

ESTUDIO FÍSICOQUÍMICO DE MEZCLAS DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO (TPS) Y POLICAPROLACTONA (PCL)

PHYSICO-CHEMICAL STUDIED OF THERMOPLASTIC STARCH (TPS) AND POLYCAPROLACTONE (PCL)

FÍSICO-QUÍMICAS ESTUDADA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS) E POLICAPROLACTONA (PCL)

JOSE MINA H.¹, ALEX VALADEZ G.², TANIT TOLEDANO T.³

RESUMEN

Se estudiaron las propiedades físico-químicas de un almidón termoplástico (TPS) de yuca, plastificado con glicerol, y el efecto de la incorporación de policaprolactona (PCL) en el desarrollo de tres mezclas binarias TPS-PCL a proporciones 60-40, 50-50 y 40-60. El estudio inició con la preparación por extrusión del TPS y su posterior mezcla en caliente con la policaprolactona. El análisis de los resultados se enfocó principalmente a la identificación y seguimiento de la retrogradación, que se dio en el almidón termoplástico para diferentes tiempos de acondicionamiento (a 54% H.R. y 25°C). Con el proceso de plastificación del almidón se generó una masa predominantemente amorfa, evidenciada por los resultados obtenidos con SEM, DRX y FTIR. Con la incorporación de la PCL se obtuvieron mezclas inmiscibles, en las cuales el TPS se constituyó en la fase dispersa y

Recibido para evaluación: 23-04-2013. **Aprobado para publicación:** 18-7-2013.

- 1 Ingeniero de Materiales, MSc., PhD. Grupo de Materiales Compuestos. Profesor Asociado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Valle. jose.mina@correounivalle.edu.co
- 2 Ingeniero Químico, MSc., PhD. Investigador Asociado. Unidad de Materiales. Centro de Investigación Científica de Materiales (CICY). avaladez@cicy.mx
- 3 Química Industrial. Unidad de Energía Renovable. Centro de Investigación Científica de Materiales (CICY). tanit@cicy.mx

correspondencia: jose.mina@correounivalle.edu.co

que conservaron una tendencia en la variación de las propiedades con el tiempo de acondicionamiento, similar a la observada en el TPS solo; indicando este hecho que las interacciones físico-químicas generadas entre el TPS y la policaprolactona no fueron lo suficientemente fuertes, como para incidir en la variación estructural del TPS, la cual se dio independiente del contenido de PCL.

ABSTRACT

The physicochemical properties of a thermoplastic cassava starch (TPS), plasticized with glycerol, and the effect of polycaprolactone incorporation in three TPS-PCL binary blends at 60-40, 50-50 and 40-60 was studied. The study began with the preparation by extrusion of TPS and subsequent hot blend with the polycaprolactone. Analysis of the results focused primarily on the identification and monitoring of structural change, or retrogradation, which occurred in the thermoplastic starch at different conditioning times (at 54% R.H. and 25°C). With the starch plasticization process an amorphous mass was predominantly generated, it was evidenced by the results obtained with SEM, XRD and FTIR. With PCL it were obtained immiscible blends, with TPS being the dispersed phase and the trend in the variation of properties, with the conditioning time was similar to that observed in the TPS alone. These findings suggest that physicochemical interactions between TPS and polycaprolactone were not strong enough to affect the structural behavior of TPS, which occurred independent of the content of PCL.

RESUMO

Estudaram-se as propriedades físico-químicas de um amido termoplástico de mandioca (TPS), plastificadas com glicerol, eo efeito da incorporação de Policaprolactona (PCL) no desenvolvimento de três misturas binárias de (PCL-TPS), com proporções 60-40, 50-50 e 40-60. O estudo começou com a preparação por extrusão de TPS e sua mistura quente posterior com a Policaprolactona. Análise dos resultados com foco principalmente na identificação e rastreo dos retrogradação, que ocorreu no amido termoplástico para tempos de condicionamento (a 54% de umidade relativa e 25°C). Com o processo de plastificação do amido é gerada predominantemente massa amorfa, evidenciado pelos resultados obtidos com o SEM, XRD e FTIR. Com a adição de PCL foram obtidas misturas imiscíveis, onde a TPS é incorporado na fase dispersa e que manteve uma tendência na variação das propriedades, com o tempo de condicionamento, semelhante ao observado no TPS por si só, indicando que facto de as interações físico-químicas geradas entre TPS e Policaprolactona não eram suficientemente forte como para afetar a variação estrutural de TPS, que ocorreu independente do teor de PCL.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad buena parte de los estudios de investigación en el área de materiales poliméricos, se están enfocando hacia el desarrollo de políme-

PALABRAS CLAVES:

Almidón de yuca, Retrogradación, Polímeros biodegradables.

KEYWORDS:

Cassava Starch, Retrogradation, Polycaprolactone, Biodegradable polymers.

PALAVRAS-CHAVE:

Amido de mandioca, Retrogradação, Polímeros biodegradáveis.

ros biodegradables que se caractericen por proceder de fuentes renovables como almidones, proteínas, hidroxialcanoatos, etc. y por presentar biodegradabilidad completa en condiciones de compostaje [1,2]. A diferencia de los polímeros sintéticos tradicionales, estos materiales no son dependientes del petróleo y por tanto tienen valor agregado como una alternativa viable para la producción de polímeros medioambientalmente amigables; esto es de gran importancia, sobre todo, proyectándose a futuro cuando el petróleo como materia prima de los polímeros tradicionales comience a escasear. Entre esta familia de materiales se destacan, por la abundancia y bajo costo del almidón, los almidones termoplásticos [2,3]. Para convertir un almidón nativo en un material bioplástico es necesario romper y fundir la estructura granular semicristalina del mismo [4]. En este sentido, el almidón sin los aditivos adecuados (plastificantes) no tiene las propiedades necesarias para trabajar como un termoplástico, caracterizándose por ser susceptible al envejecimiento y la recristalización, además de presentar alta absorción de agua. Los plastificantes incrementan la flexibilidad del almidón debido a su habilidad para reducir la interacción de los enlaces de hidrógeno internos en la cadena del polímero, además de aumentar el espacio molecular [5]. Cuando son calentados en presencia de un exceso de agua, los gránulos de almidón padecen una transición de fase orden-desorden llamada gelatinización; esta transición se da por encima de un intervalo de temperaturas que es característico de la fuente de almidón. Dependiendo de condiciones de procesamiento y almacenamiento como la temperatura y la humedad, el almidón amorfo sufre cambios estructurales después del enfriamiento, basados en: recristalización de la amilosa y la amilopectina en diferentes estructuras cristalinas, separación de fase y reorientación del polímero. Las interacciones moleculares (principalmente enlaces de hidrógeno entre las cadenas de almidón) que ocurren después del enfriamiento son llamadas retrogradación [4].

Para compensar las deficiencias del almidón termoplástico, desde el punto de vista de la resistencia mecánica y sus cambios con el tiempo de almacenamiento, se han llevado a cabo investigaciones en torno al mejoramiento de los plastificantes usados para su modificación, la mezcla con polímeros biodegradables más estables y/o la incorporación de fibras naturales.

Debido a la importancia de ampliar el conocimiento relacionado con las variaciones en las propiedades que sufre el TPS con el tiempo y, a su vez, cuantificar el po-

sible mejoramiento de su desempeño al ser mezclado con un polímero biodegradable más estable, en este artículo se presentan los resultados obtenidos a partir de la preparación y caracterización físico-química de un almidón termoplástico de yuca, enfocando la investigación al análisis del proceso de retrogradación que exhibió el material durante su almacenamiento a 54% de humedad relativa y 25°C. De manera complementaria, se hicieron mezclas de éste almidón termoplástico (TPS) con policaprolactona (PCL) a proporciones TPS/PCL de 60/40, 50/50 y 40/60, y se caracterizaron en función del tiempo de almacenamiento, con el fin de cuantificar la posible incidencia de la PCL en el proceso de retrogradación del almidón termoplástico.

MÉTODO

Materiales

El almidón nativo de yuca (*manihot sculenta Crantz*) utilizado para la obtención del almidón termoplástico (TPS), fue de la variedad CM 4919 con un contenido de amilosa entre 22 – 26% y de amilopectina de 78 – 74%. Este material fue suministrado por la empresa Industrias del Maíz de Cali, Colombia y se trabajó en forma de partículas semicristalinas con geometría esférica y un diámetro promedio de 14,4 μm . El Glicerol fue grado industrial y se adquirió en Farmacias Comercio en Mérida Yucatán, este material presentó una pureza del 98%. La policaprolactona empleada para la preparación de la mezcla binaria fue de la referencia CAPA 6800 de la empresa Perstorp UK Limited de Inglaterra. Este poliéster contó con una masa molecular de 80000 g/mol, una temperatura de transición vítrea (T_g) de -45°C , una temperatura de fusión (T_m) de 56°C , un máximo en la rapidez de pérdida de masa a una temperatura de 453°C , y fue adquirido en forma de *pellets* de color blanco opaco.

Preparación del almidón termoplástico

De manera similar a procesos reportados en la literatura [1,6], el almidón de yuca después de ser sometido a un proceso de secado por 24 h a 80°C , fue premezclado con glicerol a una relación 70:30 en masa. Este proceso se llevó a cabo por 5 min, hasta que el material no presentó grumos, usando un mezclador de alta velocidad marca Black and Decker. Posteriormente, la mezcla se almacenó en recipientes cerrados de polipropileno durante 72 horas. Finalmente, el material se plastificó en un equipo de extrusión mono husillo, acoplado a un

Figura 1. Espectros FTIR para almidón sin plastificar y un TPS acondicionado a 17 días. Intervalos de: (a) 4000–2400 cm^{-1} y (b) 1400–850 cm^{-1} .

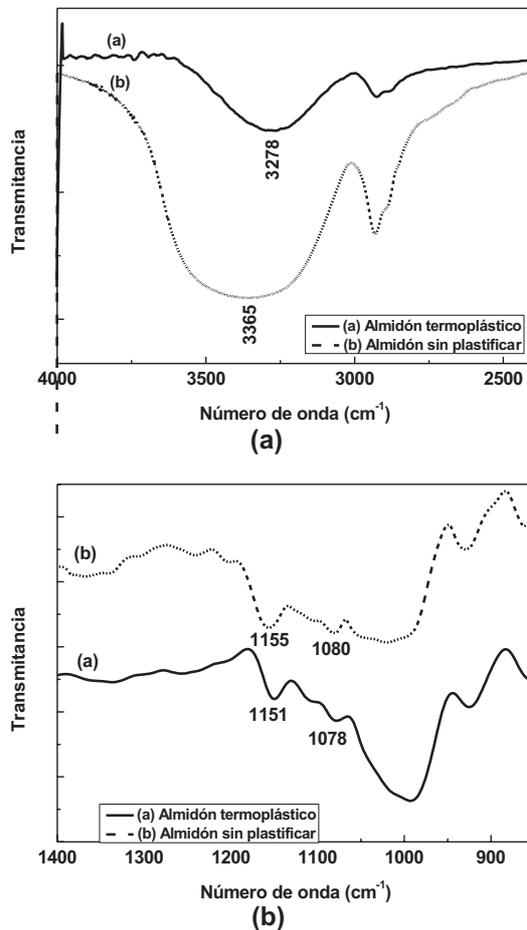
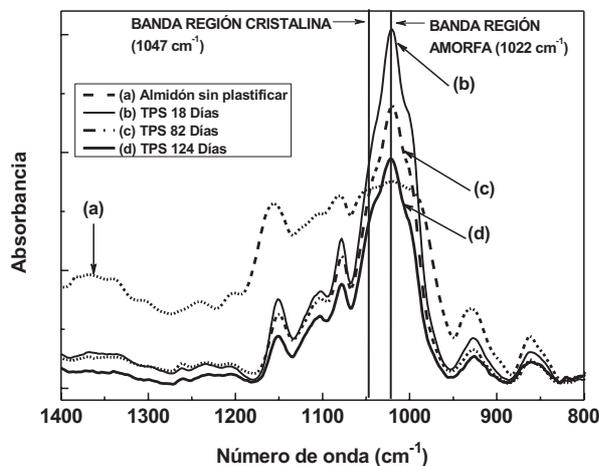


Figura 2. Espectros FTIR para el almidón sin plastificar y tres TPS acondicionados a diferentes tiempos.



Plasticorder marca Brabender modelo PLE-330, provisto con un tornillo de un diámetro de 19 mm, una relación de compresión 4:1 y una relación L/D de 25. La rapidez de giro se mantuvo en 45 RPM y el perfil de temperaturas fue de: 115, 125, 130 y 135°C para las tres zonas del tornillo y el cabezal respectivamente.

Preparación de las mezclas de almidón termoplástico y policaprolactona (TPS-PCL)

Después de secar previamente a 50°C en un horno con presencia de vacío, el almidón termoplástico pelletizado se mezcló manualmente con los gránulos de PCL a proporciones de 40, 50 y 60% en masa, estos valores se seleccionaron tomando como base trabajos similares reportados en la literatura [7,8]. Posteriormente este material fue extruido en el mismo equipo que se describió previamente para la obtención del TPS a partir del almidón de yuca. En este caso las condiciones de procesamiento fueron: una rapidez de giro de 45 RPM y un perfil de temperaturas de 115, 125, 130 y 130°C para las tres zonas del tornillo y el cabezal respectivamente.

Al igual que con las muestras de almidón termoplástico, las mezclas binarias con policaprolactona se acondicionaron a 54% de humedad relativa y se les realizaron ensayos físico-químicos a diferentes tiempos de almacenamiento.

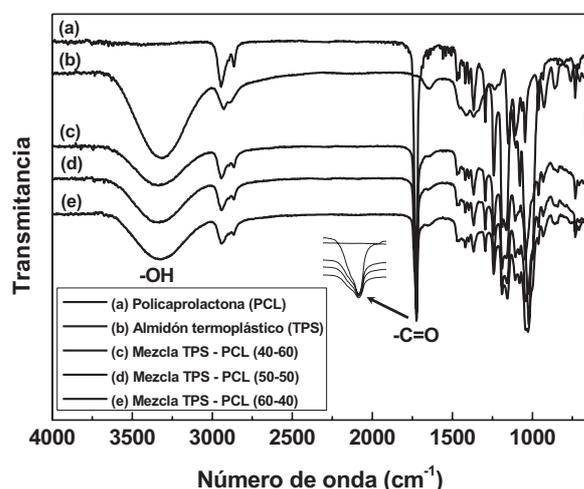
Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se empleó un equipo de espectro-fotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), marca Nicolet modelo Protege 460 magna IR. Para el análisis del almidón sin plastificar se utilizó la técnica de la pastilla de KBr, mientras que en el caso de las muestras de TPS y las mezclas binarias TPS-PCL, se empleó un microscopio Inspect IR Plus, provisto del accesorio para reflectancia total atenuada (ATR). El análisis fue realizado a 100 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} .

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de las partículas de almidón de yuca sin plastificar, la superficie de fractura del almidón termoplástico y las mezclas binarias TPS-PCL, se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL SEM Modelo LV 5400 operado a 20 keV. Las muestras fueron recubiertas previamente con oro.

Figura 3. Espectros FTIR para: (a) policaprolactona PCL; (b) almidón termoplástico TPS; (c) TPS40 - PCL60; (d) TPS50 - PCL50 y (e) TPS60 - PCL40.



Difracción de Rayos-X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos-X del almidón de yuca sin plastificar, el TPS, la PCL y las mezclas binarias TPS-PCL, se obtuvieron en un equipo Siemens D-5000 con geometría Bragg-Bentano, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$) generada a 34 kV y 25 mA. Los especímenes de ensayo se ubicaron en un portamuestra rotatorio (30 RPM) y se registraron en un intervalo angular de $2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, utilizando un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y tiempo de paso de 3 s. El contenido de cristalinidad relativa de las muestras fue estimado en un intervalo angular entre 4 y $30^\circ 2\theta$, siguiendo el método establecido por Nara & Komiya [9].

RESULTADOS

Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Con el proceso de plastificación, la banda correspondiente al estiramiento en tensión de los grupos hidroxilo $-\text{OH}$ del almidón de yuca se desplazó desde 3365 hasta 3273 cm^{-1} . De igual manera, la señal asignada al estiramiento $\text{C}-\text{O}$ del enlace $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ también mostró un corrimiento hacia números de onda menores (de 1080 y 1155 a 1078 y 1151 cm^{-1}), tal como se puede apreciar en los espectros de FTIR de las Figuras 1(a) y (b).

Cuadro 1. Bandas típicas en espectros FTIR, de las mezclas binarias PCL-TPS.

Tipo de enlace	Número de onda (cm^{-1})	
	Valores experimentales	Balmayor <i>et al.</i> , [14]
Estiramiento O-H del almidón	3331	3362
Estiramiento asimétrico/simétrico CH_2 de la policaprolactona	2945/2866	2944/2864
Estiramiento $\text{C}=\text{O}$ (éster policaprolactona)	1724	1724
Estiramiento asimétrico $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de la policaprolactona	1242	1244
Estiramiento enlace glicosídico $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ del almidón	1043/1029	1048/1021

Este comportamiento se debió a que con la incorporación del glicerol, que actuó como plastificante, se modificaron las interacciones iniciales de los grupos hidroxilos al interior del material y se establecieron nuevas uniones tipo puentes de hidrógeno entre éste y las cadenas de almidón.

Dichas uniones generaron mayor flexibilidad en el material debido a que por su tamaño las moléculas de glicerol presentaron menos impedimentos estéricos que las cadenas de almidón y, por tanto, su incorporación repercutió en una mayor separación de las cadenas y un incremento en la capacidad de rotación de la nueva estructura para el TPS formado. Así mismo, esta mayor facilidad de rotación contribuyó a que las vibraciones de los grupos hidroxilo se dieran a frecuencias menores. Resultados similares fueron reportados por Huang *et al.* [1] quienes estudiaron los cambios generados en los espectros obtenidos por FTIR para un almidón de maíz después de su plastificación con etanolamina.

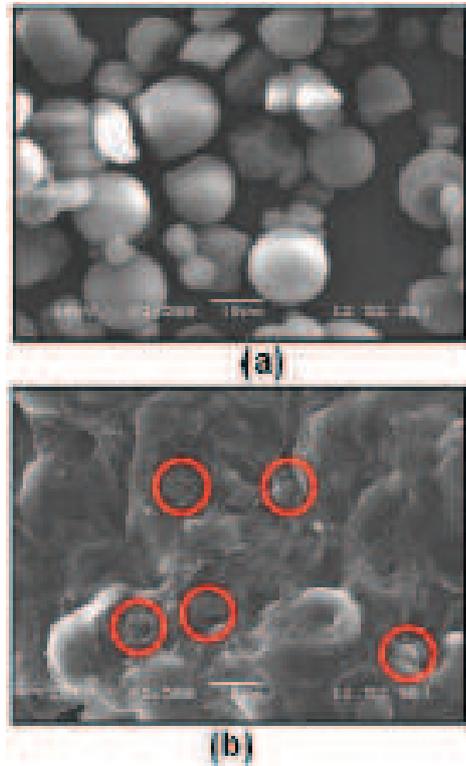
En la Figura 2 se presenta el intervalo de 800 a 1400 cm^{-1} de los espectros de FTIR para el almidón sin plastificar y almidones termoplásticos, a diferentes tiempos de acondicionamiento. Antes del análisis de estos espectros, vale la pena comentar que Smits *et al.* [10] señalaron que la banda a 1047 cm^{-1} está relacionada con la región ordenada (cristalina) del almidón, mien-

tras que la señal a 1022 cm^{-1} tiene que ver con las zonas desordenadas (amorfias). De tal manera, que teniendo en cuenta lo anterior en este trabajo, se trazó una línea base entre 1180 y 880 cm^{-1} y se midieron las alturas de estas bandas, con el fin de calcular la razón H_{1047}/H_{1022} como un índice de cristalinidad. Metodologías de trabajo similares han sido reportadas por Rindlav *et al.* [11], quienes con un índice de cristalinidad obtenido por FTIR estimaron los cambios de cristalinidad que se dieron en un TPS de papa a diferentes tiempos de almacenamiento. Se pudo concluir que existió una correlación entre dicho parámetro y el porcentaje de cristalinidad relativa, determinado con difracción de rayos-X.

Con el análisis de los espectros FTIR de los materiales de estudio, se encontró que el almidón sin plastificar presentó un índice de $0,911$, el cual con el proceso de plastificación disminuyó a un valor de $0,574$, evaluado a un tiempo de cuatro días de acondicionamiento a 54% de humedad relativa. Estos resultados indican, como era de esperarse, que durante el proceso de plastificación por extrusión, los gránulos de almidón se desestructuraron por efecto del cizallamiento y el calor aplicados, de tal manera que las cadenas de amilosa y amilopectina quedaron más expuestas para interactuar con el glicerol mediante la formación de puentes de hidrógeno. El acomodamiento del glicerol entre las cadenas contribuyó a un aumento del volumen libre y la generación de irregularidades estructurales, que conllevaron a la disminución de la cristalinidad del material.

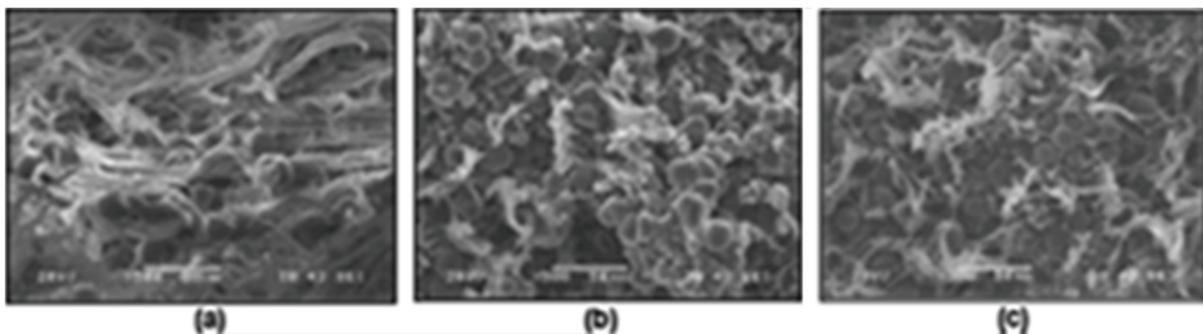
Mediante el incremento relativo de la banda a 1047 cm^{-1} se evidenció que con el transcurso del tiempo se produjo un aumento en el índice de cristalinidad del TPS, implicando esto que en el material se estuvieron presentando cambios estructurales, que promovie-

Figura 4. Imágenes SEM de: (a) partículas de almidón sin plastificar; (b) superficie de fractura del TPS.



ron un reacomodamiento parcial de la estructura inicial de las cadenas, principalmente, de amilopectina. Esta reaparición de zonas cristalinas se fundamentó en el fortalecimiento de las interacciones secundarias que se generan por la retrogradación del material y que dependen del tiempo, llevando a valores del índice de cristalinidad de $0,614$; $0,633$ y $0,711$ para periodos de acondicionamiento de 18 , 49 y 124 días, respectivamente.

Figura 5. Imágenes SEM de la superficie de fractura para: (a) TPS 40 – PCL 60; (b) TPS 50 – PCL 50 y (c) TPS 60 – PCL 40.



En la Figura 3 se presentan los espectros FTIR para el almidón termoplástico y la mezcla binaria TPS – PCL a 40, 50 y 60% en masa de policaprolactona, donde se resalta el incremento gradual de la banda a 3330 cm^{-1} correspondiente a los grupos hidroxilos $-\text{OH}$, conforme se fue aumentado el contenido del TPS en el material. En el Cuadro 1 se muestra la asignación de bandas de FTIR correspondiente a: el estiramiento en tensión de los hidroxilos O-H del almidón a 3331 cm^{-1} , el estiramiento del enlace C-H de la policaprolactona a 2945 cm^{-1} , el estiramiento en tensión del carbonilo C=O perteneciente al grupo éster de la policaprolactona a 1724 cm^{-1} , el estiramiento del enlace C-O-C de la policaprolactona a 1242 cm^{-1} y el estiramiento del enlace glicosídico C-O-C del almidón a 1043 cm^{-1} .

Siendo estas algunas de las bandas con mayor intensidad encontradas en el espectro FTIR correspondiente a la mezcla TPS-PCL (50-50% en masa). Las señales encontradas coinciden en alto grado con los resultados reportados por Balmayor *et al.* [12] para una mezcla de almidón de maíz-PCL (30-70% en masa), caracterizada por FTIR empleando la técnica de la pastilla de KBr.

Debido a que el almidón termoplástico cuenta con grupos hidroxilos, que se pueden considerar como donadores de protones, y la policaprolactona tiene grupos carbonilos clasificados como aceptores de protones, en principio se podría esperar que la mezcla binaria de estos materiales presentara puentes de hidrógeno que implicarán la posible formación de una mezcla miscible. No obstante, en la Figura 3 se puede observar

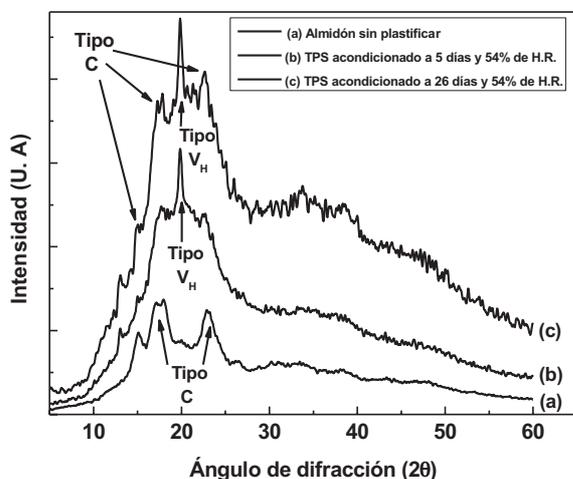
que la banda correspondiente a la vibración en tensión de los carbonilos C=O no se desplazó en ninguno de los tres espectros de las mezclas binarias TPS-PCL, identificados en las curvas (c), (d) y (e), con relación a la policaprolactona pura. Esta falta de corrimientos indicó que no se formaron los enlaces de hidrógeno y por tanto, el sistema se caracterizó por ser predominantemente inmisible. Vale la pena resaltar que para sistemas de mezclas binarias similares, Cesteros [13] planteó igualmente una relación entre la miscibilidad de mezclas poliméricas y los desplazamientos de la banda de los carbonilos a números de onda menores.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 4(a) se presenta una micrografía de la morfología correspondiente a las partículas de almidón de yuca, empleadas en el proceso de plastificación. De acuerdo con lo expresado por Wurzburg [14], la geometría de este tipo de almidones tiende a ser esférica, diferenciándose de otras fuentes botánicas, para las cuales dicha forma puede ser elíptica, ovalada, lenticular ó poligonal.

Así mismo, la presencia del plastificante y los esfuerzos de cizallamiento típicos del proceso de plastificación por extrusión condujeron al rompimiento de la estructura granular del almidón. No obstante, de acuerdo a la micrografía de la Figura 4 (b), aún se presentan evidencias de algunos pocos gránulos que no fueron totalmente desestructurados, indicando esto que es posible mejorar las condiciones de proceso seguidas en la producción del material. Esta última micrografía fue tomada en la sección transversal de una probeta de TPS, ensayada previamente a tensión, después de 17 días de acondicionamiento a un 54% de humedad relativa.

Figura 6. Difracción de rayos-X del almidón de yuca sin plastificar y los TPS acondicionados a 5 y 26 días.



Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), presentadas en la Figura 5, hacen referencia a la superficie de ruptura en tensión de especímenes de ensayo fabricados con la mezcla binaria TPS–PCL, a los tres porcentajes trabajados. Aquí se pudo observar, para todas las composiciones, la formación de una fase continua de policaprolactona y una fase dispersa de TPS, distribuida aleatoriamente, que dejaron claro la naturaleza predominantemente inmisible del material. Cabe aclarar que hasta para la relación TPS60–PCL40, la policaprolactona resultó ser la matriz aunque se encontraba en menor proporción que el almidón termoplástico, esto se debió a que por su baja temperatura de fusión (56°C), a las condiciones de procesamiento seguidas la PCL

Cuadro 2. Cristalinidad relativa del almidón sin plastificar, el TPS y las mezclas binarias TPS-PCL.

Material	Cristalinidad relativa (%)
Almidón sin plastificar	32,6
Policaprolactona (PCL)	49,6
TPS a 5 días de acondicionamiento	12,7
TPS a 26 días de acondicionamiento	20,2
TPS60-PCL40 a 5 días de acondicionamiento	34,2
TPS60-PCL40 a 26 días de acondicionamiento	37,8
TPS50-PCL50 a 5 días de acondicionamiento	36,7
TPS50-PCL50 a 26 días de acondicionamiento	39,7
TPS40-PCL60 a 5 días de acondicionamiento	41,7
TPS40-PCL60 a 26 días de acondicionamiento	44,2

presentaba una mayor fluidez que el TPS y la tendencia durante la mezcla, fue la de rodear las partículas de almidón termoplástico, constituyéndose en la fase continua. El efecto de la viscosidad y la rapidez de corte en la morfología de mezclas binarias, ha sido estudiado por Tsuji *et al.* [15] quienes indicaron en su estudio, que no necesariamente el componente de mayor proporción resulta ser la fase continua.

Para mezclas de almidón de sago-PCL, a proporciones similares a las trabajadas en el presente estudio, Ishiaku *et al.* [16] encontraron, mediante imágenes tomadas por SEM, igualmente la formación de dos fases a partir de la mezcla binaria. Así mismo, los investigadores indicaron que en la superficie de ruptura de una muestra previamente ensayada a tensión, se presentaron huecos o surcos que fueron evidencias de desprendimientos o arrancamientos de la fase dispersa compuesta por el almidón. Se presentaron morfologías similares a las que se muestran en la Figura 5 y se planteó que con el calentamiento prolongado entre el almidón y la PCL durante el moldeado, se formó vapor de agua que a su vez generó espacios vacíos alrededor de las partículas de almidón, reduciendo la adhesión interfacial y repercutiendo en el detrimento de las propiedades mecánicas del material.

Difracción de Rayos-X (DRX)

En la Figura 6(a) se muestra el difractograma de rayos-X para el almidón de yuca sin plastificar. Aquí se pueden ver los principales ángulos 2θ que caracterizan los planos de difracción de la forma cristalina C, típica de los almidones procedentes de raíces como fuente botánica [17].

Así como se había establecido previamente con la técnica de FTIR, el difractograma del TPS de la Figura 6(b) indicó que con el proceso de plastificación el material adquirió una estructura predominantemente amorfa, disminuyéndose notablemente la intensidad de las señales correspondientes a los planos de difracción, encontrados en el almidón antes del proceso de plastificación. Los vestigios de los picos encontrados a $22,79^\circ$ y $17,7^\circ$ 2θ se asociaron a cristalinidad residual en el TPS, debiéndose fundamentalmente a las partículas de almidón que no se desestructuraron completamente, cuando se llevó a cabo la extrusión del material, tal y como se observó previamente por SEM en la Figura 4. Después de la plastificación del almidón apareció una nueva señal a $19,8^\circ$ 2θ , revelando que una forma diferente de cristalinidad se generó en el material. Este fenómeno se puede atribuir al reordenamiento que surge en las cadenas poliméricas, principalmente de amilosa, por la formación de dobles hélices que se da durante el proceso de plastificación por extrusión. Resultados similares han sido reportados por Van Soest *et al.* [18], quienes estudiaron el proceso de retrogradación de un almidón de papa, encontrando que esta nueva fase cristalina correspondía al tipo V_H , asociado a cristales de amilosa con estructura helicoidal simple.

Conforme aumentó el tiempo de almacenamiento, el almidón termoplástico experimentó un incremento en la cristalinidad, tal como se puede observar en el difractograma correspondiente al TPS con 26 días de acondicionamiento (Fig. 6c). Se presentaron cambios estructurales por reajustes de las cadenas poliméricas, originando pequeños aumentos en la intensidad de las señales a $22,7^\circ$; $15,1^\circ$ y $17,8^\circ$ 2θ , que a su vez implicaron el incremento en los planos de difracción correspondientes a la forma cristalina C del almidón sin modificar.

La cristalinidad relativa del almidón sin plastificar, determinada mediante el método de Nara & Komiya [9] fue de 32,6%, siendo este porcentaje un poco menor al 38% reportado por Atichokudomchai *et al.* [19] para

almidón de yuca. Vale la pena resaltar que este parámetro depende de la variedad de la yuca y a su vez del contenido de amilosa y amilopectina, por lo tanto no necesariamente deberá de ser igual para materiales procedentes de continentes diferentes. Otros valores de cristalinidad que se encuentran reportados en la literatura corresponden a cristalinidad relativa de 36,1% para almidón de ñame [20] y 30,3% para almidón de maíz [21], ambos estimados igualmente por el método de Nara & Komiya [9].

Con el proceso de plastificación se presentó una disminución de la cristalinidad relativa desde el 32,6% para el almidón nativo, hasta un 12,7% para el TPS con 5 días de acondicionamiento (Cuadro 2). Así mismo, con el aumento del tiempo de almacenamiento a 26 días, se generó un incremento de la cristalinidad relativa a un valor de 20,2%, debido a que el almidón termoplástico se está retrogradando, como se había comentado previamente con el análisis por FTIR.

Para la policaprolactona pura se estimó una cristalinidad relativa del 50% mediante el empleo del método de Nara & Komiya [9], el cual fue utilizado previamente en el estudio del almidón termoplástico solo. Este valor en la cristalinidad resultó ser similar al 54% reportado por Choi *et al.* [22] y al 46% referenciado por Rosa *et al.* [23], quienes lo determinaron a partir de la aplicación de ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC). A su vez, este valor se puede considerar alto en comparación con el TPS que presentó una cristalinidad relativa del 12%, para 5 días de acondicionamiento.

Al realizar la mezcla binaria con el almidón termoplástico, se presentó una disminución en la cristalinidad con respecto a la policaprolactona pura. Dicho descenso fue mayor en la medida que la mezcla tenía un porcentaje de PCL menor, pasando desde 41,7 hasta 34,2% de cristalinidad relativa, para contenidos de policaprolactona de 40 y 60%, respectivamente. Estos datos se presentan en el Cuadro 2. Con el aumento en el tiempo de acondicionamiento de 5 a 26 días, se apreció en todas las mezclas binarias un incremento de la cristalinidad (Cuadro 2). Este aumento osciló en el 3% y fue ligeramente superior para las muestras que contenían una mayor cantidad de almidón termoplástico.

Debido a que la PCL no presenta cambios estructurales significativos en las condiciones de almacenamiento seguidas en el estudio, las variaciones en la cristalinidad exhibidas por las mezclas binarias se atribuyen exclusivamente a los reajustes estructurales

que sufre el TPS. De igual manera, vale la pena recordar que con FTIR no se detectaron interacciones entre el almidón termoplástico y la policaprolactona, lo cual demuestra que la incorporación de la PCL no afectó apreciablemente el comportamiento del TPS presente al interior en la mezcla binaria.

CONCLUSIONES

Después del proceso de plastificación del TPS se mantuvo un pequeño porcentaje de cristalinidad residual, evidenciado por el análisis de rayos-X, FTIR y SEM. Este hecho sugiere que es posible optimizar el proceso para disminuir la cristalinidad residual.

Las mezclas binarias TPS-PCL fueron predominantemente inmiscibles, a pesar de que por la estructura química del almidón termoplástico y de la policaprolactona se podría haber esperado la formación de enlaces de hidrógeno, que repercutieran en un incremento de la miscibilidad.

La influencia de la incorporación de la PCL en el proceso de retrogradación de las mezclas binarias fue despreciable, indicando esto que las interacciones secundarias entre las fases TPS y PCL no fueron lo suficientemente significativas para incidir en los cambios estructurales, que continuaron dándose al interior del TPS.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo se llevó a cabo con el soporte del Centro de Investigación Científica de Yucatán de México y la Universidad del Valle de Colombia; adicionalmente los autores expresan su agradecimiento a la empresa Industrias del Maíz por suministrar el almidón de yuca empleado.

REFERENCIAS

- [1] HUANG, M., YU, J. and MA, X. Ethanolamine as a novel plasticizer for thermoplastic starch. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 2005, p. 501-507.
- [2] GUAN, J., ESKRIDGE, K. and HANNA, M. Acetylated starch-poly(lactic acid) loosefill packaging materials. *Industrial Crops and Products*, 22, 2004, p. 109-123.
- [3] LAI, S.M., DON, T.M. and HUANG, Y.C. Preparation and Properties of Biodegradable Thermo-

- plastic Starch/Poly (hydroxyl butyrate) Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 2006, p. 2371-2379.
- [4] THIRE, R., SIMAO, R. and ANDRADE, C. Investigation of the Surface Morphology of Plasticized Corn starch Films, *Act Microscopic*, 12 (1), 2003, p. 175-179.
- [5] MALI, L., SAKANAKA, F. and YAMASHITA, M. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, 60, 2005, p. 283-289.
- [6] MA, X., YU, G. and WAN, J. Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 64, 2006, p. 267-273.
- [7] AVEROUS, L., MORO, L., DOLE, P. and FRINGANT, C. Properties of thermoplastic blend: starch-polycaprolactone. *Polymer*, 41, 2000, p. 4157-4167.
- [8] DERVAL, R., GUEDES, C. and PEDROSO, A. Gelatinized and Nongelatinized Corn Starch/Poly(ϵ -Caprolactone) Blends: Characterization by Rheological, Mechanical and Morphological Properties. *Polímeros: Ciencia y Tecnología*, 14, 2004, p. 181-186.
- [9] NARA, S. and KOMIYA, T. Studies on the Relationship Between Water-saturated State and Crystallinity by the Diffraction Method for Moistened Potato Starch. *Starch/Stärke*, 35, 1983, p. 407-410.
- [10] SMITS, A., RUHNAU, F., VLIEGENTHART, J. and VAN SOES, J. Ageing of Starch Based Systems as Observed with FT-IR and Solid State NMR Spectroscopy. *Starch/Stärke*, 50, 1998, p. 478-483.
- [11] RINDLAV, A., HULLEMAN, S. and GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, 34, 1997, p. 25-30.
- [12] BALMAYOR, E., TUZLAKOGLU, K., AZEVEDO, H. and REIS, R. Preparation and characterization of starch-poly- ϵ -caprolactone Microparticles incorporating bioactive agents for drug delivery and tissue engineering applications. *Biomaterialia*, 5, 2009, p. 1035-1045.
- [13] CESTEROS, L. Aplicaciones de la FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5, 2004, p. 111-132.
- [14] WURZBURG, O. *Modified Starches: Properties and Uses*. Florida (USA): CRC Press Inc., 2000, 125 p.
- [15] TSUJI, H., HORIKAWA, G. and ITSUNO, S. Melt-processed biodegradable polyester blends on poly(L-lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone): effects of processing conditions on biodegradation. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 2007, p. 831-841.
- [16] ISHIAKU, U.S., PANG, K.W., LEE, W.S. and MOHD, Z.A. Mechanical properties and enzymic degradation of thermoplastic and granular sago starch filled poly(ϵ -caprolactone). *European Polymer Journal*, 38, 2002, p. 393-401.
- [17] SANDOVAL, A., RODRIGUEZ, E. y FERNÁNDEZ, A. Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón. *Dyna*, 72, 2005, p. 45-53.
- [18] VAN SOEST, J., HULLEMAN, S., DE WIT, D. and VLIEGENTHART, J. Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, 5, 1996, p. 11-22.
- [19] ATICHOKUDOMCHAI, N., SHOBSNGOB, S., CHINACHOTI, P. and VARAVINIT, S. A Study of Some Physicochemical Properties of High-Crystalline Tapioca Starch. *Starch/Stärke*, 53, 2001, p. 577-581.
- [20] WANG, X., GAO, W.Y., ZHANG, L., XIAO, P., YAO, L., LIU, Y. and LI, K. Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yam starch acetates with different degrees of substitution. *Science in China Series B: Chemistry*, 51, 2008, p. 859-865.
- [21] CHEETHAM, N. and TAO, L. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. *Carbohydrate Polymers*, 36, 1998, p. 277-284.
- [22] CHOI, E., KIM, C.H. and PARK, J. Structure-Property Relationship in PCL/Starch Blend Compatibilized with Starch-g-PCL Copolymer. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37, 1999, p. 2430-2438.
- [23] ROSA, D.S., LOPES, D.R. and CALIL, M.R. Thermal properties and enzymatic degradation of blends of poly(3-caprolactone) with starches. *Polymer Testing*, 24, 2005, p. 756-761.