

EFECTO DE LA INCLUSIÓN DE POLICAPROLACTONA EN PELÍCULAS ELABORADAS A PARTIR DE ALMIDÓN Y ÁCIDO POLILÁCTICO

POLYCAROLACTONE INCLUSION EFFECT OVER FILMS MADE FROM STARCH AND POLYLACTIC ACID

EFEITO DA INCLUSO DA POLICAPROLACTONA EM FILMES FEITOS DE AMIDO É ÁCIDO POLILACTICO

GERMÁN ANTONIO ARBOLEDA-MUÑOZ¹, CAMILO ELÍAS MONTILLA-BUITRAGO²

RESUMEN

El uso de materiales amigables con el ambiente se ha convertido en un tema de gran interés científico y comercial debido al impacto negativo que ocasionan los plásticos sintéticos de origen petroquímico por su inadecuada disposición final; en ese sentido, las mezclas de almidón termoplástico (TPS, por sus siglas en inglés) y ácido poliláctico (PLA, por sus siglas en inglés) han sido estudiadas en diversas aplicaciones. En la presente investigación se obtuvo una película flexible a partir de la mezcla de estos biopolímeros empleando el proceso de extrusión soplado donde fueron estudiadas sus propiedades mecánicas, de barrera al oxígeno y vapor de agua con el fin de compararlas frente a una película patrón que contuviera policaprolactona (PCL), buscando disminuir los costos del producto final manteniendo sus propiedades mecánicas y de barrera. Se pudo evidenciar

Recibido para evaluación: 30 de Noviembre de 2016. **Aprobado para publicación:** 2 de Febrero de 2017.

- 1 Universidad del Cauca, Facultad de Ciencias Agrarias, Grupo de Investigación Ciencia y Tecnología de Biomoléculas de Interés Agroindustrial (CYTBIA), Ingeniero Agroindustrial, Popayán, Colombia.
- 2 Universidad del Cauca, Facultad de Ciencias Agrarias, Grupo de Investigación Ciencia y Tecnología de Biomoléculas de Interés Agroindustrial (CYTBIA), Ingeniero Agroindustrial, Programa Doctorado en Ciencias Agrarias y Agroindustriales, Popayán, Colombia.

Correspondencia: garboleda@unicauca.edu.co

que no existieron diferencias significativas entre mezclas de TPS/PLA con la mezcla de TPS/PLA/PCL obteniendo un material de alta barrera al oxígeno, con destacadas propiedades mecánicas frente a otros estudios pero con deficiente permeabilidad al vapor de agua frente a plásticos de origen sintético.

ABSTRACT

Use of environmental friendly materials has become subject of great scientific and commercial interest due to negative impact of synthetic plastics from petrochemical origin due to their inadequate final disposal, in that sense, blends of thermoplastic starch (TPS) and polylactic acid (PLA) have been studied in various applications. In this research flexible film was obtained from these polymers mixture, using blown extrusion process, where mechanical properties, oxygen barrier and water vapor were studied, in order to compare them with film containing polycaprolactone (PCL) in its formulation, trying to reduce costs of final product maintaining its mechanical and barrier properties. It was evidenced no significant differences among TPS/PLA blend with TPS/PLA/PCL blend, obtaining a high oxygen barrier material, with outstanding mechanical properties compared to other studies but poor water vapor permeability to plastics of synthetic origin.

RESUMO

O uso de materiais amigáveis com o ambiente tem sido convertido em um tema de grande interesse científico e comercial devido ao impacto negativo que ocasionan os plásticos sintéticos de origem petroquímico por sua disposição final, nesse sentido, misturas de amido termoplástico (TPS) e ácido poliláctico (PLA) têm sido estudadas em diversas aplicações. Na presente pesquisa, obteve-se uma película flexível a partir da mistura desses biopolímeros, empregando o processo de extrusão soprado, onde, foram estudadas suas propriedades mecânicas, de barreira com vapor e água, com o vidro de película patrón que contuiera policaprolactona (PCL), buscando diminuir os custos do produto final mantendo suas propriedades mecânicas e de barrera. Se evidenciou que não existieron diferenças significativas entre misturas de TPS/PLA com a mistura de TPS/PLA/PCL, obtendo um material de alta barragem ao oxigênio, com destacadas propriedades mecânicas frente a outros estudos mas com deficiente permeabilidade ao vapor de água frente A plásticos de origen sintético.

INTRODUCCIÓN

La cantidad de bioplásticos en el mercado aún es reducida en comparación con la producción mundial de plásticos derivados del petróleo, sin embargo parece existir un cambio significativo en el enfoque de la industria para experimentar con estos nuevos materiales. Los consumidores suelen considerar como favorable el uso de bioplásticos a pesar de un conocimiento limitado sobre sus orígenes, la facilidad de uso de los productos y el rendimiento ecológico global. Además, para las empresas, los bioplásticos pue-

PALABRAS CLAVE:

Biopolímeros, Injerto, Extrusión, Permeabilidad.

KEYWORDS:

Biopolymers, Grafting, Extrusion, Permeability.

PALAVRAS-CHAVE:

Biopolímeros, Concussão, Extrusão, Permeabilidade.

den representar una gran oportunidad para aumentar la sostenibilidad ambiental de sus productos [1].

A la luz de la preocupación mundial por la acumulación de residuos, se han investigado ampliamente materiales biodegradables y compostables para reemplazar parcialmente los plásticos a base de petróleo [2]. Debido a esto, se ha incrementado la investigación de polímeros como materias primas para obtener empaques y materiales amigables con el medio ambiente. Debido a esto el almidón ha despertado el interés para tal fin, porque ofrece ventajas como su bajo costo, no toxicidad, biodegradabilidad, compostabilidad y disponibilidad mundial [3], siendo susceptible de ser transformado en un empaque.

El almidón en su estructura granular, puede transformarse mediante un proceso de gelatinización/fusión para convertirse en un estado fundido conocido como "almidón termoplástico" (TPS, por sus siglas en inglés) y utilizado en sistemas multifásicos (mezclas y compuestos) [4]. Sin embargo, los materiales a base de almidón plastificado enfrentan problemas relacionados con la humedad, lo que significa que propiedades fundamentales como el rendimiento mecánico y térmico se ven afectadas [5]. Para superar estas deficiencias el TPS puede ser mezclado con otros polímeros para producir materiales para envasado [6], tales como el ácido poliláctico (PLA), que se encuentra entre los polímeros biodegradables más prometedores dado su compatibilidad, buenas propiedades físicas, mecánicas y de permeabilidad [7].

El PLA ha atraído una gran atención de muchos grupos de investigación, ya que se produce a partir de recursos renovables y es biodegradable y compostable [8]. De igual forma, la policaprolactona (PCL) también se produce por una poli reacción de apertura de anillo de un monómero (ϵ -caprolactona) que se origina, a diferencia del PLA, a partir de recursos petroquímicos [9]. La degradación de PCL se puede hacer por la acción de microorganismos aeróbicos y anaeróbicos de varios ecosistemas, dando lugar a la formación de agua, dióxido de carbono, el metano, la biomasa y sales minerales [10].

En este estudio, almidón de yuca termoplastificado fue mezclado con ácido poliláctico, empleando anhídrido maléico como agente acoplante, con el fin de evaluar su comportamiento frente a las propiedades mecánicas de tensión, las propiedades de barrera al oxígeno

y vapor de agua de una película que además de los componentes mencionados también contuviera policaprolactona (PCL) para así verificar diferencias entre ambos materiales.

MÉTODO

El desarrollo del trabajo de investigación se llevó a cabo en el Laboratorio de Reología y Empaques de la Universidad del Cauca (Popayán, Cauca, Colombia).

Materiales empleados

Se empleó almidón de yuca variedad Veronica (Almidones de Sucre, Colombia), ácido poliláctico (PLA) referencia 4032D (Cargill Dow Polymers LLC), policaprolactona (PCL) CAPA 6800 (Perstorp). Como aditivos se utilizaron glicerina (99,5 % de pureza, Disan S.A), anhídrido maléico (99 % de pureza, Merck), peróxido de benzoílo (grado reactivo, Merck) y ácido esteárico (99,3 % de pureza, Merck).

Obtención de películas flexibles

La preparación de los materiales evaluados consistió en el desarrollo de varias fases; incluyendo la obtención de pellets de almidón termoplástico (TPS), ácido poliláctico injertado, policaprolactona (PCL) y sus respectivas mezclas que fueron llevadas al proceso de extrusión soplado.

Producción de almidón termoplástico (TPS)

Para la obtención del TPS, el almidón de yuca fue secado a 60 °C durante 16 horas, luego el almidón se mezcló con glicerol a una relación almidón/glicerol 70:30 y 0,5 % de ácido esteárico empleando un mezclador de alta velocidad Kitchen Aid, modelo K45SS, USA. Posteriormente, el almidón se termoplastificó en un extrusor de tornillo simple marca ThermoScientific, modelo HaakePolylab OS (Alemania) provisto con un barril de diámetro de 19 mm, tornillo con una relación de compresión 5:1 y relación L/D de 25, velocidad de 50 rpm, temperatura promedio de 112,25 °C empleando un dado de cordón y boquilla con 1 mm de diámetro en su abertura [12].

Producción de ácido poliláctico injertado

Posteriormente se procesó el PLA previamente secado durante 4 horas a 80 °C, siguiendo las especificaciones del fabricante. Se empleó una concentración de 0,87 % de anhídrido maléico con base al peso del PLA. Las condiciones de extrusión para el PLA injertado fueron: temperatura promedio de 177,5 °C y velocidad de tornillo de 30 rpm obtenidas a partir de ensayos preliminares, con boquilla de cordón de 1 mm de abertura en donde se obtuvo cordón de PLA injertado que fue peletizado [11].

Proceso de extrusión soplado

Por último se realizó la mezcla de los pellets de almidón termoplástico (TPS) y ácido poliláctico injertado, utilizando una relación 72/28 respectivamente. Esta mezcla se procesó bajo temperatura promedio de 155,75 °C, en un extrusor de tornillo simple a una velocidad de 35 rpm, empleando un dado de soplado con una abertura de 70 μm y un conjunto de rodillos para estandarizar el espesor de la película flexible [11].

De otro lado, la película de mezcla TPS/PLA/PCL se obtuvo tomando idénticas condiciones de procesamiento para el almidón termoplástico (TPS), para la mezcla binaria ácido poliláctico y policaprolactona (PLA/PCL) se empleó un contenido de agente acoplante de 0,87 %, velocidad de 30 rpm y perfil de temperatura de 152,5 °C. Finalmente la mezcla ternaria con 28 % de mezcla PLA/PCL fue extruida bajo condiciones de temperatura de 151,25 °C y velocidad de tornillo de 35 rpm [12].

Evaluación de propiedades mecánicas de tensión

A las películas flexibles obtenidas se les realizó medición de sus propiedades mecánicas de tensión: módulo de elasticidad (MPa), resistencia máxima a la tensión (MPa) y elongación máxima (%). Estas fueron llevadas a una cámara climática, donde fueron almacenadas bajo condiciones de humedad relativa (50 ± 10 %) y temperatura (23 ± 2 °C) constantes por un período de 8 días. Para estas mediciones se empleó una máquina universal de ensayos marca Shimadzu modelo EZ-L siguiendo la norma ASTM D882-10 [13], que establece el procedimiento para ejecutar la prueba de tensión en películas. Las condiciones de operación fueron: celda de 500 N, velocidad de cabezal 25 mm/min, velocidad de recolección de datos de 500 puntos/s y distancia entre las mordazas de 50 mm.

Evaluación de permeabilidad al vapor de agua

Se siguió el procedimiento establecido por la norma ASTM E96 – 10 [14], donde describe la técnica gravimétrica empleando desecante. Previo a la prueba, las muestras se acondicionaron a una temperatura constante de 23 ± 2 °C y 50 ± 10 % de humedad relativa por un período de 8 días en una cámara climática. Se agregó sílica gel (0 %HR) a una celda de permeación (abertura circular de 0,00181 m²) y se cubrió con la película, este montaje se dispuso en un recipiente hermético con una solución de cloruro de sodio saturada (68 %HR). Los montajes fueron pesados con una balanza analítica Radwag XA 110/X (Polonia) cada hora hasta obtener una correlación igual o mayor a 0,95. La permeabilidad de vapor de agua (PVA) se calculó en unidades de (g/m²*s*Pa).

Evaluación de permeabilidad al oxígeno

Se siguieron las especificaciones de la norma ASTM D1434-82 [15], que establece el método para determinación de propiedades de permeabilidad a los gases para plásticos en forma de película. Se cortaron 6 muestras en forma circular con un diámetro de 80 mm, estas a su vez se estabilizaron en una cámara climática a 23 ± 2 °C y 50 ± 10 %HR durante 8 días. Se tomaron tres porciones circulares y se situaron dentro de una celda de transmisión de gases, formando una semibarrera entre dos cámaras, donde la inferior es llevada a una presión estable de vacío menor de 200 Pa, el gas de ensayo es alimentado a la cámara superior a una presión de 0,1 MPa, la diferencia de presión provoca que el gas permee a través de la muestra desde la cámara de mayor presión hacia la de baja presión. Para efectos de ensayo fue necesario mantener una temperatura constante a 23 ± 2 °C y generar un vacío durante 3 horas. La prueba se llevó a cabo en un equipo de ensayo de permeabilidad a gases Permetm VAC-VBS Gas.

Análisis estadístico

Se efectuó una prueba de comparación de medias independientes para establecer las diferencias entre los dos tratamientos. Los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas de tensión y permeabilidad a vapor de agua y oxígeno fueron analizados con el software estadístico SPSS versión 21, como primera medida se realizó la prueba de normalidad de Shapiro-Wilk, determinando que los resultados obedecen a una distribución normal. Para la comparación de las dos películas se empleó la prueba T de student con el fin de establecer la existencia o no de diferencias significativas entre los valores de las propiedades evaluadas

para las películas. El valor de significancia empleado fue 0,05.

RESULTADOS

Propiedades mecánicas de tensión

Según la prueba T de Student para las propiedades mecánicas, se pudo establecer que solo existieron diferencias significativas en el módulo de elasticidad en ambos sentidos ($p < 0,05$). Para la resistencia máxima a la tensión y la elongación, estas no se hicieron evidentes, tanto en sentido longitudinal como transversal ($p > 0,05$). En el Cuadro 1 se puede observar que la formulación TPS/PLA exhibió valores superiores tanto de módulo de elasticidad como de resistencia máxima a la tensión. Para la elongación, la situación cambió, en donde la película con PCL alcanzó mayores índices de esta propiedad frente a lo cual se puede decir que el PLA puro es un material altamente rígido con un módulo de elasticidad alto ofreciéndole mayor rigidez a la mezcla TPS/PLA. Las propiedades mecánicas de las películas están fuertemente asociadas con la distribución y las interacciones intra e intermoleculares, dependiendo de las disposiciones, y la orientación de las cadenas poliméricas en la red [16], dado que la mezcla con PCL modifica la estructura cristalina del almidón que puede contribuir a la fragilidad del material final [17].

Cuadro 1. Comparación propiedades mecánicas de tensión.

Propiedad mecánica de tensión		Tratamiento	
		TPS/PLA	TPS/PLA/PCL
Módulo de elasticidad (MPa)	L	299,57 ^b ±1,51	217,01 ^a ±1,81
	T	209,07 ^b ±1,57	194,72 ^a ±0,98
Resistencia máxima a la tensión (MPa)	L	5,54 ^a ±0,13	5,41 ^a ±0,07
	T	4,90 ^a ±0,13	4,56 ^a ±0,22
Elongación máxima (%)	L	23,06 ^a ±1,56	25,87 ^a ±1,03
	T	24,22 ^a ±1,31	26,23 ^a ±0,80
Espesor (μm)	L	78,47 ^a ±4,34	90,43 ^a ±3,82
	T	78,67 ^a ±1,30	89,97 ^a ±3,74

L= Dirección longitudinal; T=Dirección transversal

Como se mencionó anteriormente, el módulo de elasticidad y la resistencia a la tensión fueron mayores para la mezcla binaria (TPS/PLA), donde en sentido longitudinal las películas de TPS/PLA presentaron valores superiores en un 38 % para el módulo de elasticidad y

2,4 % para la resistencia a la tensión en comparación con la película obtenida a partir de la mezcla ternaria (TPS/PLA/PCL). Este comportamiento puede obedecer a una menor adhesión interfacial entre las fases de la película de TPS/PLA/PCL contrastando con la película de TPS/PLA y al efecto del PCL sobre la fase de PLA, donde posiblemente se generó una mayor compatibilización de la mezcla binaria, resultando en una estructura de fase relativamente compacta y un aumento en la resistencia a la tensión y módulo de elasticidad [18], adicionalmente, se encontró que la PCL disminuye e interfiere con el proceso de cristalización del PLA, asociado a una posible interferencia en la organización molecular, lo cual se puede traducir en menores propiedades mecánicas [19]. La relación entre las propiedades mecánicas y la interacción se ha demostrado, debido a que interacciones fuertes representan mayor resistencia a la tensión, incluso si la estructura de la mezcla es heterogénea [20]. Por lo que la adición de TPS dentro de una microestructura compuesta de una fase frágil rica en PLA en la que se dispersan microesferas finas ricas en TPS, puede dar como resultado un incremento en la tenacidad [21].

La obtención de la mayor homogeneización posible de dos componentes, es decir, una fuerte adhesión en el límite de fase, constituye una cuestión principal asociada con la producción de las mezclas de polímeros, que no es una tarea fácil debido a la inmiscibilidad termodinámica de la mayoría de los polímeros [9], hecho que pudo haber afectado las propiedades mecánicas de la mezcla ternaria. Además, el hecho de incluir dos polímeros hidrófobos como PCL y PLA, pudo haber aumentado la incompatibilidad con el almidón asociado a una pobre adhesión superficial entre las fases [17]. De otro lado, la interdependencia entre el almidón y el PLA se pudo haber aumentado con respecto a la otra película comparada posiblemente porque las partículas de almidón se pudieron haber dispersado con mayor uniformidad, ocasionando una estrecha integración con un consecuente incremento de las fuerzas de unión entre las dos fases del material [7].

Permeabilidad al oxígeno

De acuerdo con la prueba T de Student, no existieron diferencias significativas entre los valores obtenidos por la película de mezcla TPS/PLA y la película patrón. En general, las películas de biopolímeros hidrófilos han mostrado alta barrera al oxígeno, así como un aumento en el contenido de polisacáridos como almidón, teóricamente debería traducirse en una reducción de permeabilidad al

oxígeno [22]. El alto contenido de TPS en las dos películas, pudo haber reducido las diferencias entre estas, tal como lo demostraron los resultados. Sin embargo, la película con la mezcla ternaria presentó una mayor permeabilidad al oxígeno que la película TPS/PLA, como se observa en el Cuadro 2. Esto debido posiblemente al efecto que tiene la PCL sobre la cristalización del PLA [16], donde al interferir con la reorganización de las moléculas del PLA se podrían generar mayores espacios por los cuales el gas se puede difundir [23]. Además, investigadores encontraron que el TPS también interfiere en la cristalinidad del PCL pudiendo ocasionar estos resultados [24].

Frente a lo anterior, un aumento en el grado de cristalinidad aporta a la disminución de la permeabilidad al oxígeno debido a una contribución reducida de la fase amorfa permeable generando una mayor dificultad de la trayectoria de difusión [25]. Por ejemplo, la mezcla con PCL modifica la estructura cristalina del almidón, que se vuelve cercana a un almidón puro menos hidratado. Por tanto, PCL parece afectar las interacciones almidón/agua en la fase cristalina del TPS [17]. De igual forma, es bien sabido que los plastificantes, como el glicerol, pueden aumentar el volumen libre de la matriz de PLA y sus mezclas ocasionando una reducción en las propiedades de barrera de oxígeno, debido posiblemente a un aumento en la movilidad de la cadena del polímero, facilitando el proceso de transporte y creando espacios vacíos en la matriz de la película responsables del aumento en la permeabilidad al oxígeno [26]. Lo anterior basado en que el "volumen libre" es el parámetro fundamental en un sistema polimérico semicristalino en el que los dominios cristalinos se distribuyen aleatoriamente a lo largo de la red amorfa del polímero, tal como en un sistema de polímero basado en almidón, este término se refiere generalmente al volumen total desocupado, formado por varios "agujeros" de diferentes formas y

tamaños, y son causados por el embalaje molecular irregular, las fluctuaciones de densidad y las restricciones topológicas [27].

Como ambas películas se procesaron con almidón termoplástico con igual contenido de glicerol, entonces estos efectos pudieron haberse generado en las dos, afectando de igual forma la permeabilidad al oxígeno. Finalmente, se reconoce que la barrera al oxígeno de películas de PLA y polímeros de almidón es similar al PET amorfo, poliestireno, alcohol polivinílico y polietileno, es decir, materiales con excelentes propiedades de barrera de gases. Sin embargo, si bien con un bajo contenido de humedad, las películas de TPS son buenas barreras al oxígeno, en elevadas tasas de humedad relativa, el agua absorbida provoca un hinchamiento del polímero y su efecto plastificante aumenta [17], provocando que la propiedad de barrera se reduzca y la permeabilidad al oxígeno aumente con el contenido de agua, dado que esta tiene un efecto plastificante sobre los polímeros de almidón, asociado a una mayor movilidad de las cadenas relacionado a un incremento del volumen libre. Este incremento de la movilidad de la cadena de polímero facilita el proceso de transporte, lo que favorece el aumento de la permeabilidad al oxígeno [22]. Una alta barrera al oxígeno puede permitir que el material sea empleado para el control de la oxidación y la respiración de sistemas alimenticios en humedades relativas secas a intermedias [28].

Permeabilidad al vapor de agua (PVA)

El almidón es un polímero natural hidrófilo con muchos grupos hidroxilo en su interior macromolecular, lo que facilita la combinación con el enlace de hidrógeno en agua [7], reflejándose en los materiales a partir de este polisacárido. Para poliésteres biodegradables, sensibles a la humedad, tal como el PLA, la determinación de la permeabilidad al vapor de agua es importante si han de ser propuestos como posibles nuevos materiales de envasado de alimentos, de hecho a diferentes temperaturas y actividades, las moléculas de agua podrían tener un gran efecto sobre el crecimiento microbiano e influir en la vida útil de los productos envasados [8].

Conforme a la prueba T de Student, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los valores de permeabilidad al vapor de agua para películas con formulación TPS/PLA y la película TPS/PLA/PCL, aunque esta última presentó 13 % de menor permeabilidad al vapor de agua, sin embargo, mezclas de PLA/PCL pueden incrementar ligeramente la estabilidad térmica de

Cuadro 2. Comparación propiedades de barrera.

Permeabilidad		Tratamiento	
		TPS/PLA	TPS/PLA/PCL
Oxígeno (mol/Pa*s*m)	P	3,68 E-18 ^a	3,04 E-17 ^a
	DS	1,81 E-18	1,74 E-17
Vapor de agua (g/Pa*s*m)	P	2,83 E-11 ^a	2,51 E-11 ^a
	DS	1,59 E-12	1,05 E-12

Tratamiento: 1 = TPS/PLA; 2 = TPS/PLA/PCL
P = Promedio; DS = Desviación estándar

la película [29], con el inconveniente de disminución en las propiedades de barrera proporcionales a la cantidad de PCL añadida. La presencia de PLA pudo promover un carácter hidrófobo del material y ser responsable de la disminución de la PVA porque la permeabilidad del material está fuertemente influenciada por la naturaleza hidrofóbica o hidrófila de sus componentes [6].

En otro estudio de se obtuvieron valores de PVA para láminas de PLA/TPS entre $3,4 \text{ E-11}$ y $8,07 \text{ E-11 g/Pa*s*m}$ [6], siendo estos valores superiores a los encontrados para el material obtenido. Sin embargo frente a otras investigaciones como la desarrollada por [3], con películas de almidón y quitosano se presentaron valores para PVA en un rango entre $2,8-3,5 \text{ E-12 g/Pa*s*m}$, presentando una mayor barrera al vapor de agua que en la película obtenida en este estudio. Lo anterior puede ser atribuido al gran contenido de almidón termoplástico de las películas, ya que este ofrece una barrera pobre contra la humedad por la alta polaridad de sus grupos hidroxilo, conduciendo a cambios en sus propiedades de desempeño. La permeabilidad al vapor de agua de los polímeros compostables y biodegradables es relativamente alta dado que son polímeros polares con valores relativamente altos de solubilidad en vapor de agua [30]. Sin embargo, para investigaciones futuras, este comportamiento puede ser modificado alterando la estructura del almidón mediante la introducción de grupos iónicos o hidrófobos, que pueden entre otras impartir hidrofobicidad al material [31].

El contenido de almidón pudo haber aumentado la movilidad de la cadena, que a su vez promovió la difusividad del vapor de agua a través de la película y por lo tanto, aceleró la transmisión de este [32]. Otra razón para esto, pudo ser el efecto del plastificante, dado que los plastificantes de poliol, como el glicerol se emplean para plastificar eficazmente porque múltiples grupos hidroxilo en las moléculas tienen la capacidad para competir por los sitios activos a lo largo de cadenas poliméricas, reduciendo por tanto el enlace de hidrógeno intermolecular entre las cadenas poliméricas vecinas, resultando en un aumento del volumen libre y la movilidad de la cadena en las matrices de película, promoviendo así el agua se difunda a través de las estructuras hinchadas con menos dificultad. En estas películas a base de almidón la permeabilidad al vapor de agua es una propiedad importante porque indica la cantidad de agua que puede pasar a través del material de relleno [28], es decir, puede determinar la velocidad a la que las moléculas de agua pueden di-

fundirse a través del material y su solubilidad; una PVA alta puede resultar en un deterioro más rápido de los alimentos envasados y problemas mecánicos durante la manipulación o el almacenamiento. Por lo tanto, se pretende que los envases, que están en contacto directo con alimentos de alto contenido de humedad, tengan PVA bajo para asegurar su estabilidad [33], razón por la cual, a la luz de los resultados el material obtenido no sería conveniente para ser usado en contacto directo con alimentos de elevada humedad, por lo que la alta PVA podría ocasionar rápidas tasas de deterioro en el producto.

La PVA final es un equilibrio entre el carácter hidrofílico e hidrófobo de los componentes de la mezcla y las propiedades de interfaz. Cuanto mayor sea la tensión en la interfaz (mezclas menos compatibles), mayores serán los espacios entre las fases, facilitando la difusión del agua [6], indicando que las posibles diferencias encontradas, se deban a la formulación de cada una de las películas, por el contenido de TPS, de glicerol, la presencia o ausencia de PCL y la referencia de PLA.

A pesar de no existir diferencias significativas en los valores de permeabilidad al vapor de agua entre la película patrón y el tratamiento escogido, es posible que la combinación de ácido poliláctico (PLA) y policaprolactona (PCL) en la primera, haya generado una mayor barrera al vapor de agua con respecto a la ofrecida por el PLA de la mezcla TPS/PLA.

Por último, se estableció que la adición de policaprolactona no generó diferencias significativas en lo que a permeabilidad al vapor de agua se refiere. De acuerdo a estos resultados la película obtenida puede tener aplicación en bolsas plásticas de un solo uso, tales como las ofrecidas por supermercados o almacenes, las cuales son consideradas como un factor importante en generación de residuos sólidos y contaminación del entorno, así mismo dada su alta barrera al oxígeno también puede emplearse como parte de materiales multicapa donde se combinan láminas para obtener un empaque con diversas propiedades. Además, dado que el PLA ya sirve como una alternativa a ciertos plásticos basados en petróleo en aplicaciones comerciales, donde se encuentra disponible en el mercado a un precio similar al de los plásticos comunes como el polipropileno [34], abre la posibilidad para ser empleado en mezclas con almidón de manera industrial.

CONCLUSIONES

Se encontró que una mezcla de almidón termoplástico de yuca y ácido poliláctico injertado con anhídrido maléico empleando la metodología de extrusión soplado generó un material con destacadas propiedades mecánicas comparado con otro que contenía policaprolactona (PCL). En cuanto a la permeabilidad al oxígeno, el material de mezcla almidón termoplástico y ácido poliláctico (TPS/PLA) puede caracterizarse como de alta barrera al oxígeno, debido posiblemente a una mayor tasa de cristalinidad y a la poca afinidad química del almidón con este elemento.

Por lo tanto, el empleo de policaprolactona (PCL) no generó diferencias significativas en cuanto a propiedades mecánicas y de barrera, permitiendo que la obtención de películas flexibles a partir de mezclas de TPS/PLA pueda realizarse sin la inclusión de dicho polímero, lo cual puede impactar positivamente la reducción de costos de la película e incrementar su potencial aplicación en productos tales como bolsas de un solo uso o como parte de empaques multicapa.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es producto de la promoción de investigaciones en este campo dentro de la Universidad del Cauca, Colombia. Los autores resaltan el apoyo de dicha institución para el logro de estos resultados.

REFERENCIAS

- [1] BROCKHAUS, S., PETERSEN, M. and KERTEN, W. A crossroads for bioplastics: Exploring product developers' challenges to move beyond petroleum-based plastics. *Journal of Cleaner Production*, 127(1), 2016, p. 84-95.
- [2] GONZÁLEZ, P., MEDINA, C., FAMÁ, L. and GOYANES, S. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. *Carbohydrate Polymers*, 138(1), 2016, p. 66-74.
- [3] MINH, K. and YOKSAN, R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 115(1), 2015, p. 575-581.
- [4] SALABERRIA, A., LABIDI, J. and FERNANDES, S. Chitin nanocrystals and nanofibers as nano-sized fillers into thermoplastic starch-based biocomposites processed by melt-mixing. *Chemical Engineering Journal*, 256(1), 2014, p. 356-364.
- [5] DRAKOPOULOS, S., KARGER-KOCSISB, J., KMETTYB, A., LENDVAIB, L. and PSARRASA, G. Thermoplastic starch modified with microfibrillated cellulose and natural rubber latex: A broadband dielectric spectroscopy study. *Carbohydrate Polymers*, 157(1), 2017, p. 711-718.
- [6] SHIRAI, M., OLIVATO, J., DEMIATE, I., MÜLLER, C., GROSSMAN, M. and YAMASHITA, F. Poly (lactic acid)/thermoplastic starch sheets: effect of adipate esters on the morphological, mechanical and barrier properties. *Polímeros*, 26(1), 2016, p. 66-73.
- [7] ZUO, Y., GU, J., YANG, L., QIAO, Z., TAN, H. and ZHANG, Y. Preparation and characterization of dry method esterified starch/poly(lactic acid) composite materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, 64(1), 2014, p. 174-180.
- [8] MARRA, A., SILVESTRE, C., DURACCIO, D. and CIMMINO, S. Poly(lactic acid)/zinc oxide biocomposite films for food packaging application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 88(1), 2016, p. 254-262.
- [9] MALINOWSKI, R. Mechanical properties of PLA/PCL blends crosslinked by electron beam and TAIC additive. *Chemical Physics Letters*, 662(1), 2016, p. 91-96.
- [10] MALLAKPOUR, S. and NOURUZI, N. Effect of modified ZnO nanoparticles with biosafe molecule on the morphology and physicochemical properties of novel polycaprolactone nanocomposites. *Polymer*, 89(1), 2016, p. 94-101.
- [11] ARBOLEDA, G., MONTILLA, C., VILLADA, H. and VARONA, A. Obtaining a flexible film elaborated from cassava thermoplastic starch and poly(lactic acid). *International Journal of Polymer Science*, 2015(1), 2015, p. 1-9.
- [12] CASTANEDA, J. Estudio de la retrogradación en películas flexibles obtenidas a partir de mezclas de almidón nativo de yuca, ácido poli-láctico (PLA) y policaprolactona (PCL) [Tesis de Maestría en Ingeniería Área de Énfasis en Ingeniería de Materiales]. Cali (Colombia): Universidad del Valle, Facultad de Ingeniería, 2012, 208 p.
- [13] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D882-10: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Pennsylvania (USA): 2010, 9 p.
- [14] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E96/E96M-10: Standard test methods for water vapor transmission of materials: Pennsylvania (USA): 2010, 11 p.
- [15] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D1434-82: Standard test method

- for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting: Pennsylvania (USA): 2009, 13 p.
- [16] WANG, K., WANG, W., YE, R., LIU, A., XIAO, J., LIU, Y. and ZHAO, Y. Mechanical properties and solubility in water of corn starch-collagen composite films: Effect of starch type and concentrations. *Food Chemistry*, 216(1), 2017, p. 209-216.
- [17] MAHIEU, A., TERRIÉ, C., AGOULON, A., LEBLANC, N. and YOUSSEF, B. Thermoplastic starch and poly (ϵ -caprolactone) blends: morphology and mechanical properties as a function of relative humidity. *Journal of Polymer Research*, 20(9), 2013, p. 1–13.
- [18] SHEN, L., HAUFE, J. and PATEL, M. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics [online]. 2009. Disponible: http://www.plastice.org/fileadmin/files/PROBIP2009_Final_June_2009.pdf. [citado 15 de noviembre de 2016].
- [19] MITTAL, V., AKHTAR, T., LUCKACHAN, G. and MATSKO, N. PLA, TPS and PCL binary and ternary blends: structural characterization and time-dependent morphological changes. *Colloid and Polymer Science*, 293(2), 2015, p. 573-585.
- [20] IMRE, B. and PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *European Polymer Journal*, 49(6), 2013, p. 1215-1233.
- [21] FERRI, J., GARCIA-GARCIA, D. SÁNCHEZ-NACHER, L., FENOLLAR, O. and BALART, R. The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends. *Carbohydrate Polymers*, 147(1), 2016, p. 60-68.
- [22] MAHIEU, A., TERRIÉ, C. and YOUSSEF, B. Thermoplastic starch films and thermoplastic starch/polycaprolactone blends with oxygen scavenging properties: Influence of water content. *Industrial Crops and Products*, 72(1), 2015, p. 192-199.
- [23] CHEVIRON, P., GOUANVÉ, F. and ESPUCHE, E. Preparation, characterization and barrier properties of silver/montmorillonite/starch nanocomposite films. *Journal of Membrane Science*, 497(1), 2016, p. 162-171.
- [24] CARMONA, V.B., CORRÉA, A., MARCONCINI, J. and MATTOSO, L. Properties of a biodegradable ternary blend of thermoplastic starch (TPS), poly (ϵ -Caprolactone)(PCL) and poly (Lactic Acid) (PLA). *Journal of Polymers and the Environment*, 23(1), 2015, p. 83-89.
- [25] REN, J., FU, H., REN, T. and YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, 77(3), 2009, p. 576–582.
- [26] WU, C. Improving polylactide/starch biocomposites by grafting polylactide with acrylic acid-characterization and biodegradability assessment. *Macromol. Bioscience*, 5(1), 2005, p. 352–361.
- [27] LIU, H., CHAUDHARY, D., CAMPBELL, C., ROBERTS, J., BUCKMAN, S. and SULLIVAN, J. Investigations into the free-volume changes within starch/plasticizer/nanoclay systems using Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy. *Materials Chemistry and Physics*, 148(1–2), 2014, p. 349-355.
- [28] ROMPOTHIA, O., PRADIPASENA, P., TANANUWONG, K., SOMWANGTHANAROJ, A. and JANJARASSKUL, T. Development of non-water soluble, ductile mung bean starch based edible film with oxygen barrier and heat sealability. *Carbohydrate Polymers*, 157(1), 2017, p. 748–756.
- [29] PEELMAN, N., RAGAERT, P., DE MEULENAER, B. and DEVLIEGHERE, F. Application of bioplastics for food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 32(2), 2013, p. 128-141.
- [30] DUAN, Z. and THOMAS, L. Water vapor permeability of poly (lactic acid): Crystallinity and the tortuous path model. *Journal of Applied Physics*, 115(1), 2014, p. 1-9.
- [31] SHRESTHA, A. and HALLEY, P. En: *Starch Polymers. Starch modification to develop novel starch-biopolymer blends: State of art and perspectives*, Amsterdam (Países Bajos): Elsevier, 2014, p. 105-143.
- [32] CHEN, G., LIU, B. and ZHANG, B. Characterization of composite hydrocolloid film based on sodium cellulose sulfate and cassava starch. *Journal of Food Engineering*, 125(1), 2014, p. 105-111.
- [33] SANCHEZ, D., DUARTE, E., HERNÁNDEZ, M., GONZÁLEZ, G., CRUZ, Q., FLORES, S., PIÑON, H. and BALLINAS, L. Barrier properties of polylactic acid in cellulose based packages using montmorillonite as filler. *Polymers*, 6(1), 2014, p. 2386-2403.
- [34] NAGARAJAN, V., MOHANTY, A. and MISRA, M. Perspective on Polylactic Acid (PLA) based sustainable materials for durable applications: focus on toughness and heat resistance. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(1), 2016, p. 2899-2916.