buried. Under controlled conditions, the material exhibits adequate mechanical properties for use in everyday applications; however, it is necessary to address its sensitivity to ambient humidity, as this significantly influences these mechanical properties.

DOI: 10.15517/ri.v35i1.59540



1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el plástico es uno de los materiales más utilizados debido a las ventajas intrínsecas que ofrece, tales como ligereza, durabilidad, maleabilidad, elasticidad, resistencia a la corrosión e impermeabilidad. Estas se han utilizado principalmente en la industria de los empaques, el sector de la construcción y la automoción [1]. La masiva producción de polímeros a base de petróleo constituye una preocupación ambiental, ya que, en su mayoría, terminan acumulándose en el ambiente, en donde perduran hasta 500 años. Esto afecta muchos sistemas, principalmente a las especies marinas, que pueden sufrir daños por ingesta, atrapamiento, envenenamientos o asfixia [2].

Las bolsas plásticas son una de las principales causas de contaminación en el mundo y, por este motivo, se han creado una serie de políticas para regularlas. Algunos países han optado por su prohibición total, como Ruanda (2008), Kenia (2017) y más recientemente China (2020). Otra medida de éxito para reducir la contaminación causada por las bolsas plásticas es la implementación de gravámenes, la cual ha resultado efectiva en lugares como Irlanda (2002), Washington D.C. (2010), Inglaterra (2015) y Portugal (2015), con una reducción inicial en el uso de bolsas plásticas del 90 %, 75 %, 85 % y 74 %, respectivamente [3], [4].

En Costa Rica, a finales del año 2019, se aprobó una ley para combatir la contaminación por plástico y proteger el ambiente. Esta prohíbe el uso de pajillas plásticas, así como la comercialización y entrega gratuita de bolsas de este material, que están destinadas a acarrear bienes de establecimientos y supermercados. Solo se exceptúan las bolsas que garanticen su reutilización, que estén certificadas como de bajo impacto ambiental y que, en parte, estén hechas de material reprocesado o biodegradable.

Por otro lado, en el 2020, se reportó que cerca del 1 % de todos los plásticos producidos a nivel mundial son bioplásticos. Así, en los últimos años, la producción de dichos materiales ha aumentado significativamente, pasando de 2 t en el 2014 a 6,7 t para el 2018. De los plásticos biobasados, un 55,5 % son biodegradables, mientras que los restantes son no biodegradables; además, entre los biobasados y biodegradables, los más comunes son las mezclas con almidón y ácido poliláctico [5].

Entre las opciones para sustituir los plásticos derivados del petróleo, el almidón se clasifica como una alternativa adecuada, debido a su abundancia, bajo costo y biodegradabilidad, encontrándose disponible en cultivos comunes como maíz, trigo, arroz, papa y yuca. Su abundancia se basa en que es la principal reserva de energía y carbón de las plantas, por lo que se encuentra en las semillas, tubérculos, raíces y frutos, en forma de gránulos semicristalinos [6].

El almidón contiene dos polisacáridos: la α -amilosa y la amilopectina. Ambas están constituidas por cadenas poliméricas de glucosa y se diferencian en que la α -amilosa se encuentra de forma lineal, mientras que la amilopectina presenta ramificaciones. El almidón nativo presenta algunas desventajas, como su solubilidad en agua, fragilidad, alto punto de fusión y propiedades mecánicas bajas. Sin embargo, se pueden mejorar sus propiedades mediante tratamientos químicos o físicos, tal como el procesado

termomecánico en presencia de plastificantes, lo cual da lugar al almidón termoplástico (TPS por sus siglas en inglés: *thermoplastic starch*).

Para producir TPS, se requiere la rotura de los gránulos de almidón para que pueda ocurrir la gelación, lo cual ocurre en un exceso de agua, en presencia glicerina y a una temperatura entre 62 °C y 72 °C. Sin embargo, para los almidones ricos en amilosa, el hinchamiento de las cadenas poliméricas comienza a partir de los 100 °C, pero se completa a temperaturas superiores a los 130 °C [7]. Por otro lado, es recomendable reforzar el TPS para hacerlo apto en aplicaciones como el empaque, para lo cual se ha reportado la modificación química del almidón, la mezcla con otros polímeros, así como el reforzamiento con nanocompuestos y microfibras [8], [9].

El TPS puede ser elaborado por procesos de termoplastificación usados para polímeros sintéticos, como la inyección, extrusión y compresión [10], con lo cual se producen materiales con propiedades físicas y químicas muy diferentes en comparación con la materia prima utilizada. El uso de procesos termomecánicos para la producción de este tipo de biomateriales es atractivo, debido a que ofrece versatilidad, productividad, bajo costo y eficiencia energética; sin embargo, puede ser un proceso desafiante, dado que aspectos como la transferencia de calor, masa, tiempo de residencia y su distribución pueden tener un fuerte impacto en las propiedades del producto [11].

Puesto que las técnicas anteriores son consideradas de producción masiva, es recomendable ensayar nuevos materiales en equipos de procesamiento a escala laboratorio o piloto, de tal manera que los materiales se sometan a esfuerzos de corte similares a los que experimentan en los equipos de producción de mayor escala. Uno de esos equipos de laboratorio se conoce como mezclador interno, el cual se ha usado frecuentemente en la investigación de TPS [12], [13].

En este trabajo, se seleccionaron tres formulaciones para la elaboración de TPS con base en ensayos cualitativos. Además, las condiciones de procesamiento fueron inicialmente seleccionadas en forma preliminar y posteriormente analizadas estadísticamente, mediante un estudio factorial 2³ sobre las tres formulaciones escogidas. Para el análisis estadístico, se usó como factor de respuesta la resistencia máxima a la tensión. Adicionalmente, se llevaron a cabo determinaciones térmicas, así como estudios mecánicos, de interacción con el agua y biodegradabilidad.

2. METODOLOGÍA

El almidón se obtuvo a partir de yuca molida (lote LV211901002) proporcionada por Industrias Alimenticias de la Vega (INVALVE), ubicada en San Carlos, Alajuela, Costa Rica. Este se extrajo, se determinó su rendimiento (26 %), porcentaje de humedad (17,8 ± 0,8) % y contenido de amilosa (27 ± 3) %, siguiendo el método descrito por Araya-Navarro [14]. Se usó glicerina con un grado de pureza del 99,5 % y alcohol polivinílico (PVOH) con un peso molecular promedio de (13-23) kDa. Para elaborar las formulaciones, se empleó como base el almidón extraído, agua

destilada y glicerina; se ensayaron varias sustancias adicionales con el fin de determinar el efecto de estas sobre las propiedades mecánicas del material y con base en dichas pruebas, se escogió el PVOH. Los materiales fueron ingresados en la cámara de mezclado del plastógrafo mostrado en la Fig. 1.



Fig. 1. Cámara de mezclado del plastógrafo.

Luego de los ensayos preliminares para determinar la composición de la formulación que se emplearía para optimizar los parámetros de procesamiento, se estimó que los mejores resultados se obtuvieron usando un 40 % de plastificante (agua y glicerina en una relación 1:3), un 60 % de almidón con respecto a la base del TPS y un 10 % de PVOH con respecto a toda la mezcla. Las variables de procesamiento (temperatura, tiempo de mezclado y velocidad de giro de las muelas o rotores) fueron evaluadas mediante un estudio factorial 2^3 , con lo cual se obtuvo como respuesta la resistencia máxima a la tensión mecánica. Posteriormente y con el fin de mejorar la formulación, se realizó un análisis estadístico mediante el uso del programa Minitab 18, considerando una significancia del 5 %.

Los materiales extraídos de la cámara de mezclado fueron colocados entre láminas de teflón y acero en una prensa hidráulica de 12 t, modelo 4122 marca Carver®, a una temperatura de 140 °C y una presión de 4500 psi (31 MPa), con el fin de obtener láminas delgadas para ser usadas en los distintos ensayos. En todos los casos (a excepción de donde el efecto de la humedad relativa y el tiempo de almacenamiento fueron evaluados), el acondicionamiento del material se basó en la norma ASTM D 618-21 [15], la cual establece que se debe controlar la temperatura, la humedad relativa y el tiempo de acondicionamiento previo a efectuar las pruebas; por ello, se utilizaron condiciones de 21 °C, 73 % y una semana, respectivamente.

Los ensayos mecánicos fueron llevados a cabo en un analizador universal de ensayos marca Instron® modelo 3365, empleando mordazas mecánicas recubiertas con caucho, una distancia efectiva de 40 mm y una velocidad de separación de las mordazas de 10 mm/min.

Además, se realizó un estudio preliminar de las condiciones de procesamiento y formulación, en el que se partió de una mezcla compuesta por un 60 % de almidón, 20 % de agua y 20 % de glicerina. Para ajustar la temperatura, tiempo de mezclado y velocidad de giro de los rotores, se hicieron pruebas en los siguientes rangos: (90-100) °C, (6-20) min y (50-100) rpm (0,83-1,67 Hz), respectivamente.

Definidas estas condiciones de procesamiento, se procedió a variar la proporción de plastificante, tipo y la incorporación o no de aditivos. En esta etapa, se evaluó plastificación, aspecto, fragilidad y elasticidad de manera cualitativa. De esta forma, se compararon tres formulaciones: una sin aditivo, una con 1 % de celulosa microcristalina y una con un 1 % de nanoarcilla. A estas formulaciones se les determinó el esfuerzo máximo, deformación, coeficiente de absorción de agua y humedad relativa en el equilibrio; todas las mediciones se hicieron por triplicado.

Para determinar la absorción de humedad en el equilibrio y el coeficiente de difusión, se realizó un estudio basado en la norma ASTM D5229 [16], usando una humedad relativa del 73 % y una temperatura de 21 °C. De las láminas moldeadas por compresión, se cortaron muestras cuadradas de 38 mm de lado y un grosor aproximado de 0,35 mm. Dado que la relación entre el largo y el grosor fue de aproximadamente 100, se consideró difusión molecular unidireccional.

Elegida una de las tres formulaciones descritas anteriormente, se procedió a variar la composición de la formulación en el orden del 1,5 %, cambiando cada uno de sus componentes con el fin de maximizar el esfuerzo máximo sin perder la flexibilidad del material, lo que fue corroborado mediante el valor de la deformación. Cada una de las mediciones se realizó por triplicado.

Se empleó calorimetría de barrido diferencial (DSC por sus siglas en inglés *differential scanning calorimetry*) para determinar si se había obtenido un material termoplástico luego del procesamiento, mediante el seguimiento de la endoterma de fusión. Esta misma prueba se realizó a la formulación final, a una semana y a un mes de procesada, para comprobar si se mantenía la endoterma de fusión. Dichas pruebas se realizaron en un calorímetro modelo Pyris DSC-6. Las muestras se analizaron en un ámbito de temperatura de 30 °C a 250 °C, aumentando la temperatura a una velocidad de 10 °C/min y usando un flujo de nitrógeno de 20 mL/min para mantener una atmósfera inerte. Se emplearon entre (7-10) mg de material en cápsulas de aluminio selladas.

Para estudiar el deterioro que presentan las láminas de TPS, se midieron las propiedades mecánicas de resistencia máxima a la tensión y elongación máxima en distintos periodos de tiempo, tal y como lo propone Schmitt [17]. La medición se realizó a los (2, 7, 14, 21, 28 y 56) días, todas por triplicado. Las láminas se mantuvieron en una cámara con una humedad relativa del 73 % y una temperatura de 21 °C. Para determinar la variación de las propiedades mecánicas del almidón con la humedad relativa, las láminas de almidón se almacenaron por 7 días en cámaras a humedades relativas de (67, 73, 80 y 84) %. Posteriormente, se

midió la resistencia máxima a la tensión y la elongación máxima por triplicado.

Finalmente, se realizó una prueba de biodegradabilidad, cuyo procedimiento se basó en el descrito en [18] y [19]. Cinco muestras de almidón se colocaron dentro de una doble capa de cedazo (cedazos de diferente tamaño de malla), formando canastas, y se enterraron a una profundidad aproximada de 5 cm. La prueba se hizo en un jardín ubicado en Florencia, San Carlos, Alajuela, Costa Rica, del 18 de diciembre del 2022 al 8 de enero del 2023. No hubo control de la humedad o la temperatura, así que se mantuvieron las condiciones ambientales de la zona. La tierra del jardín fue previamente inoculada con una solución comercial de microorganismos marca Bioprana,

para asegurar y acelerar la biodegradación. Antes de medir el peso inicial y final, las muestras fueron secadas en una estufa a 100 °C por toda una noche.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Condiciones de proceso y formulación

Se realizaron ensayos preliminares tanto de la formulación como de las condiciones de procesamiento, con el fin de establecer puntos de partida para el análisis estadístico posterior. Las diferentes condiciones y componentes evaluados se pueden observar en los CUADROS I y II.

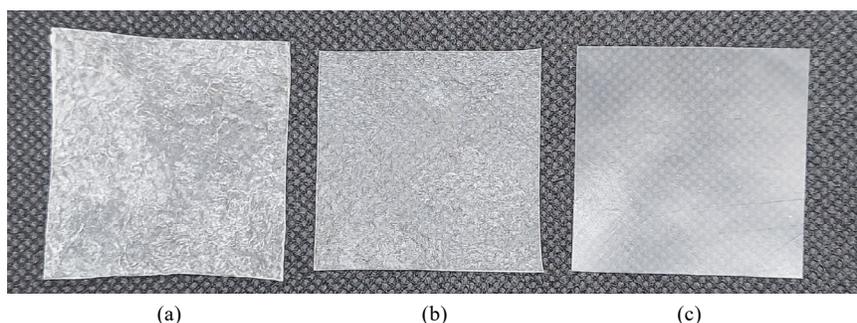


Fig. 2. Almidón termoplástico con un: a) 0 %, b) 5% y c) 10 % de PVOH.

CUADRO I
PRUEBAS PRELIMINARES DE LAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO

Variable	Valores ensayados	Valor escogido
Temperatura (°C)	90/100/120/140	100
Tiempo (min)	6/7/8/10/15/20	6
Velocidad (rpm, Hz)	50/80/100 (0,83/1,33/1,67)	100

CUADRO II
PRUEBAS PRELIMINARES DE LAS CONDICIONES DE FORMULACIÓN

Componente(s)	Valores ensayados	Valor escogido
Proporción de plastificante (%)	30/35/40/42,5	40 (30 % de agua y 10 % de glicerina)
Sorbitol/urea/etanolamina (%)	9/10/20	No dieron resultados positivos
Nanoarcilla y celulosa microcristalina	2,5/5	No dieron resultados positivos
Alcohol polivinílico (PVOH) (%)	5/10/12,5	10 %

Se observó que la incorporación de PVOH, aun en bajos porcentajes, optimiza considerablemente las propiedades mecánicas de las láminas de TPS, mejora su aspecto y produce láminas lisas y menos rugosas (Fig. 2). El uso de PVOH para reforzar la matriz de TPS se ha reportado recientemente en presencia de plastificantes de cadena larga, con el fin de reducir la migración de la glicerina [20] y en la elaboración de películas multicapas por la técnica de soplado [21].

A partir de las pruebas preliminares, se seleccionan los valores que permiten obtener TPS con características mecánicas y de aspecto adecuadas, con el fin de proceder con la comparación cuantitativa de formulaciones y el análisis estadístico, en el que se buscará maximizar el esfuerzo máximo, sin perder flexibilidad y que permita que las láminas se plieguen sin fracturarse.

3.2. Análisis estadístico de las condiciones de procesamiento

A partir de los resultados anteriores, se procedió a afinar las condiciones de procesamiento mediante un análisis estadístico. Para ello, se utilizó la formulación definida como CS1, basada en 10 % PVOH y 90 % TPS, en donde el TPS se basó de un 60 % de almidón, 30 % de agua y 10 % de glicerina. Para el análisis estadístico, se eligió un diseño estadístico factorial 2³, con el fin de tomar en cuenta un posible efecto sinérgico entre los factores durante el procesamiento. La variable de respuesta fue

la resistencia a la tensión, mientras que los factores de estudio fueron la temperatura, la velocidad de giro de las muelas y el tiempo de procesamiento. Los dos niveles de cada factor se definieron con base en las observaciones de las pruebas preliminares; los diferentes tratamientos se muestran en el CUADRO III. Usando el programa Minitab®, se generó el

diagrama de Pareto (Fig. 3), que muestra los efectos de cada factor y su interacción. En dicho diagrama, se puede notar que solo los efectos dobles de la temperatura y el tiempo, así como de la temperatura y la velocidad de los rotores no son significativos; todos los demás factores sobresalen del valor *t* de Student de 2,12.

CUADRO III
MATRIZ DE ARREGLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS PARA EL DISEÑO FACTORIAL 2³ PARA LAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO

Tratamiento	Temperatura, <i>T</i> (°C)	Tiempo, <i>t</i> (min)	Velocidad de los rotores, <i>v</i> (rpm, Hz)	Esfuerzo máximo σ_{max} (MPa)	Deformación ϵ (%)
1	105	5,5	75 (1,25)	3,9 ± 0,8	154 ± 7
2	110	5,5	75 (1,25)	5,9 ± 0,3	132 ± 19
3	105	6,0	75 (1,25)	5,8 ± 0,8	96 ± 10
4	110	6,0	75 (1,25)	8,9 ± 0,8	66 ± 7
5	105	5,5	100 (1,67)	5,6 ± 0,3	84 ± 4
6	110	5,5	100 (1,67)	9,1 ± 0,4	47 ± 7
7	105	6,0	100 (1,67)	6,6 ± 0,2	80 ± 0,7
8	110	6,0	100 (1,67)	8,2 ± 0,7	42 ± 5

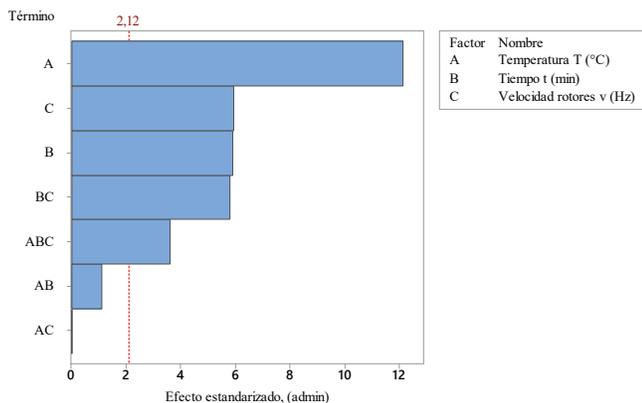


Fig. 3. Pareto de los efectos principales y las interacciones del análisis factorial 2³ para las condiciones de procesamiento.

Como el efecto triple es significativo y las interacciones de mayor orden tienen prioridad, para determinar la combinación de niveles que dan como resultado la mayor resistencia a la tensión, se analizaron los ocho puntos del cubo (Fig. 4). Una temperatura de 110 °C, una velocidad de los rotores de 100 rpm (1,67 Hz) y un tiempo de 5,5 min (tratamiento 6) dan como resultado la mayor resistencia a la tensión.

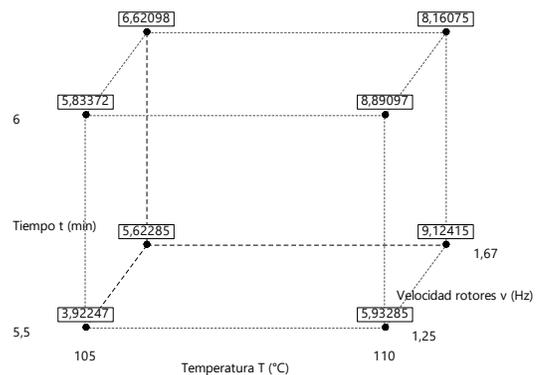


Fig. 4. Gráfica de cubo del análisis factorial 2³ de las condiciones de procesamiento.

A pesar de que el tratamiento seis (CUADRO III) da como resultado la mayor resistencia a la tensión, el tratamiento con el mejor compromiso entre la resistencia a la tensión y la elongación es el tratamiento cuatro, en el que se usó una combinación de 110 °C, 6 min y 75 rpm (1,25 Hz). Por otro lado, la elongación del tratamiento cuatro, (66 ± 7) %, resultó ser significativamente mayor a la del tratamiento seis (47 ± 7) %, mientras que el esfuerzo máximo entre estos dos tratamientos se diferenció solamente en

0,2 MPa, tal y como se observa en la Fig. 4. Para comprobar la validez del análisis estadístico, se hizo la comprobación de los supuestos; en la Fig. 5(a), se muestra gráficamente la prueba de normalidad, de la cual se concluye que se cumple, ya que los residuos se distribuyen a lo largo de la línea central del gráfico y no se observan puntos aislados. Asimismo, en la Fig. 5(b), se muestra el supuesto de varianza constante; en este también se concluye que se cumple, puesto que la gráfica de valores ajustados contra residuos muestra una distribución aleatoria y no se nota un patrón de distribución claro. También, se concluye que se cumple con el supuesto de independencia mostrado en la Fig. 5(c), esto debido a que los valores de residuos contra orden se distribuyen aleatoriamente.

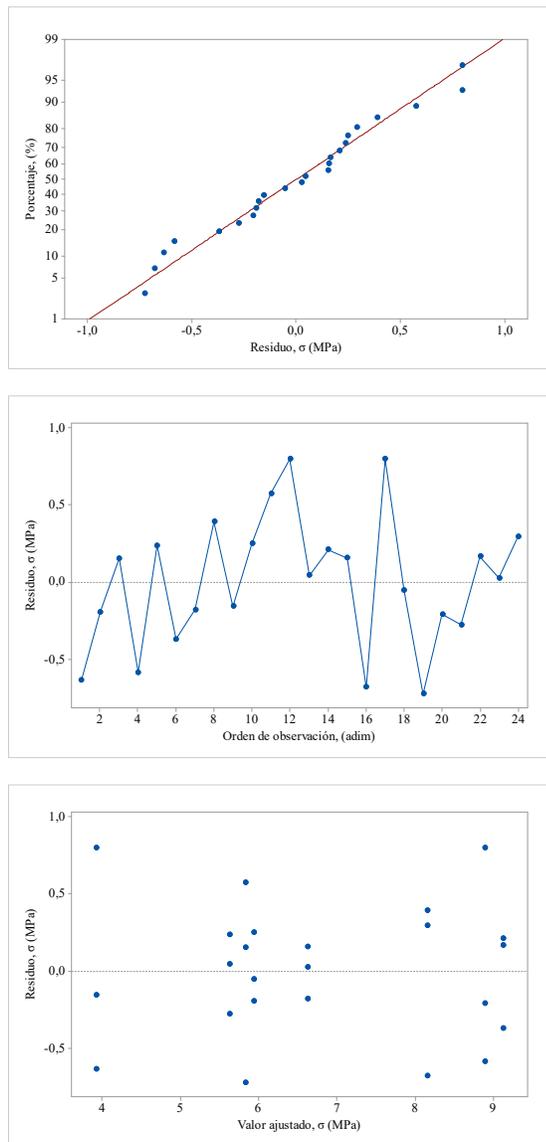


Fig. 5. Gráfica de residuos de los supuestos de: a) normalidad, b) varianza constante y c) independencia para el análisis factorial 2³.

Con el procesamiento del almidón, se busca romper los gránulos de almidón para lixiviar la amilosa y amilopectina; para ello, los componentes se mezclan, mientras se aplica calentamiento durante cierto tiempo. Se requiere un balance entre estos factores para lograr gelificar la mayor parte del material y a la vez evitar un exceso de agua remanente y un exceso de calentamiento, ya que el primero daría como resultado un material muy blando y el segundo un material muy frágil por la degradación del TPS. Alcanzar este balance es algo complicado, ya que un alto contenido de agua y una alta temperatura (no superior a 130 °C) son justamente las condiciones necesarias para obtener una alta gelificación. Tal y como se nota en el CUADRO III, pequeñas alteraciones en las condiciones de procesamiento influyen de manera importante en las propiedades mecánicas del material resultante. La elección del tratamiento cuatro, por lo tanto, se debe a que fue el más balanceado según lo mencionado anteriormente.

3.3. Comparación de las formulaciones

Luego de completar las pruebas preliminares mostradas en los CUADROS I y II, así como el estudio estadístico de las condiciones de procesamiento (CUADRO III), se compararon tres de las formulaciones con las que se obtuvieron mejores resultados, denominadas en este trabajo como CS1 (definida anteriormente), CS2 y CS3. La formulación CS2 solo se diferencia de CS1 en que incluye un 1 % de nanoarcilla (montmorillonita natural), mientras que la formulación CS3 se diferencia de la CS1 en que incluye un 1 % de celulosa microcristalina.

Se realizaron tres repeticiones de cada formulación. Utilizando las condiciones de procesamiento determinadas en la sección anterior (110 °C, 6 min y 75 rpm o 1,25 Hz), se compararon las formulaciones CS1, CS2 y CS3 en términos de su aspecto visual, propiedades mecánicas, térmicas y de absorción de humedad. Dichos resultados se presentan en la Fig. 6 y Fig. 7, así como en el CUADRO IV. De acuerdo con el CUADRO IV, la adición de un 1 % de nanoarcilla no mejoró el esfuerzo máximo, más bien hizo que este decreciera. Asimismo, las láminas hechas a partir de la formulación CS2 presentaron imperfecciones (Fig. 6) que debilitaron la lámina, probablemente por una baja dispersión de la montmorillonita en la matriz del TPS. La elongación, a pesar de que aumentó levemente, no compensa la pérdida en el valor del esfuerzo máximo.

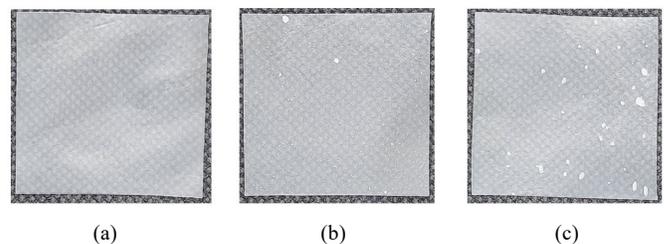


Fig. 6. Láminas hechas usando las formulaciones: a) CS1, b) CS2 y c) CS3.

CUADRO IV
PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE ABSORCIÓN DE AGUA DE TRES TPS

Formulación	Esfuerzo máximo σ_{max} (MPa)	Deformación ε (%)	Coefficiente de absorción de agua Dz (10^{-9}) (cm^2/s)	Humedad relativa en el equilibrio (%)
CS1	$8,9 \pm 0,8$	66 ± 7	$1,60 \pm 0,09$	$14,6 \pm 0,2$
CS2	$5,4 \pm 0,1$	76 ± 3	$1,69 \pm 0,06$	$14,6 \pm 0,1$
CS3	$5,3 \pm 0,1$	50 ± 3	$1,6 \pm 0,2$	$14,7 \pm 0,1$

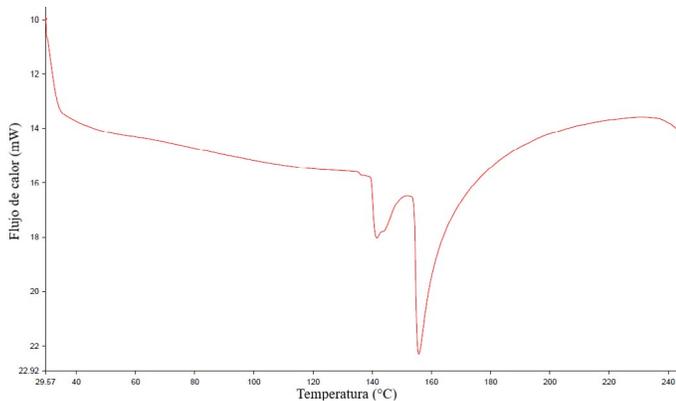


Fig. 7. Curva DSC para la formulación CS1.

Por otro lado, la formulación CS3 presentó una resistencia y elongación inferiores a la formulación CS1. Esta pérdida de resistencia a la tensión y elongación también se asocia a las lesiones en la lámina, tal y como se puede notar en la Fig. 6. Este comportamiento se puede atribuir, de igual forma, a una distribución no adecuada del material celulósico dentro de la matriz de almidón.

Para el estudio de la sensibilidad al agua, se comparó el coeficiente de absorción de humedad de láminas de TPS hechas con las formulaciones CS1, CS2 y CS3 (CUADRO IV). Inicialmente, el TPS se secó completamente y luego se expuso a una humedad relativa del 73 %, entonces, se determinó el aumento de masa con respecto al tiempo debido a la absorción de humedad. Se notó que luego de 3,35 h la masa había aumentado un 6,2 %, mientras que a las 6,35 h el aumento ya era del 11,2 %, hasta alcanzar el

equilibrio a las 30 h. Los resultados fueron similares entre sí, por lo que no se puede establecer una diferencia significativa. Igualmente, los resultados del coeficiente de absorción de humedad obtenidos son comparables al reportado en la literatura [22]: $1,66 \times 10^{-9} cm^2/s$ para almidón termoplástico, usando sorbitol como plastificante. Asimismo, no se obtiene una diferencia significativa en la humedad en el equilibrio de cada una de las formulaciones.

Por otro lado, las tres formulaciones elaboradas presentaron endotermas de fusión alrededor de 150 °C, similares a la observada en la Fig. 7, lo que indica que los materiales obtenidos son termoplásticos. Entonces, es así que se selecciona la formulación CS1, básicamente por su mejor desempeño mecánico con respecto a las otras dos composiciones.

Con el fin de buscar una mejora adicional a la formulación CS1, se plantearon formulaciones adicionales que variaran la cantidad ya sea del PVOH o del plastificante (agua y glicerina) con respecto a los porcentajes de la formulación CS1. Las combinaciones realizadas se muestran en el CUADRO V. Entre estas, sobresale la CM2, la cual presenta un esfuerzo máximo significativamente mayor a la formulación CS1, conservando una deformación similar. Sin embargo, se prefiere la formulación CM4, ya que presenta un esfuerzo máximo que supera a las otras formulaciones, además de que la disminución de su elongación no es elevada como para perder flexibilidad. De las formulaciones CM2 y CM3, sobresale el aumento de la deformación con respecto a la formulación CS1; no obstante, mostraron una reducción del esfuerzo máximo, siendo esta la variable que se pretende maximizar. Por las razones antes mencionadas, se elige la formulación CM4 como la más adecuada.

CUADRO V
NUEVAS FORMULACIONES PLANTEADAS A PARTIR DE LA FORMULACIÓN CS1

Formulación	PVOH (% total)	Plastificante (% TPS)	Glicerina (% TPS)	Esfuerzo máximo σ_{max} (MPa)	Deformación ε (%)
CM1	8,5	38,5	11,5	$8,6 \pm 0,6$	106 ± 11
CM2	8,5	41,5	8,5	$10,1 \pm 0,3$	61 ± 9
CM3	11,5	41,5	11,5	$5,4 \pm 0,4$	167 ± 22
CM4	11,5	38,5	8,5	15 ± 1	44 ± 11

3.4. Efecto del tiempo y la humedad relativa sobre el TPS (CM4)

Con el fin de confirmar la naturaleza termoplástica del TPS, al cabo de 1 mes de haberse preparado y mantenido en condiciones de temperatura y humedad relativa constantes (21 °C y 73 %), se realizó un barrido de DSC, el cual mostró la presencia de la endoterma de fusión alrededor de los 150 °C. Es decir, el material almacenado mantuvo su carácter termoplástico, lo cual demuestra la estabilidad de la formulación bajo las condiciones de procesamiento seleccionadas.

Igualmente, para estudiar el envejecimiento del plástico hecho a base de almidón, se midió el esfuerzo máximo y la elongación en tensión (Fig. 8 y Fig. 9). El estudio se realizó por 8 semanas, manteniendo el material a una humedad relativa del 73 % y una temperatura de 21 °C. En las primeras dos semanas, se notó un rápido decrecimiento del esfuerzo a la tracción y aumento de la elongación, probablemente debido a que el material aún no se ha estabilizado internamente, lo cual es motivado por la movilidad de las cadenas de almidón, facilitada por las moléculas de glicerina [23]. En los primeros días, el decrecimiento es más abrupto debido a la absorción de agua del ambiente; el material parece entonces estabilizarse a partir de la segunda semana.

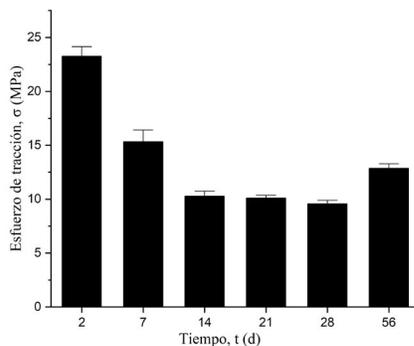


Fig. 8. Gráfico de barras del esfuerzo máximo para el termoplástico según los días de elaborado.

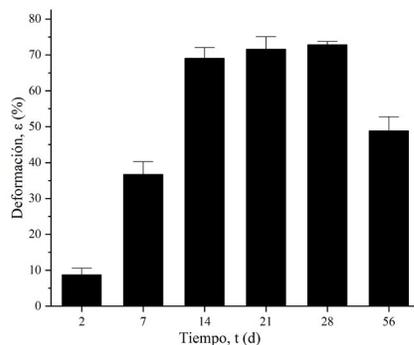


Fig. 9. Gráfico de barras de la elongación para el termoplástico según los días de elaborado.

Al final del segundo mes, se observó un aumento del esfuerzo a la tensión y una disminución en la elongación, hasta un valor de $\sigma_{\max} = (12 \pm 0,5)$ MPa y $\varepsilon_{\max} = (49 \pm 5)$ %, respectivamente. Este comportamiento es normal y es atribuido al fenómeno de la retrogradación del almidón al perder agua.

Para estudiar el efecto que tiene la humedad ambiental en el material, se estudió el cambio en las propiedades mecánicas de muestras almacenadas a humedades ambientales relativas de (67, 73, 80 y 84) %; los resultados se muestran en la Fig. 10. Tal y como se puede ver, al disminuir la humedad con respecto a las condiciones originales de estudio (73 %), el material aumentó su esfuerzo a la tensión y disminuyó su deformación. Este resultado es negativo, ya que una elongación tan baja hace que el material sea demasiado frágil como para tener una utilidad práctica.

Por otra parte, el aumento de la humedad a valores superiores al 80 % hace que el material pierda abruptamente el esfuerzo a la tensión, por lo que pasa de 15 MPa a 5 MPa; asimismo, aumentó considerablemente la elongación. Este resultado, igualmente, se considera negativo, ya que el material tendría una pobre resistencia a la tensión y limitaría su uso práctico. Esta alta sensibilidad al agua se atribuye principalmente a cambios estructurales del almidón, así como a la tendencia de la glicerina a absorber agua. Resultados similares se han reportado recientemente al usarse humedades relativas, por un lado, de (30, 55, 70 y 90) % en materiales de TPS a base de almidón de papa [24] y, por otro, de (11, 55 y 85) % para el caso de TPS a base de almidón de maíz reforzado con nanoarcilla [25].

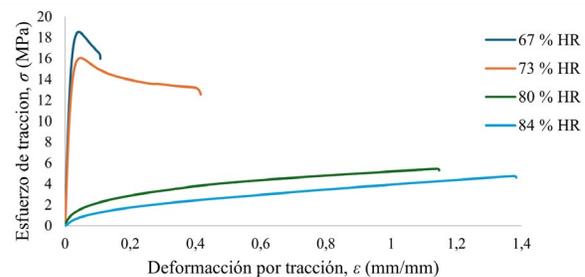


Fig. 10. Curvas de esfuerzo contra deformación para muestras de plástico acondicionadas en ambientes con diferentes porcentajes de humedad durante una semana.

Finalmente, algunas láminas de TPS se enterraron en tierra inoculada con una solución comercial de microorganismos y se determinó la diferencia de masa antes y después de un periodo de 3 semanas. Dicha prueba arrojó que un $(98,5 \pm 0,3)$ % del material fue biodegradado. En la Fig. 11, se puede observar una muestra del plástico de almidón luego de 22 días de biodegradación.

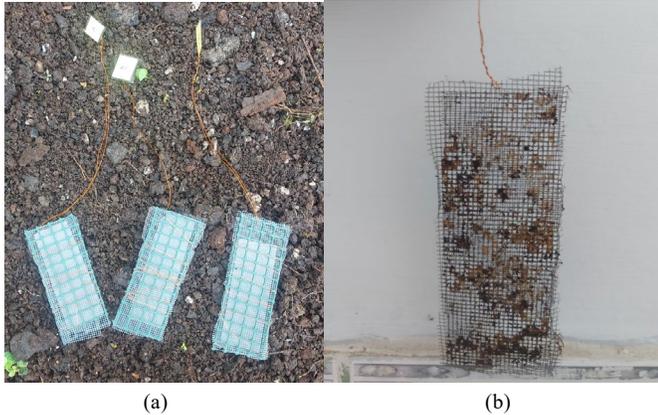


Fig. 11. Muestra de TPS: a) antes y b) después de 22 días de enterrada.

En términos generales, se puede observar la estrecha relación que existe entre la humedad y las propiedades finales de este tipo de materiales, en cuanto la presencia de agua dentro de la estructura del almidón es necesaria para romper los fuertes enlaces físicos dentro del carbohidrato y, al mismo tiempo, impartir flexibilidad mecánica. Sin embargo, la presencia de agua promueve la degradación natural del material y, por otro lado, la remoción gradual de la misma con el tiempo provoca cambios dentro del material, lo que altera su comportamiento mecánico. Es por este motivo que, en el estudio presente, se empleó PVOH, de tal manera que ejerciera parte de las funciones del agua y la glicerina una vez que especialmente el agua abandonara la matriz del polímero natural.

Muchos de los más recientes estudios en TPS elaborado por procedimientos termomecánicos [26], [27] muestran una fotografía de las propiedades de los materiales en un determinado momento, sin considerar el efecto del tiempo y de la humedad relativa, lo cual, en este trabajo, fue uno de los objetivos, aparte de producir un material con propiedades mecánicas comparables a las de un polímero sintético de uso común.

4. CONCLUSIONES

Se logra elaborar un material termoplástico adecuado para su posible escalamiento a base de almidón de yuca, con unas condiciones de procesamiento en un mezclador de una temperatura de 110 °C, una velocidad de rotores de 75 rpm (1,25 Hz) y un tiempo de estancia en la cámara de mezclado de 6 min.

Igualmente, se estableció como la formulación más adecuada la que contenía 11,5 % de PVOH y un 88,5 % de la base del almidón termoplástico, elaborado con un 8,5 % de glicerina, 30 % de agua y 61,5 % de almidón de yuca.

El material obtenido mostró 10,3 MPa de resistencia máxima a la tensión y 70 % de elongación en ruptura, bajo unas condiciones de humedad relativa cercana al 75 %.

Finalmente, el TPS elaborado fue proclive a la biodegradación y sensible a la humedad ambiental, por lo que en sus aplicaciones se debe tomar en cuenta este último factor.

ROLES DE LOS AUTORES

Guillermo Moya Alvarado: Conceptualización, Análisis formal, Investigación, Validación, Redacción-revisión y edición.

Bárbara Miranda Morales: Conceptualización, Análisis formal, Supervisión, Validación, Redacción-revisión y edición.

Guillermo Jiménez Villalta: Conceptualización, Adquisición de fondos, Administración del proyecto, Recursos, Supervisión, Validación, Visualización, Redacción-borrador original, Redacción-revisión y edición.

REFERENCIAS

- [1] E. Palm, J. Hasselbalch, K. Holmberg y T. D. Nielsen, “Narrating plastics governance: policy narratives in the European plastics strategy”, *Environmental Politics*, vol. 31, no. 3, pp. 365-385, 2022, doi:10.1080/09644016.2021.1915020.
- [2] A. Beltrán-Sanahuja, A. Benito-Kaesbach, N. Sánchez-García y C. Sanz-Lázaro, “Degradation of conventional and biobased plastics in soil under contrasting environmental conditions”, *Science of the Total Environment*, vol. 787, p. 147678, sep. 2021, doi:10.1016/j.scitotenv.2021.147678.
- [3] J. Liu, Y. Yang, L. An, Q. Liu y J. Ding, “The Value of China’s Legislation on Plastic Pollution Prevention in 2020”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 108, pp. 601-608, sep. 2021, doi:10.1007/s00128-021-03366-6.
- [4] T. D. Nielsen, K. Holmberg y J. Stripple, “Need a bag ? A review of public policies on plastic carrier bags – Where , how and to what effect ?”, *Waste Management*, vol. 87, pp. 428–440, mar. 2019, doi:10.1016/j.wasman.2019.02.025.
- [5] S. O. Cinar, Z. K. Chong, M. A. Kucuker, N. Wiczorek, U. Cengiz y K. Kuchta, “Bioplastic production from microalgae: A review”, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 17, p. 3842, may. 2020, doi:10.3390/ijerph17113842.
- [6] M. M. Altayan, T. Al Darouich y F. Karabet, “Thermoplastic starch from corn and wheat: a comparative study based on amylose content”, *Polymer Bulletin*, vol. 78, pp. 3131–3147, jun. 2021, doi:10.1007/s00289-020-03262-9.
- [7] C. T. Andrade y E. G. A. Rojas, “Biopolymers”, en *Biopolymer Engineering in Food Processing*, V. R. N. Telis, Ed. Boca Raton, FL, Estados Unidos: CRC Press, 2012, pp. 50-51.
- [8] S. P. Bangar, W. S. Whiteside, A. O. Ashogbon y M. Kumar, “Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: A review”, *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 30, p. 100743, dic. 2021, doi:10.1016/j.fpsl.2021.100743.
- [9] Z. N. Diyana et al., “Physical Properties of Thermoplastic Starch Derived from Natural Resources and Its Blends:

- A Review”, *Polymers*, vol. 13, p. 1396, abr. 2021, doi:10.3390/polym13091396.
- [10] K. Martínez-Villadiego, M. J. Arias-Tapia, J. Useche y D. Escobar-Macías, “Thermoplastic Starch (TPS)/Polylactic Acid (PLA) Blending Methodologies: A Review”, *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 30, pp. 75-91, ene. 2022, doi:10.1007/s10924-021-02207-1.
- [11] L. Moscicki, M. Mitrus, A. Wojtowicz, T. Oniszcuk y A. Rejak, “Extrusion-Cooking of Starch”, en *Advances in Agrophysical Research*, S. Grundas y A. Stepniewski, Eds. Londres, Reino Unido: InTechOpen, 2013, pp. 319-346.
- [12] V. Florencia, O. V. Lopez y M. A. Garcia, “Exploitation of by-products from cassava and ahipa starch extraction as filler of thermoplastic corn starch”, *Composites Part B*, vol. 182, no. 107653, pp. 1-8, nov. 2019, doi:10.1016/j.compositesb.2019.107658.
- [13] E. Fekete, E. Bella, E. Csiszar y J. Moczo, “Improving physical properties and retrogradation of thermoplastic starch by incorporating agar”, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 136, pp. 1026-1033, jun. 2019, doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.06.109
- [14] J. Araya-Navarro, “Producción de un biocompuesto a base de almidón termoplástico de yuca amarga (*manihot Esculenta crantz*) y nanocelulosa obtenida de rastrojo de piña (*Ananas comosus*)”, Tesis de Licenciatura, Escuela de Química, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica, 2021.
- [15] *Standard Test Method for Conditioning Plastics for Testing*, ASTM D618-21, American Society for Testing and Materials, PA, Estados Unidos, jul. 2021.
- [16] *Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials*, ASTM D5229/D5229M-20, American Society for Testing and Materials, PA, Estados Unidos, abr. 2020.
- [17] H. Schmitt, A. Guidez, K. Prashantha, J. Soulestin, M. F. Lacrampe y P. Krawczak, “Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch”, *Carbohydrate Polymers*, vol. 115, pp. 364–372, ene. 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.09.004.
- [18] M. Combrzyński, “Biodegradability of thermoplastic starch (TPS)”, *Teka. Commission of Motorization and Energetics in Agriculture*, vol. 12, no. 1, pp. 21–23, 2012.
- [19] M. Bootklad y K. Kaewtatip, “Biodegradability, mechanical, and thermal properties of thermoplastic starch/cuttlebone composites”, *Polymer Composites*, vol. 36, no. 8, pp. 1401–1406, ago. 2015, doi:10.1002/pc.23046.
- [20] J. M. Castro, et al., “Thermoplastic starch/polyvinyl alcohol blends modification by citric acid-glycerol polyesters”, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 244, no. 125478, pp. 1-11, jun. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125478.
- [21] C. Ge, B. Lansing y C. L. Lewis, “Thermoplastic starch and poly(vinyl alcohol) blends centered barrier film for food packaging applications”, *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 27, no. 100610, pp. 1-9, dic. 2020, doi: 10.1016/j.fpsl.2020.100610.
- [22] M. Hietala, A. P. Mathew y K. Oksman, “Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion”, *European Polymer Journal*, vol. 49, no. 4, pp. 950–956, abr. 2013, doi:10.1016/j.eurpolymj.2012.10.016.
- [23] S. Saporova, et al., “Effects of glycerol content on structure and molecular motion in thermoplastic starch-based nanocomposites during long storage”, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 253, no. 126911, pp. 1-10, sep. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.126911.
- [24] L. Leroy, G. Stoclet, J.-M. Lefebvre y V. Gaucher, “Mechanical behavior of thermoplastic starch: rationale for the temperature-relative humidity equivalence”, *Polymers*, vol. 14, no. 2531, pp. 1-11, jun. 2022, doi: 10.3390/polym14132531.
- [25] N. Smidova, et al., “Influence of air humidity level on the structure and mechanical properties of thermoplastic starch-montmorillonite nanocomposite during storage”, *Materials*, vol. 16, no. 900, ene. 2023, doi: 10.3390/ma16030900.
- [26] N. V. Khoi, et al., “Study on characteristics of thermoplastic starch based on Vietnamese arrowroot starch plasticized by glycerol”, *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 61, no. 1, pp. 59-64, feb. 2023, doi: 10.1002/vjch.202100148.
- [27] J. L. Lopez Teran, E. V. Cabrera Maldonado, J. C. Araque Rangel, J. Poveda Otaño y M. I. Beltrán Rico, “Development of antibacterial thermoplastic starch with natural oils and extracts: structural, mechanical and thermal properties”, *Polymers*, vol. 16, no. 180, pp. 1-20, ene. 2024, doi: 10.3390/polym16020180.