

Evaluación de las propiedades fisicoquímicas del almidón termoplástico en presencia de ácido láctico

Isabel Pastrana Gutiérrez

Directora
Yenny Patricia Avila Torres, Ph.D
Directora
Carolina Caicedo Cano, Ph.D

**Universidad Santiago de Cali
Facultad de Ciencias Básicas,
Programa de Química
Cali, Colombia
2019**

Evaluación de las propiedades fisicoquímicas del almidón termoplástico en presencia de ácido láctico.

Isabel Pastrana Gutiérrez

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Químico

Directora
Yenny Patricia Avila Torres, Ph.D
Directora
Carolina Caicedo Cano, Ph.D

Línea de Investigación:
Química Supramolecular
Grupo de Investigación:
QUIBIO

Universidad Santiago de Cali
Facultad de Ciencias Básicas,
Programa de Química
Ciudad, Colombia
2019

IMPACTOS

Relacione el (los) impacto(s) que presentó el Trabajo de Grado

IMPACTO	PRODUCTO	BENEFICIARIO(S)
Económico		Es una alternativa económica en la industria del empaque
Responsabilidad social		La comunidad en general, se plantean nuevos materiales biodegradables que pueden ser usados en la industria del empaque
Científico		Los resultados del trabajo se presentarán en el V simposio de Materiales poliméricos (29-30 de Octubre de 2019)
Indicadores de Gestión		Presentación en modalidad de poster en el V Simposio de materiales poliméricos
Tecnológico		
Técnico		
Ambiental		Se generaron nuevos materiales biodegradables, como materiales de embalajes de base biológica
Social		
Cultural		

*Incluir los productos obtenidos derivados de la investigación como: apropiación social del conocimiento, generación de nuevo conocimiento entre otros.

Evaluación de las propiedades fisicoquímicas del almidón termoplástico en presencia de ácido láctico

Isabel Pastrana- Gutiérrez ¹, Carolina Caicedo- Cano ², Yenny Ávila- Torres^{1*}

1. Grupo QUIBIO, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Santiago de Cali, Pampalinda, Cali, Colombia
2. Grupo GIDEMP, ASTIN- Sena, Salomia, Cali, Colombia

RESUMEN

El almidón termoplástico fue modificado con ácido láctico en estado fundido, se utilizaron dos tipos de almidones (achira y de papa) y dos plastificantes diferentes glicerol y sorbitol. Estos componentes se utilizaron en una proporción 70:30 (almidón:plastificante) y la adición del agente ácido se realizó en porciones de 3, 6 y 9% en peso. Estas mezclas fueron obtenidas en un reómetro de torque a 130 °C durante 10 min. La caracterización térmica realizada mostró mayor estabilidad para las muestras de TPST>TPS, los valores en la temperatura de degradación variaron entre 230 °C hasta 280 °C, mientras que para las transiciones térmicas correspondientes a la temperatura de gelatinización y fusión mostraron una disminución en la cristalinidad para las muestras con ácido oleico al 6%, estos resultados fueron congruentes con el análisis morfológico. Los resultados derivados del análisis reológico oscilatorio tuvieron un comportamiento viscoso en las muestras de TPS, mientras que la presencia del ácido generó transiciones viscosas a elásticas. Por último, se evidenció una reducción en la hidrofiliidad del TPS modificado debido a que algunas de las muestras incrementaron el valor del ángulo de contacto hasta en un ~46%.

Palabras clave: almidón termoplástico, ácido láctico, reología, ángulo de contacto, achira.

EVALUATION OF THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THERMOPLASTIC STARCH IN THE PRESENCE OF LACTIC ACID

ABSTRACT

The thermoplastic starch was modified with lactic acid in the molten state, using two types of starches (achira and potato) and two different plasticizers, glycerol and sorbitol. These components were used in a 70:30 ratio (starch: plasticizer) and the addition of acidic agent was carried out in portions of 3, 6 and 9% by weight. These mixtures were obtained in a torque rheometer at 130 °C for 10 min. The thermal characterization performed showed greater stability for the samples of TPST> TPS, the values in the temperature of degradation varied between 230 °C to 280 °C, while for the thermal transitions corresponding to the temperature of gelatinization and fusion they showed a decrease in the crystallinity for the samples with 6% oleic acid, these results were consistent with the morphological analysis. The results derived from the oscillatory rheological analysis had a viscous behavior in the TPS samples, while the presence of the acid generated viscous to elastic transitions. Finally, a reduction in the hydrophilicity of the modified TPS was evidenced because some of the samples increased the value of the contact angle by up to ~ 46%.

Key words: thermoplastic starch, lactic acid, rheology, contact angle, achira.



1. INTRODUCCIÓN

El uso de materiales plásticos derivados del petróleo ha generado un gran impacto ambiental en los últimos tiempos[1,2] los polímeros a partir de fuentes renovables son una gran alternativa como materiales de embalaje en productos de un solo uso debido a que pueden contribuir de una mejor forma con sus propiedades de biodegradabilidad o compostabilidad [3,4]. Según los últimos datos de mercado recolectados por European Bioplastics y Nova-Institute, la capacidad de producción mundial de materiales de embalaje plástico de base biológica aumentará a 2022 en un 20% (2,45 millones de toneladas)[6,7]. Algunos biopolímeros como la celulosa, el poli (ácido láctico), el almidón, el quitosano y los poli (hidroxialcanoatos) se han aplicado en sus formas modificadas para desarrollar barreras a los gases, la humedad e incluso a los microorganismos [8]. El almidón granular, gelatinizado y plastificado se ha utilizado como película de embalaje, contenedores biodegradables, estabilizadores, adhesivos industriales y de ingeniería, etc [9,10]. La fabricación de biopolímeros a base de almidón representa una buena relación costo/beneficio, por la amplia disponibilidad en su materia prima (maíz, mandioca, papa, centeno, plátano, trigo, cebada, entre otros) y la versatilidad para realizar modificación química[11]. El almidón está compuesto por dos polisacáridos, la amilosa y la amilopectina entre un 25 y 75% que varían dependiendo del origen de almidón; este material presenta la propiedad de semicristalinidad en donde la amilopectina es el componente dominante para la cristalización[12, 13] Esta propiedad del almidón se puede optimizar por medio de oxidación, esterificación y eterificación, lo cual favorece la adhesión, formación de películas con una mayor resistencia y disminución de viscosidad, retrodegradación y carácter hidrofílico. Estas propiedades se logran mediante la adición de agentes químicos (con propiedades lubricantes y/o plastificantes) y también con el efecto de variables mecánicas y térmicas sobre el proceso[14]. Diversos estudios se suman a esta inquietante problemática para mejorar las propiedades mecánicas y de barrera. Saliu[15] y colaboradores (2018) propusieron un nuevo método *in situ* que se efectúa en dos pasos: el primero la unión intramolecular del citrato de almidón y el segundo la obtención de un complejo de acetato de amonio y tiourea con lo cual se mejora notablemente la resistencia al vapor de agua y oxígeno del almidón termoplástico. López y colaboradores en 2013 obtuvieron películas biodegradables con potencial aplicación como envase para el control de la respiración vegetal y la senescencia a partir de almidones de maíz nativos y acetilados utilizando la técnica de extrusión soplado[16] Para su escalamiento a mezclas, la mezcla de PLA y almidón ha tenido retos por la falta de miscibilidad. En este caso se ha evaluado de la influencia de diferentes agentes funcionalizantes sobre el PLA como anhídrido maléico[17] ácido acrílico[18], dioctil maleato [19] diisocianato de difenilmetano [20] glicidil metacrilato[21] y recientemente se presentan reportes con el aceite de linaza maleinizada (MLO)[22] De igual forma se reportan estudios de acetilación y esterificación para almidón con anhídrido acético y maléico para la obtención de espumas que reemplacen al poliestireno expandido. Dado el contexto anterior, en este trabajo se reportan las propiedades reológicas, térmicas, estructurales y morfológicas del almidón termoplástico (TPS, por sus siglas en inglés) en presencia de ácido láctico a diferentes concentraciones.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Materiales

Se utilizó almidón de papa y achira suministrado por la empresa Surtialmidon (Huila, Colombia) con una densidad de 1,48 g/mL y 1.59 g/mL, respectivamente. Los plastificantes (Glicerol con 99.68% de pureza, densidad 1.26 g/mL, y sorbitol con 99.5% de pureza densidad 1.28 g/mL) fueron obtenidos de Sigma Aldrich. El ácido láctico fue suministrado por Mol Labs con pureza 85%, densidad de 1.21 g/mL.



2.2. Preparación de las mezclas de TPS

Se obtuvieron 16 mezclas de almidón termoplástico en el reómetro de torque a partir de dos almidones diferentes: Papa (P), Achira (A) y dos plastificantes: Glicerol (G), Sorbitol (S) en una proporción de 70:30. A cada uno de ellos se agregaron diferentes combinaciones de ácido Láctico (L) para las cuales se varió la proporción en 3, 6 y 9% en peso del agente ácido, y el respectivo blanco. Para el diseño experimental, las muestras se etiquetaron de la siguiente manera: [TPS(L) tipo de almidón/plastificantes-n], donde L es el agente ácido y n es igual a la proporción del agente ácido, por ejemplo, TPSL A/G-6 es un TPS obtenido del almidón Achira y el Glicerol como plastificante, con la adición de 6% de ácido Láctico, y TPS P/G-0 es un TPS obtenido de almidón de Papa y Glicerol como plastificante, sin la adición del agente ácido.

Tabla 1. Diseño experimental de la relación en porcentaje de TPS:ÁCIDO

Muestras	Tipo almidón	Tipo plastificante	Fracción de Almidón	Fracción de Plastificante	TPS	ÁCIDO
TPS P/G-0	Papa	Glicerol	70	30	100%	0%
TPSL P/G-3	Papa	Glicerol	67,9	29,1	97%	3%
TPSL P/G-6	Papa	Glicerol	65,8	28,2	94%	6%
TPSL P/G-9	Papa	Glicerol	63,7	27,3	91%	9%
TPS A/G-0	Achira	Glicerol	70	30	100%	0%
TPSL A/G-3	Achira	Glicerol	67,9	29,1	97%	3%
TPSL A/G-6	Achira	Glicerol	65,8	28,2	94%	6%
TPSL A/G-9	Achira	Glicerol	63,7	27,3	91%	9%
TPS A/S-0	Achira	Sorbitol	70	30	100%	0%
TPSL A/S-3	Achira	Sorbitol	67,9	29,1	97%	3%
TPSL A/S-6	Achira	Sorbitol	65,8	28,2	94%	6%
TPSL A/S-9	Achira	Sorbitol	63,7	27,3	91%	9%
TPS P/S-0	Papa	Sorbitol	70	30	100%	0%
TPSL P/S-3	Papa	Sorbitol	67,9	29,1	97%	3%
TPSL P/S-6	Papa	Sorbitol	65,8	28,2	94%	6%
TPSL P/S-9	Papa	Sorbitol	63,7	27,3	91%	9%

2.3. Caracterización

2.3.1. Reometría

Se realizaron ensayos reométricos en un equipo de marca *Thermo Scientific* modelo HAAKE Rheomix Lab Mixers de los compuestos a diferentes temperaturas utilizando rotores tipo Roller. El cálculo de llenado de la cámara se realizó teniendo en cuenta la siguiente ecuación:

$$w_c = V_n * \rho_c * f_d * x_m \quad (1)$$

Dónde w_c es el peso del compuesto, V_f es el volumen neto de la cámara de mezclado, ρ_c es la densidad del compuesto, f_d es el factor de llenado y x_m es la fracción másica del material.



2.3.2. Viscosidad Compleja (reología)

La viscosidad fue determinada mediante un reómetro rotacional (DHR-2, TA Instrument) con esfuerzo controlado y configuración de platos paralelos utilizando el ensayo de flujo de equilibrio. Las medidas reológicas fueron realizadas a 150 °C y la velocidad de cizalla se realizó en el intervalo de 0.001 a 300 s⁻¹. Se realizaron ensayos dinámomecánicos, fijando el porcentaje de deformación entre un 1 y 10% con un rango de frecuencias entre 0.1 a 628.10 rad/s para determinar el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida.

2.3.3. Termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las propiedades térmicas se determinaron en un analizador termogravimétrico TGA/DSC 2 STAR System, Mettler Toledo. Las muestras (10±0.5 mg) se colocaron en crisoles de alúmina en un rango de temperatura entre 25 °C a 300 °C bajo atmosfera de nitrógeno (50 cm³/min). Se consideraron las normas ASTM E1131-98 y ASTM D3418-12, respectivamente. Se determinó la entalpía de fusión (ΔH_m°) de las mezclas de TPS como:

$$\Delta H_m = \frac{A}{dT/dt} \quad (3)$$

Donde A es el área que corresponde al cálculo de la integral del flujo de calor $dq(T)/dt$ a lo largo del intervalo de fusión ($T_0 \rightarrow T_f$) y dT/dt la velocidad de calentamiento. El área como se expresa a continuación:

$$A = \int_{T_0}^{T_f} \frac{dq(T)}{dt} \cdot dT \quad (4)$$

Asimismo, se reporta la entalpía de fusión normalizada a peso.

2.3.3 Espectroscopia infrarroja

Los espectros de las muestras de TPS se determinaron usando un espectrómetro Agilent Cary 630 FTIR en modo de reflectancia total atenuada (ATR). El espectro FT-IR fue obtenido en un intervalo de longitud de onda de 450 a 4250 cm⁻¹ usando 16 barridos a una resolución de 18 cm⁻¹. Tres réplicas por tratamiento fueron recolectadas, y para el análisis se seleccionaron cuatro regiones espectrales: 800-1150 cm⁻¹ con la finalidad de determinar la presencia de grupos C-C, C-O y C-H; 1600-1900 cm⁻¹ y la presencia de grupos -OH de 3000-3600 cm⁻¹.

2.3.4. Análisis micro-estructural

El análisis en el microscopio de barrido electrónico (SEM) se realizó para los gránulos de almidón sobre las superficies fracturadas del TPS mediante el ensayo de tensión, las muestras seleccionadas fueron sometidas a un recubrimiento de oro usando PVD antes de su análisis por SEM. Las micrografías fueron obtenidas en un microscopio JEOL de Mesa JCM 50000 donde se utilizó alto vacío y un voltaje de 10 kV.



2.3.5. Análisis del ángulo de contacto

El ángulo de contacto se midió utilizando un goniómetro Ramé-Hart Modelo 250 con un sistema óptico observando la interacción del agua (2 μ L) con la superficie de las películas de las muestras. La imagen se capturó después de 60 s, y el análisis se realizó con el software *Image J*. Se realizaron tres mediciones y se reportó el promedio de las mediciones para que cada muestra.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis Reométrico

Para determinar el comportamiento de las mezclas en el reómetro de torque se procedió a calcular la masa de los componentes en las mezclas (almidón:plastificante:ácido láctico). El volumen neto libre fue de 69 mL y el valor para el factor de llenado correspondió a 70%. Los componentes fueron adicionados al reómetro de torque en las proporciones indicadas en el diseño experimental, los cuales se sometieron al proceso de mezclado a una temperatura de 130 °C y a una velocidad de 50 rpm durante 10 min. En general el comportamiento de las mezclas muestra alrededor de un minuto un incremento en el torque, lo cual es debido a que parte del almidón y plastificante no han interactuado para que ocurra la plastificación del almidón, esto se puede corroborar con la reducción de la temperatura que se lleva a cabo. Posteriormente se aprecia una reducción en el valor del torque y una estabilización del mismo, lo cual es debido a que todo el almidón ya se ha fundido, pues para todas las mezclas, la temperatura a los tres minutos es superior a la temperatura de fusión del almidón termoplástico. Los resultados de las mezclas durante el procesamiento se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de reometría de torque de las mezclas TPS con ácido láctico (TPSL).

Mezclas TPS	Torque $_{m\acute{a}x}$ (Nm)	Torque (Nm)	T $_{min}$ (°C)	Energía (kJ)
TPS P/G-0	9,1	5,9	89	35,07
TPSL P/G-3	5,5	2,1	117,6	15,5
TPSL P/G-6	10,4	3,4	109,4	29,1
TPSL P/G-9	30,3	18,3	105,7	88,5
TPS A/G-0	47,03	31,2	93,6	166,3
TPSL A/G-3	7,1	1,4	98,6	4,68
TPSL A/G-6	10,8	2,3	110	18,3
TPSL A/G-9	38,5	13,5	85,6	119,4
TPS A/S-0	54,4	34,6	90,2	171,3
TPSL A/S-3	12,5	6,2	111	37,5
TPSL A/S-6	11,4	1,8	96,4	46,7
TPSL A/S-9	31,6	18,7	106,9	100,7
TPS P/S-0	12,8	10,3	109,2	57,4
TPSL P/S-3	6,2	3,2	111,7	4,7
TPSL P/S-6	11,5	7,3	100,2	24,26
TPSL P/S-9	44,9	25,1	96,6	125,8



Las muestras a base de almidón de papa presentaron los valores más bajos de torque máximo (9.1 y 12.8 N.m) y torque de estabilización (5.9 y 10.3 N.m). El glicerol y sorbitol ejercen una gran influencia sobre el proceso de mezclado y plastificación. En este caso, se observa que el glicerol favorece el procesamiento con valores bajos de torque. La relación de torque para todas las muestras de TPS en presencia de ácido láctico generó una disminución significativa en las mezclas con 3 y 6% del agente ácido. En general, las temperaturas mínimas se mantienen en un intervalo entre 85 y 118 °C, y la energía del proceso es proporcional al torque, resultando más favorable el consumo energético para las muestras con contenidos de ácido láctico entre el 3 y 6%, las cuales presentaron una disminución hasta del 85% en el torque máximo y hasta del 97% en el torque de estabilización. El aumento de la concentración del ácido orgánico suaviza el proceso, no obstante, la concentración más alta de ácido (9%) no genera cambios positivos en las variables de respuesta (torque, temperatura y energía) respecto a las muestras con 3 y 6% del ácido. Por lo anterior, se pudo concluir que las mezclas para efecto del proceso no requieren adiciones superiores al 6%.

Espectroscopia infrarroja

El análisis de espectroscopia infrarroja de las mezclas permitió identificar la interacción del enlace de hidrógeno para los TPS con ácido láctico. Hay un desplazamiento a números de onda más bajos debido a la interacción más fuerte del enlace de hidrógeno. La Figura 1 muestra que los picos característicos de 1080 cm^{-1} y 1157 cm^{-1} indican el estiramiento del enlace C-O del grupo C-O-H en las mezclas de TPS y TPSL. El pico de 1080 cm^{-1} se desplazó a 1078 cm^{-1} y de 1150 cm^{-1} a 1148 cm^{-1} , lo que significa que el grupo OH del almidón estuvo involucrado en la formación de enlaces de hidrógeno. Las vibraciones a 999 cm^{-1} y 1020 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento del enlace C-O del grupo C-O-C. Las bandas se desplazaron de 998 cm^{-1} a 995 cm^{-1} y de 1018 cm^{-1} a 1016 cm^{-1} , respectivamente; mostrando que el ácido orgánico podría formar un enlace de hidrógeno más estable que con los plastificantes puros.

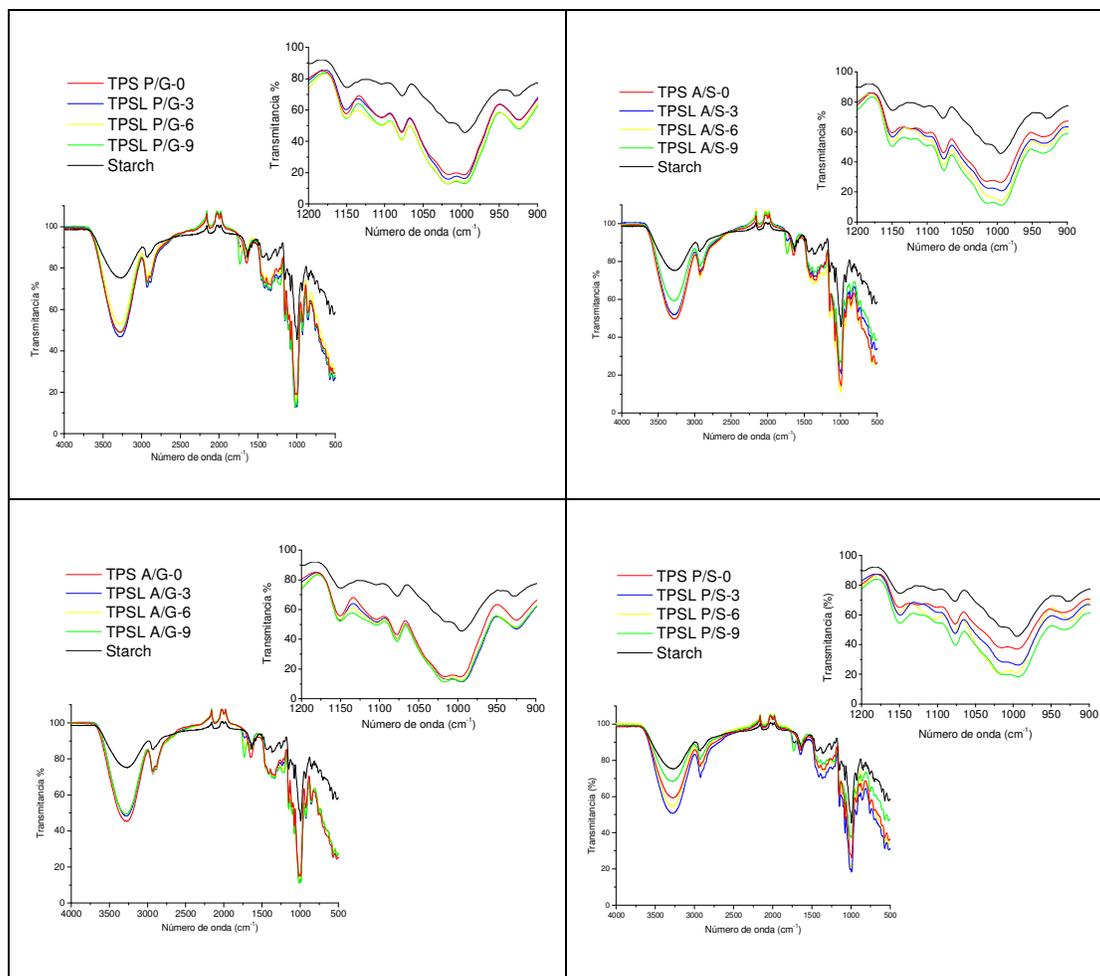


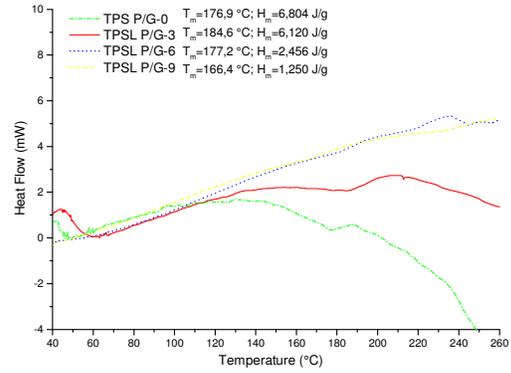
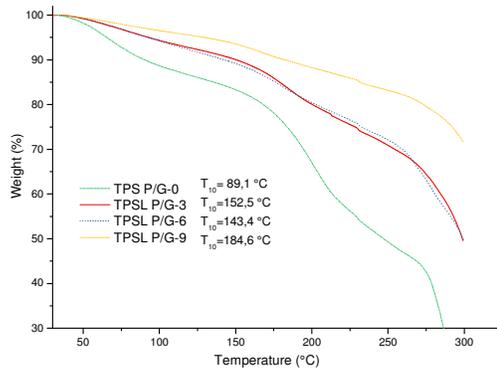
Figura 1. Espectros FT-IR de TPS en presencia de ácido láctico al 0, 3, 6 y 9%

Propiedades Térmicas

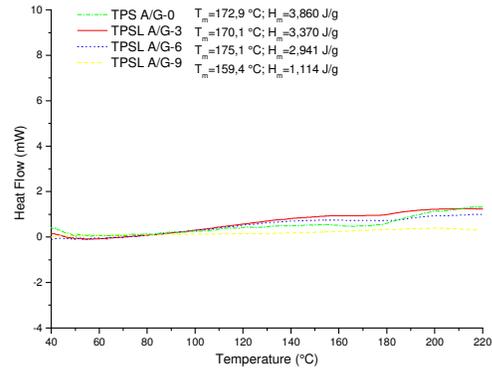
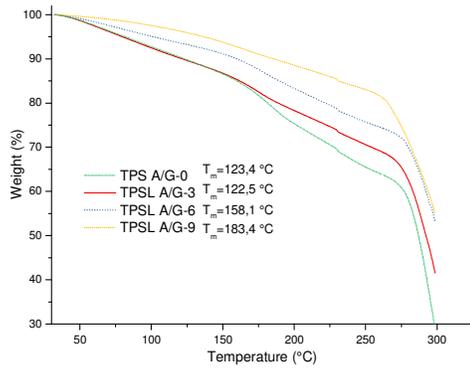
Los resultados del análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido se presentan en la Figura 2. En estos se encontró que las muestras más estables térmicamente son A/S<P/G<P/S<A/G, de forma excepcional se presentan las muestras TPSL P/G-9, TPSL A/S-9, TPSL A/G-3, TPSL A/G-6 y TPSL P/S-9. La degradación máxima no se considera debido a que se presentan caídas múltiples. Una indicación de que hubo interacción entre el almidón y el plastificante se pudo apreciar con la presencia de un pequeño pico endotérmico alrededor de 55 °C en estas muestras. Esta transición de segundo orden corresponde a la temperatura de gelatinización (T_{pg}) para el almidón, la cual tuvo variación favorable (disminución de T_{pg} y ΔH_{pg}) conforme incrementó la proporción del ácido orgánico hasta el 6%. La muestra TPSL P/S-6 exhibió el valor más bajo de T_{pg} (53.6 °C), lo que significa que esta muestra presenta la desestructuración más alta de los gránulos de almidón y la disociación de las interacciones entre los grupos OH del almidón a causa de los ácidos orgánicos, lo cual se ve reflejado en el incremento de la movilidad de las cadenas de almidón de papa. Respecto a las temperaturas y entalpías de fusión se observan diferencias significativas para las muestras TPSL con adiciones de 9% en vía de favorecer el proceso de transformación, presentando un menor requerimiento de calor.



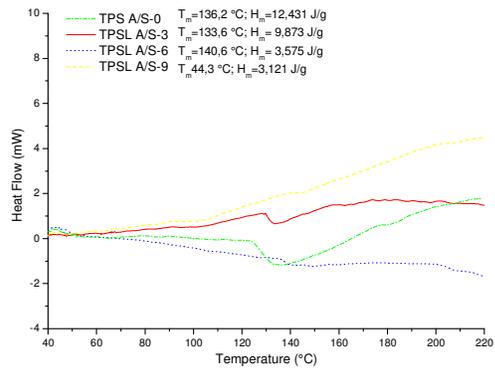
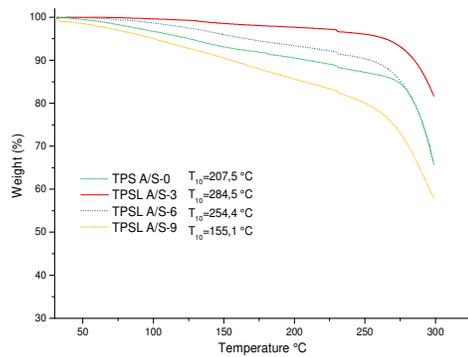
P/G



A/G



A/S



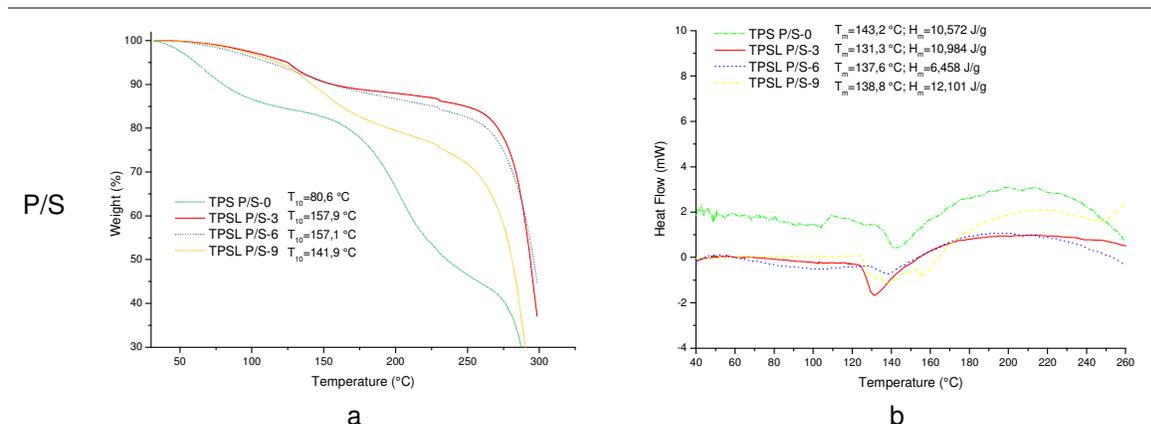
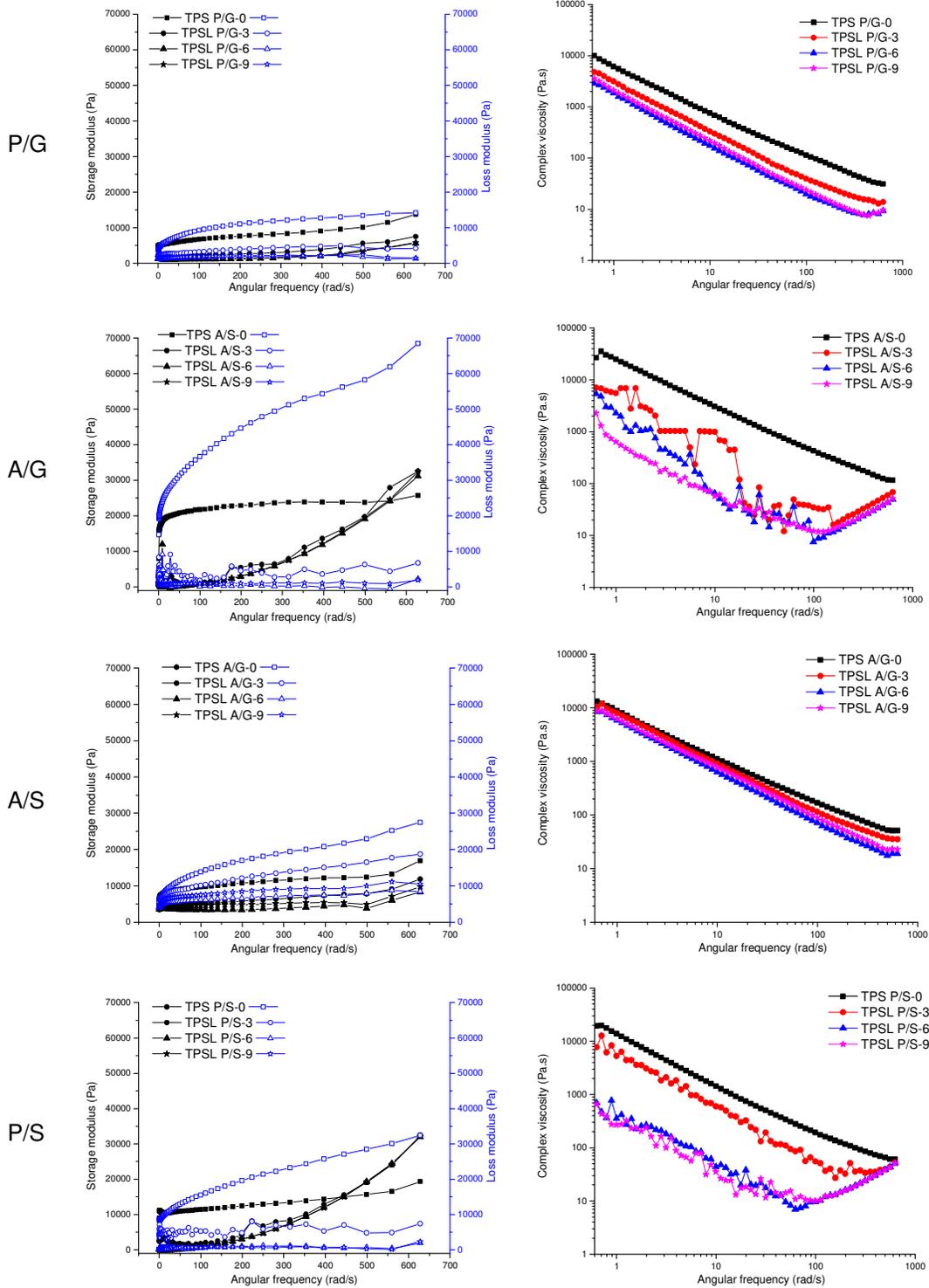


Figura 2. Termogramas de TPS con ácido láctico a) TGA y b) DSC.

Análisis reológico

Se analizaron las curvas correspondientes a los módulos de almacenamiento y pérdida en función de la frecuencia angular para TPS y TPSL, los cuales se presentan en la Figura 3. En general, estas exhiben un incremento en el valor de los módulos conforme aumenta la frecuencia angular. Las muestras de TPS presenta un comportamiento viscoso como los líquidos, este comportamiento se observa en el rango de frecuencia estudiado del material entre 0.1 y 630 rad/s. Sin embargo, el TPS a base de papa/glicerol (P/G) a valores ≥ 600 rad/s, muestra la transición de viscoso a elástico debido a que $G' > G''$ (se comporta como un sólido). La presencia de ácido láctico (3, 6 y 9%) para P/G facilitó la transición del estado viscoso al elástico con valores bajos de frecuencia angular ~ 400 rad/s, de esta forma se observa una disminución de los módulos con el aumento del ácido láctico. Las muestras de achira/sorbitol (A/S) con la incorporación de ácido láctico mostraron un comportamiento principalmente elástico (sin transiciones). Finalmente, las muestras P/S con ácido láctico exhiben una tendencia de incremento proporcional a elástico.

Los valores de viscosidad compleja obtenidos (Figura 3) para las mezclas presentaron dependencia con el tipo de ácido. Para ácido láctico disminuyen con el incremento del mismo, mientras que el ácido graso aumenta el doble los valores de viscosidad. Es interesante observar la influencia del tipo de plastificante, debido a que el sorbitol mostró valores más altos que glicerol como era de esperarse. En general, estos polímeros muestran un fuerte efecto de adelgazamiento por cizallamiento, esta dependencia frente al rango de frecuencia estudiado fue muy representativa. Los gránulos de almidón son más dispersos en la mezcla del ácido láctico y plastificante. Como consecuencia del corte, estos se separaron, pero su interacción fue menor, lo que sugiere baja viscosidad. En efecto las interacciones entre ácido láctico/plastificante y almidón son más bajas para estas muestras, debido a que un gran porcentaje de ácido no interactúa con el almidón.



a

b



Figura 3. Reogramas de las muestras de TPS y TP SL. a) Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G''), y b) viscosidad compleja.

Análisis de ángulo de contacto

Los valores de ángulo de contacto de las diferentes muestras objeto de estudio se presentan en la Figura 4. Se realizó un análisis comparativo para las diferentes concentraciones de ácido láctico respecto al blanco (TPS), este fue representando mediante variación porcentual en los gráficos al interior de la Figura 7. Los valores más altos de cada grupo se alcanzaron con las formulaciones que contenían sorbitol como plastificante y ácido láctico al 3 y 6%, resultando como máximos TP SL A/S-3 y TP SL P/S-6 con 46,29° y 43,90°, respectivamente. En general, los valores de ángulo de contacto decrecen a concentraciones altas de ácido láctico, el grupo más estable fue A/G. Fue posible disminuir la hidrofiliicidad con la incorporación del ácido orgánico utilizado, lo que puede mejorar considerablemente la eficacia de este material como agente compatibilizante para mezclas entre biopolímeros como el caso del TPS con el PLA.

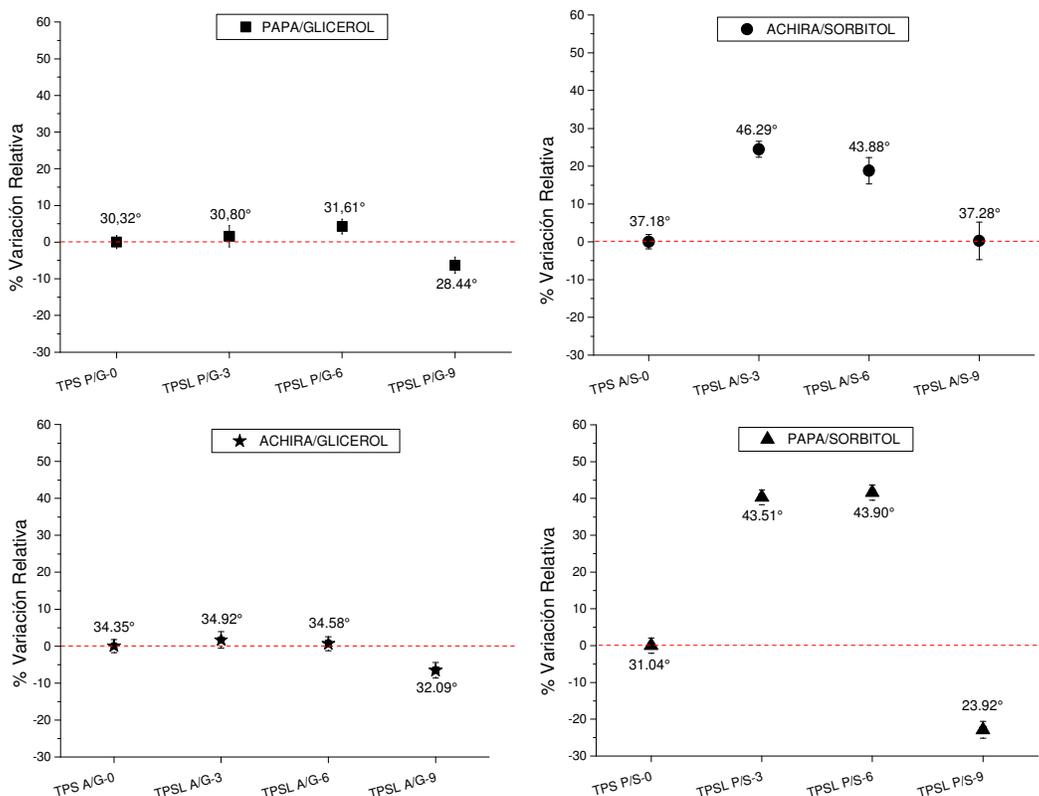


Figura 4. Valores de ángulo de contacto de las muestras de TPS y TP SL.

Análisis microestructural

La Fig. 5 muestra las imágenes SEM del TPS y la forma modificada con el ácido (TP SL), estas imágenes proporcionan información sobre las características generales de la superficie de fractura de los biopolímeros. Las micrografías para las muestras de almidón/plastificante revela una baja desestructuración de los gránulos de almidón. La incorporación de ácido láctico presenta una apariencia compacta con disminución del tamaño y contenido de los gránulos de almidón. En



general, los resultados obtenidos por SEM confirmaron la reducción en la cristalinidad y mejor interacción del plastificante con el almidón en las muestras con ácido, este resultado fue corroborado con el análisis realizado por el DSC. El aumento en la concentración del agente ácido posibilita la alta dispersión del almidón, así mismo, es posible que el efecto del ácido en estas muestras sea principalmente como agente dispersante lo que genera un alto nivel de compacidad y una morfología de superficie regular en las muestras.

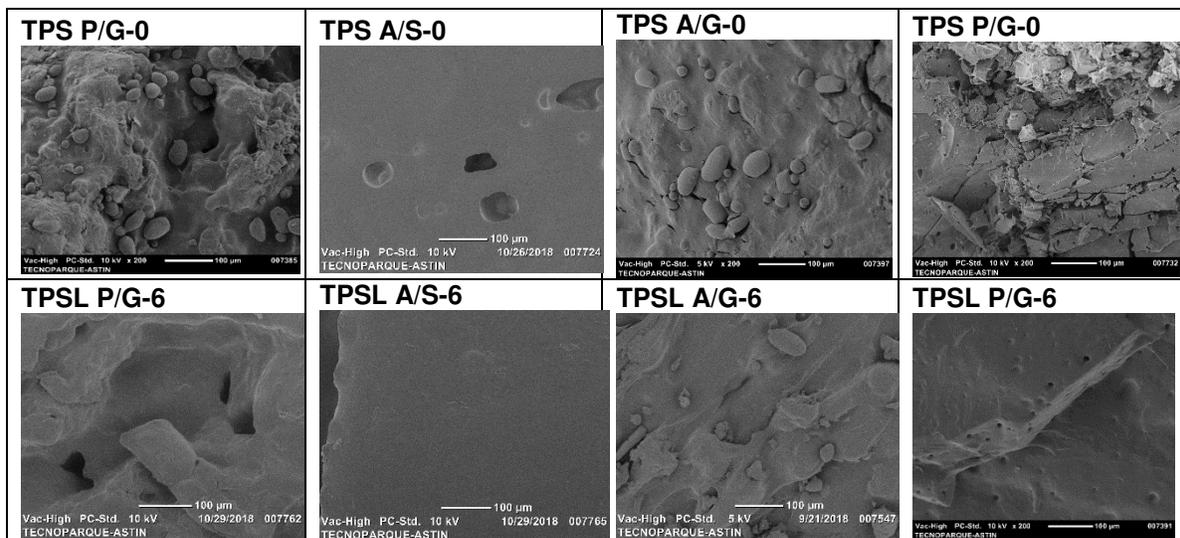


Figura 5. Micrografías obtenidas por SEM de las mezclas a 200x de aumento.

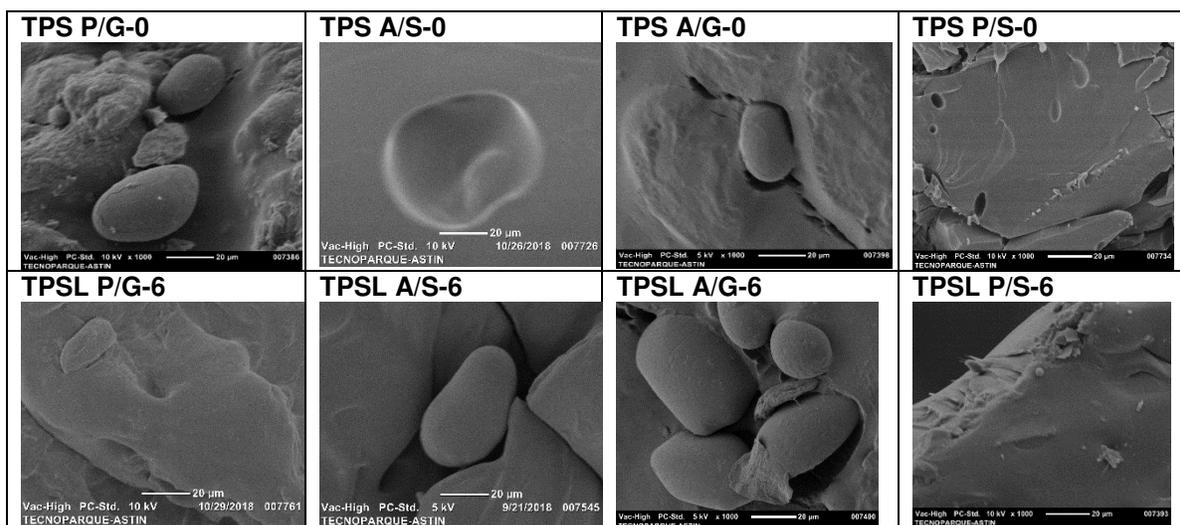


Figura 6. Micrografías obtenidas por SEM de mezclas a 1000x de aumento.



4. CONCLUSIONES

La caracterización térmica a las mezclas mostró mayor estabilidad para las muestras de TPST>TPS, los valores en la temperatura de degradación variaron entre 230 °C hasta 280 °C, mientras que para las transiciones térmicas correspondientes a la temperatura de gelatinización y fusión mostraron una disminución en la cristalinidad para las muestras con ácido oleico al 6%, estos resultados fueron congruentes con el análisis morfológico. Los resultados derivados del análisis reológico oscilatorio tuvieron un comportamiento viscoso en las muestras de TPS, mientras que la presencia del ácido generó transiciones viscosas a elásticas. Por último, se evidenció una reducción en la hidrofobicidad del TPS modificado debido a que algunas de las muestras incrementaron el valor del ángulo de contacto hasta en un ~46%.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se desarrolló gracias al apoyo del Centro Astin, SENA y el grupo de investigación en desarrollo de materiales y productos (GIDEMP), así como al Departamento de Nano- y Biotecnología del Tecnoparque Nodo Cali. Al Consorcio de Investigación y de Innovación del Estado de Tlaxcala (CITLAX) apalancado por el programa de Cátedras CONACYT y al Centro de Investigación en Química Aplicada.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Chen, G. Q., & Patel, M. K. (2011). Plastics derived from biological sources: present and future: a technical and environmental review. *Chemical reviews*, 112(4), 2082-2099.
- [2] Halden, R. U. (2010). Plastics and health risks. *Annual review of public health*, 31, 179-194.
- [3] Thakur, S., Chaudhary, J., Sharma, B., Verma, A., Tamulevicius, S., & Thakur, V. K. (2018). Sustainability of Bioplastics: Opportunities and Challenges. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*.
- [4] Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., & Dalla Rosa, M. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19(12), 634-643.
- [5] European Bioplastics e.V., Institute for Bioplastics and Biocomposites and nova-Institute (2017) European-Bioplastics: Market drivers and development. Available at: <https://www.european-bioplastics.org/market/market-drivers/> (accessed 16 Oct 2018).
- [6] Aeschelmann, F., & Carus, M. (2015). Biobased building blocks and polymers in the world: capacities, production, and applications—status quo and trends towards 2020. *Industrial Biotechnology*, 11(3), 154-159.
- [7] Hildebrandt, J., Bezama, A., & Thrän, D. (2017). Cascade use indicators for selected biopolymers: are we aiming for the right solutions in the design for recycling of bio-based polymers?. *Waste Management & Research*, 35(4), 367-378.
- [8] Fatyeyeva, K., Chappey, C., & Marais, S. (2017). Biopolymer/clay nanocomposites as the high barrier packaging material: recent advances. In *Food Packaging* (pp. 425-463).



- [9] Mohan, C. C., Harini, K., Karthikeyan, S., Sudharsan, K., & Sukumar, M. (2018). Effect of film constituents and different processing conditions on the properties of starch based thermoplastic films. *International journal of biological macromolecules*.
- [10] De Léis, C. M., Nogueira, A. R., Kulay, L., & Tadini, C. C. (2017). Environmental and energy analysis of biopolymer film based on cassava starch in Brazil. *Journal of cleaner production*, 143, 76-89.
- [11] Masina, N., Choonara, Y. E., Kumar, P., du Toit, L. C., Govender, M., Indermun, S., & Pillay, V. (2017). A review of the chemical modification techniques of starch. *Carbohydrate polymers*, 157, 1226-1236.
- [12] Zobel, H. F. (1988). Molecules to granules: a comprehensive starch review. *Starch-Stärke*, 40(2), 44-50.
- [13] Eerlingen, R. C., & Delcour, J. A. (1995). Formation, analysis, structure and properties of type III enzyme resistant starch. *Journal of Cereal Science*, 22(2), 129-138.
- [14] Zain, A. M., Kahar, A. W. M., & Noriman, N. Z. (2016). Chemical-mechanical hydrolysis technique of modified thermoplastic starch for better mechanical performance. *Procedia Chemistry*, 19, 638-645.
- [15] Saliu, O. D., Olatunji, G. A., Olosho, A. I., Adeniyi, A. G., Azeh, Y., Samo, F. T., ... & Ajetomobi, O. O. (2018). Barrier property enhancement of starch citrate bioplastic film by an ammonium-thiourea complex modification. *Journal of Saudi Chemical Society*.
- [16] López, O. V., Zaritzky, N. E., Grossmann, M. V., & García, M. A. (2013). Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. *Journal of Food Engineering*, 116(2), 286-297.
- [17] Zhang, J. F., & Sun, X. (2004). Mechanical properties of poly (lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride. *Biomacromolecules*, 5(4), 1446-1451.
- [18] Wu, C. S. (2005). Improving polylactide/starch biocomposites by grafting polylactide with acrylic acid—characterization and biodegradability assessment. *Macromolecular bioscience*, 5(4), 352-361.
- [19] Zhang, J. F., & Sun, X. (2004). Mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)/starch blends with dioctyl maleate. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(4), 1697-1704.
- [20] Yu, L., Petinakis, E., Dean, K., Liu, H., & Yuan, Q. (2011). Enhancing compatibilizer function by controlled distribution in hydrophobic polylactic acid/hydrophilic starch blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4), 2189-2195.
- [21] Liu, J., Jiang, H., & Chen, L. (2012). Grafting of glycidyl methacrylate onto poly (lactide) and properties of PLA/starch blends compatibilized by the grafted copolymer. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(3), 810-816.
- [22] Ferri, J. M., Garcia-Garcia, D., Sánchez-Nacher, L., Fenollar, O., & Balart, R. (2016). The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly (lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends. *Carbohydrate polymers*, 147, 60-68.



La Santiago
transforma
tu mundo



[23] Bergel, B. F., Osorio, S. D., da Luz, L. M., & Santana, R. M. C. (2018). Effects of hydrophobized starches on thermoplastic starch foams made from potato starch. *Carbohydrate polymers*, 200, 106-114.