



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO: OBTENCIÓN Y PROPIEDADES

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

MARCO POLO FIGUEROA CENTENO

MÉXICO, D.F.

AÑO 2015





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado**

VOCAL: **Profesor: Carlos Guzmán de las Casas**

SECRETARIO: **Profesor: Minerva Estela Téllez Ortíz**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Néstor Noé López Castillo**

2° SUPLENTE: **Profesor: María Guadalupe Lemus Barajas**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 324 EDIFICIO D,
FACULTAD DE QUÍMICA, COYOACÁN, DISTRITO FEDERAL**

ASESOR DEL TEMA:

MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO _____

SUSTENTANTE (S):

MARCO POLO FIGUEROA CENTENO _____

ÍNDICE

CAPITULO 1 - INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 - RESUMEN.....	1
1.2 - OBJETIVOS:.....	2
CAPITULO 2 - ANTECEDENTES.....	3
2.1 - HISTORIA DE LOS ALMIDONES TERMOPLÁSTICOS.....	3
2.2 - ALMIDÓN	8
2.2.1 - Almidón de papa	10
2.2.2 - Almidón de tapioca	12
2.2.3 – Almidón de maíz.....	13
2.3 - PLASTIFICANTES	14
2.4 - ADITIVOS.....	17
2.5 - PROCESOS UTILIZADOS PARA TPS.....	19
2.5.1 - Extrusión.....	20
2.5.2 - Inyección	21
2.6 - PROPIEDADES Y CARACTERIZACIÓN.....	22
2.6.1 - Propiedades mecánicas.....	22
2.6.2 - Propiedades térmicas.....	24
2.7 - APLICACIONES	25
2.8 – DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	27
2.8.3 - Diseño del Sistema	28
2.8.4 - Diseño de Parámetros.....	28
2.8.5 - Diseño de Tolerancias.....	29
2.8.6 - Arreglos Ortogonales.....	29
2.8.7 - Relación Señal-Ruido.....	31
CAPITULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	33
3.1 - MATERIAL Y EQUIPO	33
3.2 - PROCEDIMIENTO	34
El diagrama mostrado a continuación describe el desarrollo experimental para la obtención de TPS.....	34
3.2.1 - Estudios Exploratorios.....	35
3.2.2 - Obtención de películas con plastificantes	36
3.2.3 - Selección de mezcla de TPS	39

3.2.4 - Elaboración de películas de referencia.....	39
3.2.5 - Moldeo por extrusión	39
3.2.6 - Moldeo por inyección.....	41
3.3 - DISEÑO EXPERIMENTAL	43
3.3.1 – Bases para el diseño del sistema.....	43
3.3.2 – Bases para el diseño de parámetros	43
3.3.3 – Bases para el diseño de tolerancias	44
3.4 - RESULTADOS.....	45
3.4.1 - Caracterización mecánica	45
3.4.2 – Análisis mecánico.	51
3.4.3 – Análisis térmico.	51
3.4.4 – Análisis termogravimétrico.....	52
CAPITULO 4 - CONCLUSIONES	54
4.1 - CONCLUSIONES FINALES Y OBSERVACIONES.....	54
BIBLIOGRAFÍA	56
APÉNDICE A	61
I. Cálculos de propiedades mecánicas para experimentos 1-4.....	61
II. Ensayos de tracción para experimentos 1-4	62
III. Determinación de Tg a partir de gráficas de Temperatura Vs. Flujo Calorífico	64
IV. Dimensiones del material en función de la temperatura mediante ensayo de TMA..	66
GLOSARIO DE SIGLAS Y ABREVIATURAS	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Polímeros degradables de uso comercial.....	7
Tabla 2. Características y componentes de almidones nativos	9
Tabla 3. Datos de seguridad de algunas sustancias plastificantes.....	17
Tabla 4. Datos de seguridad de algunos aditivos.....	18
Tabla 5. Ejemplos de ruido y factores de control.....	29
Tabla 6. Arreglo ortogonal L_9	30
Tabla 7. Tipos de arreglos según número de factores a analizar.	30
Tabla 8. Cálculo de S/N para un arreglo ortogonal L_9	32
Tabla 9. Cálculo de Orden a partir de valores de S/N	32
Tabla 10. Características de mezclas y películas.....	36
Tabla 11. Características de películas de almidón con alcohol de polivinilo USP al 20% p/v	37
Tabla 12. Características de películas de almidón con glicerol USP	37
Tabla 13. Características de películas de almidón con aceite de ricino.I.....	38
Tabla 14. Características de películas de almidón con Sorbitol	38
Tabla 15. Modificación de variables y observaciones para las 6 corridas de las mezclas de proporción 1:1.....	40
Tabla 16. Modificación de variables y observaciones para las 6 corridas de las mezclas de proporción 2:1.....	41
Tabla 17. Modificación de variables y observaciones para las 8 corridas.....	42
Tabla 18. Parámetros para diseño experimental.....	44
Tabla 19. Arreglo ortogonal L_4 para diseño experimental.....	44
Tabla 20. Ensayos de tensión para experimento 1.	46
Tabla 21. Ensayos de tensión para experimento 2.	46
Tabla 22. Ensayos de tensión para experimento 3.	46
Tabla 23. Ensayos de tensión para experimento 4.	47
Tabla 24. Cálculos de propiedades mecánicas para experimentos 1-4.....	47
Tabla 25. Cálculo de promedio de deformación unitaria para cada nivel	48
Tabla 26. Cálculo de promedio de esfuerzo para cada nivel	49
Tabla 27. Cálculo de promedio del módulo de Young para cada nivel.	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Ilustración 1. Origen de los biopolímeros	7
Ilustración 2. Molécula de amilosa	8
Ilustración 3. Molécula de amilopectina	9
Ilustración 4. Tecnologías de elaboración de almidones y plásticos derivados	10
Ilustración 5. Partes de una máquina de extrusión.....	21
Ilustración 6. Partes de una máquina de inyección	22
Ilustración 7. Diagrama de diseño para obtener TPS	34
Ilustración 8. Prensa Carver Laboratory Press, Modelo 2697	35
Ilustración 9. Microextrusor Customs Scientific Instruments Inc., Modelo CS194AV-262.	40
Ilustración 10. Microinyector Customs Scientific Instruments Inc., Modelo CS-183MMX..	41
Ilustración 11. Probetas elaboradas en base a norma ASTM D638-03	45
Ilustración 12. Equipo Sintech modelo 1/S con software Testworks.....	45
Ilustración 13. Efecto de parámetros en deformación unitaria.....	48
Ilustración 14. Efecto de parámetros en esfuerzo	49
Ilustración 15. Efecto de parámetros en módulo de Young	50
Ilustración 16. Interpretación de curvas para un ensayo de DSC.....	51
Ilustración 17. Gráfica comparativa de DSC para los 4 experimentos.....	52
Ilustración 18. Gráfica comparativa de TMA para los 4 experimentos.....	53

CAPITULO 1 - INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 - RESUMEN

En la actualidad, los polímeros degradables son considerados por la sociedad como una alternativa ecológica para la producción de plásticos, en comparación de aquellos que son elaborados del petróleo y sus derivados, debido a que se elaboran a partir de distintos materiales que les permiten formar parte de desechos orgánicos al concluir su vida útil. Uno de ellos son los almidones termoplásticos (TPS por sus siglas en inglés “Thermoplastic Starch”)

En este proyecto se estudia la obtención de películas plásticas a partir de almidón y la caracterización de este material.

La metodología para la elaboración del TPS se divide en varias etapas: selección de un almidón, selección de un plastificante, selección de proceso, ensayos exploratorios, diseño de experimentos y caracterización de material. Se realizaron ensayos con almidones nativos de tres diferentes fuentes: papa, maíz y tapioca, para establecer un criterio amplio de selección para la elaboración de películas. El almidón que se seleccionó para formular TPS es almidón nativo de maíz (*Zea Mays L*) debido a que el tamaño de partícula favorece la elaboración de un material con características adecuadas y como plastificante se seleccionó glicerol USP, que es un material biodegradable y no es tóxico; esta mezcla de almidón y glicerol se procesó mediante un extrusor para obtener filamentos que posteriormente, fueron prensados para obtener películas.

Posteriormente, se realizó la caracterización de las películas de TPS, que consiste en la determinación de ciertas propiedades físicas del material. Las propiedades que se determinaron del TPS son resistencia mecánica y temperatura de transición vítrea (T_g). Dichos parámetros permiten determinar que resistencia tiene el material al manejo en caso de ser utilizado en procesos a gran escala.

Finalmente, para estudiar el efecto de las diferentes variables de proceso sobre las propiedades de los materiales obtenidos se utilizó un diseño de experimentos tipo Taguchi; así, se han establecido los siguientes

1.2 - OBJETIVOS:

- Elaborar la formulación de almidones termoplásticos a partir de almidón de maíz, papa y tapioca, con diversas sustancias plastificantes y modificando las condiciones experimentales en las que se lleva a cabo la formulación, como son: temperatura, humedad, cantidad de plastificante, tiempo de residencia en prensa, velocidad y tiempo de mezclado.
- Caracterizar los almidones obtenidos mediante la determinación de:
 - propiedades mecánicas
 - propiedades térmicas
 - análisis termogravimétrico.
- Mediante diseño de experimentos, seleccionar el TPS con las propiedades adecuadas.

CAPITULO 2 - ANTECEDENTES

2.1 - HISTORIA DE LOS ALMIDONES TERMOPLÁSTICOS

Antes de crearse los polímeros sintéticos, la madre naturaleza era la única y exclusiva fuente de materiales con que el hombre contaba para la elaboración de sus herramientas, útiles y objetos de uso cotidiano. Las propiedades que ofrecían las piedras, las maderas o los metales no satisfacían todas las demandas existentes así que, el hombre en su innato afán de investigación, comenzó a buscar sustancias que suplieran estas carencias y así inició a manipular los polímeros naturales. Algunas resinas naturales, como el betún, goma, laca y ámbar se usaban para fabricar productos útiles y lograr aplicaciones diversas. Asimismo, gracias al cultivo intensivo y extensivo de cereales, tubérculos y otras semillas, se produjo en abundancia otro polímero de origen natural: almidón.

El uso de estos polímeros data del año 3500 A.C.; se extendió por Egipto, Babilonia, India, Grecia y China, para una variedad de aplicaciones: desde el modelo básico de artículos rituales hasta la impregnación de los muertos para su momificación⁽¹⁾. Plinio (23-74 D.C.) describió el uso que le daban los egipcios al almidón de trigo, hirviéndolo en vinagre para modificarlo y utilizarlo como adhesivo para papiros⁽²⁾.

Durante el siglo XX se realizaron amplias investigaciones para demostrar que el almidón natural era un polímero auténtico. Eventualmente se consideró que las propiedades de uno de sus componentes, es decir, la amilosa, eran motivo para examinarlo como un material sólido útil, en tanto las diferencias entre amilosa y amilopectina no eran tan importantes en las aplicaciones del almidón en soluciones acuosas, que era uno de los usos comerciales del almidón para la industria del papel.

(1) Referencias Históricas y Evolución de los Plásticos, Revista Iberoamericana de Polímeros, Vol. 10 (1), Enero del 2009

(2) Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 22, 4th Edition, Pp. 699

El almidón termoplástico o TPS es almidón que ha sido modificado por aditivos como plastificantes y procesado a diferentes condiciones de presión y temperatura. Se obtiene mezclando el almidón con un plastificante a una temperatura por encima de la temperatura de gelatinización del almidón, comúnmente en el intervalo de 70-90°C⁽³⁾. Esta operación debilita los puentes de hidrógeno entre las macromoléculas del almidón nativo dando origen a un material dúctil y maleable.

El TPS es altamente higroscópico, sin embargo, presenta varios atributos: además de ser biodegradable, es un material renovable (por provenir directamente del almidón), flexible y se puede acondicionar muy fácilmente a diferentes procesos de termoplastificación usando equipos estándar utilizados en la fabricación de polímeros sintéticos, tales como extrusión o inyección. En la sección 2.4 se explican estos procesos.

En la década de 1950 se hicieron múltiples investigaciones en torno a la obtención de TPS: Wolff⁽⁴⁾ reportó haber obtenido películas de TPS con soluciones acuosas mediante técnicas de moldeo y Carevic⁽⁵⁾ reportó la conversión del material en películas transparentes, a partir de soluciones de hidróxido de sodio. Sin embargo, esta tecnología nunca avanzó más allá de pruebas piloto ni logró introducirse a escala comercial, debido a que la celulosa, el polietileno y el polipropileno ya estaban establecidos en el mercado de empaques.

A finales de la década de 1960, el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos de América inició un programa de estudios en los Laboratorios de Desarrollo Regional del Norte, enfocados en identificar y desarrollar el uso de productos de cereal para aplicaciones no alimentarias. Así fue cuando surgieron publicaciones de estos laboratorios, partiendo de productos elaborados con almidón oxidado y cuya aplicación podría ser un intermediario útil en las tecnologías del caucho y los polímeros.

(3) Preparation and properties of Extruded Thermoplastic Starch/ Polymer Blends, Michael A. Juneault, Hongbo Li. Journal of Applied Polymer Science, Vol 126, 2012, Wiley Periodicals, Inc.

(4) Starch (Stärke). Dr. Ottomar Wolff, Volumen 2, Número 8, Pp. 198-202, 1950

(5) Ídem

Investigaciones posteriores examinaron la posibilidad de mezclar almidón con PVC plastificado como un modificador y la conclusión fue que los compuestos de gel de almidón y PVC eran materiales potencialmente útiles. No obstante, la tecnología de sistemas de PVC con minerales como relleno estaba tan firmemente establecida (debido a su excelente resistencia al agua y bajo costo) que no hubo interés en estas mezclas.

La búsqueda de formulaciones de almidón para aplicaciones industriales continuó gracias al trabajo de varios investigadores, entre ellos, Westhoff, Otey, Doane y Mark⁽⁶⁾, quienes involucraron en sus investigaciones a centros como el Instituto Batelle y laboratorios de algunas de las mayores compañías de almidón. Examinaron diversos aditivos sintéticos para las formulaciones de gel de almidón, que dieron como resultado un sinnúmero de solicitudes de patentes.

Un problema fundamental durante la búsqueda de estas formulaciones era que el gel de almidón con cantidades significativas de humedad era incompatible con muchos aditivos. Mediante la adición de soluciones de amoníaco y pequeñas cantidades de urea, se obtuvo un efecto plastificante y pudo ser procesado en un extrusor de tornillo. La existencia de un producto de almidón que podía ser hecho en delgadas películas por el proceso de extrusión y soplado, era motivo suficiente para la publicación de este trabajo en 1974, respaldado por el creciente interés en plásticos potencialmente biodegradables.

Posterior al trabajo hecho con películas de almidón, amoníaco y urea, la actividad en el periodo de 1980 fue mínima, con la atención enfocada en los materiales de mezclas almidón/polímero y productos fotodegradables. Sin embargo, en 1987 periódicos alemanes y suizos reportaron el trabajo de Tomka y Wittwer⁽⁷⁾ en el *Eidgenössische Technische Hochschule* en Zurich, describiendo un proceso para moldear almidón, sin añadir sintéticos, a manera de material termoplástico. Los detalles eventualmente emergieron en una patente publicada en los Estados Unidos de América en 1987.

(6) Starch-based Blown Films. Felix H. Otey, Richard P. Westhoff, William M. Doane, Ind. Eng. Chem. Res., 1987

(7) The Injection-moulded capsule. Tomka I, Wittwer F, Drug Dev. & Ind. Pharm., 1986

En 1990, una versión de la misma tecnología de amoníaco/urea fue anunciada en Italia por la compañía Ferruzzi, apoyada por la legislación ambiental italiana que impuso una norma que establecía que todos los empaques de plástico no estaban certificados como biodegradables. La compañía, al tener el respaldo de la norma, invirtió grandes cantidades de dinero para el desarrollo del proceso de manufactura de esta tecnología, sin embargo, la primera patente para la que se registraron⁽⁸⁾ reveló que las formulaciones eran esencialmente idénticas a aquellas desarrolladas en el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos de América, que contenían urea y soluciones de amoníaco.

Para 1991, la empresa Novamont Spa fue creada para demostrar una gama de nuevos productos hechos de almidón, bajo la marca registrada Mater-Bi, casi al mismo tiempo en que el gobierno italiano cambió las regulaciones referentes a los empaques de plástico, quitando la posición privilegiada de los plásticos degradables. Esta acción hundió el mercado para productos de gel de almidón, los cuales poseían la propiedad de desintegrarse rápidamente en ambientes húmedos con poblaciones ricas en microorganismos⁽⁹⁾.

Aún cuando los productos elaborados con gel de almidón sufrieron un declive, esto no impidió la aparición de nuevos productos que ofrecían una alternativa en cuanto a materiales sintéticos. Uno de estos productos salió al mercado bajo la marca registrada Novon, que consiste en una espuma de almidón creada para sustituir a la espuma de poliestireno usada en empaques.

En la actualidad, varios países del mundo han reconocido la necesidad de reducir las cantidades de materiales plásticos descartados y desperdiciados. En la tabla 1 se muestran algunas de las compañías que actualmente manufacturan almidón termoplástico, así como polímeros degradables de diferentes orígenes, utilizando tecnologías patentadas para su producción.

(8) Bastioli, C., Belloti, V., Del Giudice, L., Del Tredici, G., Lombi, R., y Rallis, A., (1990) PCT WO 90/10671

(9) Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers, G.J.L. Griffin, Blackie Academic & Professional, Pp. 136-139

PRODUCTO	COMPAÑÍA	CONSTITUYENTES
Basado en productos naturales		
AMIPOL	Japan Cornstarch	Almidón (100%)
BIOFIL	Samyang Genex Co.	Almidón, poliestireno
GREENPOL	Yukong Ltd.	Almidón, policaprolactona
MATER-BI	Novamont	Almidón, alcohol polivinílico
NOVON	Chisso Warner Lambert	Almidón (90-95%), aditivos
Producido por microorganismos		
BIOPOL	Monsanto Co.	Poli(hidroxitbutirato), poli(hidroxicvalerato)
De naturaleza sintética		
BAK1095	Bayer	Ácido adípico, ε-caprolactama, butanodiol.
BAK2195	Bayer	Ácido adípico, hexametildiamina, butanodiol, etilenglicol
BIONOLLE	Showa Highpolymer Co.	Ácido adípico, ácido succínico, etilenglicol, butanodiol
DEXON	Davis & Geck, Inc.	Poliglicólico
MONOCRYL	Ethicon, Inc.	Policaprolactona/poliglicólico
PDS	Ethicon, Inc.	Poli(p-dioxanona)
PLA	Cargill Shimadzu	Poliláctico
ELVANOL	DuPont	Alcohol polivinílico
VICRYL	Ethicon, Inc.	Poliláctico/poliglicólico

Tabla 1. *Polímeros degradables de uso comercial. Fuente: Shen, Li (2009) Product Overview and Market Projection of Emerging Bio-Based Products. Recuperado de en.european-bioplastics.org*

Muchos de los constituyentes de los productos que elaboran estas compañías, provienen de diversas fuentes naturales de producción. La figura 1 muestra la clasificación de estos biopolímeros actualmente disponibles para uso industrial:

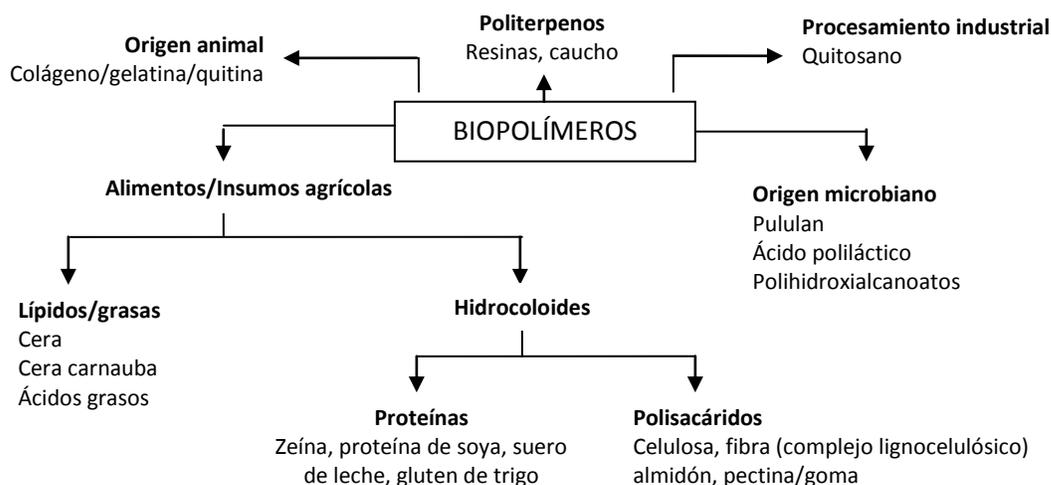


Ilustración 1. *Origen de los biopolímeros. Fuente: Tharanathan, R.N. (2003).*

2.2 - ALMIDÓN

Es un polisacárido que constituye el material de reserva de las plantas y se halla en forma de pequeños gránulos almacenados en semillas, tubérculos y raíces. Posee muchas cualidades: es abundante en la naturaleza, es un recurso renovable, su costo es relativamente bajo y puede ser modificado química, física y biológicamente. El almidón nativo es extraído usualmente de semillas de cereal (maíz, trigo y arroz), tubérculos (papa) y raíces (tapioca). Se emplea en el sector industrial, principalmente en la fabricación de papel, en la preparación de adhesivos, en la industria textil (engomado de telas de algodón), en la industria de alimentos preparados, en la industria farmacéutica, en la perforación de pozos petroleros y en la fabricación de dinamita.

Los almidones de diversas fuentes son químicamente similares entre sí, sin embargo, sus gránulos son heterogéneos respecto al tamaño, forma y constituyentes moleculares. Probablemente su descripción más crítica radica en la proporción de los polisacáridos amilosa y amilopectina.

El contenido de amilosa y amilopectina del almidón depende de la fuente de la cual provenga este. En la mayoría de los casos, la proporción de amilosa es del 15% al 30%, mientras que la proporción de amilopectina es del 70% al 85% ⁽¹⁰⁾.

Las moléculas de amilosa son lineales, pueden variar su distribución en peso molecular y su grado de polimerización. Estas características moleculares tan fundamentales son las que afectan su viscosidad en soluciones, que es esencial para su procesamiento.

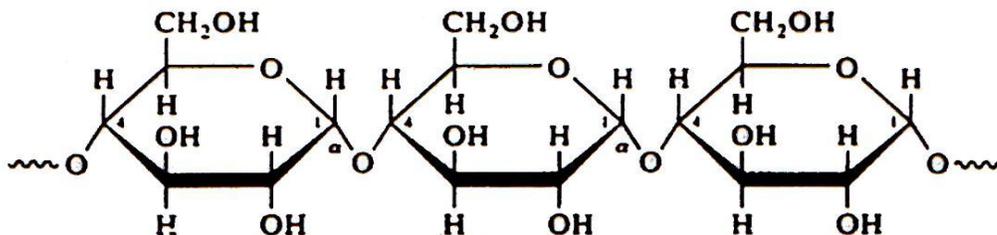


Ilustración 2. Molécula de amilosa. Fuente: Organización Panamericana de la Salud (2000). Recuperado de bvsde.paho.org

(10) Barrera, Víctor H. (2004). Raíces y Tubérculos Andinos: Alternativas para la Conservación y Uso Sostenible en Ecuador. Ecuador: INIAP. Pp. 102-109.

La amilopectina es un polisacárido altamente ramificado, insoluble en agua. Su tamaño es mayor respecto al de la amilosa debido a su estructura.

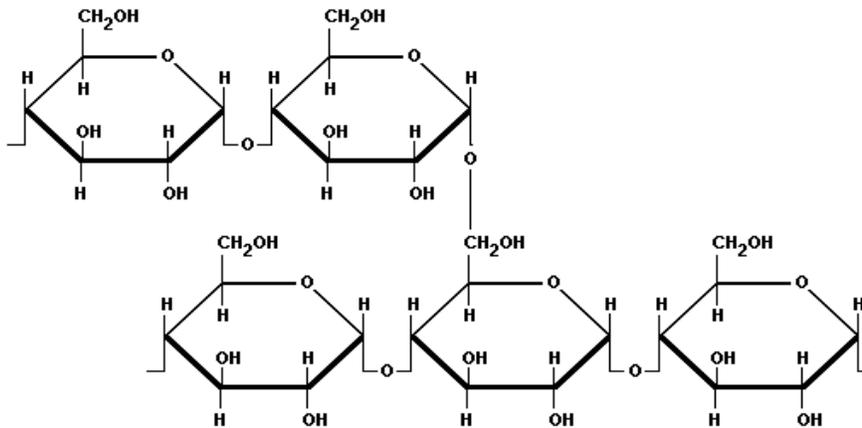


Ilustración 3. Molécula de amilopectina. Fuente: Organización Panamericana de la Salud (2000). Recuperado de bvsde.paho.org

Adicional a la amilosa y a la amilopectina, los almidones contienen tres categorías de componentes no almidonados: partículas, componentes superficiales extraíbles como proteínas, y componentes internos. Estos últimos, constituidos en su mayoría por lípidos, pueden afectar el procesamiento de los plásticos de almidón y su desempeño como productos. La tabla siguiente muestra las características y componentes de algunos almidones nativos.

	Almidón de papa	Almidón de maíz	Almidón de maíz graso	Almidón de trigo	Almidón de tapioca
Color	Blanco	Amarillento	Amarillento	Amarillento	Blanco
Tamaño partícula (µm)	5-100	2-30	3-26	1-46	4-35
Humedad %	18-20	11-13	11-13	11-13	13-15
Fósforo %	0.08	0.02	0.01	0.06	0.01
Proteína %	0.1	0.35	0.25	0.4	0.1
Grasa %	0.05	0.8	0.2	0.9	0.1
Amilosa %	20	27	-	28	17
Transparencia	Muy claro	Opaco	Claro	Opaco	Claro
Retrogradación	Media	Alta	Muy baja	Alta	Baja
Resistencia mecánica	Media-baja	Media	Baja	Media	Baja
T. de gelatinización °C	58-65	75-80	65-70	80-85	60-65
Pico de viscosidad	800-2000	200-800	400-800	100-300	300-1000

Tabla 2. Características y componentes de almidones nativos. Fuente: en.european-bioplastics.org

El almidón se obtiene a través de diversos procesos, en donde puede extraerse en su forma “pura”, conocida comúnmente como almidón nativo, o bien, añadiendo diversas sustancias y sometiéndolo a diferentes procesos para modificarlo, obteniendo TPS y otras mezclas de almidón. La figura 4 muestra las tecnologías actuales de producción de almidón y sus productos.

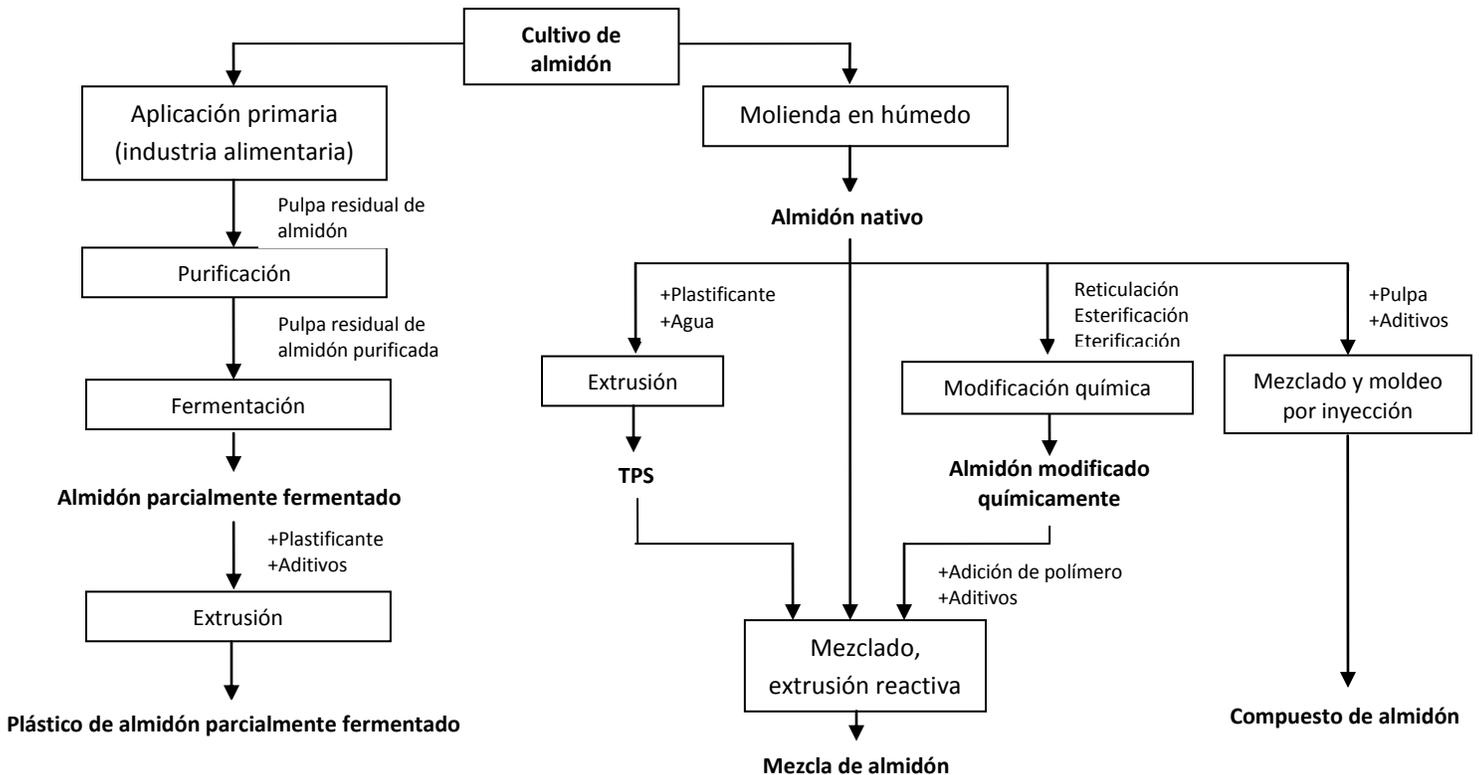


Ilustración 4. Tecnologías de elaboración de almidones y plásticos derivados. Fuente: Shen, Li (2009) *Product Overview and Market Projection of Emerging Bio-Based Products*. Recuperado de en.european-bioplastics.org

2.2.1 - Almidón de papa

La papa (*solanum tuberosum*), cuya parte comestible es el tubérculo, es el cuarto cultivo más importante del mundo, solo detrás del trigo, maíz y arroz⁽¹¹⁾. Este tubérculo contiene vitamina C y una de las vitaminas del complejo B, una pequeña porción de proteína y varios minerales, lo que ha hecho de este cultivo uno de los más importantes para la alimentación.

El almidón se encuentra en todas las partes de una planta de papas, en tubérculos, estolones, hojas y frutos.

(11) Sistema de Información de Organismos Vivos Modificados (n.d.). CONABIO. Recuperado de conabio.gob.mx.

No obstante, la fuente con mayor contenido de almidón es el tubérculo, siendo hasta el 75% del peso en seco.

El proceso para extraer el almidón de los tubérculos consiste en varias etapas. En la primera se hace una selección visual de papas mientras son transportadas mediante bandas desde su lugar de almacenamiento hacia la etapa de lavado.

Una vez seleccionadas las papas, son perfectamente lavadas y peladas con agua; la cáscara es pelada por abrasión. Las papas limpias y peladas pasan al molino, donde son ralladas hasta convertirlas en una pasta fina.

En la siguiente etapa, se utiliza una máquina llamada extractor múltiple. Esta máquina, utilizando la fuerza centrífuga, separa el almidón de la celulosa. El almidón que viene de los extractores contiene proteína, materia grasa y sustancias insolubles; se bombea a otro equipo cuya función es extraer toda el agua, lavarla y concentrarla.

Después de extraerle el agua, se lleva a una centrífuga hasta obtener una humedad debajo del 38% y posteriormente a un secador instantáneo donde se hace pasar por una corriente de aire caliente. Por último, se tamiza y se envasa, para ser almacenado en un lugar fresco y seco.

La cáscara de la papa y otros desechos "sin valor" de la industria de la papa tienen un abundante contenido de almidón, que se puede licuar para obtener etanol apto para la producción de combustibles. El almidón de la papa también es ampliamente utilizado por las industrias farmacéutica, textil, de la madera y del papel, como adhesivo, aglutinante, texturizador y relleno y por las compañías que perforan pozos petroleros, para lavar los pozos. Es de gran importancia en la industria de alimentos, al ser un edulcorante, sustituto de harinas, estabilizante y como ingrediente en la preparación de alimentos.

2.2.2 - Almidón de tapioca

La yuca o mandioca (*manihot sculenta*), es una planta de raíz comestible muy rica en hidratos de carbono y pobre en grasas y proteínas. Aporta, de forma moderada, vitaminas del grupo B (B2, B6), vitamina C, magnesio, potasio, calcio y hierro. Su contenido de almidón varía entre 14 y 19%⁽¹²⁾. Debido a que posee un contenido de hasta 12% de HCN libre, se requiere tratamiento previo para su consumo.

El método comercial más efectivo para eliminar total o parcialmente el HCN, se basa en la acción controlada del calor. Temperaturas de 40°C a 80 °C son efectivas para eliminar la mayor parte del HCN libre. La liberación del HCN puede ocurrir por deshidratación natural, por acción de los rayos solares, a una temperatura entre 30°C y 40 °C.

El proceso de extracción de almidón de las raíces, inicia con el transporte de estas desde un depósito hasta el sistema de lavado, donde también se logra quitarle la cáscara. Ya limpias, se usa un equipo que las corta en pedazos de hasta 3 cm, para facilitar el proceso de rallado.

Cuando las raíces ingresan a este proceso, se añade agua para posteriormente centrifugarlas. En la centrífuga, se separa el almidón de las fibras de yuca; también se añade agua en este proceso, que entra a contracorriente para separar la mayor cantidad posible de almidón. El líquido resultante, también conocido como lechada, es purificado con adición de agua y nuevamente centrifugado.

El almidón concentrado es bombeado a un filtro de vacío en el cual se hace la deshidratación. La humedad del almidón se llega en este equipo a 45-48% para secarlo posteriormente.

Finalmente, el almidón deshidratado se hace pasar por una corriente de aire caliente para secarlo y envasarlo. Se almacena en un lugar fresco y seco.

(12) Montoya H, Susana (2007). Industrialización de la Yuca: Obtención del Almidón Nativo y sus Propiedades. Cali: Universidad del Valle. Pp. 12-17

Es utilizado en la industria alimentaria como fuente de carbohidratos, espesante y agente texturizante. Por sus propiedades también se emplea en alimentos extruidos y en rellenos de pasteles, como espesante en alimentos naturales y alimentos que no son sometidos a procesos rigurosos. Además, se utiliza en alimentos para bebés y puede sustituir parcialmente al almidón de maíz y de papa en algunos procesos como en la obtención de jarabes de glucosa.

2.2.3 – Almidón de maíz

El maíz (*Zea Mays L*) es un cereal que se destaca por su contenido en hidratos de carbono, vitaminas del grupo B (B2, B6 y B9), fibra, vitamina E, yodo y magnesio. Posee un contenido de almidón que varía entre 80% y 84%, siendo mayor en el maíz amarillo y el graso⁽¹³⁾.

El endospermo es la parte del maíz que posee un nivel elevado de almidón, siendo hasta el 87% de su composición total; en el germen y el pericarpio los niveles son bajos, hasta del 8.3% y el 7.3%, respectivamente⁽¹⁴⁾.

En el maíz común, ya sea con un endospermo de tipo dentado o córneo, el contenido de amilosa y amilopectina del almidón es 18-33% en peso de amilosa y 72-82% en peso de amilopectina⁽¹⁵⁾. Un mutante del endospermo, denominado diluyente de la amilosa (da), hace aumentar la proporción de amilosa del almidón hasta el 50% y más. Otros genes, solos o combinados, pueden modificar la composición del almidón al alterar la proporción entre la amilosa y la amilopectina.

Ya que el maíz recolectado para obtención de almidón suele tener niveles de humedad elevados, debe realizarse un proceso de desecación previo a su almacenaje.

(13) Tovar B., Tomás (2008). Caracterización Morfológica y Térmica del Almidón de Maíz Obtenido por Diferentes Métodos de Aislamiento. Pachuca: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pp. 4-10.

(14) El Maíz en la Nutrición Humana (n.d.). Recuperado de <http://www.fao.org>.

(15) Dr. H. F. Zobel. Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. Starch, Vol 40, Número 2, Pp 44-50, 1988

Una vez seco y limpio, se sumerge en una solución de SO₂ para evitar el crecimiento de microorganismos, a temperaturas entre 48 y 52°C para ablandar el grano y separarlo en cáscara, germen y fibra.

El maíz macerado a estas temperaturas, se tritura con agua en un molino. Asimismo, el germen pasa por un lavado para recuperar su contenido de almidón; después de la separación del germen, el material restante se separa y las partículas más gruesas como cáscara y trozos de endospermo se trituran nuevamente.

La fibra al permanecer en tamaños más grandes, se vuelve a separar y se lava para eliminar el almidón adherido. Las fibras finas que interfieren en la posterior separación del almidón y la proteína, se eliminan en agitadores giratorios.

Tras la separación de la fibra, el almidón y la proteína restantes se separan por medio de un centrifugado. Ya que se separa el almidón, se vuelve a centrifugar en equipos más pequeños, para separar la proteína residual.

Finalmente, el almidón se filtra y se seca a través de una corriente de aire caliente, para ser envasado y almacenado en un lugar fresco y seco.

El almidón de maíz se emplea en una gran variedad de aplicaciones. Se pueden obtener a partir de él, jarabes o edulcorantes; como agente estabilizante, espesante y aglutinante; en confitería se utiliza como formador de gel y para recubrimientos; la industria cervecera lo utiliza como fuente de carbono para procesos de fermentación.

2.3 - PLASTIFICANTES

Son moléculas que pueden colocarse entre las macromoléculas de un polímero. Generalmente se añaden a los plásticos para mejorar su fluidez y facilidad de procesado, así como lograr reducir la fragilidad del producto. Disminuyendo la temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente se consigue un cambio en las propiedades de un sólido vítreo, duro y frágil a las de un material blando, flexible y tenaz.

Dos requisitos básicos que un plastificante debe cumplir son la compatibilidad y la permanencia. La compatibilidad se refiere a que el plastificante debe ser miscible con el polímero, es decir, debe existir una similitud de las fuerzas intermoleculares activas en los dos componentes.

La permanencia se refiere a que el plastificante debe tener un tiempo de residencia alto en la mezcla, es decir, debe poseer una escasa presión de vapor y una baja velocidad de difusión dentro del polímero.

Determinar la proporción en la que debe adicionarse el plastificante al termoplástico permite efectuar los cambios de propiedades deseados. Se consideran más eficientes aquellos de alto punto de ebullición y que exhiban bajas viscosidades. Es importante que el plastificante se mezcle de manera homogénea en el polímero.

Existen en la actualidad algunos plastificantes que son de gran uso en la síntesis de plásticos biodegradables, ya que estos últimos se permean en el medio ambiente dejando atrás residuos que, si son tóxicos, pueden llegar a afectar de manera negativa. A continuación, se describen aquellos que son de relevancia para este proyecto:

Alcohol de polivinilo (PVA, PVOH)⁽¹⁶⁾

Fórmula general: $(C_2H_4O)_n$

Punto de fusión: 200°C, con descomposición

Punto de ebullición: No disponible

Es un polímero sintético soluble en agua, resistente a disolventes e inodoro.

Posee propiedades adhesivas y es biodegradable. Es un material muy útil en biomedicina como excipiente, recubrimiento de pastillas, fermentación y tópicos; tiene aplicaciones en agricultura, tratamiento de aguas, revestimientos de papel y vidrios de seguridad.

(16) Hoja de seguridad. Recuperado de <http://www.sciencelab.com>

Glicerol (Glicerina)⁽¹⁷⁾

Fórmula general: $C_3H_5(OH)_3$

Punto de fusión: 19°C

Punto de ebullición: 290°C

Se trata de un compuesto que no es tóxico ni irritante, es biodegradable y reciclable. Es un disolvente alternativo a los disolventes orgánicos convencionales, estable en condiciones normales de presión y temperatura. Por estas cualidades puede utilizarse como humectante, plastificante, emoliente, espesante, medio dispersor, lubricante, endulzante, anticongelante⁽¹⁸⁾; sus aplicaciones abarcan productos cosméticos, artículos de aseo, medicamentos y productos alimenticios.

Aceite de ricino⁽¹⁹⁾

Fórmula general: $C_{18}H_{34}O_3$ (ácido ricinoléico)

Punto de inflamación: 100°C

Punto de ebullición: Descomposición a 200°C

Es un compuesto obtenido a partir de la semilla de higuera (*ricinus comunis*). Es poco soluble en agua pero soluble en alcohol. Es utilizado en la industria de pinturas para la elaboración de aceites secantes. Por sus características lubricantes tiene aplicación en adhesivos, fluidos para frenos, fluidos hidráulicos⁽²⁰⁾ y en la elaboración de polímeros sintéticos; también se utiliza en la industria farmacéutica y alimentaria.

D-Sorbitol⁽²¹⁾

Formula general: $C_6H_{14}O_6$

Punto de fusión: 75 °C

Punto de ebullición: 295°C

Es un sólido higroscópico formado por la hidrogenación de la glucosa. Es miscible en agua, glicerina y propilenglicol, además de ser ligeramente soluble en alcohol y prácticamente insoluble en otros disolventes orgánicos comunes.

(17) Hoja de seguridad. Recuperado de <http://www.sciencelab.com>

(18) Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sexta Edición. Wiley-VCH, 2003

(19) Hoja de seguridad. Recuperado de <http://www.sciencelab.com>

(20) Diccionario de Especialidades para la Industria Alimentaria, Edición 2013, PLM México.

(21) Hoja de seguridad. Recuperado de <http://www.sciencelab.com>

Es un producto natural, que puede ser encontrado en varias frutas como cereza, pera y durazno. Sus aplicaciones son múltiples: como plastificante de gomas y gelatinas, humectante de adhesivos, agente texturizante, clarificante, edulcorante y como estabilizador de la humedad en productos de confitería y panadería.

Estos plastificantes poseen diversas características de toxicidad, inflamabilidad y reactividad⁽²²⁾ de conformidad con la NFPA 704 y a continuación, son mostradas en la tabla 3.

Sustancia	Toxicidad	Inflamabilidad	Reactividad
PVA	1	2	0
Glicerol	1	1	0
Aceite de Ricino	1	1	0
Sorbitol	2	1	0

Tabla 3. Datos de seguridad de algunas sustancias plastificantes.

2.4 - ADITIVOS

Son sustancias que van dispersas en una matriz polimérica sin afectar su estructura molecular, cuya función es cambiar las propiedades, comportamiento y calidad de los materiales plásticos.

Los aditivos se agregan a los polímeros en cantidades relativamente pequeñas, de manera usual en proporciones menores al 5%; por otra parte, cuando se agregan en proporciones entre el 10 y el 70% reciben el nombre de ingredientes de mezclado.

(22) Tomado de la Norma NFPA 704: Standard System for the Identification of the Hazards of Materials for Emergency Response, que establece valores límite para cada uno de los riesgos que puede presentar una sustancia, considerando el 0 como el menor riesgo posible y el 4 como sustancia de alta toxicidad/inflamabilidad/reactividad.

Los polímeros por lo general no requieren sólo de un tipo de aditivo sino que se le pueden mezclar varios de ellos, por tanto, lo que determina la elección final de uno o varios aditivos son las características que se deseen obtener en el material, por ejemplo, si es resistente a la oxidación, entre algunas otras.

Los aditivos mencionados a continuación son aquellos de carácter relevante para este proyecto:

Ácido cítrico⁽²³⁾.

Formula general: $C_6H_8O_6$

Punto de fusión: 154 °C

Punto de ebullición: Descomposición a 175°C

Es una molécula orgánica muy soluble en agua y alcohol, producido como un polvo blanco cristalino. Su uso primario es como acidulante, pero también se emplea como agente secuestrador de iones metálicos, limpieza química, en las mezclas de concreto y por su facilidad de recristalización, en plastificantes⁽²⁴⁾.

Vitamina E⁽²⁵⁾.

Formula general: $C_{29}H_{50}O_2$ (α -tocoferol)

Punto de fusión: 3 °C

Punto de ebullición: 350°C

Es un compuesto soluble en grasas y aceites. De propiedades antioxidantes, se encuentra presente en muchas hortalizas y aceites vegetales. Su uso primario es como aceite tópico y diversos productos cosméticos.

Las características de toxicidad, inflamabilidad y reactividad para estos aditivos son mostrados en la siguiente tabla, conforme a la norma NFPA 704:

Sustancia	Toxicidad	Inflamabilidad	Reactividad
PVA	1	2	0
Glicerol	1	1	0

Tabla 4. Datos de seguridad de algunos aditivos

(23) Hoja de seguridad. Recuperado de <http://www.sciencelab.com>

(24) Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sexta Edición. Wiley-VCH, 2003

(25) Hoja de seguridad. Recuperado de <http://www.sciencelab.com>

2.5 - PROCESOS UTILIZADOS PARA TPS

Se dividen en tres etapas básicas: calentamiento del material hasta su punto de fusión, cambio de forma y enfriamiento para solidificar el material.

Los gránulos de almidón se procesan calentándolos en medio acuoso, lo que resulta en su gelatinización; durante la gelatinización ocurren cambios irreversibles que provocan el hinchamiento del gránulo.

Los cambios que ocurren en la transición están influenciados por factores intrínsecos como tipo de almidón, tamaño de los gránulos, etcétera, y por factores extrínsecos, como la velocidad de calentamiento, el contenido de humedad, el daño mecánico de los gránulos, las condiciones de extracción del almidón, entre otras. Para la transición se requiere un porcentaje de agua mayor al 30% y una temperatura entre 60°C y 75°C.

Durante el proceso, las moléculas de almidón vibran rompiendo los puentes de hidrógeno intermoleculares de las zonas amorfas de los gránulos, lo que provoca el hinchamiento por una absorción progresiva e irreversible de agua que finalmente se liga a la estructura.

El proceso de gelatinización no ocurre sin un plastificante, ya que tanto la T_g y la temperatura de fusión (T_m) del almidón puro y seco son mayores que la temperatura de descomposición. El agua ha sido el plastificante usado más común para el procesamiento del almidón; sin embargo, su solo uso presenta serios problemas. El agua puede escaparse rápidamente del producto, causando que este se vuelva frágil con el tiempo. Consecuentemente, otros plastificantes como los glicoles, azúcares y amidas pueden ser añadidos a la mezcla para disminuir su T_g y producir un producto más similar al caucho.

Existen diferentes métodos de procesamiento para la obtención de materiales termoplásticos, que a continuación se describen.

2.5.1 - Extrusión

Este proceso se lleva a cabo en una máquina extrusora, la cual consiste en tres secciones. La primera es la alimentación, donde el material (generalmente en forma de gránulos) cae hacia un barril de calentamiento. Aquí el material se calienta hasta fundirse gracias al barril y a la acción mecánica del tornillo de extrusión, el cual gira dentro del cuerpo del mismo barril.

Posteriormente el material fundido fluye a través de los canales del tornillo en la etapa llamada compresión, donde la profundidad de estos canales disminuye. Los tornillos están diseñados con diferentes números de vueltas y diferentes velocidades de compresión, de tal forma que se adapta a la reología del polímero extruido. La presión generada eliminará cualquier burbuja de aire o gas atrapado o bien, se disolverá en el material fundido. Salvo que sea una espuma la que se esté procesando, no se debe dejar formar burbujas de aire o gas cuando el material fundido regrese a la presión atmosférica. Esta etapa también puede tener apoyo de una purga de aire o una salida a una línea de vacío para facilitar la eliminación de burbujas.

Por último, la etapa final o de enfriamiento consiste en la salida del material fundido del barril de la máquina extrusora, donde se le da forma mediante un mecanismo que jala el material y haciendo que entre en contacto con una sección metálica en frío, a la vez que dicho enfriamiento es completado rociando agua fría. Esta etapa es más larga debido a que el único mecanismo para remover calor del material extruido es por conducción.

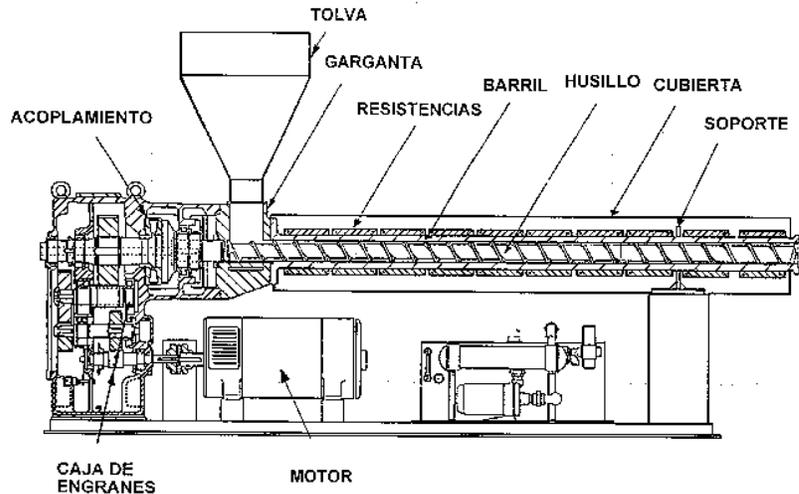


Ilustración 5. Partes de una máquina de extrusión

La extrusión posee la ventaja de poder procesar materiales muy quebradizos y darle un acabado más uniforme al producto final, sin embargo, el tiempo de procesado es lento en comparación con la inyección.

2.5.2 - Inyección

Para este proceso, el fundido del material se lleva a cabo de la misma manera que en extrusión, es decir, se hace pasar a un barril de calentamiento que contiene un tornillo rotatorio. Esta rotación hace que el fluido se mueva contra la presión establecida dentro del barril; esto determina la rapidez con la que se acumula el fluido en la parte frontal del tornillo, es decir, si la presión es muy grande, la acumulación es más lenta, pero el material se mezcla mejor y genera más calentamiento viscoso. Al inicio del siguiente ciclo, el molde se cierra de forma hidráulica y el extrusor se mueve hacia adelante hasta que el inyector contrae la mitad del molde. El tornillo tiene una válvula de no retorno en la punta, de tal manera que cuando se mueve hacia delante actúa como un pistón para inyectar el fluido. La presión de inyección es controlada en dos o más etapas de tal manera que hay una alta presión durante el llenado del molde y una baja presión durante la alimentación del molde inicialmente lleno.

Por último, se lleva a cabo la inyección del moldeado sólido, la cual depende de una serie de clavijas inyectoras, montadas en la placa de

inyección que es movida mecánica o hidráulicamente; también hay clavijas guía en la placa de inyección que automáticamente la retraen cuando el molde se cierra. Cuando el moldeado tibio se libera del molde, se encoge cerca del 1%.

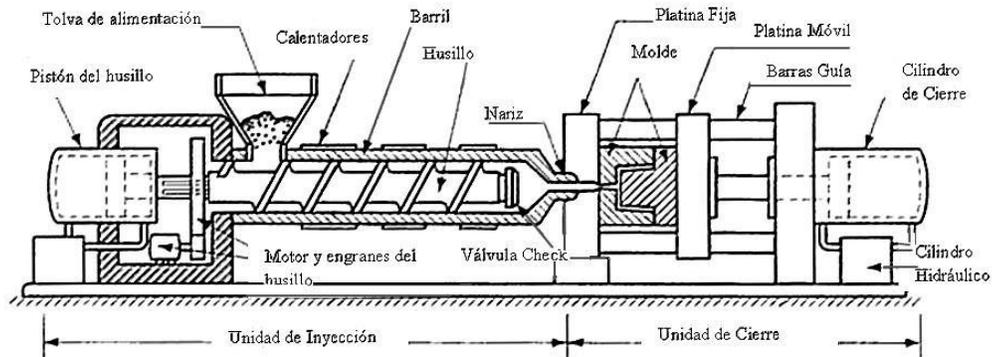


Ilustración 6. Partes de una máquina de inyección

La inyección permite darle una mayor variedad de formas al termoplástico procesado, a su vez que éste es más rápido respecto al procesamiento por extrusión, no obstante, presenta muchas dificultades para procesar materiales muy quebradizos.

2.6 - PROPIEDADES Y CARACTERIZACIÓN

Las variables que pueden modificarse durante el procesamiento de TPS son: la presión, la temperatura, el tiempo de residencia y la humedad de la mezcla. Generalmente el TPS fluye fuera del equipo de proceso como un fluido plástico viscoso que es maleable, se torna sólido, va adquiriendo flexibilidad y transparencia conforme su temperatura disminuye. Éste sólido es higroscópico y posee un punto de fusión que varía de acuerdo al plastificante utilizado para elaborar la mezcla. Para obtener los valores numéricos de cada una de las propiedades se llevan a cabo ensayos de caracterización que son mencionados a continuación.

2.6.1 - Propiedades mecánicas

Estas se ven muy afectadas por el tiempo, temperatura y otras condiciones del medio ambiente. Para demostrar la facilidad con que las

cadena moleculares son desplazables entre sí a mayor temperatura, solo se requiere una pequeña fuerza para que dicho desplazamiento tenga lugar con rapidez. En cambio, cuanto menor sea la temperatura, mayor habrá de ser la fuerza que ocasione un desplazamiento determinado o más se tardará en alcanzar un cierto desplazamiento con fuerza constante.

El módulo de Young (E), es la relación del esfuerzo y la deformación que sufre un material al ser sometido a cargas externas. Para determinar dicho módulo, primero se tiene que calcular la deformación de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\Delta L = L_f - L_0$$

Donde L_f es longitud final y L_0 es longitud inicial del material.

Una vez obtenida la deformación de cada experimento, se puede realizar el cálculo de la deformación unitaria, cuya fórmula es:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \varepsilon$$

Habiendo calculado el valor de la deformación unitaria, se procede a determinar el esfuerzo, que se define como:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

Siendo F la fuerza aplicada y A_0 el área inicial del material.

Finalmente, para determinar el módulo se elabora una gráfica de σ vs ε , en la que el valor de la pendiente es el módulo de Young, que debe seguir la relación:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

2.6.2 - Propiedades térmicas

Un termoplástico, como su nombre lo indica, es un material que sufre una modificación en sus propiedades mecánicas en función de la temperatura; debido a esto, es importante conocer su punto de fusión, si sufre una degradación u otra alteración por efecto térmico.

La T_g se define como la temperatura a la cual un polímero cambia de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable. El método más conveniente para la determinación de la T_g de los polímeros, es la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), que consiste en calentar una muestra y un portador de muestras vacío a la misma temperatura. Esta diferencia en los incrementos de temperatura entre la muestra y el portador de muestras se grafica en una curva de flujo calórico vs tiempo y en la región de la curva donde existe un incremento espontáneo, se toma el punto medio como la T_g .

El análisis termogravimétrico (TMA) es la medida de los cambios en la dimensión líneal o volumétrica, en función de la temperatura o el tiempo. Las mediciones volumétricas se realizan utilizando una tapa dilatométrica adaptada con un pistón ajustable. Los cambios en volumen son directamente proporcionales al movimiento lineal del pistón, usando simple geometría. Los instrumentos TMA modernos utilizan un transductor diferencial de bajo voltaje para medir los cambios dimensionales en la punta de la sonda, produciendo mayor resolución de los cambios lineales.

2.7 - APLICACIONES

El almidón requiere en muchas ocasiones ser disuelto en agua, esto ha ocasionado que el TPS obtenido por este medio se considere un agente espesante o aglutinante, por lo tanto, tiene aplicaciones para la industria alimenticia, papelera, textil y para fluidos de perforación. Sus características fisicoquímicas son muy similares a las de la celulosa pura y debido a esto, puede usarse para relleno de partículas sólidas o como agente para transportarlas. Puede sustituir parcialmente la materia prima utilizada en los procesos para la obtención de los diversos productos plásticos que se comercializan actualmente; algunos de estos son envases, bolsas, envolturas, películas, geles y espumas.

Novon ha desarrollado un producto de TPS que consiste en una espuma extruída, manipulando cuidadosamente las condiciones de operación, tales como el contenido de agua y las temperaturas en el extrusor. Esta espuma surge como una alternativa biodegradable a los empaques de espuma de poliestireno. Un producto similar es publicado en una patente publicada en 1991 por la National Starch & Chemical Investment Corporation⁽²⁶⁾.

Mater Bi posee un proceso a través del cual extruye películas de TPS manteniendo la cantidad de agua constante y evitando su escape almacenándolo en bolsas herméticas⁽²⁷⁾.

En los laboratorios del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA) la investigación en polímeros de almidón se ha enfocado en varias áreas, incluyendo el uso de almidón en espumas, compuestos, materiales de construcción, adhesivos y mezclas. Particularmente, con la necesidad por optimizar los costos de las materias primas y con los recientes avances logrados en las nuevas técnicas de procesamiento y optimización de parámetros de ingeniería, la investigación continúa con el desarrollo de compuestos basados en TPS.

(26) Lacourse, N.L. y Altieri, P.A. Biodegradable Shaped Products and Method of Preparation. U.S. Patent 5.035.930 (1991)

(27) Shogren, R.L., Fanta, G.F. y Doane, W.M. Die Starkë, Vol. 45, Número 8, Pp. 276-280, 1993.

Se han obtenido espumas microcelulares, que son utilizadas como materia prima para elaborar charolas de comida congelada o para microondas⁽²⁸⁾, en concreto ligero a partir de mezclas acuosas⁽²⁹⁾ y en adhesivos para madera⁽³⁰⁾. Estos compuestos no son completamente biodegradables, sin embargo, tienen propiedades físicas y mecánicas comparables a los productos hechos con polímeros sintéticos.

(28) Glenn, G.M. et al., Sorption and vapor transmission properties of uncompressed and compressed microcellular foams. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 7100, 2002.

(29) Glenn, G.M. et al., Starch-based lightweight concrete: effect of starch source, processing method and aggregate geometry, *Ind. Crops Prod.*, 9, 133, 1999.

(30) Imam, S.H. et al., Wood adhesive from crosslinked poly (vinyl alcohol) and partially gelatinized starch: preparation and properties, *Starch*, 51, 225, 1999.

2.8 – DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Estas herramientas estadísticas tienen la función de mejorar, estandarizar y seleccionar los procedimientos más adecuados para la realización de un ensayo experimental. Una forma de elaborar estos diseños es a través del método Taguchi, llamado así por su creador, el Dr. Genichi Taguchi y fue elaborado bajo los siguientes principios: Ninguna cantidad de inspecciones o revisiones pueden mejorar un producto; la calidad debe ser diseñada para el producto desde el inicio. Esto se vio reflejado en la calidad de productos japoneses durante la década de 1960, que mejoraron su calidad en comparación a los productos occidentales. No fue sino hasta la década de 1980 que muchas compañías notaron que los viejos métodos para asegurar la calidad no eran competitivos con los métodos japoneses.

Los viejos métodos para aseguramiento de calidad dependían enormemente de la inspección de los productos recientemente salidos de la línea de producción, rechazando aquellos que no caían dentro de cierto intervalo de aceptación.

El Dr. Taguchi basó su método en herramientas estadísticas convencionales junto con algunos lineamientos para elaborar diseños de experimentos y analizar los resultados de estos últimos. La aproximación de Taguchi al control de calidad aplica a todo el proceso de desarrollo y manufactura de un producto. De tal forma que puede definirse como “una metodología de ingeniería para mejorar la productividad durante el desarrollo e investigación de tal forma que se pueda obtener un producto de alta calidad de manera rápida y económica, con un diseño de sensibilidad mínima a variaciones sobre factores incontrolables”⁽³¹⁾.

El método Taguchi consta de tres etapas:

- Diseño del sistema
- Diseño de parámetros
- Diseño de tolerancias

(31) Phadke, Madhav S. Quality Engineering Using Robust Design, Prentice Hall, 1989, Pp. 20,21

2.8.3 - Diseño del Sistema

En esta etapa, se elabora una descripción de cómo se llevará a cabo el proceso por el cual se obtendrá el producto involucrado en la prueba o experimento.

2.8.4 - Diseño de Parámetros

Es de gran relevancia para éste método y cuyos objetivos son:

1. Identificar qué factores afectan la característica de calidad en cuanto a su magnitud y en cuanto a su variabilidad.
2. Definir los niveles “óptimos” en que debe fijarse cada parámetro o factor, a fin de optimizar la operación del producto y hacerlo lo más robusto posible.
3. Identificar factores que no afectan substancialmente la característica de calidad a fin de liberar el control de estos factores y ahorrar pruebas.

Los dos tipos de factores a identificar son: factores de control y factores de ruido. Los factores de control son aquellos que pueden ser controlados de manera fácil como la elección de material, tiempo de procesado, temperatura, etc. Los factores de ruido son factores cuyo control es difícil, imposible o muy costoso; estos últimos a su vez, se dividen en tres tipos: ruido externo, ruido interno y ruido entre producto. Ejemplos de cada tipo de ruido se ejemplifican en la tabla 5. Los factores de ruido son responsables de causar que el desempeño de un producto se desvíe de su valor objetivo. Por esta razón, el diseño de parámetros busca identificar configuraciones de los factores de control que hagan que el producto se vuelva insensible a las variaciones de los factores de ruido, es decir, hacer el producto más robusto, sin eliminar ninguna de las causas de variación.

	Diseño de producto	Diseño de proceso
Ruido externo	Condiciones de uso del consumidor Baja temperatura Alta temperatura Cambios de temperatura Impacto Vibración Humedad	Temperatura ambiental Humedad Estaciones Variación en la materia prima Operadores Cambios de voltaje Variación entre lotes
Ruido interno	Deterioro de partes Deterioro de material Oxidación	Envejecimiento de maquinaria Desgaste de herramientas Deterioro
Ruido entre producto	Variación entre piezas que debieran ser iguales Modulo de Young Tensión permisible	Variación entre procesos que debieran ser iguales Variaciones en la alimentación
Factores de control	Todos los parámetros de diseño: Dimensiones Selección de material	Todos los parámetros del diseño de proceso Todos los parámetros de las configuraciones del proceso

Tabla 5. Ejemplos de ruido y factores de control. Fuente: Phadke, Madhav S, 1989

2.8.5 - Diseño de Tolerancias

Finalmente, se establece un intervalo de valores para cada una de las características de cada uno de los componentes que integran al producto y que sean aceptables acorde con la calidad deseada de este mismo. Dicho intervalo puede establecerse de forma arbitraria o bien, pueden ser valores establecidos en literatura.

2.8.6 - Arreglos Ortogonales

Estos son empleados en el método de Taguchi para variar y probar de manera sistemática los diferentes niveles de cada uno de los factores de control.

Un arreglo ortogonal es una tabla de números. Como ejemplo de un arreglo ortogonal se tiene el mostrado a continuación:

Nº de experimento	P1	P2	P3	P4	T1	T2	...	T _N
1	1	1	1	1	T _{1,1}	T _{1,2}	...	T _{1,N}
2	1	2	2	2	T _{2,1}	T _{2,2}	...	T _{2,N}
3	1	3	3	3	T _{3,1}	T _{3,2}	...	T _{3,N}
4	2	1	2	3	T _{4,1}	T _{4,2}	...	T _{4,N}
5	2	2	3	1	T _{5,1}	T _{5,2}	...	T _{5,N}
6	2	3	1	2	T _{6,1}	T _{6,2}	...	T _{6,N}
7	3	1	3	2	T _{7,1}	T _{7,2}	...	T _{7,N}
8	3	2	1	3	T _{8,1}	T _{8,2}	...	T _{8,N}
9	3	3	2	1	T _{9,1}	T _{9,2}	...	T _{9,N}

Tabla 6. Arreglo ortogonal L₉

De acuerdo con la notación empleada por Taguchi al arreglo mostrado como ejemplo, se le llama un arreglo L₉, por tener nueve renglones, donde T_{ij} representa las diferentes pruebas, siendo *i* cada columna que indica el factor con sus correspondientes niveles o número de experimento y *j* constituye una corrida experimental desarrollada con las configuraciones establecidas para cada factor o el número de prueba. El método Taguchi permite incorporar al arreglo ortogonal una matriz de ruido incluyendo a los factores externos que afectan al proceso y cuya explicación queda fuera del contexto de este proyecto. Los principios de este arreglo ortogonal pueden ser aplicados a cualquier tipo de arreglo.

Taguchi desarrolló una serie de arreglos según el número de factores a analizar:

No. de factores a analizar	Arreglo a utilizar	No. de condiciones a probar
Entre 1 y 3	L4	4
Entre 4 y 7	L8	8
Entre 8 y 11	L12	12
Entre 12 y 15	L16	16
Entre 16 y 31	L32	32
Entre 32 y 63	L64	64

Tabla 7. Tipos de arreglos según número de factores a analizar.

2.8.7 - Relación Señal-Ruido

Para determinar el efecto que cada variable tiene en la salida, se requiere calcular un valor para cada experimento realizado; dicho valor es la relación señal-ruido o *número SN*. En las ecuaciones siguientes, se muestra la forma de calcular el *número SN*, donde \bar{y}_i es el valor medio y s_i es la varianza; y_i es el valor de la característica de desempeño para un experimento dado:

$$SN_i = 10 \log \frac{\bar{y}_i^2}{s_i^2}$$

Donde

$$\bar{y}_i = \frac{1}{N_i} \sum_{u=1}^{N_i} y_{i,u}$$
$$s_i^2 = \frac{1}{N_i - 1} \sum_{u=1}^{N_i} (y_{i,u} - \bar{y}_i)^2$$

i = número de experimento

u = número de prueba

N_i = número de pruebas para experimento i

Para el caso de minimizar la característica de desempeño, se debe calcular la siguiente definición del número SN:

$$SN_i = -10 \log \left(\sum_{u=1}^{N_i} \frac{y_u^2}{N_i} \right)$$

Para el caso de maximizar la característica de desempeño, se debe calcular la siguiente definición del número SN:

$$SN_i = -10 \log \left[\frac{1}{N_i} \sum_{u=1}^{N_i} \frac{1}{y_u^2} \right]$$

Después de calcular el valor de SN para cada experimento, el valor promedio de SN es calculado para cada factor y nivel.

Esto se hace como se muestra en el arreglo siguiente para el parámetro 3 (P3)

Nº de experimento	P1	P2	P3	P4	S _N
1	1	1	1	1	S _{N1}
2	1	2	2	2	S _{N2}
3	1	3	3	3	S _{N3}
4	2	1	2	3	S _{N4}
5	2	2	3	1	S _{N5}
6	2	3	1	2	S _{N6}
7	3	1	3	2	S _{N7}
8	3	2	1	3	S _{N8}
9	3	3	2	1	S _{N9}

Tabla 8. Cálculo de S/N para un arreglo ortogonal L₉

$$SN_{P3,1} = \frac{(S_{N1} + S_{N6} + S_{N8})}{3}$$

$$SN_{P3,2} = \frac{(S_{N2} + S_{N4} + S_{N9})}{3}$$

$$SN_{P3,3} = \frac{(S_{N3} + S_{N5} + S_{N7})}{3}$$

Una vez que estos valores han sido calculados para cada factor y nivel, son tabulados como en la tabla que se muestra enseguida y el orden (R_{Pn} = SN_{sup} – SN_{inf}) del valor SN para cada parámetro es calculado e ingresado en la tabla. Entre mayor sea el valor R para un parámetro, mayor efecto tiene esa variable en el proceso. Esto se debe a que el mismo cambio en la señal causa un efecto más grande en la variable de salida que es medida.

Nº de experimento	P1	P2	P3	P4
1	SN _{P1,1}	SN _{P2,1}	SN _{P3,1}	SN _{P4,1}
2	SN _{P1,2}	SN _{P2,2}	SN _{P3,2}	SN _{P4,2}
3	SN _{P1,3}	SN _{P2,3}	SN _{P3,3}	SN _{P4,3}
Δ	R _{P1}	R _{P2}	R _{P3}	R _{P4}
Orden

Tabla 9. Cálculo de Orden a partir de valores de S/N

CAPITULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - MATERIAL Y EQUIPO

Sustancias:

- Almidón nativo de papa *kuras* holandesa, grado alimenticio, marca Meelunie, lote A1721902, humedad máxima del 20.5%, 0.5% como máximo de ceniza y 10 mg/kg como máximo de SO₂.
- Almidón nativo de tapioca de *manihot sculenta* tailandesa, grado alimenticio, marca Meelunie, lote 319-A-(11-12)-05, humedad máxima del 14%, 0.20% como máximo de ceniza, 30mg/kg como máximo de SO₂ y concentración de HCN menor a 10 ppm.
- Almidón nativo de maíz amarillo mexicano, grado alimenticio, marca Meelunie, lote A190-05-03, humedad máxima del 17%, 0.30% como máximo de ceniza, 20mg/kg como máximo de SO₂
- Glicerol USP de Química Barsa, al 70% p/v
- Alcohol de Polivinilo de Sigma-Aldrich 99+% hidrolizado, al 20% p/v
- Agua destilada
- D-Sorbitol >98% de Sigma-Aldrich
- Ácido cítrico anhidro de Sigma-Aldrich
- Aceite de Ricino sin esencia marca Jaloma
- Vitamina E cápsulas marca Gelcaps
- Desmoldante de Silicona o Aceite Mineral

Materiales:

- 1 Termómetro
- 6 vasos de precipitados de 250 mL
- 1 Balanza analítica
- 1 Agitador de vidrio
- 1 Cronómetro
- 1 Cutter o tijeras
- 3 Probetas de 100 mL
- 1 Parrilla de agitación magnética con agitador magnético
- 1 Bolsa de polietileno transparente
- 1 pipeta de 10 mL y una de 1 mL
- 2 Placas metálicas rectangulares de 6 mm de espesor y un molde rectangular
- 2 hojas de acetato tamaño carta o dos películas de polietileno transparente

Equipo:

- Prensa hidráulica Carver Laboratory Press, Modelo 2697
- Microinyector Customs Scientific Instruments Inc., modelo CS-183MMX.
- Microextrusor Customs Scientific Instruments Inc., modelo CS194AV-262
- Máquina universal de tracción Sintech modelo 1/S con software Testworks

3.2 - PROCEDIMIENTO

El diagrama mostrado a continuación describe el desarrollo experimental para la obtención de TPS.

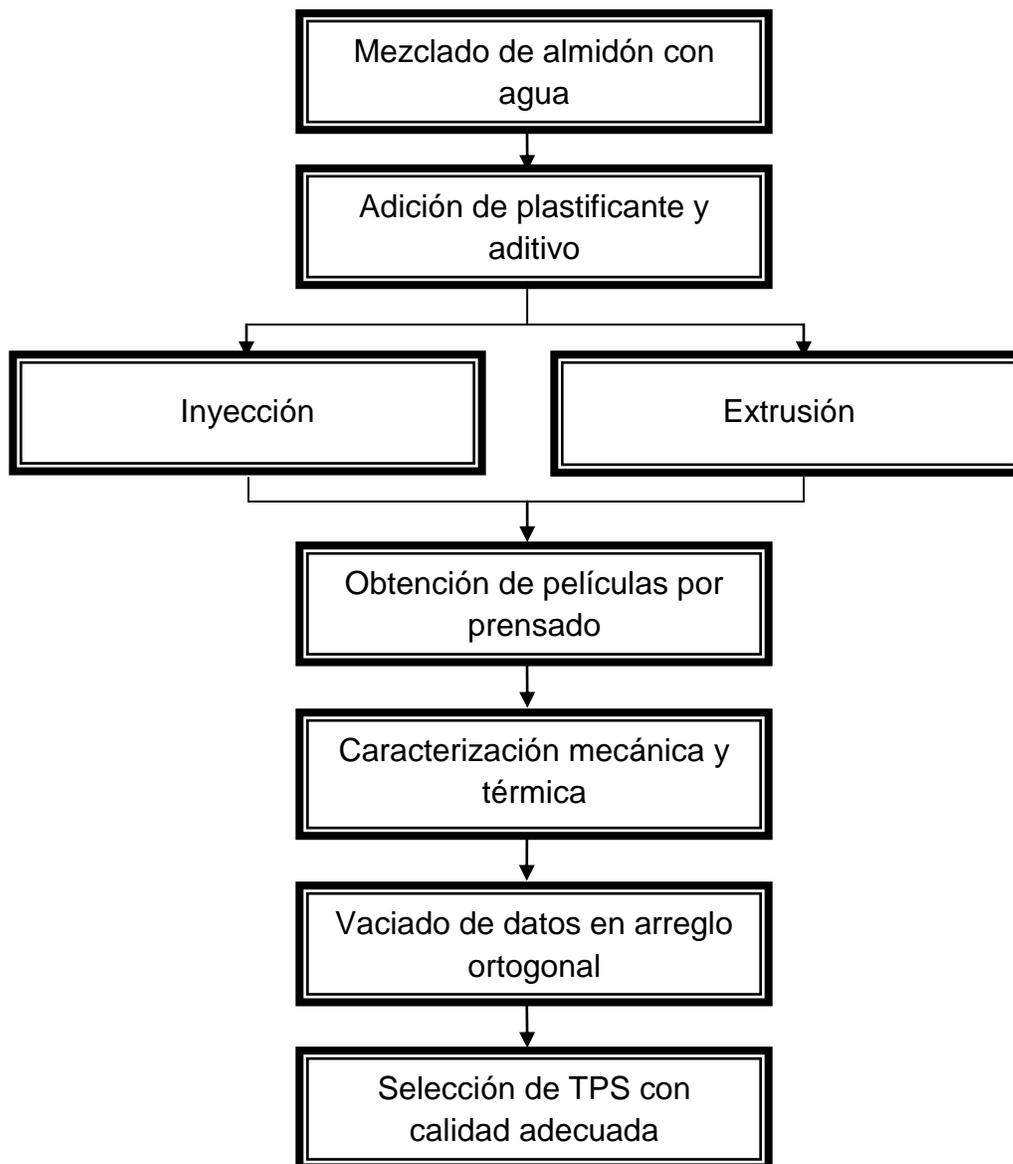


Ilustración 7. Diagrama de diseño para obtener TPS

3.2.1 - Estudios Exploratorios

Se llevó a cabo el mezclado y prensado de cada uno de los 3 almidones, con la finalidad de observar y comparar sus propiedades. Las primeras mezclas que se realizaron consistieron únicamente en agua y almidón, en proporciones de 1:1, 2:1, 3:1, 1:2 y 1:3 respectivamente, tomando como referencia un volumen total de mezcla de 20 mL; para facilitar el proceso de mezclado de agua con almidón, se realizó agitación constante y aumento de temperatura.

Las temperaturas de gelatinización oscilan en el intervalo de 58-80 °C, por lo que se estableció una temperatura de 70 °C para el calentamiento que se llevó a cabo en Baño María, a fin de evitar la descomposición del almidón por alta temperatura. Una vez gelatinizadas las mezclas, se colocaron entre dos acetatos recubiertos con desmoldante de silicona, que a su vez estaban entre dos placas metálicas. Dichas placas se prensaron a 120 °C con una fuerza de 10,000 lb durante 10 minutos para obtener las películas. Por último, estas se dejaron secar a temperatura ambiente, a la sombra y en un lugar seco (20°C) durante 48 horas. El equipo utilizado para el prensado se realizó en una prensa hidráulica Marca Carver Laboratory Press, Modelo 2697.



Ilustración 8. Prensa Carver Laboratory Press, Modelo 2697

La siguiente tabla detalla las observaciones de cada película obtenida.

H_2O :almidon Almidón	1:1	2:1	3:1	1:2	1:3
Maíz	Tiempo de gelatinización: 1'25". Mezcla amarillenta. Película blanca translúcida.	Tiempo de gelatinización: 2'38". Mezcla blanca. Película blanca translúcida.	Tiempo de gelatinización: 6'12". Mezcla blanca. Película blanca translúcida.	Tiempo de gelatinización: 45". Mezcla amarillenta. Película amarillenta translúcida.	Tiempo de gelatinización: 26". Mezcla amarillenta. Película amarillenta opaca.
Papa	Tiempo de gelatinización: 1'20". Mezcla azulada. Película blanca translúcida.	Tiempo de gelatinización: 2'29". Mezcla blanca. Película blanca opaca.	Tiempo de gelatinización: 6'00". Mezcla blanca. Película blanca translúcida.	Tiempo de gelatinización: 41". Mezcla blanca. Película blanca translúcida.	Tiempo de gelatinización: 22". Mezcla blanca. Película blanca opaca.
Tapioca	Tiempo de gelatinización: 1'29". Mezcla rosa. Película rosa translúcida.	Tiempo de gelatinización: 2'43". Mezcla rosa. Película rosa opaca.	Tiempo de gelatinización: 6'26". Mezcla rosada. Película rosa translúcida.	Tiempo de gelatinización: 58". Mezcla rosada. Película rosa translúcida.	Tiempo de gelatinización: 31". Mezcla blanca. Película blanca opaca.

Tabla 10. Características de mezclas y películas

La mayoría de las muestras tienen las características que se buscan para un TPS, sin embargo, las películas poseen poca o nula flexibilidad y poca resistencia a la humedad.

3.2.2 - Obtención de películas con plastificantes

Este ensayo se llevó a cabo de manera similar al anterior, sólo que en este caso se realizaron las pruebas con diferentes plastificantes. Como se mencionó en la sección 2.3, estas sustancias son agentes que se añaden a las mezclas para darles una consistencia firme y cierta resistencia mecánica a diversos factores externos como la humedad, la tensión, entre otros.

Las sustancias seleccionadas y usadas durante este procedimiento fueron alcohol de polivinilo USP en una solución al 20% p/v, glicerol USP en solución al 70% p/v, D-Sorbitol >98% y Aceite de Ricino.

Las mezclas que se realizaron fueron, al igual que los estudios elaborados en la sección 3.2.1, en proporciones de 1:1, 2:1, 3:1, omitiendo las proporciones 1:2 y 1:3 y utilizando un volumen de plastificante de 5 mL para cada mezcla, lo cual representa un 25% del volumen total de la solución, el cuál es de 20 mL. Posteriormente, se sometieron a un calentamiento en Baño María a 70 °C hasta lograr gelatinizar las mezclas.

Acto seguido, se prensaron las soluciones gelatinizadas a 120 °C con una fuerza de 10,000 lb durante 20 minutos para obtener películas y por último, éstas se dejaron secar a temperatura ambiente, bajo la sombra y en lugar seco (20°C) durante 48 horas para su observación.

La tabla mostrada a continuación, indica las características de cada almidón después de añadir la cantidad establecida de alcohol de polivinilo USP.

<i>H₂O:almidon</i> Almidón	1:1	2:1	3:1
Maíz	Tiempo de gelatinización: 1'22". Película blanca translúcida. Apariencia lisa, ligeramente flexible.	Tiempo de gelatinización: 2'34". Película blanca translúcida. Apariencia lisa, medianamente flexible.	Tiempo de gelatinización: 6'09". Película translúcida. Apariencia lisa y medianamente flexible.
Papa	Tiempo de gelatinización: 1'16". Película azul translúcida. Apariencia lisa, algo flexible.	Tiempo de gelatinización: 2'20". Película blanca opaca. Apariencia lisa, medianamente flexible.	Tiempo de gelatinización: 5'48". Película translúcida. Apariencia porosa y frágil, buena flexibilidad.
Tapioca	Tiempo de gelatinización: 1'17". Película rosada translúcida. Apariencia lisa, ligeramente flexible	Tiempo de gelatinización: 2'24". Película rosada translúcida. Apariencia lisa y medianamente flexible.	Tiempo de gelatinización: 5'51". Película translúcida. Apariencia lisa, buena flexibilidad.

Tabla 11. Características de películas de almidón con alcohol de polivinilo USP al 20% p/v

Comparando los tiempos de gelatinización respecto al ensayo anterior, se observa que disminuyen ligeramente.

La tabla siguiente muestra las características físicas de cada película de almidón después de añadir glicerol USP.

<i>H₂O:almidon</i> Almidón	1:1	2:1	3:1
Maíz	Tiempo de gelatinización: 1'23". Película blanca opaca. Apariencia lisa y algo porosa, poco flexible.	Tiempo de gelatinización: 2'37". Película blanca opaca. Apariencia firme, medianamente flexible.	Tiempo de gelatinización: 6'12". Película translúcida. Apariencia lisa, muy flexible
Papa	Tiempo de gelatinización: 1'20". Película azulada translúcida. Apariencia lisa, flexibilidad media.	Tiempo de gelatinización: 2'24". Película blanca translúcida. Apariencia lisa, flexibilidad media.	Tiempo de gelatinización: 5'59". Película translúcida. Apariencia lisa, muy flexible.
Tapioca	Tiempo de gelatinización: 1'19". Película rosada opaca. Apariencia lisa, poco flexible.	Tiempo de gelatinización: 2'27". Película rosada opaca. Apariencia firme, medianamente flexible.	Tiempo de gelatinización: 6'02". Película translúcida. Apariencia lisa, muy flexible.

Tabla 12. Características de películas de almidón con glicerol USP

Como se observa en las tablas 11 y 12, las propiedades de las películas entre ambos experimentos cambian ligeramente.

La tabla siguiente, muestra los resultados para las mezclas de almidón a las que se les añadió aceite de ricino.

<i>H₂O:almidon</i> Almidón	1:1	2:1	3:1
Maíz	Tiempo de gelatinización: 1'20". Película blanca opaca. Apariencia rugosa, poco flexible.	Tiempo de gelatinización: 2'32". Película blanca opaca. Apariencia lisa, algo flexible.	Tiempo de gelatinización: 5'58". Película transparente. Apariencia lisa, medianamente flexible
Papa	Tiempo de gelatinización: 1'13". Película blanca transparente. Apariencia rugosa, poco flexible.	Tiempo de gelatinización: 2'18". Película blanca transparente. Apariencia lisa, algo flexible.	Tiempo de gelatinización: 5'43". Película transparente. Apariencia porosa, medianamente flexible.
Tapioca	Tiempo de gelatinización: 1'17". Película rosada opaca. Apariencia rugosa, poco flexible.	Tiempo de gelatinización: 2'20". Película rosada opaca. Apariencia lisa, algo flexible.	Tiempo de gelatinización: 5'46". Película transparente. Apariencia lisa, flexibilidad media.

Tabla 13. Características de películas de almidón con aceite de ricino.1

Para concluir los ensayos de mezclado de almidón con plastificantes, se realizaron mezclas con D-sorbitol >98%. Para elaborarlas, se agregó 5 g de sorbitol sólido junto con el almidón, se añadió agua y se procedió a mezclar y a calentar de la misma forma que en los experimentos anteriores. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

<i>H₂O:almidon</i> Almidón	1:1	2:1	3:1
Maíz	Tiempo de gelatinización: 1'19". Película blanca opaca. Apariencia lisa, medianamente flexible.	Tiempo de gelatinización: 2'29". Película transparente. Apariencia lisa, flexible.	Tiempo de gelatinización: 5'52". Película transparente. Apariencia lisa, buena flexibilidad.
Papa	Tiempo de gelatinización: 1'10". Película azulada opaca. Apariencia lisa, flexibilidad mediana.	Tiempo de gelatinización: 2'16". Película transparente. Apariencia lisa, algo flexible.	Tiempo de gelatinización: 5'35". Película transparente. Apariencia lisa, muy flexible.
Tapioca	Tiempo de gelatinización: 1'11". Película rosada opaca. Apariencia firme, algo flexible.	Tiempo de gelatinización: 2'18". Película rosada transparente. Apariencia firme, flexible.	Tiempo de gelatinización: 5'39". Película transparente. Apariencia lisa, muy flexible.

Tabla 14. Características de películas de almidón con Sorbitol

Es notable que la flexibilidad aumenta cuando el almidón se encuentra más diluido en agua (proporciones 2:1 y 3:1), sin embargo, en los casos del PVA y el glicerol, el material se torna más poroso y por lo tanto, más frágil mecánicamente. Es importante mencionar que los agentes plastificantes trabajan incrustándose entre las cadenas de polímeros espaciándolas, descendiendo así de forma significativa la T_g para el plástico haciéndolo más suave y otorgando las propiedades que se buscan.

3.2.3 - Selección de mezcla de TPS

En este ensayo, se seleccionaron las mezclas de almidón cuyas propiedades mecánicas presentaran comportamiento más resistente y flexible. Dichas mezclas fueron sometidas a 3 procesos diferentes de moldeo: prensado, inyección y extrusión

La mezcla de TPS cuyas propiedades se asemejan en mayor parte a las buscadas es la de **maíz (*Zea mays L*)** con **glicerol USP** como plastificante. Los ensayos exploratorios efectuados a partir de esta sección únicamente se realizaron con esta mezcla, ya que sería redundante obtener las características de aquellos almidones que no proporcionan la calidad que se desea conseguir.

3.2.4 - Elaboración de películas de referencia

Se eligieron las mezclas de almidón en proporciones de agua-almidón 1:1 y 2:1 con 10% de glicerol USP, ya que estas presentan buena flexibilidad, resistencia y no son porosas. Este ensayo se llevo a cabo de la misma forma en la que se realizó durante los ensayos previos, es decir, las mezclas se sometieron a un calentamiento en Baño María a 70 °C hasta gelatinización, después se colocaron entre dos acetatos recubiertos con desmoldante que a su vez, estaban entre dos placas metálicas. El prensado se hizo a 120 °C, a 10,000 lb durante 20 minutos para obtener las películas. Por último, estas se dejaron secar a temperatura ambiente, bajo la sombra y en un lugar seco (20°C) durante 48 horas para compararlas respecto a aquellas obtenidas por extrusión e inyección.

3.2.5 - Moldeo por extrusión

Para este proceso, se modificaron 2 variables:

- a) Temperatura de husillo, cuyos valores usados son 120, 140 y 180 °C
- b) Velocidad de rotación del husillo, que se varió de 40% a 80% de la velocidad total de rotación.

Este experimento fue realizado en un microextrusor marca Customs Scientific Instruments Inc., modelo CS194AV-262, mostrado en la figura siguiente.



Ilustración 9. Microextrusor Customs Scientific Instruments Inc., Modelo CS194AV-262

Se efectuaron 6 corridas con proporción de mezcla de 1:1, con un contenido del 5% de glicerol USP. A continuación, se muestra la modificación de variables para cada corrida y las observaciones.

Corrida	a (°C)	b (%)	Observaciones
1	120	40	El almidón fluye ligeramente, sin embargo, se vuelve muy viscoso y gelatiniza, impidiendo su avance.
2	120	80	La mezcla fluye con relativa facilidad, sin embargo gelatiniza y deja de fluir por la boquilla.
3	140	40	Esta solución gelatiniza en el husillo y fluye, sin embargo el filamento sale de la boquilla ligeramente carbonizado.
4	140	80	La solución llega a fluir pero gelatiniza en el husillo, conforme sale el TPS, va apareciendo más quemado.
5	180	40	Esta mezcla no fluye ya que gelatiniza en la tolva y comienza a quemarse en la parte del husillo. Adquiere una superficie quebradiza y frágil.
6	180	80	La mezcla no fluye, gelatiniza rápidamente en la tolva y en el husillo comienza a descomponerse por acción de la temperatura.

Tabla 15. Modificación de variables y observaciones para las 6 corridas de las mezclas de proporción 1:1.

De acuerdo con lo observado, la mezcla presenta muchas dificultades para fluir por la boquilla del extrusor, ya que el almidón plastificó o se degradó rápidamente por las altas temperaturas de operación.

Se procedió a realizar el mismo número de corridas con la misma modificación de variables del ensayo anterior, esta vez para las mezclas de proporción 2:1 y cuyos resultados se muestran en la siguiente tabla.

Corrida	a (°C)	b (%)	Observaciones
1	120	40	El almidón fluye con algo de dificultad. A la salida se torna poco elástico, pero es frágil.
2	120	80	La mezcla fluye con facilidad. En la boquilla adquiere un poco de flexibilidad, algo frágil.
3	140	40	El almidón fluye con relativa facilidad. El filamento se torna flexible y elástico.
4	140	80	Esta mezcla fluye con facilidad. A la salida gelatiniza y se torna flexible y uniforme.
5	180	40	Esta mezcla fluye con mucha facilidad. El filamento adquiere buena elasticidad y uniformidad.
6	180	80	La mezcla fluye con facilidad y rapidez. En la boquilla se observa un filamento uniforme y elástico, de buena flexibilidad.

Tabla 16. *Modificación de variables y observaciones para las 6 corridas de las mezclas de proporción 2:1.*

El TPS en este último caso, fluyó de manera más uniforme y consistente, debido a que el agua contenida representa un mayor volumen que el almidón, por lo tanto, el almidón no plastifica tan rápidamente y puede pasar sin problemas hasta la salida del extrusor.

3.2.6 - Moldeo por inyección

Para este ensayo, se utilizó un microinyector marca Customs Scientific Instruments Inc., modelo CS-183MMX.



Ilustración 10. *Microinyector Customs Scientific Instruments Inc., Modelo CS-183MMX*

Se realizaron 8 experimentos para obtener el almidón termoplástico a diferentes condiciones de operación.

Las variables que se modificaron fueron las siguientes:

- A) Contenido de agua – Se modificó la cantidad en 20, 40 y 60 %
- B) Plastificante – El contenido se varió entre 1 y 2% del volumen total
- C) Temperatura – Las temperaturas usadas fueron 120 y 140 °C
- D) RPM – Las velocidades que se usaron fueron de 40% y 80% de la velocidad total del inyector.

Los resultados y las observaciones se muestran a continuación:

Experimento	A (%)	B (%)	C (°C)	D (%)	Observaciones
1	20	1	120	40	La mezcla se gelatiniza y endurece sin fluir. Ligeramente quebradiza.
2	20	2	120	80	Esta mezcla se comporta de manera similar a la anterior. No fluye.
3	40	1	140	80	Mezcla que fluye ligeramente, sin embargo se gelatiniza rápido.
4	40	2	140	40	Esta mezcla fluye poco y gelatiniza. Transparente con partes opacas.
5	40	1	120	40	La solución gelatiniza poco después de que fluye el TPS. Es porosa, pero sólida y transparente.
6	40	2	120	80	La mezcla fluye poco, gelatiniza rápidamente y adquiere una superficie rugosa pero transparente.
7	60	1	140	80	Esta mezcla fluye y adquiere transparencia, se vuelve filamentosa.
8	60	2	140	40	La mezcla fluye sin dificultades, se vuelve filamentosa y transparente

Tabla 17. *Modificación de variables y observaciones para las 8 corridas.*

Los filamentos obtenidos mediante el moldeo por inyección presentaron características más uniformes entre sí, presentando transparencia y adhesión.

3.3 - DISEÑO EXPERIMENTAL

Este consistió en realizar varias corridas de obtención de TPS y posteriormente hacer una selección de las mejores condiciones de operación y el almidón con las mejores características, en base al método de Taguchi.

3.3.1 – Bases para el diseño del sistema

La mezcla total se considero con un peso base de 10 gramos; las cantidades de almidón y plastificante se estipulan en la sección 3.3.2 (Diseño de Parámetros). Para este diseño de experimentos, se utilizó como plastificante glicerol USP en solución al 70% p/v.

Todos los componentes se mezclaron en un vaso de precipitados hasta homogenizar la mezcla. Posteriormente se agregaron los aditivos, que en este caso fueron ácido cítrico anhidro y vitamina E, en proporciones pequeñas (0.05% de ambas sustancias).

La mezcla se hizo pasar por un extrusor a diferentes perfiles de temperatura, velocidad de rotación y tiempo de mezclado. Una vez obtenidos los filamentos, se procedió a la obtención de películas mediante el prensado de estos. El perfil de prensado, al igual que en los estudios exploratorios (ver sección 3.2.1) se hizo a 120 °C durante 10 minutos, a 10,000 lb.

Por último, para la elaboración del arreglo ortogonal, se realizaron ensayos mecánicos para obtener valores de resistencia mecánica, facilitar el cálculo de S/N y determinar cuál es el TPS con la calidad deseada.

3.3.2 – Bases para el diseño de parámetros

Existen tres variables fundamentales para la elaboración de TPS: Proporción almidón-plastificante, temperatura de proceso y velocidad de rotación del husillo. Estas son consideradas como los factores de control, ya que dichos factores pueden ser modificados con facilidad.

Después, se realizaron corridas con los valores asignados para cada variable y que se muestran a continuación:

Corrida	Temperatura (°C)	Proporción almidón y plastificante (g _{almidon} /g _{plastif.})	Velocidad de Rotación (RPM)
1	100	7.58/2.16 (3.509)	40
2	120	7.38/2.11 (3.497)	60

Tabla 18. *Parámetros para diseño experimental*

A cada valor se le asigna un nivel inferior y un nivel superior, indicados como números del 1 al 2, con la finalidad de facilitar la elaboración y lectura del arreglo ortogonal. Se considera que estos valores son adecuados para el diseño, que de acuerdo a las observaciones hechas en los estudios exploratorios, los valores que no se encuentren en el intervalo de estas variables ocasionan que el producto no cumpla con la calidad requerida, que no se obtenga el producto final o que el mismo proceso sea laborioso y difícil.

Debido a que los factores de ruido no pueden ser modificados, no se considerarán para el arreglo ortogonal con la finalidad de no llevar a cabo más pruebas que refuten o comprueben el nivel de afectación en el experimento.

El arreglo ortogonal de acuerdo a esto, debe de ser L₄, al tener 3 parámetros con 2 niveles, como se muestra en la tabla siguiente.

Nº de experimento	Temperatura	Vel. rotación	Proporción a/p	T1	T2	T3	T _N
1	1	1	1	T _{1,1}	T _{1,2}	T _{1,3}	T _{1,N}
2	1	2	2	T _{2,1}	T _{2,2}	T _{2,3}	T _{2,N}
3	2	1	2	T _{3,1}	T _{3,2}	T _{3,3}	T _{3,N}
4	2	2	1	T _{4,1}	T _{4,2}	T _{4,3}	T _{4,N}

Tabla 19. *Arreglo ortogonal L₄ para diseño experimental*

3.3.3 – Bases para el diseño de tolerancias

Las tolerancias establecidas para cada característica del TPS se tomaron como las siguientes: T_m= 200°C, E= 5000 N/cm² y T_g= 100°C.

3.4 - RESULTADOS

3.4.1 - Caracterización mecánica

Para los ensayos de tracción se realizaron 16 probetas de 5 cm de longitud (4 probetas por cada experimento realizado) por un 1 cm de largo, el espesor entre cada uno de los experimentos osciló entre 0.098 y 0.10 mm. Las probetas fueron elaboradas de acuerdo a la norma ASTM D638-03⁽³²⁾, de tipo V.



Ilustración 11. *Probetas elaboradas en base a norma ASTM D638-03*

Estas probetas se sometieron a elongación hasta su ruptura. Para este ensayo, se utilizó un equipo de ensayos mecánicos marca Sintech modelo 1/S con software Testworks; se procedió a sujetar cada probeta con unas mordazas que están ancladas a un marco que aumenta su distancia respecto a la base del equipo; posteriormente, se ingresan los parámetros a la computadora para que esta elabore el ensayo. Para estos ensayos, se estableció un perfil de 3mm/min.



Ilustración 12. *Equipo Sintech modelo 1/S con software Testworks*

(32) La norma ASTM D638-03 establece estándares para ensayos mecánicos, condiciones de operación y perfiles. Recuperado de <http://www.astm.org>

Las tablas mostradas a continuación muestran las mediciones realizadas para cada experimento.

Experimento 1

Longitud Final (L_f, mm)	Tiempo (s)	Carga (N)
0.41	17	3.2
0.90	24	7.2
0.55	22	4.9
0.77	21	4.8

Tabla 20. *Ensayos de tensión para experimento 1.*

Experimento 2

Longitud Final (L_f, mm)	Tiempo (s)	Carga (N)
1.38	32	3.2
1.68	22	3.0
0.62	25	1.7
0.31	15	0.7

Tabla 21. *Ensayos de tensión para experimento 2.*

Experimento 3

Longitud Final (L_f, mm)	Tiempo (s)	Carga (N)
0.88	25	5.5
2.16	50	3.5
1.16	37	3.2
0.56	17	2.3

Tabla 22. *Ensayos de tensión para experimento 3.*

Experimento 4

Longitud Final (L_f , mm)	Tiempo (s)	Carga (N)
1.03	16	1.4
0.51	25	0.6
2.19	35	2.1
1.12	25	1.9

Tabla 23. Ensayos de tensión para experimento 4.

De acuerdo con los datos proporcionados por los ensayos mecánicos (ver Apéndice A), se determinan los promedios para cada propiedad mecánica y se completa el arreglo ortogonal de la siguiente forma:

Nº de exp	Temp	Vel. rotación	Prop. a/p	ϵ	σ (MPa)	E (MPa)
1	1	1	1	0.131	1.52	11.67
2	1	2	2	0.200	0.64	3.38
3	2	1	2	0.238	1.13	5.73
4	2	2	1	0.242	0.35	1.51

Tabla 24. Cálculos de propiedades mecánicas para experimentos 1-4

Con esta información, se calculan los promedios para los niveles 1 y 2 de cada uno de los 3 parámetros. Para la selección de niveles de cada uno de los factores, se determinan los promedios de cada propiedad correspondientes al mismo nivel. Por ejemplo, el cálculo del promedio del nivel inferior (nivel 1) de la deformación unitaria, es:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_{1,1} + \epsilon_{2,1}}{2}$$

Teniendo cada uno de estos valores, $\epsilon_{i,j}$ representa la deformación unitaria de varias de las muestras, siendo i el número de experimento y j el nivel usado en el experimento i . Sustituyendo los valores mostrados en la tabla 24, la ecuación queda:

$$\bar{\epsilon} = \frac{0.131 + 0.200}{2} = 0.166$$

Calculando los promedios de cada nivel para los valores de deformación unitaria obtenidos en cada experimento, dan como resultado la tabla mostrada a continuación:

Nivel	Temp. (°C)	$\bar{\epsilon}$	Vel. Rotación (RPM)	$\bar{\epsilon}$	Prop. a/p	$\bar{\epsilon}$
1	100	0.166	40	0.185	7.52/2.16	0.187
2	120	0.240	60	0.221	7.38/2.11	0.219

Tabla 25. Cálculo de promedio de deformación unitaria para cada nivel

Graficando los promedios de la deformación unitaria por niveles, se obtiene lo siguiente:

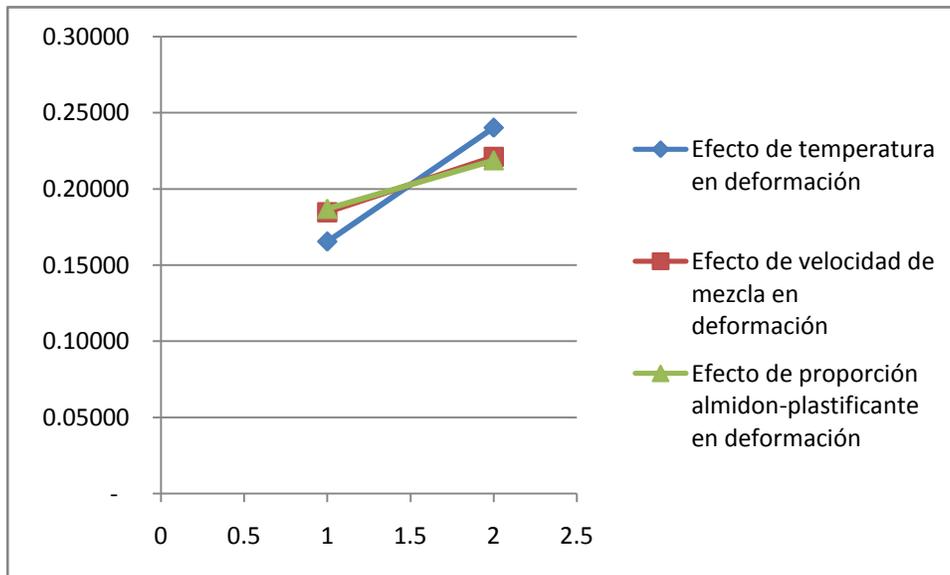


Ilustración 13. Efecto de parámetros en deformación unitaria

En la figura 12, se observa una mayor deformación a mayor temperatura; para la velocidad de mezclado, la influencia es similar y se puede observar una tendencia a aumentar la deformación del material. De igual forma, el almidón al encontrarse en proporción menor respecto al plastificante, ocasionará que el TPS tienda a deformarse más respecto a aquél que este elaborado con cantidades mayores de almidón.

Para el efecto de cada uno de los parámetros sobre el esfuerzo, se realiza el cálculo del promedio del esfuerzo para cada nivel, mostrado a continuación:

Nivel	Temp. (°C)	$\bar{\sigma}$	Vel. Rotación (RPM)	$\bar{\sigma}$	Prop. a/p	$\bar{\sigma}$
1	100	1.077	40	1.322	7.52/2.16	0.932
2	120	0.738	60	0.494	7.38/2.11	0.884

Tabla 26. Cálculo de promedio de esfuerzo para cada nivel

Con el fin de comparar la información obtenida en la tabla 26, a continuación se muestra la gráfica de acuerdo a cada nivel:

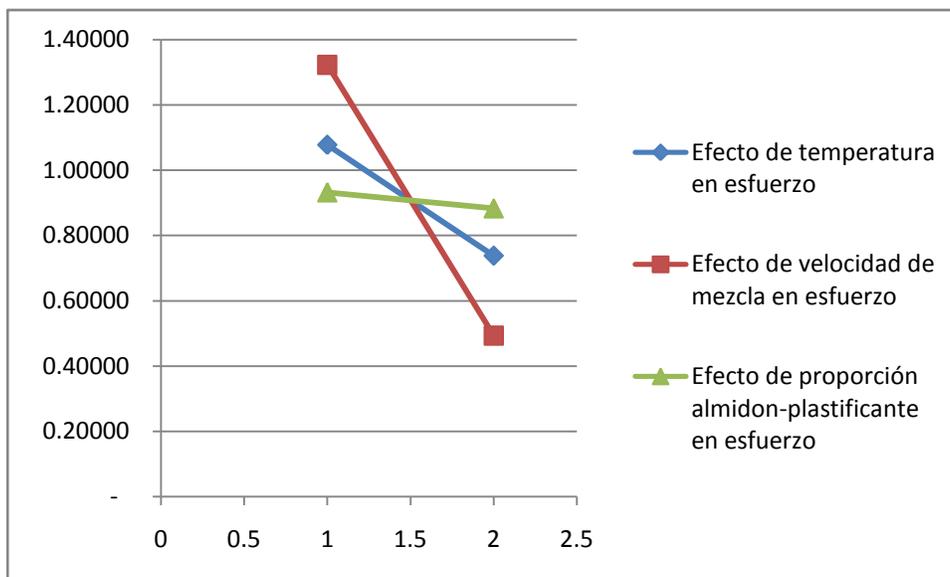


Ilustración 14. Efecto de parámetros en esfuerzo

De acuerdo a la figura 13, se observa un decremento en el esfuerzo a mayor temperatura; la velocidad de mezclado tiene una influencia mucho mayor respecto al efecto térmico, en cambio, la proporción en la cual se mezclen almidón y plastificante no ejerce una influencia significativa en el material.

De la misma manera en que se realizó el cálculo de los niveles por cada uno de los parámetros, se determina el promedio para cada nivel del módulo de Young. La siguiente tabla muestra los promedios calculados:

Nivel	Temp. (°C)	$\bar{\sigma}$	Vel. Rotación (RPM)	$\bar{\sigma}$	Prop. a/p	$\bar{\sigma}$
1	100	1.077	40	1.322	7.52/2.16	0.932
2	120	0.738	60	0.494	7.38/2.11	0.884

Tabla 27. Cálculo de promedio del módulo de Young para cada nivel.

Una vez realizados los cálculos, se grafica cada uno de los promedios, como se muestra en la gráfica siguiente:

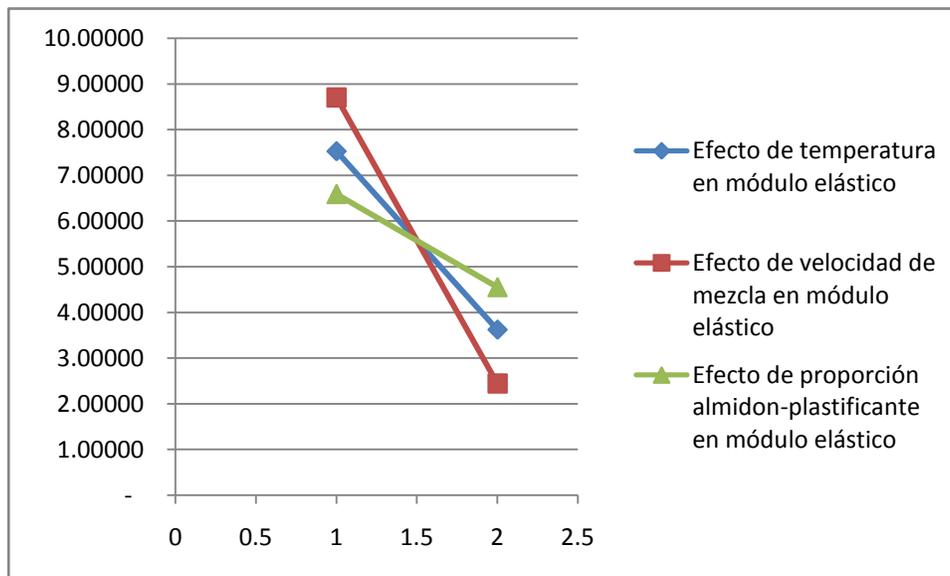


Ilustración 15. Efecto de parámetros en módulo de Young

Como se puede observar en la figura 14, el módulo de Young tiende a disminuir a altas temperaturas de operación. La velocidad de mezclado tiende a disminuir esta propiedad; asimismo, disminuye conforme se aumenta la proporción de plastificante, reduciendo la proporción de almidón.

En conjunto, las mejores condiciones de operación para obtener un TPS de mejores características son las del nivel 1 o inferior; esto quiere decir que procesando a 100°C, mezclando a una velocidad de 40 RPM y una proporción de 7.58 gramos de almidón y 2.16 gramos de plastificante.

La variación de las propiedades mecánicas del almidón no solo se ven afectadas por las condiciones de operación, sino también por dos factores importantes: el contenido de amilosa en el almidón y el tamaño de partícula,

que influye sobre todo en la forma y coloración de cada TPS al momento de solidificar como película.

3.4.2 – Análisis mecánico.

En todas las gráficas (Ver Apéndice A) se puede observar un aumento en el esfuerzo conforme la deformación se incrementa y posteriormente, un decremento súbito en el esfuerzo que indica que el material sufrió una ruptura y por consiguiente, alcanzó su límite elástico. La curva inicial posee una pendiente de valor $E=\sigma/\epsilon$, que es el módulo de elasticidad determinado para cada muestra de material y el valor máximo al momento de la ruptura del material se le conoce como esfuerzo de ruptura. Los ensayos para todas las muestras del experimento 1 mostraron un comportamiento más regular respecto a los demás experimentos y a su vez, muestran que el esfuerzo a la ruptura es mayor respecto a estos. Esto concuerda con los resultados obtenidos en el método Taguchi, que establece las mejores condiciones de operación como aquellas del nivel 1 o inferior

3.4.3 – Análisis térmico.

Existen diferentes regiones en una curva de DSC que se interpretan de la siguiente forma:

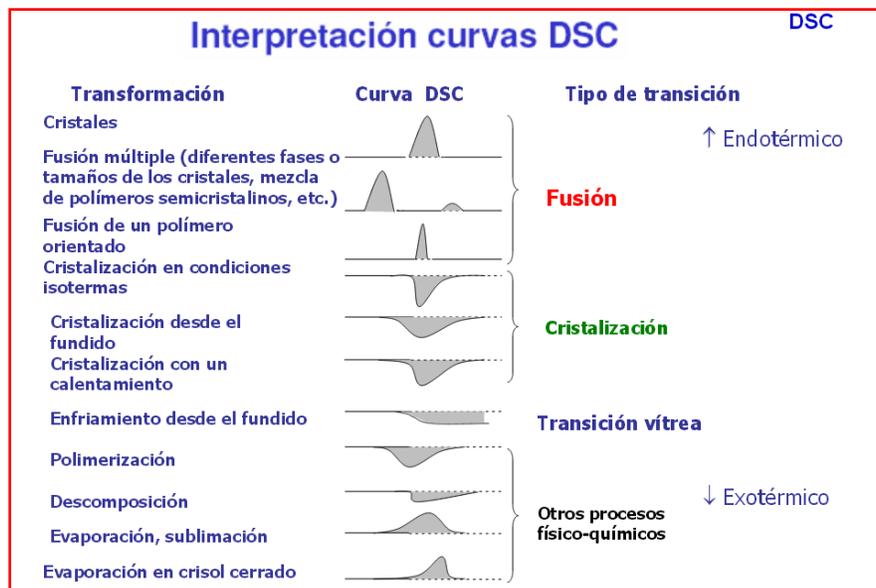


Ilustración 16. Interpretación de curvas para un ensayo de DSC. Recuperado de <http://alojamientos.uva.es>

Se hizo una corrida por cada experimento para determinar la temperatura de transición vítrea de cada muestra. La figura 13 muestra las curvas de temperatura vs. flujo calórico de los 4 experimentos.

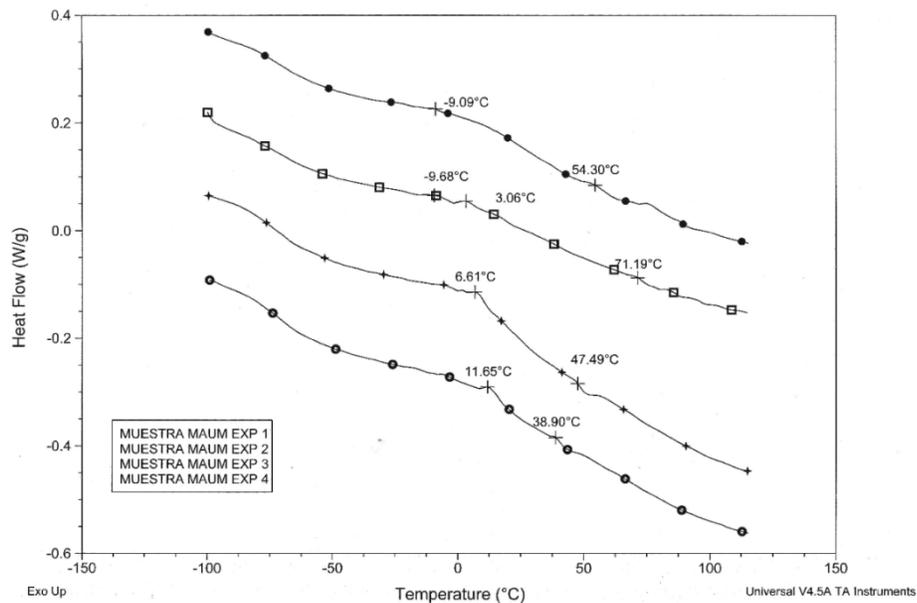


Ilustración 17. Gráfica comparativa de DSC para los 4 experimentos.

Las indicaciones a -9.09, -9.68, 6.61 y 11.65 °C para los experimentos 1, 2, 3 y 4 respectivamente indican un suave descenso en la curva, por lo tanto, siguiendo la interpretación de curvas, esto significa que estas temperaturas son las T_g de cada experimento. A 54.30, 71.19, 47.49 y 38.90 °C hay una ligera y casi imperceptible elevación simétrica en la curva, que indica la evaporación o sublimación de alguna de las sustancias con las cuales se elaboró el TPS. Para el caso de la muestra seleccionada como la más adecuada, es decir, la del experimento 1, su temperatura de transición vítrea es de -9.09 °C, esto significa que el TPS pasa de ser un material rígido a uno flexible a bajas temperaturas, por lo que puede ser usado como empaques o envoltorios para uso cotidiano.

3.4.4 – Análisis termogravimétrico.

La figura 25 muestra las curvas de temperatura vs. cambio de dimensiones de material por cada experimento realizado:

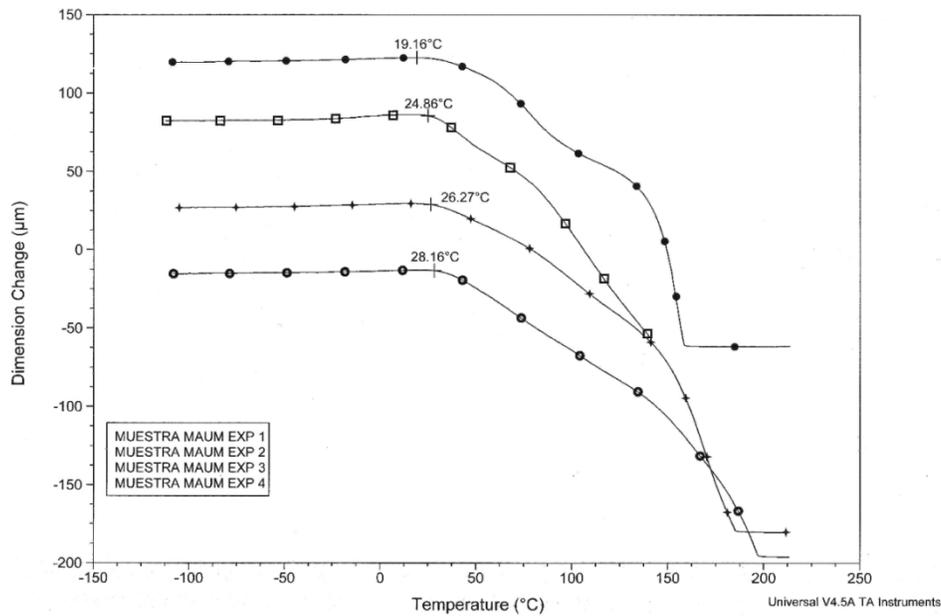


Ilustración 18. Gráfica comparativa de TMA para los 4 experimentos.

Para el primer experimento, se puede notar que la temperatura a la cual empieza a sufrir una deformación es a 19.16°C ; en el experimento 2 aumentó considerablemente la temperatura a la cual cambia sus dimensiones, siendo a una temperatura de 24.86°C ; el experimento 3 sufre una deformación a 26.27°C , pero a comparación de los dos anteriores, la pendiente de deformación es menos pronunciada que éstos, por lo que el cambio es más gradual hasta aproximadamente 150°C ; finalmente, el experimento 4 mostró un cambio de dimensiones a 28.16°C , que es mayor que los 3 experimentos anteriores, no obstante, la pendiente tiene una inclinación similar a los experimentos 1 y 2, que indican un cambio muy pronunciado en las dimensiones del material. Basándose en estos resultados, se define que el experimento 1 posee las características más apropiadas para uso comercial.

CAPITULO 4 - CONCLUSIONES

4.1 - CONCLUSIONES FINALES Y OBSERVACIONES

Se logró realizar un diseño de experimentos para la obtención de TPS y de igual forma, se consiguió caracterizar sus propiedades tanto mecánicas como térmicas de manera que, pudieran compararse a través de arreglos ortogonales que dieran una idea de cuáles son las condiciones más apropiadas para obtener muestras que posean las mejores características. Se esperaba que la temperatura tuviera una mayor influencia en las propiedades mecánicas del material, sin embargo, las relaciones señal-ruido indican que no es así, salvo que estas se hayan visto afectadas por factores externos y cuyo control es de gran dificultad o imposible durante un proceso.

El uso de plastificantes diversos fue útil por su acción protectora durante el procesamiento de todos los materiales. Los lubricantes usados para evitar la adhesión de las muestras en el equipo de prensado, no repercutió en las propiedades del producto final.

El TPS es un material cuyo futuro en la industria es bastante prometedor. Entre sus cualidades se encuentra la facilidad de obtenerlo a partir de recursos renovables, es biodegradable, su toxicidad es muy baja o nula (éste factor depende de los plastificantes que se utilicen para su obtención) y es de bajo costo. Asimismo, contribuye con la disminución de emisiones de CO₂ al ambiente y del uso de materiales derivados del petróleo. Como se demostró en todos los ensayos, el procedimiento para obtenerlo es sencillo y puede hacerse con equipo industrial ya existente; al ser el TPS un material versátil, puede adaptarse a las condiciones de operación actuales en la industria de los plásticos.

Entre algunas de las desventajas que posee el TPS se encuentra su poca resistencia al agua, puesto a que, por su carácter hidrofílico, absorbe la mayor parte de la humedad ambiental, lo que se ve reflejado a medio o largo plazo al afectarse de manera negativa todas sus propiedades mecánicas; hablando de éstas mismas, no son tan altas como las que poseen los polímeros sintéticos, es por esta razón que se mezclan con éstos últimos para mejorar dichas

propiedades, sin embargo, este método no es favorable en el aspecto ambiental y económico.

Debido a su baja/nula toxicidad, el TPS puede hallar un nicho en la industria de envases y embalajes. Por sus características similares al poliestireno o al PET de baja densidad, es viable su uso como charolas o envoltorios para alimentos congelados o en refrigeración, debido a que no hay riesgo de que la humedad lo ataque y altere sus propiedades y no existe riesgo de contaminación a los alimentos.

En México ya existen algunas industrias que aplican la metodología de mezclar un polímero biodegradable y uno sintético, como es el caso de Grupo Kuo, que comercializa un producto bajo la marca Biorene⁽³³⁾ que consiste en una mezcla de 50% de poliestireno y 50% de almidón termoplástico. Ésta y otras empresas más, han decidido tomar esta iniciativa en pro de la ecología mexicana y mundial, a su vez otorgándoles múltiples beneficios.

(33) Grupo Kuo Lanza Biorene. Recuperado de www.kuo.com.mx

BIBLIOGRAFÍA

1. Arshady, Reza (2003). *Biodegradable Polymers*. U.S.A.: Citus Books. Pp. 234-240.
2. Bastioli, Catia. (2005). *Handbook of Biodegradable Polymers*. Shawbury: Rapra Technology Ltd. Pp. 257-271.
3. Beltrán Rico, M., Marcilla Gomis, A. (2012). *Tecnología de Polímeros*. Alicante: Publicaciones Universidad de Alicante. Pp. 47-59, 99-215.
4. Billmeyer Jr., Fred W. (2004). *Ciencia de los Polímeros*. Barcelona: Editorial Reverte. Pp. 3-10, 231.
5. Chadwick, Sharon S. (2003). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. New York: Wiley. Pp. 120-122.
6. Corradini, E., Felix de Carvalho, Antonio J., da Silva Curvelo, Antonio A., Marcondes Agnelli, José A., Capparelli Mattoso, Luiz H. (2007). "Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch/Zein Blends". *Materials Research*. Número 3, Volumen 10. Pp. 227-231.
7. Craver, Clara D., Carraher Jr., Charles E. (2000). *Applied Polymer Science 21st Century*. Oxford: Elsevier. Pp. 21, 157, 856.
8. Eriksson, L., Johansson, E., Kettaneh-Wold, N., Wikström, C., Wold, S. (2008). *Design of Experiments: Principles and Applications*. Suecia: Umetrics AB. Pp. 33-45.
9. Felton, Gary P. (2011). *Biodegradable Polymers: Processing, Degradation and Applications*. New York: Nova Science Publishers. Pp. 500, 512, 520-523.
10. Freinkel, Susan (2011). "A Brief History of Plastic's Conquest of the World". *Scientific American*. Recuperado de <http://www.scientificamerican.com/article/a-brief-history-of-plastic-world-conquest/>
11. García, Sergio (2009). "Referencias Históricas y Evolución de los Plásticos". *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Número 1, Volumen 10
12. Glenn, G.M. (1999) "Starch-based Lightweight Concrete: Effect of Starch Source, Processing Method and Aggregate Geometry". *Industrial Crops and Products Journal*. Número 2, Volumen 9. Pp. 133-144.
13. Glenn, G.M. (2002) "Sorption and Vapor Transmission Properties of Uncompressed and Compressed Microcellular Foams". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Número 24, Volumen 50. Pp. 133-144. Pp. 7100-7104.

14. Griffin, G.J.L. (1995). "Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers". *Journal of Chemical Education*. Número 3, Volumen 72. Pp. 136-139.
15. Imam, S.H. (1999). "Wood Adhesive from Crosslinked Poly (Vinyl Alcohol) and Partially Gelatinized Starch: Preparation and Properties". *Stärke – Starch*. Número 255, Volumen 51. Pp. 225-229.
16. Janssen, Leon P.B.M., Moscicki, Leszek (2006). "Thermoplastic Starch as Packaging Material". *Technica Agraria*. Número 5, Volumen 1. Pp. 19-25.
17. Johnson, Brandon M., Berkel, Zachary E. (2011). *Biodegradable Materials: Production, Properties and Applications*. New York: Nova Science Publishers. Pp. 100-132.
18. Juneault, Michael A., Hongbo, Li (2012). "Preparation and properties of Extruded Thermoplastic Starch/ Polymer Blends". *Journal of Applied Polymer Science*. Número 1, Volumen 126. Pp. 96-108.
19. Khemani, Kishan C., Scholz, Carmen (2006). *Degradable Polymers and Materials: Principles and Practice*. Washington: American Chemical Society. Pp. 50, 79-80.
20. Kirk-Othmer (2009), *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 22, 4th Edition, Pp. 699
21. Kolybaba, M., Tabil, L.G., Panigrahi, S., Crerar, W.J., Powell, T., Wang, B. (2003). *Biodegradable Polymers: Past, Present and Future*. Ponencia para el Encuentro Anual CSAE/ASAE. Pp. 2-12.
22. Lacourse, N.L., Altieri, P.A. (1991). *Biodegradable Shaped Products and Method of Preparation*. [Patente US 5.035.930].
23. Laohakunjit, Natta, Noomhorm, Athapol (2004). "Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film". *Starch – Stärke*. Número 8, Volumen 56. Pp. 348-356.
24. Lugo de Lille, Michelle (2004). "La Historia del Plástico; Un Siglo de Desarrollos para la Sociedad del Futuro". Recuperado de http://www.ingenieriaplastica.com/novedades_ip/instituciones/cipres_historia.html
25. Luna, Gabriela, Villada, Héctor S., Velasco, Reinaldo J. (2009). "Almidón Termoplástico de Yuca Reforzado con Fibra de Fique: Preeliminar". *Dyna*. Número 159, Año 76. Pp. 145-151.
26. Mallapragada, Surya, Narasimhan, Balaji (2006). *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications: Applications*. California: American Scientific Publishers. Pp. 170-199.

27. Mano, J. F., Koniarova, D., Reis, R.L. (2003) "Thermal Properties of Thermoplastic Starch/Synthetic Polymer Blends with Potential Biomedical Applicability". *Journal of Materials Science*. Volumen 14. Pp. 127-135.
28. Montoya H, Susana (2007). "Industrialización de la Yuca: Obtención del Almidón Nativo y sus Propiedades". Cali: Universidad del Valle. Pp. 12-17
29. Morris, Peter J.T. (1990). *Polymer Pioneers* (Publicación Nº 5). Philadelphia: Beckman Center for the History of Chemistry. Pp. 7-17.
30. Otey, Felix H., Westhoff, Richard P., Doane, William M. (1987). "Starch-based Blown Films". *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*. Número 4, Volumen 19. Pp. 592-595. Recuperado de <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i360076a021>
31. Painter, Paul C., Coleman, Michael M. (2008) *Essentials of Polymer Science and Engineering*. Pennsylvania: DEStech Publications, Inc. Pp. 45, 60-64.
32. Park, Sung H., Antony, Jiju (2008). *Robust Design for Quality Engineering and Six Sigma*. Singapur: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Pp. 95, 145.
33. Phadke, Mandhan Shridhar (1989). *Quality Engineering Using Robust Design*. New Jersey: Prentice Hall. Pp. 20-21, 32-36, 38, 45.
34. Platt, David K. (2006). *Biodegradable Polymers: Market Report*. Shawbury: Rapra Technology Ltd. Pp. 11, 16.
35. Poutanen, K., Forsell, P. (1996). "Modification for Starch Properties with Plasticizers". *Trends in Polymer Science*. Número 4, Volumen 4. Pp. 128-132.
36. Ramos Carpio, Miguel A., de María Ruíz, M.R. (1988). *Ingeniería de los Materiales Plásticos*. México: Ediciones Díaz de Santos, S.A. Pp. 32, 50-53.
37. Rosenstein Ster, Emilio, Solís Sánchez, José A. (2013). *Diccionario de Especialidades para la Industria Alimentaria*. México: PLM. Pp. 300, 340, 342-344.
38. Sain, Mohini, Jeng, Robert, Saville, Bradley, Bei Huan, Chun, Hubbes, Martin (2006). Production, Characterization and Mechanical Properties of Starch Modified by *Ophiostoma* spp". *BioResources*. Número 2. Volumen 1. Pp. 257-269.
39. Scheirs, John, Priddy, Duane B (2003). *Historical Overview of Styrenic Polymers*. New York: Wiley. Pp. 12-20.
40. Shogren, R.L., Fanta, G.F., Doane, W.M. (1993) "Die Stärke". *Stärke – Starch*. Número 8, Volumen 45. Pp. 276-280.

41. Smith, Ray (2005). *Biodegradable Polymers for Industrial Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. Pp 140-158.
42. Tomka, I., Wittwer, F. (1986). "The Injection-moulded Capsule". *Drug Development and Industrial Pharmacy*. Número 11-13, Volumen 12. Pp. 2113-2126.
43. Tovar B., Tomás (2008). "Caracterización Morfológica y Térmica del Almidón de Maíz Obtenido por Diferentes Métodos de Aislamiento". Pachuca: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pp. 4-10.
44. V. Roshan, Joseph, C.F., Jeff Wu (2002). "Performance Measures in Dynamic Parameter Design". *Journal of Japanese Quality Engineering Society*. Volumen 10. Pp. 82-86
45. Villada, Héctor S., Acosta, Harold A., Velasco, Reinaldo J. (2008). "Investigación de Almidones Termoplásticos, Precursores de Productos Biodegradables". *Información Tecnológica*. Número 2, Volumen 19. Pp. 3-14.
46. Von Meysenbug, C.M., Ranninger, C. (1973). *Tecnología de Plásticos para Ingenieros*. Bilbao: Ediciones Urmo. Pp. 20-30.
47. Wolff, Ottomar (1950). "Lösliche Stärke". *Stärke – Starch*. Número 8, Volumen 2. Pp. 198-202. Recuperado de <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.19500020803/pdf>
48. Wu, Yulin, Wu, Alan (2000). *Taguchi Methods for Robust Design*. New York: ASME Press. Pp. 336-338.
49. Zamudio Flores, Paul B., Bello Pérez, Luis A., Vargas Torres, Apolonio, Hernández Uribe, Juan P., Romero Bastida, Claudia A. (2007). "Caracterización Parcial de Películas Preparadas con Almidón Oxidado de Plátano". *Agrociencia*. Número 8, Volumen 41. Pp. 837-844.
50. Zobel, H.F. (1988). "Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review". *Stärke – Starch*. Número 2, Volumen 40. Pp. 44-50.
51. "Agro-polymers and Starch-based biomaterials" (2007). Recuperado de <http://www.biodeg.net/biomaterial.html>
52. "Análisis Térmico: TG y DTA" (n.d.). Recuperado de <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspATG.pdf>
53. El Maíz en la Nutrición Humana (n.d.). Recuperado de <http://www.fao.org>.
54. Hojas de Seguridad de Materiales (n.d.). Recuperado de <http://www.sciencelab.com>

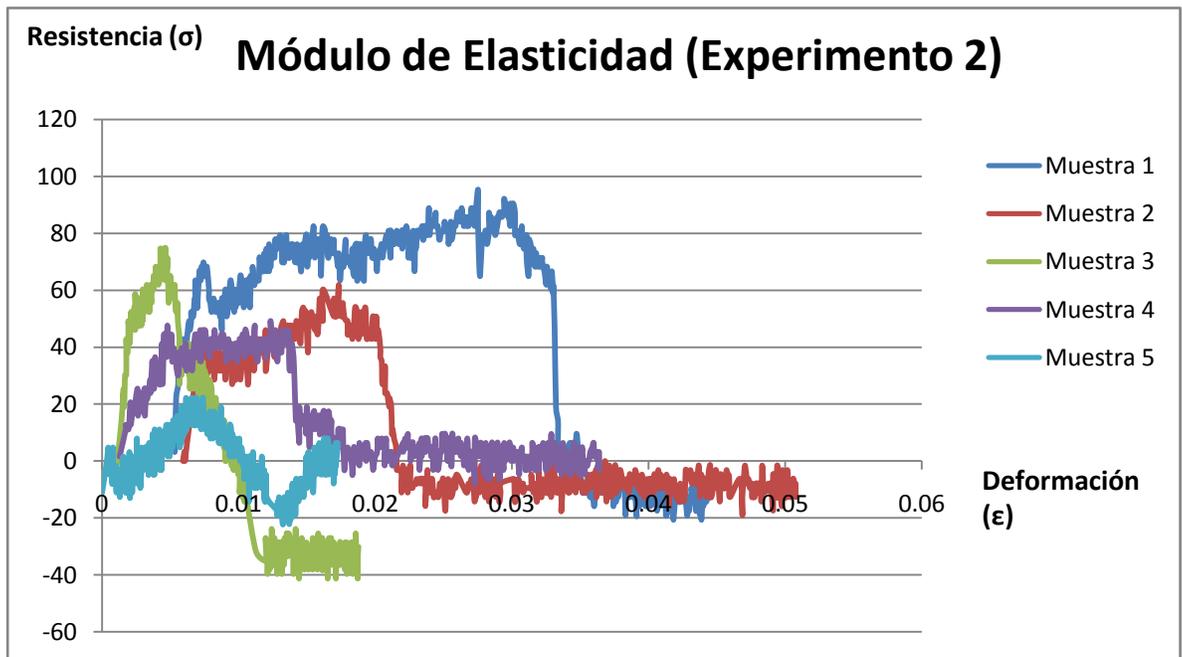
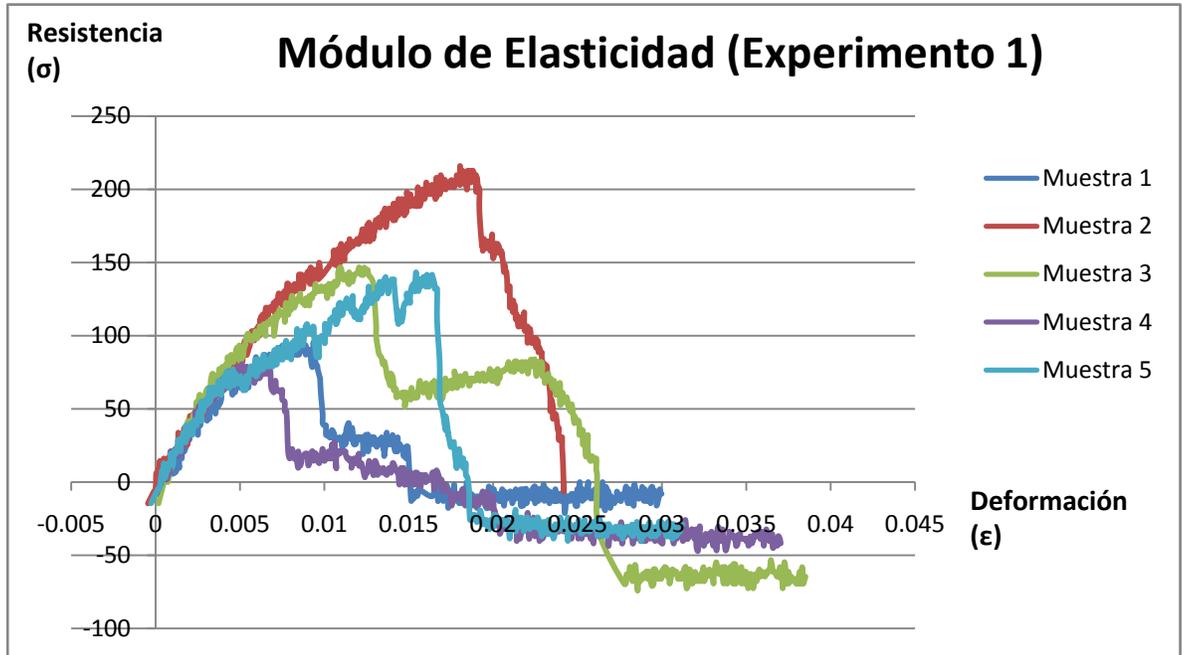
55. "Moldeado, Inyección, Extrusión" (2005). Recuperado de <http://www.textoscientificos.com/polimeros/moldeado>
56. "Process for Producing Thermoplastic Starch" (n.d.). Recuperado de <http://www.freepatentsonline.com/6136097.html>
57. Shen, Li (2009) Product Overview and Market Projection of Emerging Bio-Based Products. Recuperado de en.european-bioplastics.org
58. Sistema de Información de Organismos Vivos Modificados (n.d.). CONABIO. Recuperado de conabio.gob.mx.
59. "Termogravimetría" (n.d.). Recuperado de http://www.upct.es/~minaees/analisis_termogravimetrico.pdf
60. Tharanathan, R.N. (2003). Carbohydrates--the renewable raw materials of high biotechnological value. Science Direct. Volúmen 14, Número 12, Pp- 487-530. Recuperado de www.sciencedirect.com
61. "Thermoplastic Starch" (n.d.). Recuperado de <http://www.matbase.com/material/polymers/agrobased/thermoplastic-starch-tps/properties>
62. Calle Trujillo, Gabriel (n.d.) "Determinación del Módulo de Elasticidad". Recuperado de <http://www.utp.edu.co/~gcalle/Contenidos/Traccion02.pdf>

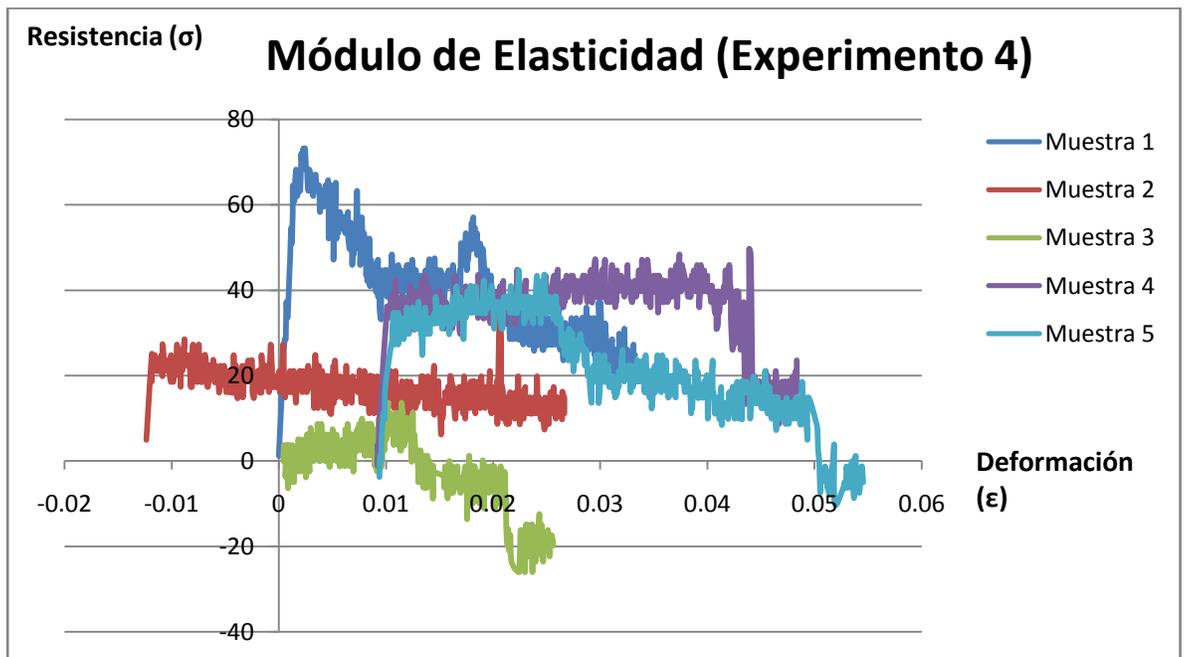
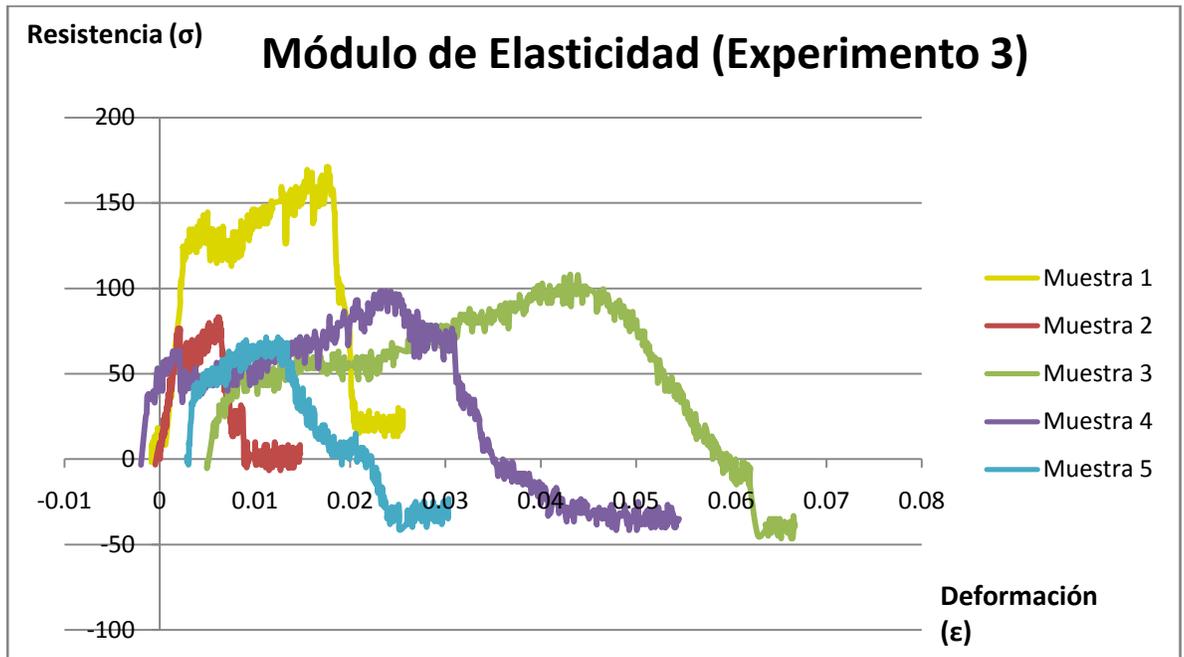
APÉNDICE A

I. Cálculos de propiedades mecánicas para experimentos 1-4

Experimento	L_o (cm)	L_f (cm)	ΔL	Carga (N)	ϵ	σ (MPa)	E (MPa)
1	5.00000	5.41000	0.41000	3.20000	0.08200	0.96540	11.77313
	5.00000	5.90000	0.90000	7.20000	0.18000	2.17214	12.06746
	5.00000	5.55000	0.55000	4.90000	0.11000	1.47826	13.43876
	5.00000	5.77000	0.77000	4.80000	0.15400	1.44809	9.40321
2	5.00000	6.38000	1.38000	3.20000	0.27600	0.95082	3.44502
	5.00000	6.68000	1.68000	3.00000	0.33600	0.89140	2.65297
	5.00000	5.62000	0.62000	1.70000	0.12400	0.50513	4.07359
	5.00000	5.31000	0.31000	0.70000	0.06200	0.20799	3.35472
3	5.00000	5.88000	0.88000	5.50000	0.17600	1.71174	9.72581
	5.00000	7.16000	2.16000	3.50000	0.43200	1.08929	2.52151
	5.00000	6.16000	1.16000	3.20000	0.23200	0.99592	4.29277
	5.00000	5.56000	0.56000	2.30000	0.11200	0.71582	6.39125
4	5.00000	6.03000	1.03000	1.40000	0.20600	0.32518	1.57855
	5.00000	5.51000	0.51000	0.60000	0.10200	0.13936	1.36631
	5.00000	7.19000	2.19000	2.10000	0.43800	0.48777	1.11363
	5.00000	6.12000	1.12000	1.90000	0.22400	0.44132	1.97016

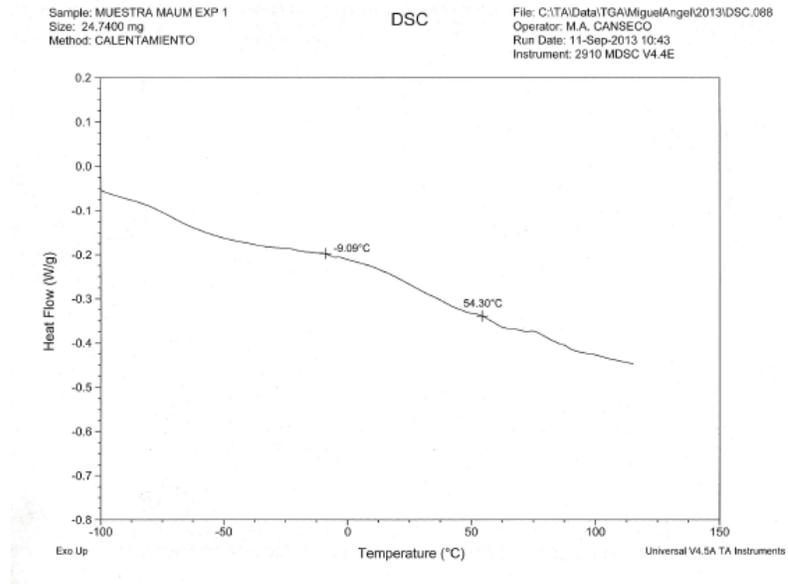
II. Ensayos de tracción para experimentos 1-4



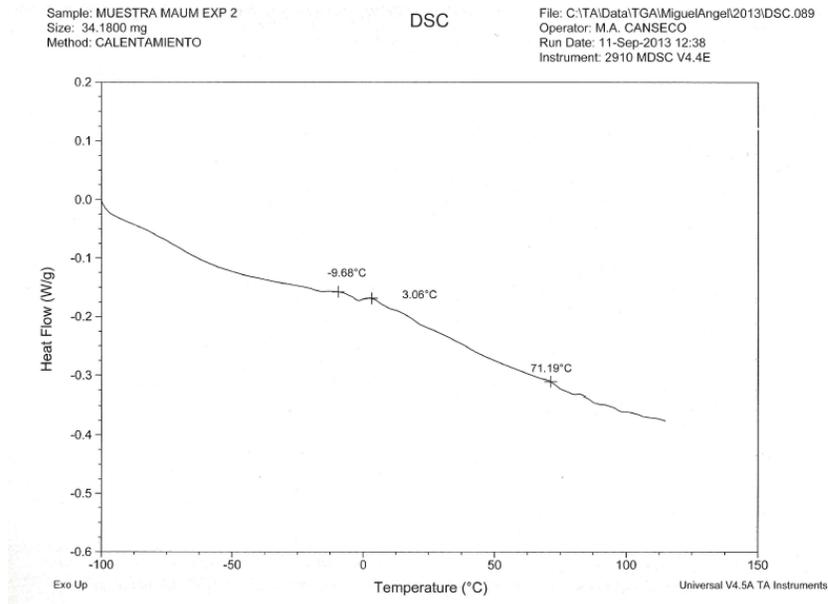


III. Determinación de T_g a partir de gráficas de Temperatura Vs. Flujo Calorífico

Determinación de T_g para experimento 1



Determinación de T_g para experimento 2

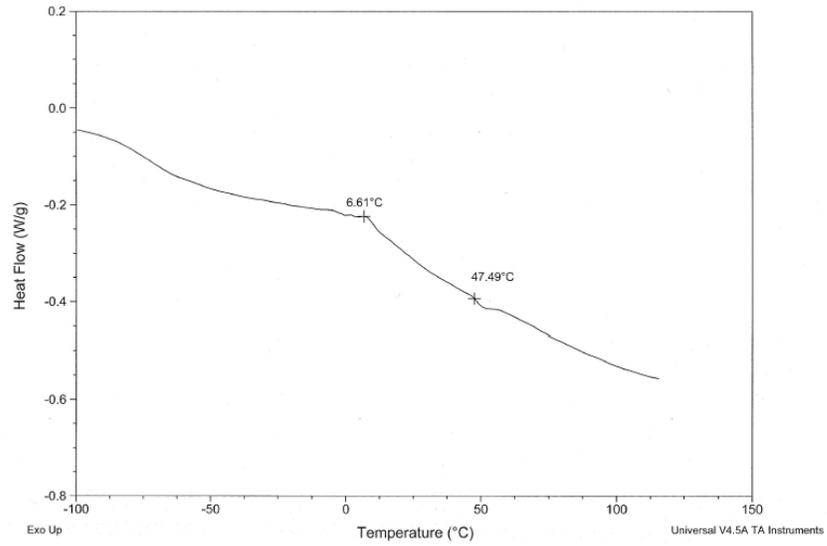


Determinación de T_g para experimento 3

Sample: MUESTRA MAUM EXP 3
Size: 16.8000 mg
Method: CALENTAMIENTO

DSC

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel2013\DSC.090
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 11-Sep-2013 14:05
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

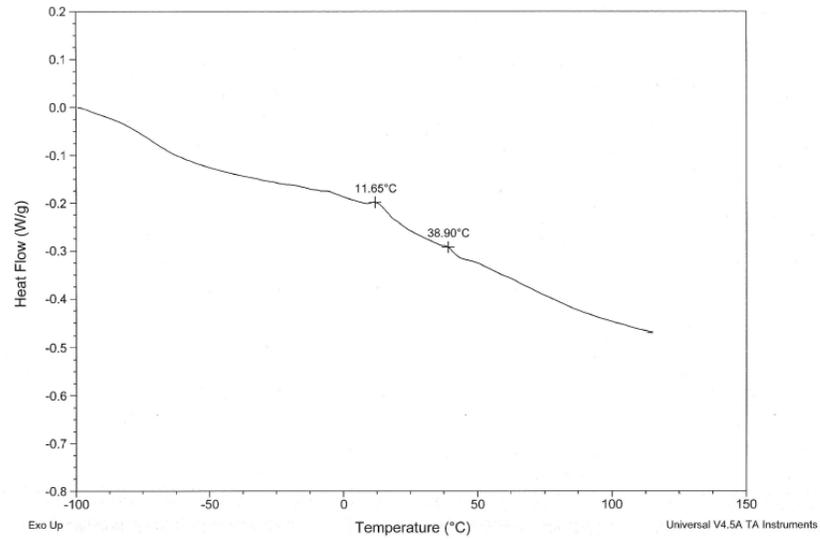


Determinación de T_g para experimento 4

Sample: MUESTRA MAUM EXP 4
Size: 22.0400 mg
Method: CALENTAMIENTO

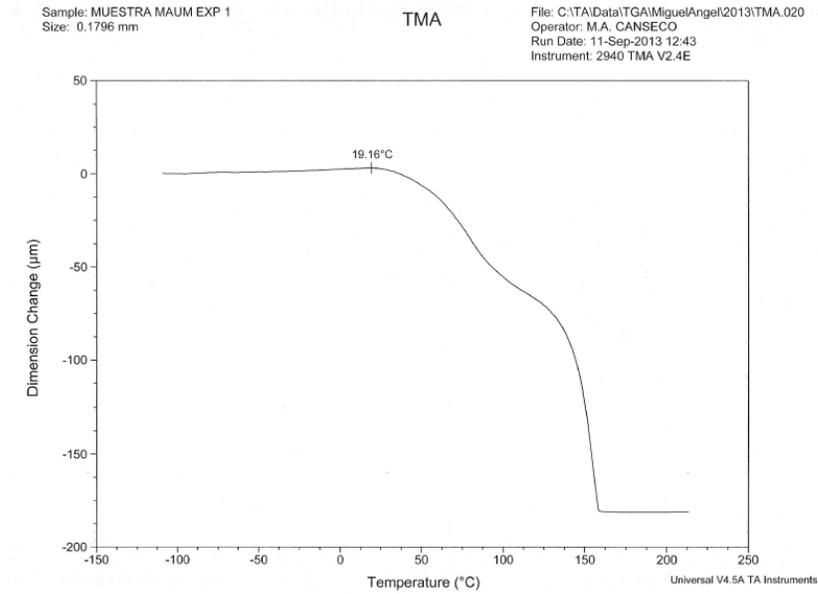
DSC

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel2013\DSC.091
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 11-Sep-2013 14:57
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

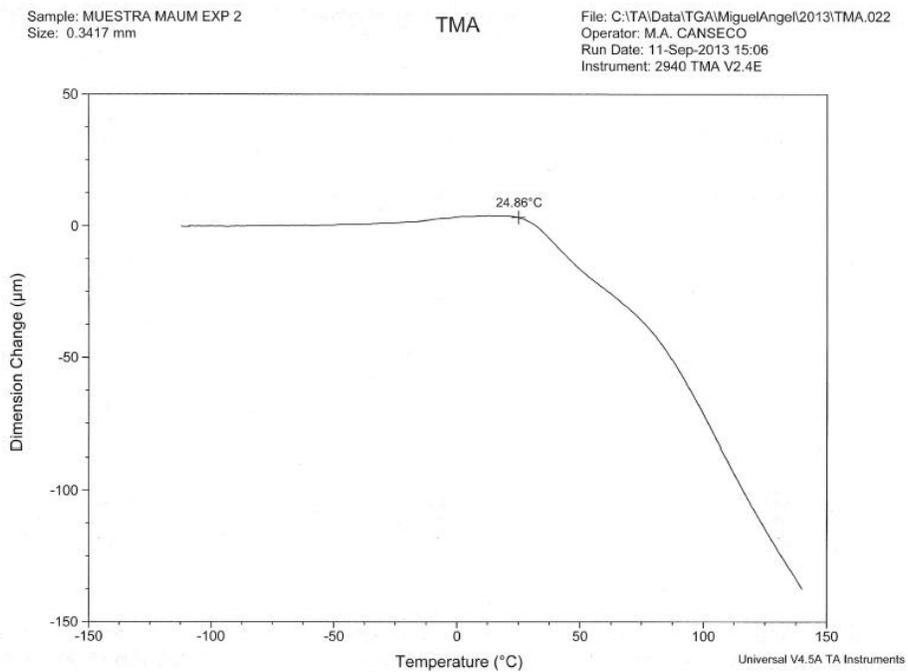


IV. Dimensiones del material en función de la temperatura mediante ensayo de TMA

Ensayo de TMA para experimento 1



Ensayo de TMA para experimento 2

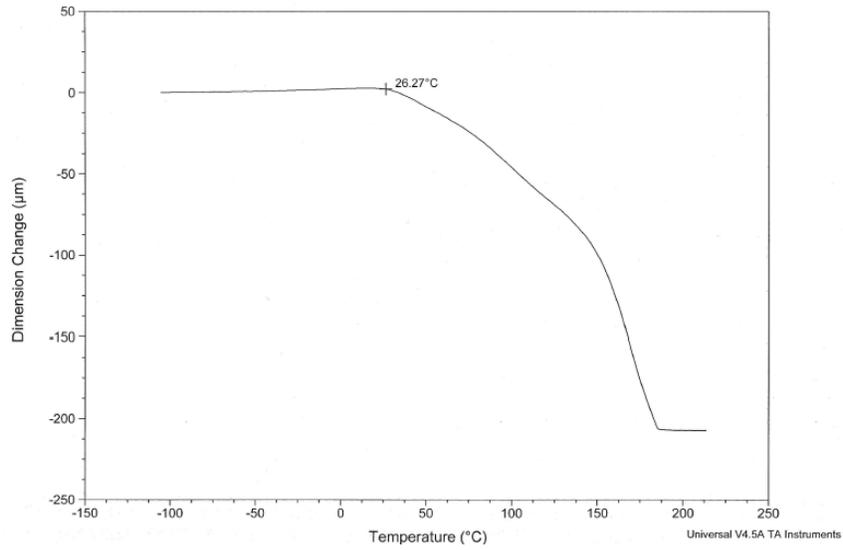


Ensayo de TMA para experimento 3

Sample: MUESTRA MAUM EXP 3
Size: 0.2017 mm

TMA

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\2013\TMA.023
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 11-Sep-2013 17:28
Instrument: 2940 TMA V2.4E

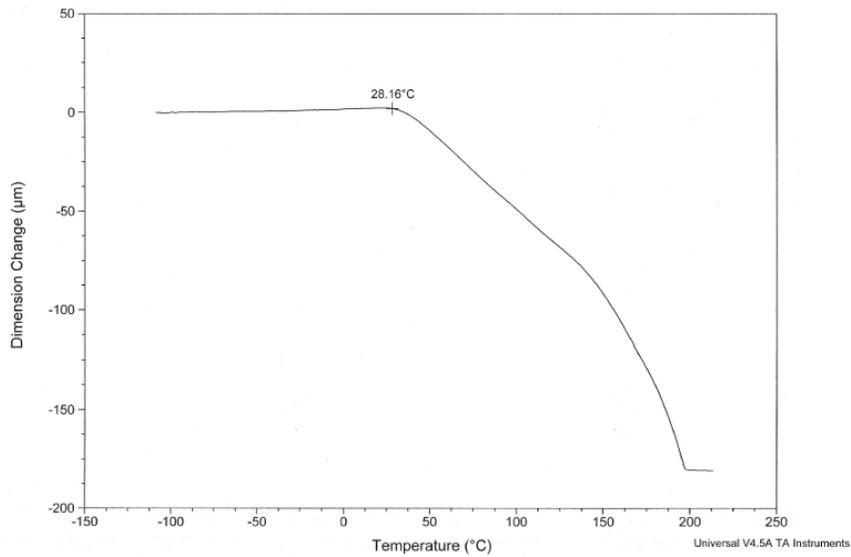


Ensayo de TMA para experimento 4

Sample: MUESTRA MAUM EXP 4
Size: 0.1834 mm

TMA

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\2013\TMA.024
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 13-Sep-2013 11:31
Instrument: 2940 TMA V2.4E



GLOSARIO DE SIGLAS Y ABREVIATURAS

ε	Deformación unitaria
μm	Micrómetro
σ	Esfuerzo unitario
$^{\circ}\text{C}$	Grados centígrados, grados Celsius
a/p	Proporción almidón-plastificante
ASTM	American Society for Testing Materials, Asociación Nacional para Ensayos de Materiales
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
E	Módulo de Young
HCN	Cianuro de hidrógeno, ácido cianhídrico (solución)
mL	Mililitro
L_0	Longitud inicial
L_f	Longitud final
mm	Milímetro
MPa	Megapascales
N	Newton
NFPA	National Fire Protection Association, Asociación Nacional de Protección Contra Incendios
p/v	peso/volumen
PVC	Policloruro de vinilo
PVA	Alcohol de polivinilo
RPM	Revoluciones por minuto
s	Segundo
SN	Relación señal-ruido
SO_2	Dióxido de azufre
T_m	Temperatura de fusión
T_g	Temperatura de transición vítrea
TMA	Análisis termogravimétrico
TPS	Almidón termoplástico
USDA	United States Department of Agriculture, Departamento de Agricultura de los Estados Unidos de América
USP	United States Pharmacopeia, Farmacopea de los Estados Unidos de América