

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Desarrollo y Caracterización de un nuevo Termoplástico a base
de Almidón de Yuca Oxidado y Alcohol de Polivinilo para su
Potencial Uso en Extrusión de Plástico**

Proyecto de investigación

Alejandro Laufer Corella

Ingeniería Mecánica

Trabajo de integración curricular presentado como requisito
para la obtención del título de
Ingeniero Mecánico

Quito, 13 de diciembre de 2019

Universidad San Francisco de Quito USFQ
Colegio de Ciencias e Ingeniería

**HOJA DE CALIFICACIÓN
DE TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR**

Desarrollo y Caracterización de un nuevo Termoplástico a base de Almidón de Yuca Oxidado y Alcohol de Polivinilo para su Potencial Uso en Extrusión de Plástico

Alejandro Laufer Corella

Calificación:

Nombre del director, Título académico
Nombre del codirector, Título académico
Nombre del tutor, Título académico

Juan Sebastián Proaño Aviles, PhD
José Francisco Álvarez Barreto, PhD
Marco Francisco León Dunia, M.Sc

Firma del director:

Firma del codirector:

Firma del tutor:

Quito, 13 de diciembre de 2019

Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante: _____

Nombres y apellidos: Alejandro Laufer

Código: 00132741

Cédula de identidad: 1724683923

Lugar y fecha: Quito, 13 de 2019

Agradecimientos

A mi familia por su incondicional amor y apoyo durante toda la carrera.

Especial agradecimiento a mis directores de tesis: José Álvarez y Juan Sebastián Proaño, por su guía, compromiso, apertura, entereza y apoyo en mi desarrollo personal y estudiantil durante mi carrera y mi proceso de titulación. Su nivel de compromiso denota su calidad tanto de personas como de profesionales y educadores.

Al grupo de Biomateriales del departamento de Química, al departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad San Francisco de Quito.

Finalmente, a Isaac Carpio, Juan Martin Villacreses, Mauro Rivadeneira y Nicolas Viñas por la colaboración intelectual.

RESUMEN

Debido a la problemática de la mala gestión de desechos sólidos plásticos y sus consecuencias al medio ambiente, nace la necesidad de buscar nuevos sustitutos al plástico que cumplan con las propiedades de durabilidad, resistencia, estabilidad térmica, estabilidad en agua, bajo costo, y que además cuenten con buenas propiedades de biodegradabilidad. Dentro de estas alternativas, nacen los termoplásticos a base de almidón y plastificante. El presente proyecto propone un nuevo termoplástico a base de almidón de yuca modificado y PVA como plastificante. El proceso de modificación química se da mediante oxidación y esta investigación realiza un análisis comparativo entre dos protocolos diferentes, oxidación mediante peróxido de sodio y mediante peróxido de hidrógeno y catalizados de sulfato de cobre II, considerando sus propiedades químicas y térmicas. Luego, se adiciona PVA en composiciones de 25%, 50% y 75% y se realizaron caracterizaciones térmicas para determinar la mejor composición. Finalmente, se realizaron pruebas de extrusión para identificar el mejor pretratamiento del material para conseguir un filamento continuo para ser candidato como material de impresión 3D.

Palabras clave: Termoplástico, Almidón de Yuca, Alcohol Polivinílico (PVA), Extrusión, Oxidación, Contaminación medioambiental

ABSTRACT

Due to the problem of poor management of solid plastic waste and its consequences to the environment, the need is born to find new substitutes for plastic that meet the properties of durability, resistance, thermal stability, water stability, low cost, and most of all, good biodegradability properties. Within these alternatives, thermoplastics made of starch and plasticizer are a new and potential candidate. This project proposes a new thermoplastic based on modified cassava starch and PVA as a plasticizer. The chemical modification process is carried out by oxidation and this investigation carries out a comparative analysis between two different protocols, oxidation by means of sodium periodate and by hydrogen peroxide and catalyzed copper sulphate II, considering its chemical and thermal properties. Then, PVA is added in 25%, 50% and 75% compositions and thermal characterizations were performed to determine the best composition. Finally, extrusion tests were performed to identify the best pretreatment of the material to achieve a continuous filament in order to be a candidate as a 3D printing material.

Key words: Thermoplastic, Cassava Starch, Poly Vinyl Alcohol (PVA), Extrusion, Oxidation, Enviromental Pollution.

TABLA DE CONTENIDOS

1.	Introducción	11
2.	Materiales y metodología	15
2.1.	Materiales.....	15
2.2.	Metodología.....	16
2.2.1.	Modificación del almidón.....	18
2.2.1.1.	Oxidación con peryodato de sodio.....	18
2.2.1.2.	Oxidación con peróxido.....	19
2.2.2.	Caracterización del almidón	19
2.2.2.1.	Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) 20	
2.2.2.2.	Determinación de grupos carbonilos	20
2.2.2.3.	Determinación de grupos carboxilos	21
2.2.2.4.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	21
2.2.2.5.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	22
2.2.3.	Selección del protocolo	22
2.2.4.	Obtención del termoplástico.....	22
2.2.5.	Proceso de extrusión.....	23
2.2.5.1.	Determinación de los parámetros de extrusión (pruebas preliminares con PVA).....	23
2.2.5.2.	Pretratamiento del termoplástico	23
2.2.5.3.	Modificación de la tolva de alimentación.....	24
2.2.5.4.	Extrusión de varios filamentos con diferentes proporciones de almidón y PVA	24
2.2.6.	Caracterización del filamento.....	25
2.2.6.1.	Caracterización térmica	25
2.2.6.2.	Estereomicroscopía.....	25
3.	Resultados y discusiones.....	26
3.1.	Oxidación del almidón	26
3.2.	Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	26
3.3.	Determinación de grupos carbonilos y carboxilos	28
3.4.	Caracterización térmica del almidón oxidado.....	29
3.4.1.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	29
3.4.2.	Análisis termogravimétrico (TGA)	31
3.5.	Selección del protocolo de oxidación	33

3.6.	Obtención del termoplástico.....	34
3.6.1.	Pruebas preliminares con PVA.....	34
3.6.2.	Pretratamiento del termoplástico	35
3.7.	Caracterización del termoplástico	36
3.7.1.	Caracterización térmica	36
3.7.1.1.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	36
3.7.1.2.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	38
4.	Conclusiones y recomendaciones.....	40
5.	Referencias bibliográficas	42

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Composiciones del termoplástico	25
Tabla 2: Bandas características en los almidones	27
Tabla 3: Contenido grupos carbonilos, carboxilos y oxidación total del almidón de yuca modificado con peróxido de hidrógeno con catalizador	28
Tabla 4: Contenido grupos carbonilos, carboxilos y oxidación total del almidón de yuca modificado con peryodato de sodio	Error! Bookmark not defined.
Tabla 5: Matriz de selección del mejor protocolo	33
Tabla 6: Temperaturas de transición vítrea de los termoplásticos con diferentes composiciones de PVA.	38
Tabla 7: Temperaturas de degradación térmica de los termoplásticos con diferentes composiciones de PVA.	Error! Bookmark not defined.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Flujograma del proceso de oxidación y caracterización	16
Figura 2: Flujograma del proceso de extrusión y caracterización del filamento.....	17
Figura 3: Flujograma del proceso de oxidación mediante peryodato de sodio	18
Figura 4: Flujograma del proceso de oxidación mediante peróxido de hidrógeno	19
Figura 5: A) Estereografía del almidón oxidado con peryodato 1x, B) Estereografía del almidón oxidado con peróxido 2.5X. A) muestra mayor tamaño en el particulado que B)	26
Figura 6: Análisis de espectros FT-IR: A) Almidón de yuca nativo, B) Almidón oxidado con peróxido de hidrógeno y catalizador, C) Almidón oxidado con peryodato de sodio.	28
Figura 7: Gráfica comparativa del flujo de calor [mW] en función de la temperatura [°C]. Se aprecia mayor estabilidad térmica en el almidón oxidado con peróxido de hidrogeno y catalizador.	30
Figura 8: Flujo de calor [mW] en función de la temperatura [°C]: A) Almidón nativo, B) PVA, C) Almidón oxidado con peryodato, D) Almidón oxidado por peróxido.....	30
Figura 9: Pérdida de peso [mg] en función de la temperatura [°C]: A) Almidón nativo, B) PVA, C) Almidón oxidado con peryodato, D) Almidón oxidado por peróxido.....	32
Figura 10: Gráfica comparativa de la pérdida de peso[mg] en función de la temperatura [°C]. Se identifica un comienzo de degradación mucho más abrupto en el almidón oxidado con peróxido que con el resto de las muestras.....	33
Figura 11: Termoplásticos obtenidos: A) 25% Almidón 75% PVA, b) 50% Almidón 50% PVA, C) 75% Almidón 25% PVA.....	34
Figura 12: Filamento extruido de PVA: A) Con pretratamiento de liofilización. B) Con pretratamiento de calentamiento en horno a 100 °C	35
Figura 13: Gráfica comparativa del flujo de calor [mW] en función de la temperatura [°C] de diferentes composiciones para el termoplástico.....	36
Figura 14: Gráfica comparativa del flujo de calor [mW] en función de la temperatura [°C] de diferentes composiciones para el termoplástico [200 – 340 °C].....	37
Figura 15: Gráfica comparativa de la pérdida de peso[mg] en función de la temperatura [°C] para termoplásticos con diferentes composiciones de PVA.	39

1. Introducción

En la actualidad, uno de los más grandes desafíos medioambientales que nuestra sociedad enfrenta es el de la correcta gestión de desechos sólidos, sobre todo de desechos plásticos. Según el informe realizado el 2018 por el Banco Mundial (p.14), hasta la fecha se han generado un estimado de 8300 millones de toneladas de plástico virgen y de toda esta producción un aproximado de 6300 millones de toneladas son residuos, de los cuales el 9% se recicla, el 12% se incinera y el 79% se encuentra en vertederos o en el entorno natural.

El problema principal de los residuos de plástico que se encuentran en el ambiente, según el ecólogo marino Richard Thomson en su publicación “Lost at sea: Where is all the plastic?” realizada el 2004, no solo es su lenta degradabilidad (aproximadamente 450 años), sino la manera en la que se degrada. Thompson reporto que cuando el plástico se encuentra en los océanos, don degradados mediante la acción de rayos UV, microorganismos y diminutos crustáceos (Adelhafidi, 2015), en partículas microscópicas que se encuentran suspendidas en el agua afectando la biodiversidad de los océanos. Se han encontrado estas micropartículas desde las costas de Hawái hasta en el Ártico.

Los plásticos son polímeros sintéticos formados por la unión de varios monómeros mediante un proceso denominado polimerización. Estos tienen la propiedad de ser moldeados mediante calor o presión para adquirir diversas formas al solidificarse, por esta razón existe una gran variedad de aplicaciones del material (García, 2014). La gran mayoría de plásticos tienen su origen en los derivados químicos del petróleo, por esta razón tienen una baja biodegradabilidad y son considerados como contaminantes orgánicos afectando el ambiente y la biota (Rochman MC, et al.,2013).

Los plásticos más usados en todo el mundo son el polietileno [PE, de alta densidad (HDPE), de baja densidad (LDPE) y de baja densidad lineal (LLDPE)], polipropileno (PP), Tereftalato de polietileno (PET) y policloruro de vinilo (PVC). La demanda anual de estos plásticos solo

en Europa es de 13000 kt para PE, 8000 kt para PP, 3000 kt para PET, y 5000 kt para PVC (Plastic Europe, 2013).

Como se ve en estas estadísticas, la demanda de estos materiales plásticos es bastante alta, a pesar de su riesgo ambiental elevado. Los materiales mencionados anteriormente son considerados como no degradables, debido a su alto nivel de hidrofobicidad y elevado peso molecular (Krupp R, 1992). Para llegar a degradar estos materiales, se requiere de una modificación a nivel cristalino, reducir del peso molecular, disminuir la hidrofobicidad y reducir el tamaño de la cadena polimérica a través de la oxidación química para hacer posible una degradación microbiana (Bikiaris, 1999).

Llegar a obtener estas condiciones modificando los plásticos mencionados, no solo conlleva a complicar la producción y manufactura de estos, sino a elevar en grandes proporciones los precios, lo cual no es de interés de la industria y de la misma sociedad que se encuentra acostumbrada y siendo dependiente de las comodidades y ventajas que ofrecen los materiales plásticos (Smith, 2005). Por esta razón, la producción de estos sigue aumentando a un ritmo alarmante. El informe de las Organización de las Naciones Unidas reporto el 2018 que para el 2050 se estima que los desechos plásticos a nivel mundial se incrementaran un 70% si no se toman medidas urgentes. Estas medidas se clasifican según su plan de acción en estrategias de reducción de consumo, de biorremediación (limpieza del medioambiente), el reciclaje y reutilización, y en investigación y desarrollo de sustitutos.

Esta última medida ha tomado gran iniciativa en los últimos años con un aumento en las publicaciones realizadas con respecto al desarrollo de nuevos polímeros debido a su potencial sustituto de plásticos derivados del petróleo (Elsevier, 2018). Dentro de estas investigaciones, un gran porcentaje estudia el uso de almidón para realizar polímeros termoplásticos debido a que es un polisacárido totalmente biodegradable, sintetizado por un gran número de plantas y de bajo costo (Aranda, 2015).

El almidón se constituye de amilosa y amilopectina. La amilosa es un polisacárido lineal formada por la unión α -(1-4) de d-glucosa, por otro lado, la amilopectina también es un polisacárido lineal, sin embargo, está constituida por la unión α -(1-6) de d-glucosa (Baruk, 2009). El almidón se presenta de forma granular con regiones tanto cristalinas como amorfas, por esta razón se considera que el almidón es un material semi-cristalino. Esta propiedad explica que el almidón no se derrita en el sentido tradicional de formar un líquido, sino más bien en una pérdida de cristalinidad debido a la ruptura de los enlaces de hidrogeno (Shanks, 2012). Por esta razón, los procesos para elaborar un termoplástico con almidón en su forma granular es limitado, descartando procesos de inyección y extrusión debido a pobres propiedades mecánicas obtenidas en estos procesos (Qiao, 2011). Esto sucede debido a que comienza una descomposición térmica de los gránulos de almidón antes de que el mismo llegue a fundirse, la alta hidrofilia y su pobre interacción con otros materiales (Vikman, 1999).

A pesar del corto alcance que posee el almidón solo considerando lo mencionado anteriormente, varios estudios indican que estas propiedades pueden mejorarse adicionando plastificante al almidón hasta tal punto de tener propiedades mecánicas y térmicas bastante similares a de los plásticos derivados del petróleo. Este material se denomina almidón plastificado o almidón termoplástico (TPS) (Koch et al., 2010). Las propiedades del mismo se ven afectadas significativamente por los parámetros de procesamiento, contenido de plastificante, contenido de humedad, etc.

A pesar de mejorar las propiedades del almidón con la adición de algún plastificante, este termoplástico aún sigue siendo higroscópico y sus propiedades y estabilidad se ven afectadas por el nivel de humedad debido a que la presencia de la misma, la estructura amorfa resultado de la gelatinización busca volver a reorganizarse, recuperando los enlaces de hidrogeno y, por ende, su cristalinidad. Resultando así en un incremento de la fragilidad del termoplástico (Li y Sarazin, 2008).

Debido al alto potencial de los termoplásticos a base de almidón como un sustituto a los materiales plásticos convencionales y como posible solución a la crisis medioambiental, la comunidad sigue manteniendo sus esfuerzos en la investigación de los TPS's analizando el uso de diferentes fuentes de almidón, tipos de plastificantes, procesamiento y modificación química del almidón nativo.

En el año 2018, Ramiro Ponce, en ese entonces estudiante de ingeniería mecánica, realizó una investigación junto al laboratorio de biomateriales de la Universidad San Francisco con José Álvarez y Michel Vargas como directores de tesis de grado. Dicha investigación proponía el uso de almidón de yuca para realizar polímeros termoplásticos debido a que este es la quinta fuente de almidón con mayor producción en el mundo, la tercera más importante en regiones tropicales, y es de gran facilidad de adquisición en el Ecuador (FAOSTAT, 2009).

La investigación consistió en la modificación química del almidón de yuca mediante la oxidación del mismo con el fin de mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y de estabilidad en agua del almidón. Durante la oxidación, el almidón pierde su cristalinidad y los grupos hidroxilos en el anillo de glucosa son parcialmente oxidados en aldehídos y cetonas, debilitando enlaces de hidrógeno en las cadenas del almidón (introducción de grupos carbonilos), resultando en un mejoramiento de las propiedades mecánicas o endurecimiento del comportamiento termoplástico e hidrofobicidad (Wang, Yu et al., 2007). La sustancia oxidante usada en la investigación fue el peróxido de hidrógeno debido a su bajo costo, efectividad para introducir grupos carbonilos, su biocompatibilidad, ausencia de sustancias nocivas y amigable con el medio ambiente (Sangseethong, Termvejsayanon & Sriroth, 2010). Para mejorar las propiedades de este material aún más, también se adicionó un plastificante, sustancia de bajo peso molecular que se incorpora en la matriz polimérica y mejora la movilidad de las cadenas poliméricas (Zhang, Wang, Zhao y Wang, 2013). Lo cual genera una mayor estabilidad térmica en los procesos de obtención del termoplástico (A.P. Mathew, A.

Dufresne, 2002). Como plastificante se seleccionó alcohol de polivinilo (PVA) que de acuerdo con Follain (2005), es una buena opción para realizar enlaces con polímeros naturales de almidón, debido a su buena solubilidad en agua, su biodegradabilidad y biocompatibilidad.

Esta investigación concluyo en una aceptable estabilidad térmica y propiedades mecánicas (Modulo de Young entre 0.1 y 2 MPa y esfuerzo de fluencia mayor a 20 MPa), la efectividad de la modificación química del almidón mediante la oxidación del mismo y propiedades de hidrofobicidad pobres (Ponce et all., 2017).

A partir de esta información, se identifica la necesidad de un procedimiento que concluya en un aumento en las propiedades de hidrofobicidad. Este es el punto de partida para la presente investigación que busca determinar alternativas al proceso de oxidación del almidón. Seguido de la correspondiente caracterización química, térmica y mecánica para cada método de oxidación.

A continuación, se realizó un proceso de extrusión del almidón para diferentes proporciones de almidón y PVA para determinar cuál composición resulta en mejores propiedades mecánicas y térmicas.

2. Materiales y metodología

2.1. Materiales

El almidón de yuca fue obtenido de tiendas locales del Ecuador, cloruro de hidroxilamina (ACS Reagent Grade, 5470-11, ACROS Organics), alcohol polivinílico (Mowiol 28-99, MW 145000 g/mol, ALDRICH).

2.2. Metodología

Para la elaboración de un termoplástico a base de almidón de yuca oxidado con adiciones de PVA y su caracterización se llevó a cabo los procesos que se observan en la siguiente figura:

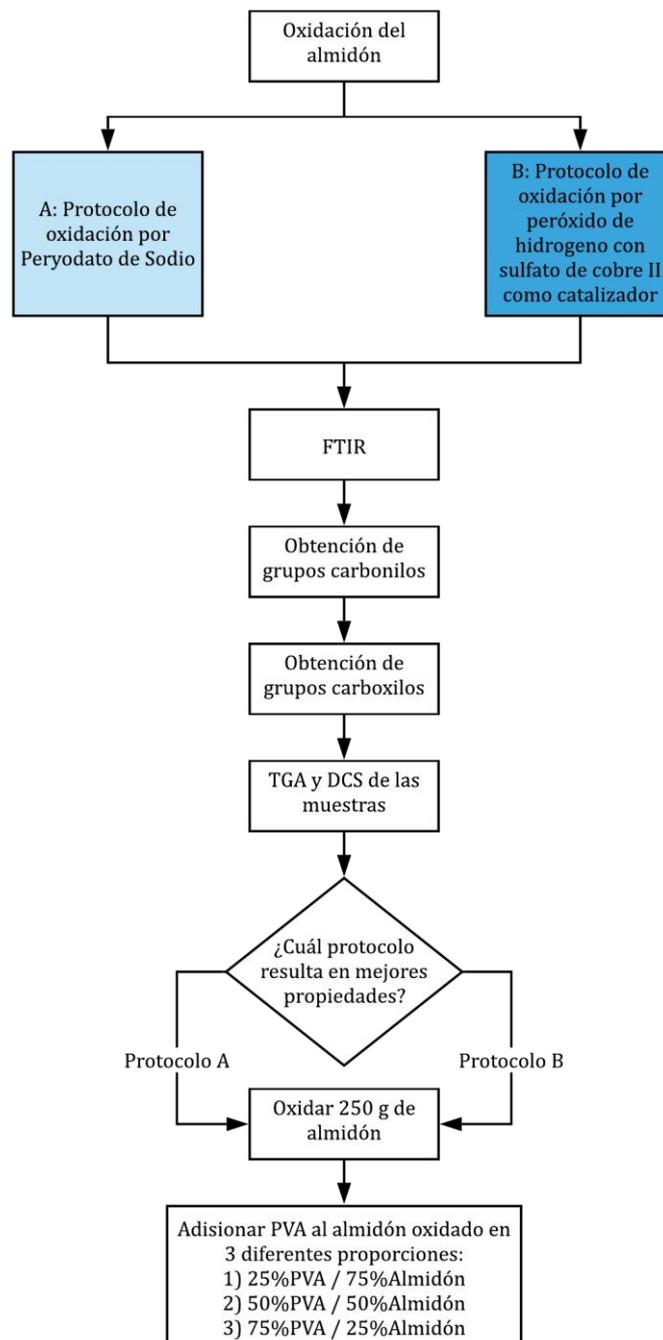


Figura 1: Flujograma del proceso de oxidación y caracterización

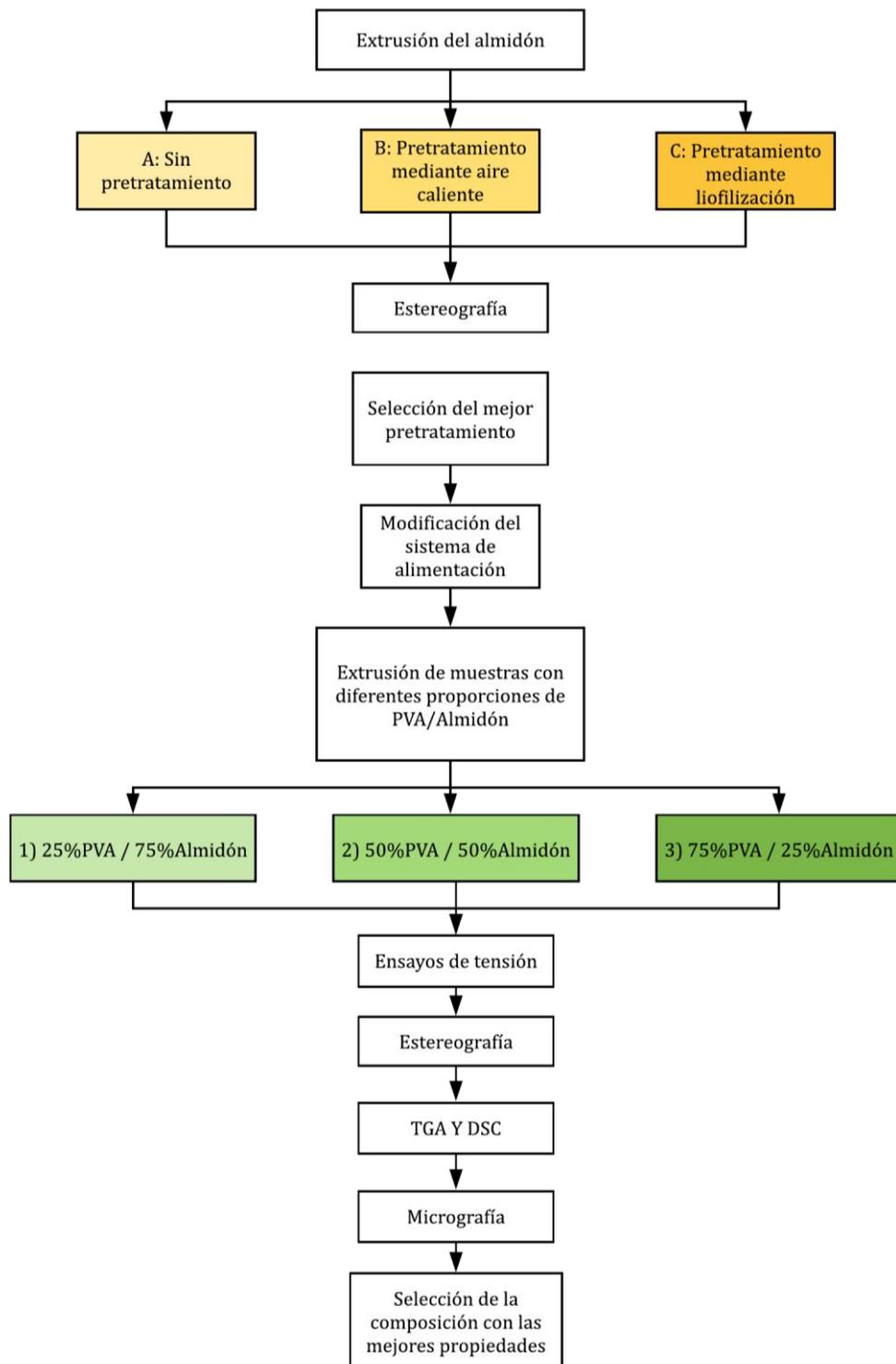


Figura 2: Flujograma del proceso de extrusión y caracterización del filamento

2.2.1. Modificación del almidón

2.2.1.1. *Oxidación con peryodato de sodio*

Los granos de almidón, en presencia del agua y a temperaturas mayores a 53°C comienzan a hincharse hasta formar una pasta viscosa, perdiendo así la cristalinidad. Este proceso es conocido como gelatinización (Liu, 2009). Este proceso se da debido a la ruptura de los enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares permitiendo que se facilite la modificación química (Ratnayake y Jackson, 2008).

La oxidación fue llevada a cabo mediante una modificación de la metodología propuesta por Lorena García (2007) con peryodato de sodio (NaIO_4). Se preparó una solución de 5% m/v de almidón de yuca nativo con agua destilada la cual fue mezclada en una relación 1:1 con una solución de peryodato de sodio 2% m/v bajo agitación magnética durante 5 horas. Posteriormente, se agregó 2 ml de etilenglicol para detener la reacción y se realizó un lavado por filtración al vacío con un litro de agua destilada. Finalmente, el almidón oxidado se seca en un horno de convección de aire a 40°C durante 96 horas. Después del secado, el almidón modificado fue triturado para la subsecuente etapa de extrusión y caracterización.

En la siguiente figura se presenta un esquema representativo del proceso de oxidación del almidón.

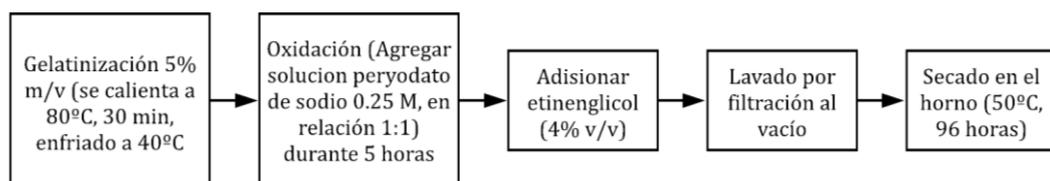


Figura 3: Flujo de trabajo del proceso de oxidación mediante peryodato de sodio

2.2.1.2. Oxidación con peróxido

La oxidación fue llevada a cabo mediante una adaptación de la metodología propuesta por Parovuori, et al., (1995). Primero se preparó una solución de peróxido de hidrogeno a 10% v/v con agua destilada. Para su modificación, una solución de almidón de yuca 2% m/v fue gelatinizada a 80°C durante 30 minutos bajo agitación magnética. Luego se deja enfriar el almidón gelatinizado a temperatura ambiente y se ajusta el pH a 7. Posteriormente, se agrega sulfato de cobre II (CuSO_4) 0.1 % m/v como catalizador para obtener un alto grado de oxidación como lo propone Lu, et al., (2013). Por cada 2 gramos de almidón gelatinizado, se agregan 6.25 ml de peróxido de hidrogeno paulatinamente en el transcurso de 1 hora y manteniendo el pH a 7. Una vez transcurrido ese tiempo, un volumen igual de etanol 70 % v/v fue agregado y se dejó precipitar durante 1 hora. El sobrenadante se descarta y finalmente se realiza un lavado mediante filtración al vacío para su posterior secado en el horno a 40°C durante 96 horas.

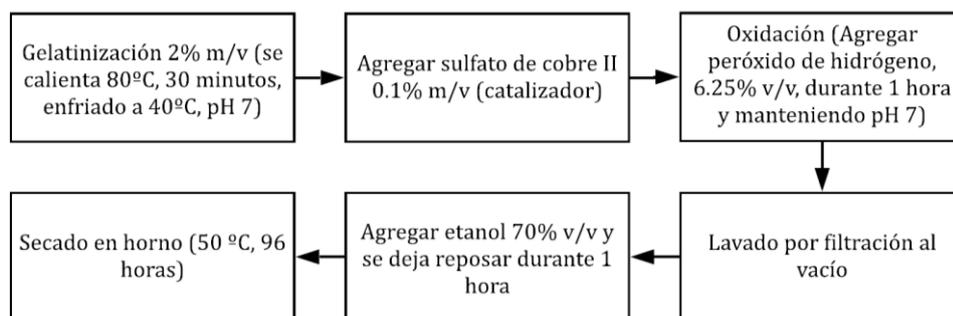


Figura 4: Flujograma del proceso de oxidación mediante peróxido de hidrógeno

2.2.2. Caracterización del almidón

La modificación química del almidón resulta en un cambio en las propiedades mecánicas, térmicas, químicas y de estabilidad (por la oxidación de grupos

hidroxilos y formación de grupos carbonilos y carboxilos) (Smith 1967). Por ende, es necesario realizar diferentes caracterizaciones para determinar las propiedades del nuevo material.

2.2.2.1. Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Se realizaron análisis en un espectrómetro modelo Cary 630 FTIR (Agilent Technologies) del almidón de yuca nativo, del almidón oxidado con peryodato de sodio y al almidón oxidado con peróxido de hidrogeno con catalizador.

2.2.2.2. Determinación de grupos carbonilos

El número de grupos carbonilos fueron determinados mediante la metodología propuesta por Smith, et al., (1967). Se gelatiniza una solución de un gramo de almidón en 25mL de agua destilada con agitación constante. Una vez enfriada a temperatura ambiente, el pH fue ajustado a 3.2 mediante una solución de HCl 0.1M. Luego, se adicionan 15mL de cloruro de hidroxilamina (HONH₂·HCl) (25 gramos de cloruro de hidroxilamina + 100 mL de NaOH 0.5 M en una solución de 500mL). Posteriormente la mezcla fue incubada a 40°C durante 4 horas. Finalmente, se realizó una titulación potenciométrica con HCl 0.1 M hasta que el pH alcanzó 3.2. La cantidad de grupos carbonilos por 100 unidades de glucosa (CO/100GU), se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{CO}{100GU} = \frac{(Vb - Vs) * M * 0.028 * 100}{W}$$

Donde Vb es el volumen de HCl usado en la titulación de la hidroxilamina, Vs el volumen de HCl requerido para la muestra oxidada, M es la molaridad del HCl y W al peso de la muestra.

2.2.2.3. *Determinación de grupos carboxilos*

El número de grupos carbonilos fue determinado mediante el protocolo propuesto por Parovouri, et al. en 1995. Se suspende un gramo de la muestra en 60 mL de agua destilada. Se gelatiniza la solución a 80 °C durante 30 minutos con agitación constante. Posteriormente, se realiza una titulación potenciométrica con NaOH 0.01 M hasta llegar a un pH de 8.2. La cantidad de grupos carboxilos por cada 100 unidades de glucosa se calcula con la siguiente ecuación:

$$\frac{COOH}{100GU} = \frac{(V_s - V_b) * M * 0.045 * 100}{W}$$

Donde V_s es el volumen de NaOH requerido para la titulación de la muestra del almidón oxidado, V_b es el volumen de NaOH requerido para la titulación del almidón nativo (control/blanco), M es la molaridad de NaOH y W es el peso de la muestra.

2.2.2.4. *Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*

Se realizó este análisis para las muestras de almidón nativo de yuca, PVA, almidón oxidado con peryodato de sodio y almidón oxidado con peróxido de hidrogeno. El análisis fue realizado usando un equipo Perkin Elmer Simultaneous Thermal Analyzer STA 8000, con atmosfera de nitrógeno, desde 25 °C hasta 600 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. La cantidad de muestra usada para este análisis fue de 5 mg. Mediante este ensayo se obtuvo la temperatura de transición vítrea, entalpia de fusión y la fusión de la muestra de acuerdo con la norma ASTM D3418.

2.2.2.5. *Análisis termogravimétrico (TGA)*

Se realizó este análisis para las muestras de almidón nativo de yuca, PVA, almidón oxidado con peryodato de sodio y almidón oxidado con peróxido de hidrogeno. Este análisis se realizó usando un equipo Perkin Elmer Simultaneous Thermal Analyzer STA 8000, con una atmosfera de nitrógeno, desde 25 °C hasta 600 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Con muestras de 5 mg por cada ensayo. Este análisis permite determinar la perdida porcentual de masa conforme se da un incremento en la temperatura. De esta manera se puede analizar la estabilidad térmica del material de acuerdo con la norma ASTM E2550.

2.2.3. Selección del protocolo

Para la elección del mejor protocolo de oxidación, se realizó una matriz de selección con los parámetros de: tiempo de oxidación, complejidad del proceso, precio, resultados de la caracterización química y térmica.

2.2.4. Obtención del termoplástico

El almidón oxidado molido fue gelatinizado en agua destilada al 5% m/v, a 80 °C y con agitación constante por dos horas y después enfriado a 40 °C. A parte el PVA es disuelto en agua destilada al 10% m/v, a 90 °C. Una vez disuelto totalmente, se agregó la solución de PVA a la solución del almidón oxidado es se mantuvo en agitación constante durante 30 minutos para homogeneizar la mezcla. A continuación, fue colocada en un molde de aluminio y fue secada en el horno a 40 °C durante varios días hasta que el peso se mantuvo constante. Una vez seco el termoplástico, este fue molido para su posterior extrusión.

2.2.5. Proceso de extrusión

El proceso de extrusión fue realizado con un equipo Wellzoom con un controlador de temperatura proporcional, integral y derivativo marca Berme rex c-100 el cual permite mantener un adecuado control de temperatura en todo el proceso de extrusión mediante un cálculo de la desviación entre un valor medio y un valor deseado. Los parámetros que utiliza este mecanismo de control son el proporcional, que analiza el error actual, el integral que depende de los errores pasados y el derivativo que predice errores futuros. Mediante la suma de estas tres acciones, el controlador suministra la potencia adecuada en el sistema.

2.2.5.1. *Determinación de los parámetros de extrusión (pruebas preliminares con PVA)*

Se realizaron pruebas de extrusión sobre el PVA para familiarizarse con el equipo y para determinar el rango de temperaturas de extrusión que posee el PVA. Como el termoplástico que se busca desarrollar se compone de almidón y plastificante, las propiedades térmicas de ambos materiales deben ser similares para que pueda llevarse a cabo un correcto proceso de extrusión.

2.2.5.2. *Pretratamiento del termoplástico*

Luego de desarrollar las pruebas de extrusión, se determinó que antes del proceso de extrusión, se debe realizar un proceso de pretratamiento sobre el material a extruir debido a la presencia de humedad en la muestra. Un ligero contenido de agua genera burbujas dentro del filamento, que luego de salir de la cámara de extrusión a presión ambiente, generan deformación e irregularidades sobre el filamento.

Con el propósito de generar un filamento con un diámetro uniforme, se propusieron diferentes pretratamientos para eliminar el contenido de humedad.

El primero consiste en calentar el material mediante el flujo de aire caliente sobre el mismo, ya sea mediante un horno de convección o mediante una pistola de calor. El segundo método consiste en eliminar el contenido de agua mediante liofilización, proceso que consiste en el congelamiento y posterior sublimación del contenido de agua a presiones reducidas. La literatura reporta que este método es el más eficiente para secar compuestos orgánicos debido a que sus composiciones cualitativas y cuantitativas no se ven afectadas (Garrett, 2012).

2.2.5.3. *Modificación de la tolva de alimentación*

Debido a la necesidad de un pretratamiento del material, se necesita un nuevo modelo para la tolva de alimentación que tenga un acople para que el aire caliente pueda entrar y salir con facilidad. Este nuevo modelo fue diseñado en fusión 360 e impreso en 3D con PETG, debido a que este material tiene las más altas propiedades térmicas entre los materiales convencionales para impresión en 3D con una temperatura de impresión de 240 °C (AccessEngineeringDataVis, 2019).

2.2.5.4. *Extrusión de varios filamentos con diferentes proporciones de almidón y PVA*

Como se mencionó en secciones anteriores, se desea identificar el efecto del plastificante sobre el almidón. La literatura reporta que, debido a la presencia del plastificante, las uniones inter e intramoleculares de hidrogeno se rompen

permitiendo una mayor movilidad de las cadenas poliméricas debido al aumento del volumen libre de las mismas (Zhang, Wang, Zhao y Wang, 2013). Las composiciones de los termoplásticos realizados se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 1: Composiciones del termoplástico

Muestra	Almidón oxidado%(p/p)	PVA % (p/p) (con respecto al peso del almidón oxidado)
25%PVA	75	25
50%PVA	50	50
75%PVA	25	75

2.2.6. Caracterización del filamento

2.2.6.1. *Caracterización térmica*

Se realiza una caracterización térmica sobre el filamento para analizar el cambio en las propiedades térmicas del material luego de haber sido extruido. Es importante conocer el efecto que tiene el PVA sobre el almidón en el proceso de extrusión, por ende, se realizó un TGA y un DSC a los filamentos extruidos con las composiciones definidas en la **Tabla 1**, usando la metodología explicada en las secciones 2.2.2.4. y 2.2.2.5.

2.2.6.2. *Estereomicroscopía*

Se uso un estereomicroscopio marca Olympus modelo SZX16 para realizar una inspección visual comparando la morfología de los diferentes filamentos con su composición de PVA y almidón respectiva. Los microscopios estereoscópicos son usados para examinar muestras tanto bajo luz reflejada

(episcópica) como transmitida (diascópica). De esta manera, en las imágenes obtenidas se aprecia de mejor manera la profundidad y contraste para mejorar la interpretación de la muestra (Nothnagle, Chambers y Davidson, 2015).

3. Resultados y discusiones

3.1. Oxidación del almidón

Al finalizar la etapa de secado y de molido se obtuvieron las muestras de almidón oxidado con peryodato de sodio y con peróxido de hidrogeno con catalizador. Como se puede observar en la siguiente figura, el color del almidón oxidado con peróxido con catalizador adquirió un color celeste pálido después de ser oxidado, a diferencia del almidón oxidado con peryodato de sodio. Además, se puede apreciar un tamaño de particulado menor para el almidón B) en comparación al A), por más que el proceso de molido fue el mismo para ambos.

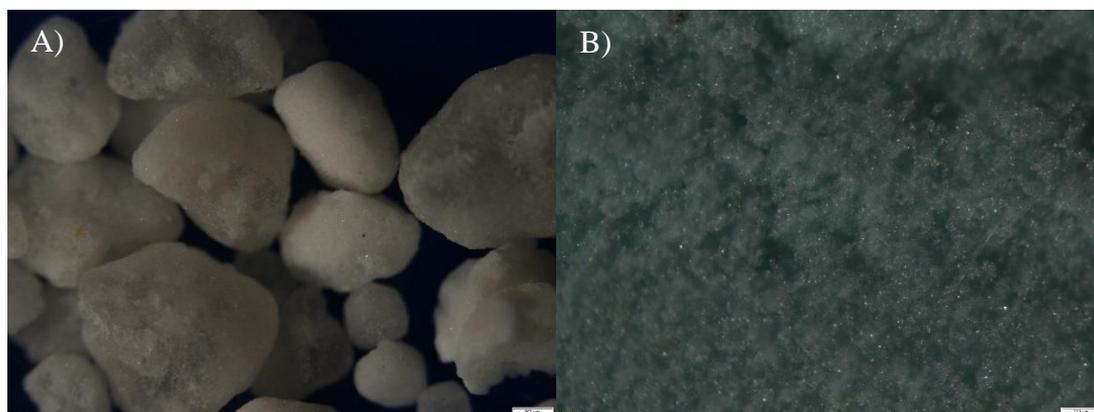


Figura 5: A) Estereografía del almidón oxidado con peryodato 1x, B) Estereografía del almidón oxidado con peróxido 2.5X. A) muestra mayor tamaño en el particulado que B)

3.2. Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de transmitancia para el almidón nativo y oxidado con los dos protocolos de oxidación se muestran en la **Figura 6**.

La asignación de las bandas a los tipos de enlaces presentes en los almidones se resume en la **Tabla 2**.

Tabla 2: Bandas características en los almidones, en el espectro infrarrojo

Numero de onda [1/cm]	Apariencia	Grupo
3900-3300	Fuerte, ancha	Tensión O-H
2900-2880	Débil, ancha	Tensión C-H
1662-1626	Débil	Tensión C=C y C=O
1420-1330	Débil	Flexión O-H
1200-1000	Fuerte, ancha	Tensión C-O

El espectro de los almidones como se ve en la **Figura 6** presenta bandas en 3900-3300 vibraciones de tensión en los enlaces O-H, en 2900-2880 correspondientes a vibraciones de tensión de los enlaces C-H, en el rango de 1662-1626 se debe a vibraciones de tensión de los enlaces C=O y C=C que implican un aumento en el contenido de aldehídos, la presencia de grupos carbonilos y carboxilos en las tres muestras y por ende, confirma la oxidación en la muestra (Da Róz et al., 2010). Los picos que se encuentran en la banda 1420-1330 corresponden a vibraciones de flexión de enlaces O-H y finalmente el pico mas pronunciado en la banda entre 1200-1000 corresponde a enlaces de tensión C-O del almidón.

Analizando los aspectos de cada muestra, no se observan diferencias significativas. Las muestras son químicamente muy similares y, por ende, su espectro no evidencia cambios importantes.

También es importante mencionar que el equipo usado en el laboratorio para este análisis tiene un efecto de aberración ATR (Attenuated total reflectance), el cual genera bastante incertidumbre en los resultados dentro de bandas en número de ondas muy altos. Por esta razón, no se puede asegurar que no existan picos entre los rangos de número de onda 2800-1800 debido al afecto de la aberración ATR.

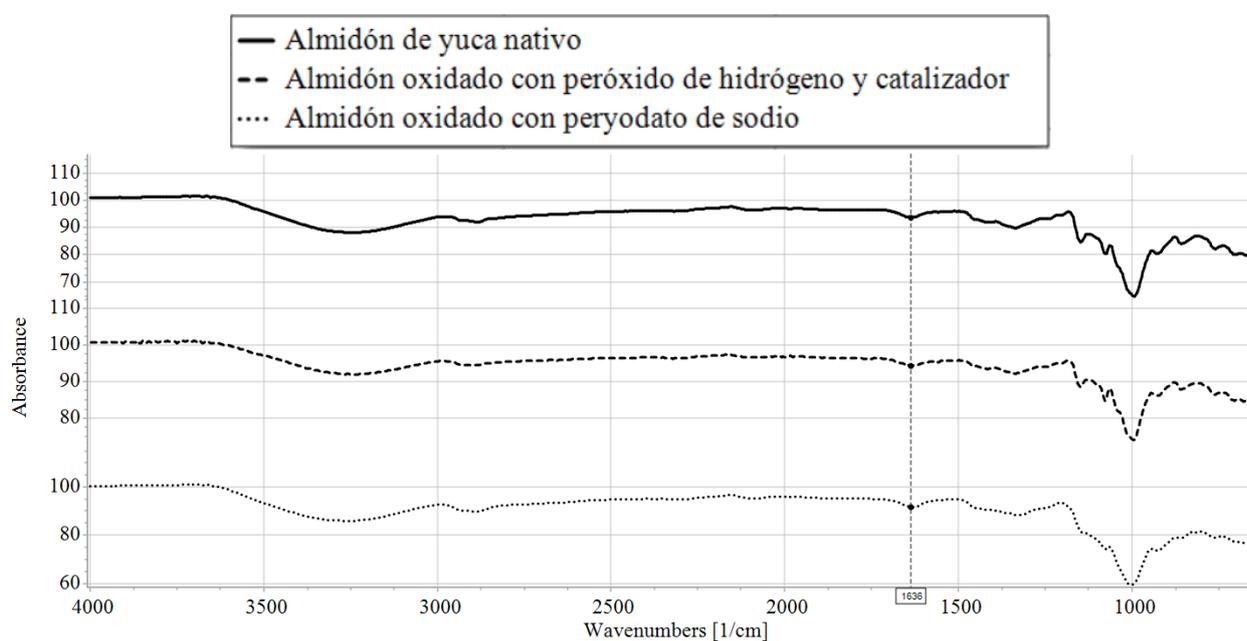


Figura 6: Análisis de espectros FT-IR: A) Almidón de yuca nativo, B) Almidón oxidado con peróxido de hidrógeno y catalizador, C) Almidón oxidado con peryodato de sodio.

3.3. Determinación de grupos carbonilos y carboxilos

El número de grupos carboxilos y carbonilos obtenidos para las muestras de almidón oxidado con peróxido de hidrogeno con catalizador y oxidado con peryodato de sodio se muestran en la **Tabla 2** y **3**, respectivamente.

Tabla 3: Contenido grupos carbonilos y carboxilos de los almidones oxidados

Protocolo de oxidación	Contenido de grupos carbonilos (CO/100GU)	Contenido de grupos carboxilos (COOH/100GU)
Mediante peróxido de hidrógeno con catalizador	1.1055±0.0891	0.0219±0.0034
Mediante peryodato de sodio	1.5574±0.021	0.0475±0.0095

Los resultados muestran que, para los dos protocolos de oxidación, el número de grupos carbonilos predomina sobre el número de grupos carboxilos después del proceso de

oxidación. En el proceso de oxidación, los factores del valor del pH al momento de la oxidación, la temperatura y el tiempo de reacción determinan el grado de oxidación del almidón. Este es medido como la suma de ambos grupos representando la despolimerización parcial de las cadenas poliméricas que conforman al almidón. Como explica Bikiaris (1999) cadenas más cortas implican una mayor biodegradabilidad.

En el presente estudio se observa que el grado de oxidación con peryodato es mayor comparado al protocolo con peróxido, lo cual puede implicar que las propiedades mecánicas del almidón oxidado con el protocolo A) podrían ser mayores (Zhang, 2009).

Finalmente, comparando con los estudios realizados por el grupo de Biomateriales de la Universidad San Francisco de Quito, se ve que los resultados obtenidos en esta investigación son consistentes en el sentido que el número de grupos carbonilos es mayor al de carboxilos por cerca de dos grados de magnitud.

3.4. Caracterización térmica del almidón oxidado

3.4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Como esta investigación también se enfoca en el proceso de extrusión de este termoplástico, es de crucial interés el rango de temperaturas donde el termoplástico puede ser extruido. Este rango está dado por el punto de cristalización del almidón oxidado y por el punto en la gráfica donde comienza el proceso de pirólisis de la muestra. Este punto se identifica en las gráficas justo antes de un abrupto pico que significa que la muestra necesita de más energía por parte del equipo para mantener una rampa de temperatura constante.

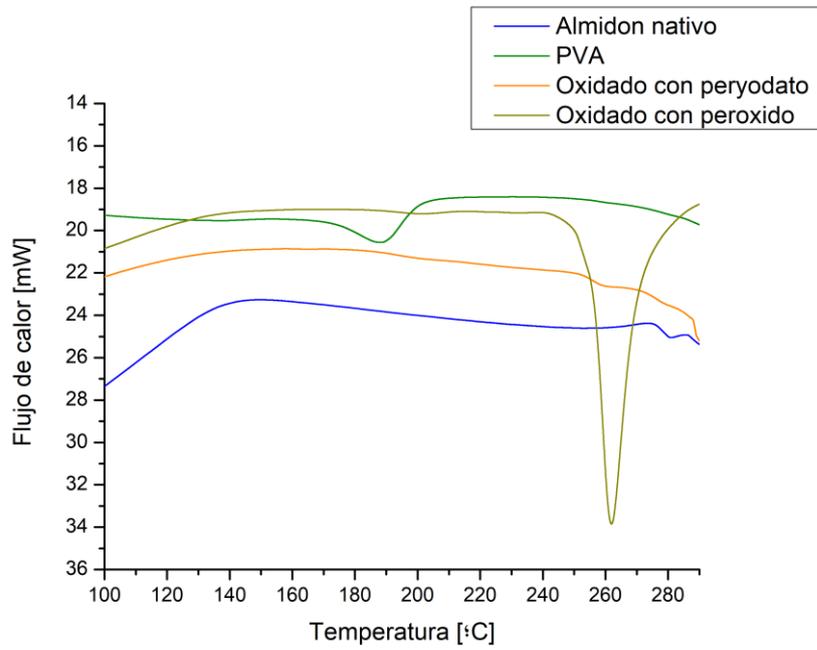


Figura 7: Gráfica comparativa del flujo de calor [mW] en función de la temperatura [°C]. Se aprecia mayor estabilidad térmica en el almidón oxidado con peróxido de hidrogeno y catalizador.

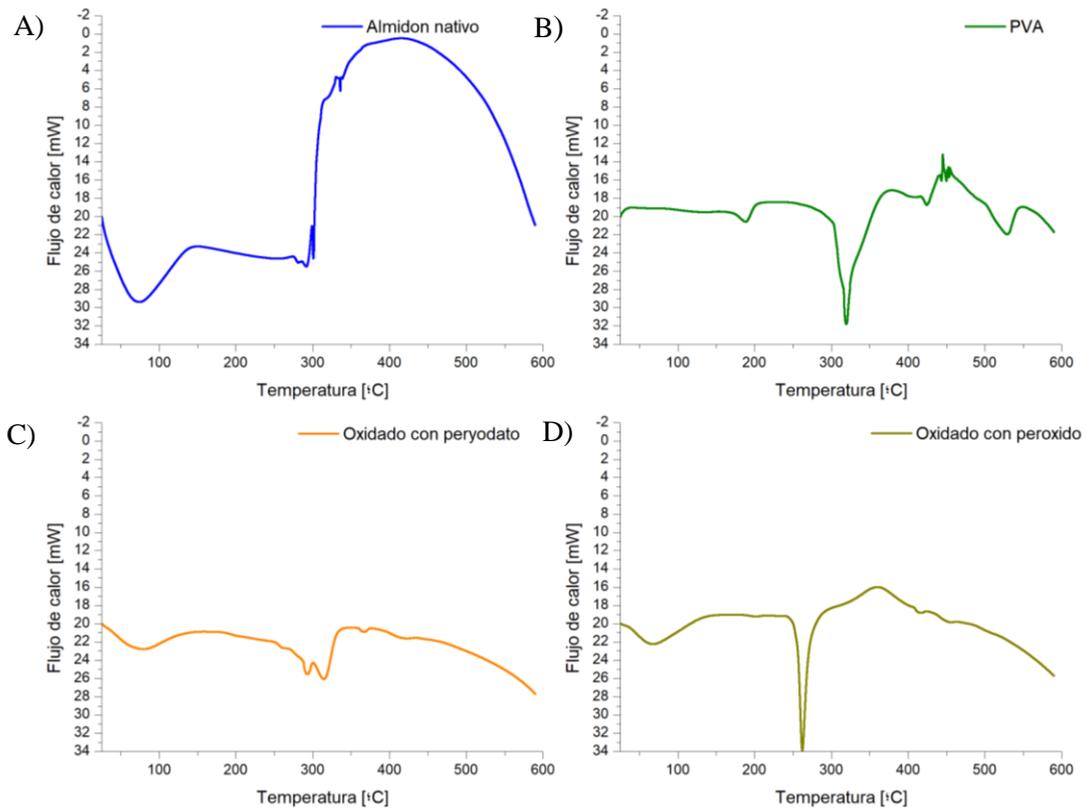


Figura 8: Flujo de calor [mW] en función de la temperatura [°C]: A) Almidón nativo, B) PVA, C) Almidón oxidado con peryodato, D) Almidón oxidado por peróxido.

Se puede apreciar en la **Figura 8** que el comportamiento entre el PVA y almidón oxidado con peróxido son bastante similares en el rango de 200 (temperatura de transición vítrea del PVA, a 240 °C que es la temperatura en la cual empieza el proceso de degradación del almidón. Para el almidón oxidado con peryodato, se puede apreciar una pendiente que indica que el almidón necesita más energía para mantener la rampa de temperatura, sin embargo, la degradación del mismo empieza a los 240 grados, esto significa a nivel molecular del almidón, se están dando procesos en donde el almidón necesita más energía para llevarlos a cabo (Vaibhav, 2018).

Observando la **Figura 7**, se puede apreciar la similitud entre el PVA y el almidón oxidado con peróxido de hidrogeno, lo cual significa que, térmicamente, es el mejor candidato para realizar la extrusión del termoplástico.

3.4.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Mediante este ensayo se determinó la estabilidad térmica de las muestras. Se puede observar que al inicio del proceso existe una leve pendiente que se debe a la pérdida de elementos volátiles como humedad, algunos monómeros y solventes. En el caso del presente estudio, debido a que las muestras nunca estuvieron en contacto con el ambiente, la pendiente es leve y representa la pérdida de humedad de las muestras.

Según Sin et. al. (2010) la siguiente etapa de degradación de los almidones es la descomposición de grupos hidroxilos, la cual empieza alrededor de los 310 °C, la cual genera residuos de carbono y una pérdida de cerca del 80 % en peso. A partir de los 340 °C, se da la etapa final de descomposición en donde todo el almidón se carbonizo. En esta etapa, los residuos finales son únicamente carbón mezclado con ceniza.

Como se observa en la Figura 9, la curva de degradación del PVA y el almidón oxidado con peróxido son más similares en comparación a las otras dos. Sin embargo, el proceso de degradación segundo empieza a los 250 °C en comparación al PVA y el almidón

oxidado con peryodato los cuales tienen una temperatura de degradación cerca de los 300 °C.

También se puede identificar que la pendiente en la gráfica del almidón oxidado con peróxido es mucho más abrupta que la del almidón oxidado con peryodato, eso significa que un ligero aumento de temperatura después de ese punto empezara una degradación rápida del mismo.

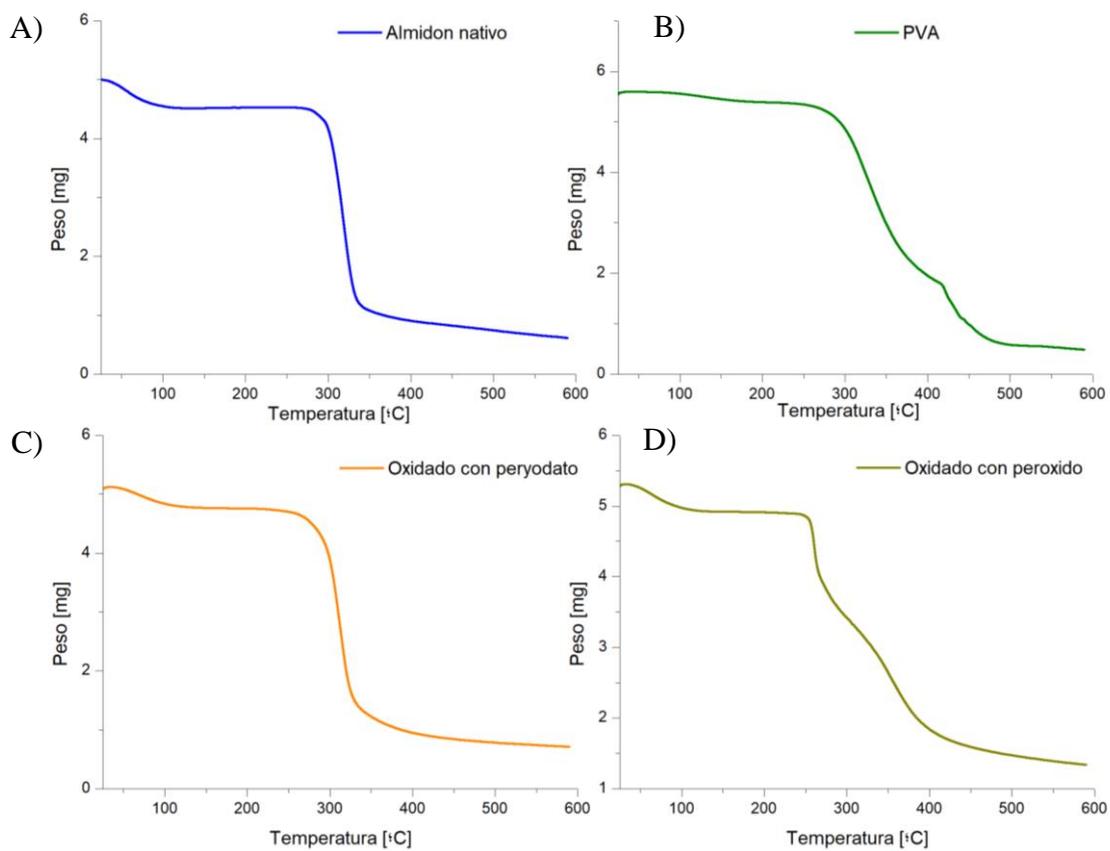


Figura 9: Pérdida de peso [mg] en función de la temperatura [°C]: A) Almidón nativo, B) PVA, C) Almidón oxidado con peryodato, D) Almidón oxidado por peróxido.

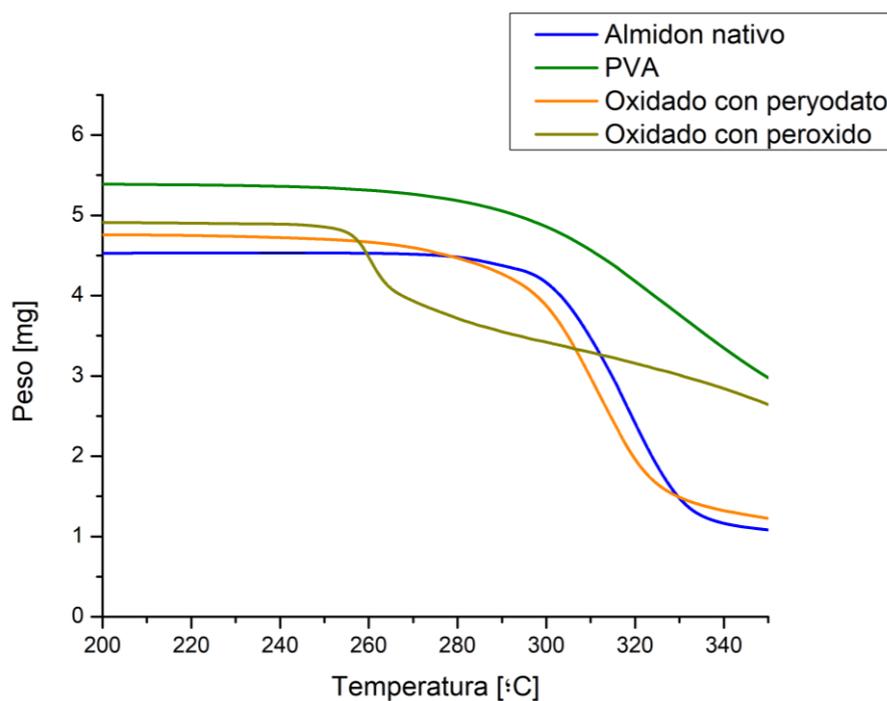


Figura 10: Gráfica comparativa de la pérdida de peso [mg] en función de la temperatura [°C]. Se identifica un comienzo de degradación mucho más abrupto en el almidón oxidado con peróxido que con el resto de las muestras.

3.5. Selección del protocolo de oxidación

Tabla 4: Matriz de selección del mejor protocolo de oxidación

Criterio	Concepto 1	Concepto 2
	<i>Oxidación con peryodato de sodio</i>	<i>Oxidación con peróxido de hidrógeno</i>
Complejidad [1]	1	0
Tiempo [2]	2	0
Costo [3]	0	3
Grupos carboxilos [4]	0	4
Grupos carbonilos [5]	5	0
TGA y DSC [5]	0	5
TOTAL	8	12

Después de considerar todos los criterios de selección obtenidos en las anteriores secciones de esta investigación, se determinó que el protocolo de oxidación con peróxido de hidrogeno y catalizador genera mejores características tanto de estabilidad en agua como

térmicas para el proceso de extrusión del mismo. Por ende, será el protocolo usado para oxidar el almidón para posteriormente adicionar PVA como plastificante y generar el termoplástico.

3.6. Obtención del termoplástico

Mediante adiciones de PVA se obtuvieron las siguientes composiciones para los termoplásticos. Como se puede apreciar en la **Figura 11**, el almidón oxidado con peróxido de hidrogeno y catalizador presenta un color verde bastante fuerte, sin embargo, dependiendo de la proporción usada en las composiciones, la tonalidad del mismo cambia.

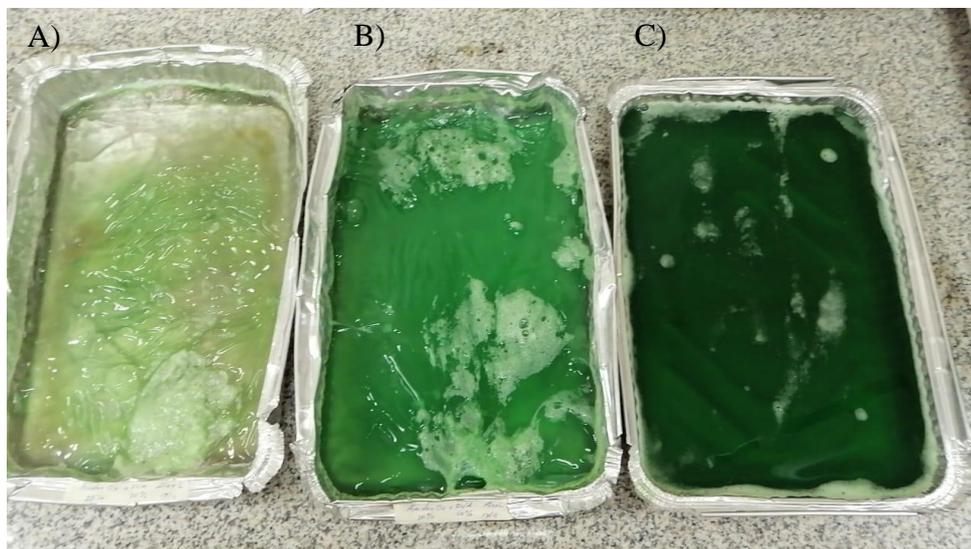


Figura 11: Termoplásticos obtenidos: A) 25% Almidón 75% PVA, b) 50% Almidón 50% PVA, C) 75% Almidón 25% PVA

3.6.1. Pruebas preliminares con PVA

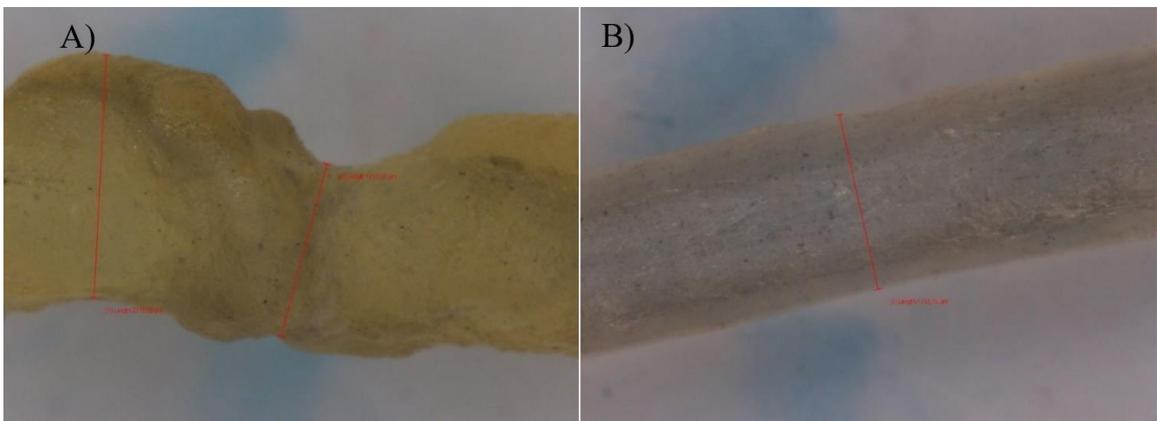
Mediante las pruebas preliminar que se realizaron sobre el PVA, se concluyó que este material (y el almidón también) contienen un alto contenido de humedad en su composición, por ende, al extruirse se generan burbujas dentro del filamento las cuales generan bastantes discontinuidades sobre el filamento, las cuales podrían concluir en concentradores de esfuerzo sobre el mismo. Por ende, se identifica la necesidad de reducir el nivel de humedad al máximo antes de extruir.

3.6.2. Pretratamiento del termoplástico

Para eliminar el contenido de humedad, se propuso realizar un pretratamiento del material antes de extruirlo.

Secando el PVA en un horno de convección a 100 grados hizo que el mismo cambiara de color a un amarillo y se obtuvo un filamento totalmente discontinuo y frágil.

Liofilizando el material antes de extruirlo en cambio genero un filamento con mejor resistencia y con menos irregularidades como se observa en la **Figura 1**.



*Figura 12: Filamento extruido de PVA: A) Con pretratamiento de liofilización.
B) Con pretratamiento de calentamiento en horno a 100 °C*

Sin embargo, el principal inconveniente de un pretratamiento al material es que, al momento de depositarlo en la tolva de alimentación del extrusor, en la mismo vuelve a absorber humedad al transcurrir pocos minutos, por ende, se identifica la necesidad de una tolva de secado en el proceso de extrusión que asegure que el material liofilizado se mantenga libre de humedad a lo largo del proceso de extrusión.

3.7. Caracterización del termoplástico

3.7.1. Caracterización térmica

3.7.1.1. *Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*

De la misma manera, se realizó un DSC a las muestras del termoplástico con diferentes composiciones para determinar la manera en la que la proporción del PVA afecta las propiedades térmicas del material. Mediante la **Figura 13** se puede apreciar como la presencia del plastificante en la mezcla con almidón produce una modificación significativa a las propiedades del almidón modificado. La principal diferencia es que el pico endotérmico más significativo (el cual indica el punto en el que empieza la degradación térmica del material, se ha desplazado más a la derecha. Así mismo se puede ver como el proceso de degradación requiere de más energía con la presencia del plastificante. Esto podría explicarse debido a que el PVA tiene un calor específico bastante alto, por ende, necesita de más energía para que las cadenas moleculares que lo componen se rompan para que el termoplástico se degrade.

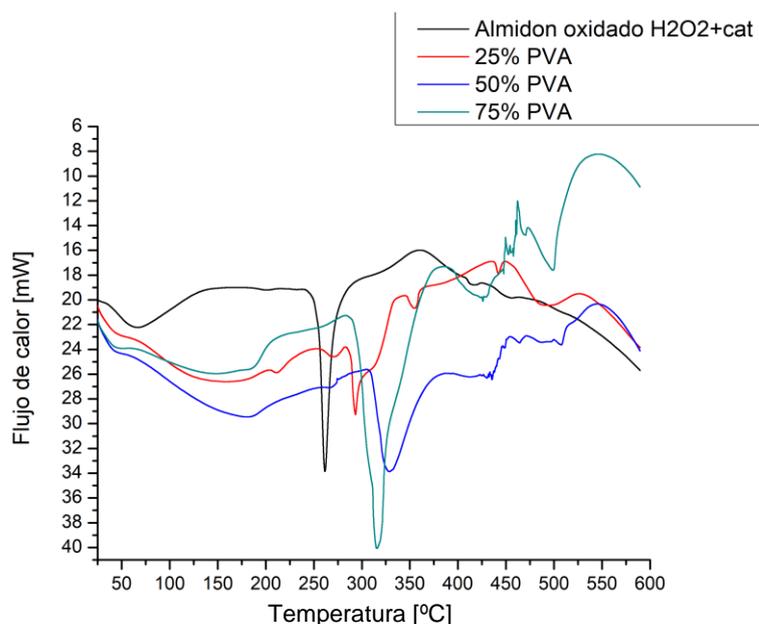


Figura 13: Gráfica comparativa del flujo de calor [mW] en función de la temperatura [°C] de diferentes composiciones para el termoplástico.

Se observa como la presencia de PVA ocasiona que el proceso de degradación térmica sea más endotérmico.

En la **Figura 14** se puede apreciar de mejor manera como la presencia del PVA desplaza el punto de degradación térmica hacia la derecha. Sin embargo, no aumenta conforme aumenta la proporción de PVA, como se puede ver la composición de 50% tiene una temperatura de degradación mayor al de 75%.

Así mismo, se puede ver como la pendiente de las gráficas del almidón con PVA es positiva antes del punto de degradación térmica a diferencia del almidón modificado solo. Esto significa que la presencia del PVA en el almidón puede complicar el proceso de extrusión debido a que procesos moleculares van a requerir de energía para llevarse a cabo lo cual implicará que la temperatura real del termoplástico será menor que la marcada por el extrusor. Sin embargo, debido a que la pendiente no es muy pronunciada, a bajas escalas no implica una diferencia significativa.

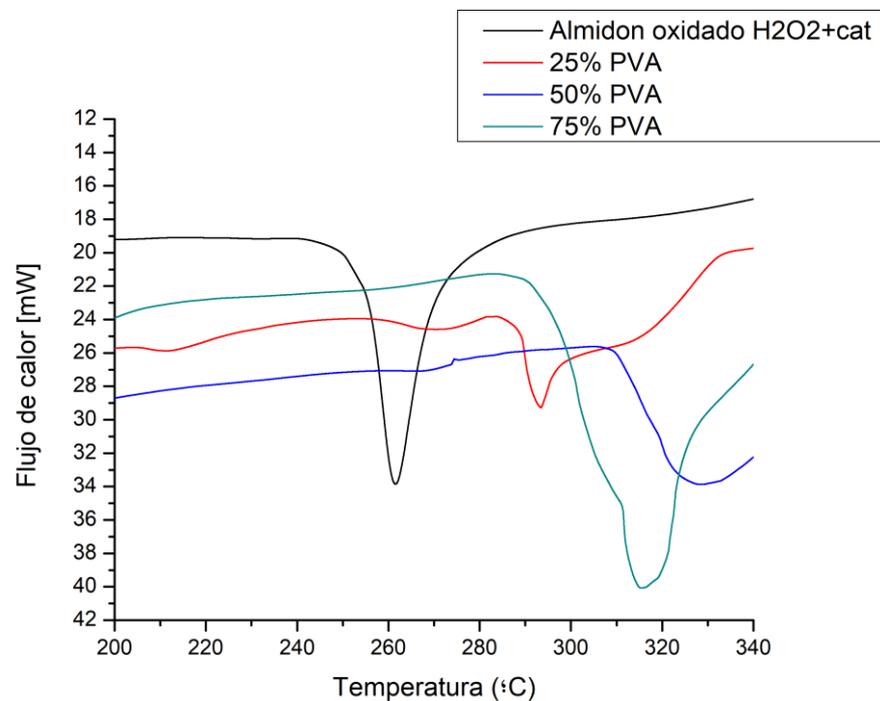


Figura 14: Gráfica comparativa del flujo de calor [mW] en función de la temperatura [°C] de diferentes composiciones para el termoplástico [200 – 340 °C].

Finalmente, en la región entre 40 y 240 °C se calculan los valores de Tf (Extrapolated onset temperture) y Tr (Temperature of return to baseline), con los cuales se calcula el punto de transición vítrea, Tg, según la norma ASTM E1356.

Las propiedades térmicas extrapoladas se resumen en la **Tabla 5**.

Tabla 5: Temperaturas de transición vítrea de los termoplásticos con diferentes composiciones de PVA.

Composición	Tf [°C]	Tr [°C]	Tg [°C]
0% PVA	67.29	200.46	100.8
25% PVA	44.42	159.14	93.11
50% PVA	43.53	185.3	105.11
75% PVA	42.39	145.6	97.99

Se puede observar como el termoplástico con 50% PVA es el que tiene una mayor temperatura de transición vítrea en comparación con la composición de 25% y 75%. Como en el caso de del pico de degradación, el contenido de PVA tampoco sigue una relación lineal con la temperatura de transición vítrea.

3.7.1.2. *Análisis termogravimétrico (TGA)*

Mediante este ensayo se discutió como el contenido de PVA afecta la estabilidad térmica del termoplástico. Como se puede ver en la **Figura 15**, el comportamiento del termoplástico con diferentes composiciones de plastificante no difiere mucho entre sí. Existe cierto desfase entre las curvas, pero esto se debe a que la cantidad de material usada en el ensayo vario entre cada muestra.

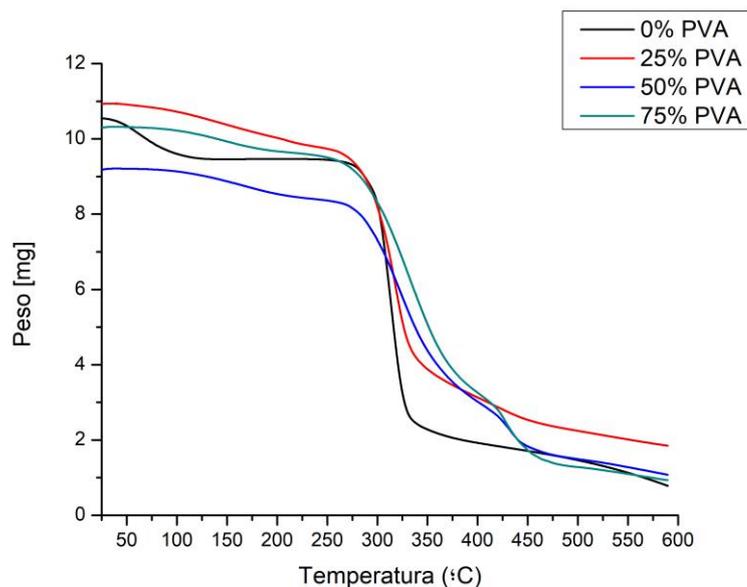


Figura 15: Gráfica comparativa de la pérdida de peso [mg] en función de la temperatura [°C] para termoplásticos con diferentes composiciones de PVA.

Mediante las gráficas mostradas en la **Figura 15**, se extrapolaron los puntos donde empieza el proceso de degradación térmica, los cuales se resumieron en la **Tabla 6**.

Tabla 6: Temperaturas de degradación térmica de los termoplásticos con diferentes composiciones de PVA.

Temperatura de inicio de degradación [°C]	
0% PVA	296.04
25% PVA	285.00
50% PVA	286.90
75% PVA	290.79

No se observan cambios realmente significativos en esta propiedad del material según el contenido de PVA. La diferencia máxima de temperaturas entre el almidón modificado y los termoplásticos es de cerca de 10 grados y entre las diferentes composiciones se encuentran en un rango de 4 grados. Sin embargo, a diferencia de los anteriores resultados obtenidos, en estos valores si se observa como esta propiedad mantiene cierta correlación entre el contenido de PVA. Conforme este aumenta, la temperatura de inicio de degradación térmica también se incrementa.

4. Conclusiones y recomendaciones

Como se observó en la matriz de selección del mejor protocolo (**Tabla 4**), el protocolo de oxidación que se seleccionó mediante los criterios usados fue el de la oxidación mediante peróxido de hidrogeno con catalizador de sulfato de cobre. Este protocolo resulta en una buena estabilidad en agua, menor costo, un buen grado de oxidación y propiedades térmicas más estables, propiedades que son necesarias para la aplicación del material y su proceso de extrusión. Mediante la caracterización térmica se determinó que el rango de temperatura para realizar las pruebas de extrusión es de 210 a 250 grados para el almidón modificado con este protocolo.

Para las pruebas de extrusión preliminares del PVA, se determinó que es necesario realizar un pretratamiento del material para eliminar el contenido de agua presente en el mismo a causa de la humedad del aire, para evitar la formación de burbujas en el filamento las cuales generan discontinuidades, por ende, concentradores de esfuerzo. Mediante estas pruebas se concluyó que el mejor pretratamiento es el de liofilización debido a que es un proceso que no es agresivo sobre el material como el secado mediante aire caliente.

Finalmente, mediante la caracterización realizada se determinó la temperatura de transición vítrea, de inicio de degradación térmica y de estabilidad térmica para el termoplástico con diferentes composiciones de plastificante. Estos resultados concluyeron en que la mejor composición es la de 50% de PVA debido a que su punto de transición vítrea es más alto, el rango de flujo de calor proporcionado por el equipo es el menor, lo cual indica que tiene una alta estabilidad térmica y finalmente, el comportamiento del material en el rango de temperatura para la extrusión, cuenta con una pendiente casi estable en comparación al resto de composiciones, lo cual indica que se mediante esta composición se puede obtener una mayor replicabilidad en el proceso de extrusión.

Como recomendaciones futuras para el presente estudio, se debería repetir la caracterización térmica del termoplástico con composición del 50% de PVA para comprobar que el comportamiento atípico ya menciona de este material se debe a sus características intrínsecas o a algún error en el ensayo.

También es necesario realizar una caracterización mecánica del material para mejorar el entendimiento de su comportamiento y posibles aplicaciones del termoplástico.

Finalmente, se podría ampliar aún más la investigación y determinar el potencial del filamento extruido en la industria de la impresión 3D como una alternativa de los materiales actualmente usados.

5. Referencias bibliográficas

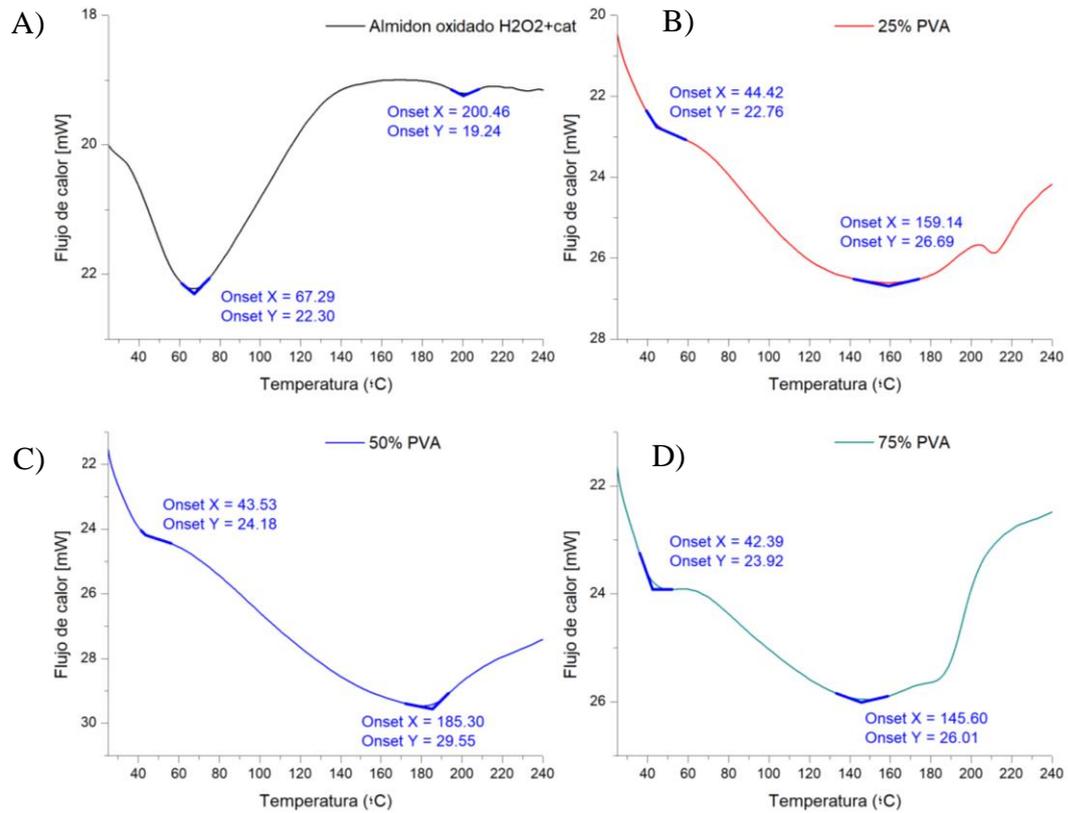
- Adelhafidi A, Babaghayou IM, Chabira SF, Sebaa M (2015) Impact of Solar Radiation Effects on the Physicochemical Properties of Polyethylene (PE) Plastic Film. *Procedia*. 195: 2210-17.
- Aranda, F. (2015). Water absorption and thermomechanical characterization of extruded starch /poly (lactic acid) /agave bagasse fiber bioplastic composites. *International Journal of Polymer Science*, vol. 2015, Article ID 343294, 7 pages, 2015. View at Publisher · View at Google Scholar · View at Scopus
- Baruk P, Zamudio-Flores, Bautista-Baños S, Salgado-Delgado R È, Arturo L, Bello-Perez. (2009). Effect of oxidation level on the dual modification of banana starch: The mechanical and barrier properties of its films. *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 822-9.
- Bergel, F.B., Machado da Luz, L. y Campomanes, R. (2018) Effect of poly (lactic acid) coating on mechanical and physical properties of thermoplastic starch foams from potato starch. *Progress in Organic Coatings*, 118, 91-96. doi:10.1016/j.porgcoat.2018.01.029.
- Bikiaris DN, Karayannidis GP (1999). Effect of carboxylic end groups on thermooxidativestability of PET and PBT. *Polym Degrad Stab* 63:213–218
- Chen L, Qiu X., Deng M. et al. (2005). “The starch grafted poly(l-lactide) and the physical properties of its blending composites,” *Polymer*, vol. 46, no. 15, pp. 5723–5729, 2005. View at Publisher · View at Google Scholar · View at Scopus.
- Da Róz, A.L., Zambon, M.D., Curvelo, A., Carvalho, A. (2010). Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties. *Industrial Crops and Products*, 33(11), 152-157.

- García, L. (2007) *Análisis Estructural y Modificación Funcional de la Glucoamilasa de Saccharomyces cerevisiae var diastaticus*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Valencia, diciembre de 2007.
- García, J. (2014). La edad de los polímeros. un mundo de plástico. Universidad de Burgos. 5.1.6. DO - 10.13140/RG.2.1.4762.1845
- Garrett, B. (2012) "An Indepth look at the freeze drying process and its origins"
- Kaza, S. et all. (2018). What a waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. World Bank Group. DOI: 10.1596/978-1-4648-1329-0
- Kitto, L, et all. (2019) AccessEngineeringDataVis. Mc Graw Hill.
- Koch et al., (2010). Mechanical and structural properties of solution-cast high amylose maize. *Int. J. Biol. Macromol.*, 46 (2010), pp. 13-19
- Krupp RL, Jewell JW (1992) Biodegradability of modified plastic films in controlled biological environments. *Environ Sci Tech* 26:193–198
- Labet et al. (2007). Polymer grafting onto starch nanocrystals. *Biomacromolecules*, 8(9), 2916-2927.
- Li G, Sarazin P, Favis B D, (2008). The Relationship between Starch Gelatinization and Morphology Control in Melt-Processed Polymer Blends with Thermoplastic Starch. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209, 991–1002.
- Liu, H. S., et.al. (2009). *Starch gelatinization under pressure studied by high pressure DSC*. *Carbohydrate Polymers*, 75, 395.
- Nothnagle, P., Chambers, W. y Davidson, M. (2015) Introduction to Stereomicroscopy. Nikon Microscopy.
- Parovuori, et al., (1995). *Oxidation of Potato Starch by Hydrogen Peroxide*. DOI: 10.1016/S0268-005X (97)80045-8

- Plastics Europe, Association of Plastics Manufacturers (2013) Plastics the facts 2013. Available from: <https://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2013.aspx>
- Ponce R., Álvarez J. y Vargas M. (2017). Desarrollo y Caracterización de un nuevo Termoplástico a base de Almidón de Yuca Oxidado y Alcohol de Polivinilo para su Potencial Uso en Ingeniería de Tejidos. Ecuador: Quito.
- Qiao X (2011). “Plasticization of corn starch by polyol mixtures,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, no. 2, pp. 659–664, 2011. View at Publisher · View at Google Scholar · View at Scopus
- Ratnayake, W. S., y Jackson, D. S. (2008). *Starch gelatinization*. En L. T. Steve (Ed.) *Advances in food and nutrition research*, 221–268.
- Rochman MC, Browne AM, Halpern SB, Hentschel TB, Hoh E, Karapanagioti KH, Rios-Mendoza ML, Takada HS, Teh S, Thompson CT (2013) Classify plastic waste as hazardous. *Nature* 494:169–171
- Shanks R. (2012). *Thermoplastic Starch*. Melbourne, RMIT University. DO - 10.5772/36295
- Smith RJ. (1967) *Characterization and analysis of starches*. *Starch: Chemistry and Technology*. 1967;620–625.
- Smith R (2005) *Biodegradable polymers for industrial applications*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Ch. 14.1, p 357.
- Vaibhav, D. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. Obtenido de doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035.
- Vikman M. (1999). “Morphology and enzymatic degradation of thermoplastic starch-polycaprolactone blends,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 74, no. 11, pp. 2594–2604, 1999. View at Publisher · View at Google Scholar · View at Scopus

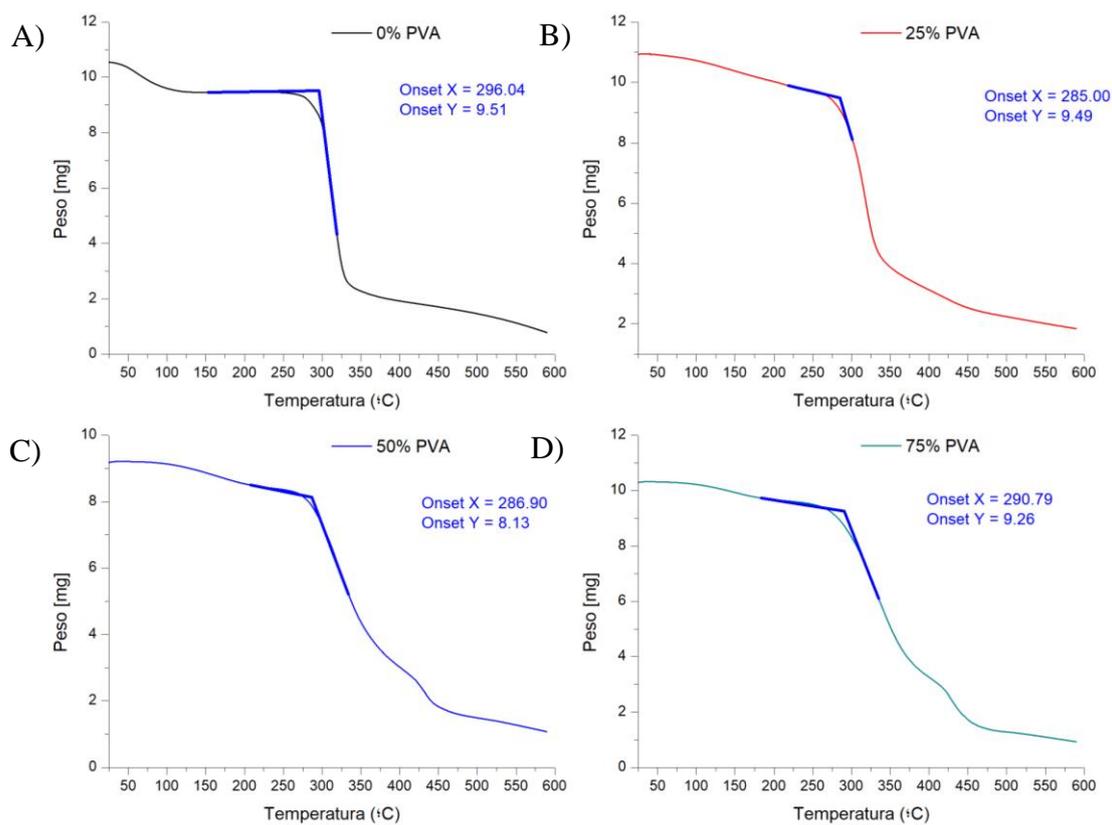
ANEXOS-A

Gráfica comparativa del flujo de calor [mW] en función de la temperatura [°C] junto con los valores extrapolados para el cálculo de la temperatura de transición vítrea de la primera muestra



ANEXOS-B

Gráfica comparativa del flujo de calor [mW] en función de la temperatura [°C] junto con los valores extrapolados para el cálculo de la temperatura de inicio de degradación térmica de la primera muestra



ANEXOS-C

Gráfica comparativa del flujo de calor [mW] en función de la temperatura [°C] junto con los valores extrapolados para el cálculo de la temperatura de transición vítrea de la segunda muestra